

## PROSPECÇÃO TECNOLÓGICA SOBRE O USO DE LÍQUIDOS IÔNICOS PARA APLICAÇÃO NA RECUPERAÇÃO AVANÇADA DE PETRÓLEO

Beatriz Almeida Carneiro Palmeira<sup>1</sup>; Lílian Lefol Anani Guarieis<sup>2</sup>; Gabriel de Veiga Cabral Malgaresi<sup>3</sup>

<sup>1</sup> Mestranda em Desenvolvimento Sustentável. Mestrado PRH 27.1 – Agência Nacional de Petróleo e Gás; beatriz.palmeira@ba.estudante.senai.br

<sup>2</sup> Centro Universitário SENAI CIMATEC; Salvador-BA; lilian.guarieiro@fieb.org.br

### RESUMO

O petróleo que permanece retido no meio poroso necessita de métodos especiais que auxiliem na sua extrapolação. Esse trabalho teve como objetivo avaliar o potencial de líquidos iônicos (LI's) na recuperação avançada de petróleo, do inglês enhanced oil recovery (EOR). Utilizou-se como metodologia a busca de artigos científicos no banco de dados do *Science Direct*, onde foram encontrados um total de 44 artigos que evidenciaram a eficácia de diversos líquidos iônicos na recuperação avançada de petróleo. Dentre os trabalhos analisados observou-se que o líquido iônico com cátion imidazólico é o mais empregado. Além disso, o aumento da cadeia hidrofóbica influencia diretamente no deslocamento de óleo no meio poroso.

**PALAVRAS-CHAVE:** recuperação avançada de petróleo, líquidos iônicos, imidazólicos.

### 1. INTRODUÇÃO

Uma das atividades mais desafiadoras da indústria do petróleo é o aumento do fator de recuperação de reservatórios que possuem acumulações marginais<sup>1</sup>. Tanto a recuperação primária como a secundária não são capazes de manter a conservação da pressão a partir de injeção de água ou gás, de maneira a produzir óleo constantemente, contudo, quando a manutenção de pressão não é mais suficiente para uma boa recuperação de petróleo, se faz necessária a implantação de métodos que contornem essas limitações.

Neste cenário, há bastante interesse no desenvolvimento de métodos especiais que permitam superar a baixa eficiência dos métodos convencionais de recuperação e obter uma eficiência cada vez maior. A recuperação avançada de petróleo – do inglês *Enhanced Oil Recovery* (EOR) – utiliza, como um dos métodos, a adição de compostos químicos, como uma alternativa para solucionar os problemas supracitados<sup>2</sup>. Surfactantes são agentes ativos de superfície que possuem estrutura anfifílica, ou seja, têm afinidade por duas fases essencialmente imiscíveis. Recentemente, uma nova classe de surfactantes vem sendo utilizado na recuperação avançada de petróleo: os líquidos iônicos (LI's).

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.<sup>3</sup> Assim, os LI's 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.<sup>4,5</sup> 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.<sup>1,6</sup> Portanto, o objetivo desse trabalho é realizar um levantamento do acervo de artigos publicados, de maneira a avaliar quais líquidos iônicos estão sendo aplicados na EOR.

### 2. METODOLOGIA

A prospecção tecnológica foi realizada através do levantamento bibliográfico no banco de dados do *Science Direct*. Como artifício do método de busca avançada, buscou-se artigos com anos de publicação entre 2015 e 2021, em conjunto com as palavras-chave: *oil recovery*, *enhanced oil recovery* e *ionic liquid*. Com essa pesquisa, procurou-se avaliar os artigos com finalidade de identificar os líquidos iônicos que são mais utilizados como fluido deslocante na recuperação avançada de petróleo.

### 3. RESULTADOS E DISCUSSÃO

A pesquisa realizada evidenciou que nos últimos 5 anos o uso de LI's como surfactantes em processos de EOR é recente. A busca avançada resultou em apenas 44 artigos, entretanto, somente, 27 artigos abordavam a temática desse trabalho. Nota-se que, no decorrer dos últimos 7 anos, as principais

publicações a respeito da utilização de LI's em processos de EOR começaram a crescer significativamente, apenas em 2017. O maior número de publicações foi em 2019 (8).

Os artigos científicos estudados, por país, demonstram que o continente asiático concentra o maior número de artigos, sendo o Irã (11), Índia (7), seguido pelos países da China (2) e Malásia (2). Isso ocorre devido à grande quantidade de reservas de petróleo detidas por esses países, que possuem grande parte das suas economias ligadas à sua extração e produção, o que impulsiona o investimento em técnicas que aumentem a eficácia de recuperação de petróleo. Dentre os artigos, há um trabalho brasileiro bastante relevante, publicado na Universidade de Tiradentes (UNIT), que reitera o interesse crescente de estudos relacionados ao tema.

Observa-se, também, que os líquidos iônicos compostos pelo cátion imidazólico são os mais utilizados para recuperação avançada de petróleo. A forma heterofílica do anel do imidazól atua como uma cabeça hidrofílica catiônica, fornecendo maior hidrofílicidade e auxiliando na diminuição da atividade interfacial<sup>6</sup>. O aumento da cadeia hidrofóbica, também, influencia diretamente no deslocamento de óleo no meio poroso pois, a molécula de hidrogênio (H<sub>2</sub>) do anel imidazólico e as interações hidrofóbicas são relevantes para a formações de complexos micelares, onde afeta na redução da tensão interfacial.<sup>7-10</sup>

Os poli-líquidos iônicos possuem vantagens em relação aos LI's tradicionais, tais como: boa estabilidade térmica, flexibilidade, durabilidade e não toxicidade<sup>11</sup>. Líquidos iônicos catiônicos são indicados para injeção em rochas carbonáticas, uma vez que essas rochas são carregadas positivamente, assim, há maior adsorção do tensoativo na superfície.<sup>12,13</sup>

Tabela 2: Principais fatores que influenciam na aplicação dos LI's na EOR, extraídos dos artigos estudados. Fonte: Autoria própria.

Líquidos Iônicos	Características	Referências
[Et <sub>2</sub> NH <sub>2</sub> ][H <sub>2</sub> PO <sub>4</sub> ], [Et <sub>2</sub> NH <sub>2</sub> ][HSO <sub>4</sub> ], [Et <sub>3</sub> NH][CH <sub>3</sub> COO], [Et <sub>3</sub> NH][BF <sub>4</sub> ], [Et <sub>3</sub> NH][H <sub>2</sub> PO <sub>4</sub> ], [Et <sub>3</sub> NH][HSO <sub>4</sub> ], [Pr <sub>3</sub> NH][HSO <sub>4</sub> ], [Bu <sub>3</sub> NH][HSO <sub>4</sub> ], [Et <sub>3</sub> NH][Cl/AICl <sub>3</sub> ]	líquidos alifáticos, à base de amônio di e tri-alquil. Ânions como [CH <sub>3</sub> COO] <sup>-</sup> , [BF <sub>4</sub> ] <sup>-</sup> , [H <sub>2</sub> PO <sub>4</sub> ] <sup>-</sup> , [HSO <sub>4</sub> ] <sup>-</sup>	12, 13
Dodecil sulfato de tributílmtilfosfônio [P <sub>4441</sub> ] [DS]	líquido iônico foi sintetizado com base no surfactante SDS	15
(Ammoeng 102)	líquidos iônicos, o Tetra-alquil com ânion sulfato.	14
[C <sub>4</sub> mim][C <sub>12</sub> SO <sub>4</sub> ]; [C <sub>8</sub> mim][NTf <sub>2</sub> ](n=8,12), [C <sub>n</sub> mim][Cl](n=4,8,10,12,14,18), [C <sub>n</sub> mim][PF <sub>6</sub> ](n=4,8), [C <sub>6</sub> mim][HSO <sub>4</sub> ], [C <sub>n</sub> mim][H <sub>3</sub> P <sub>2</sub> O <sub>7</sub> ](n=8,10,12,14); [C <sub>n</sub> mim][BF <sub>4</sub> ](n=8,10,12), [C <sub>n</sub> mim][Br <sub>2</sub> ](n=2,4,6)	LIS imidazólicos (composto orgânico de fórmula C <sub>3</sub> H <sub>4</sub> N <sub>2</sub> de cadeia longa, associado com diferentes ânions)	7,16-186-8,10,16-20
[C <sub>8</sub> Py][Cl]; [C <sub>18</sub> Py][Cl]; [C <sub>4</sub> pyr]p[NTf <sub>2</sub> ]	LIS de Piridínio [C <sub>5</sub> H <sub>5</sub> NH]	16,21
[CP][C <sub>6</sub> H <sub>13</sub> COO]; [BT][C <sub>6</sub> H <sub>13</sub> COO]	Caprolactama (lactama de ácido 6-aminohexanóico); Butirolactama (lactama de cinco átomos no anel)	17
1-butyl-3-methylimidazolium [C <sub>4</sub> mim]; 1-butyl-3-methylimidazolium [C <sub>4</sub> mim]; bis(trifluoromethylsulfonyl)imide [NTf <sub>2</sub> ], 1-butyl-3-methylimidazolium dodecil sulfato ([C <sub>4</sub> mim][C <sub>12</sub> SO <sub>4</sub> ])	Imidazólio de cadeia curta (n=4)	22,23
[C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> ][FeCl <sub>4</sub> ]; [C <sub>4</sub> H <sub>9</sub> ][FeCl <sub>4</sub> ]	Hidrocarbonetos saturados com ânion tetracloreto de ferro	26

#### 4. CONSIDERAÇÕES FINAIS

A prospecção tecnológica mostrou que a utilização de LI's na EOR ainda é uma prática muito recente, com baixa expressividade. A pesquisa revelou que, nos últimos 6 anos, a procura por estudos sobre a aplicabilidade de LI's na área petrolífera começou a crescer gradativamente, com maior número de artigos em 2019. A análise dos artigos apontou que os líquidos iônicos a base de imidazólio apresentaram melhor potencial para recuperação de óleo. O sucesso dessa classe de líquidos iônicos é ligado diretamente aos efeitos da redução da tensão interfacial entre água e óleo. Portanto, esse trabalho reitera que são necessários mais estudos que investiguem, de forma aprofundada, o potencial de LI's na recuperação de óleo.

#### Agradecimentos

Ao Programa de formação de recursos humanos PRH 27.1 da ANP (Agência Nacional de Petróleo e Gás) e a instituição SENAI-CIMATEC pelo incentivo no desenvolvimento da pesquisa.

#### 5. REFERÊNCIAS

- Bera, A. & Belhaj, H. Ionic liquids as alternatives of surfactants in enhanced oil recovery—A state-of-the-art review. *J. Mol. Liq.* **224**, 177–188 (2016).
- Thomas, J. E. *et al.* Fundamentos Engenharia Petróleo. 271 (2001).
- Galgano, P. D. & El Seoud, O. A. Micellar properties of surface active ionic liquids: A comparison of 1-hexadecyl-3-methylimidazolium chloride with structurally related cationic surfactants. *J. Colloid*

- Interface Sci.* **345**, 1–11 (2010).
4. Zeinolabedini Hezave, A., 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 Equilib.* **360**, 139–145 (2013).
  5. 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 Surfaces A Physicochem. Eng. Asp.* **421**, 63–71 (2013).
  6. Pillai, P., Kumar, A. & Mandal, A. Mechanistic studies of enhanced oil recovery by imidazolium-based ionic liquids as novel surfactants. *J. Ind. Eng. Chem.* **63**, 262–274 (2018).
  7. Nandwani, S. K., Malek, N. I., Lad, V. N., Chakraborty, M. & Gupta, S. Study on interfacial properties of Imidazolium ionic liquids as surfactant and their application in enhanced oil recovery. *Colloids Surfaces A Physicochem. Eng. Asp.* **516**, 383–393 (2017).
  8. Hashemi, S. & Saien, J. Equilibrium and dynamic interfacial tensions of oil/water in the presence of an imidazolium ionic liquid strengthen with magnetite nanoparticles. *J. Mol. Liq.* **281**, 252–260 (2019).
  9. Kharazi, M., Saien, J., Yarie, M. & Zolfigol, M. A. Different spacer homologs of gemini imidazolium ionic liquid surfactants at the interface of crude oil-water. *J. Mol. Liq.* **296**, (2019).
  10. Santos, R. L. M. *et al.* Study on the use of aprotic ionic liquids as potential additives for crude oil upgrading, emulsion inhibition, and demulsification. *Fluid Phase Equilib.* **489**, 8–15 (2019).
  11. 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. *J. Mol. Liq.* **302**, (2020).
  12. 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 Surfaces A Physicochem. Eng. Asp.* **468**, 62–75 (2015).
  13. Joonaki, E., Erfani Gahrooei, H. R. & Ghanaatian, S. Experimental study on adsorption and wettability alteration aspects of a new chemical using for enhanced oil recovery in carbonate oil reservoirs. *J. Unconv. Oil Gas Resour.* **15**, 11–21 (2016).
  14. BinDahbag, M. S., Hassanzadeh, H., AlQuraishi, A. A. & Benzagouta, M. S. Suitability of ionic solutions as a chemical substance for chemical enhanced oil recovery – A simulation study. *Fuel* **242**, 368–373 (2019).
  15. Anna, V. *Ac Sc Ac Sc. Int. J. Refrig.* **43**, 36–49 (2014).
  16. Manshad, A. K., Rezaei, M., Moradi, S., Nowrouzi, I. & Mohammadi, A. H. Wettability alteration and interfacial tension (IFT) reduction in enhanced oil recovery (EOR) process by ionic liquid flooding. *J. Mol. Liq.* **248**, 153–162 (2017).
  17. Sakthivel, S., Velusamy, S., Nair, V. C., Sharma, T. & Sangwai, J. S. Interfacial tension of crude oil-water system with imidazolium and lactam-based ionic liquids and their evaluation for enhanced oil recovery under high saline environment. *Fuel* **191**, 239–250 (2017).
  18. Yousefi, M., Naseri, A., Abdouss, M. & Miran Beigi, A. A. Synthesis and characterization of eight hydrophilic imidazolium-based ionic liquids and their application on enhanced oil recovery. *J. Mol. Liq.* **248**, 370–377 (2017).
  19. Nandwani, S. K., Chakraborty, M., Bart, H. J. & Gupta, S. Synergism, phase behaviour and characterization of ionic liquid-nonionic surfactant mixture in high salinity environment of oil reservoirs. *Fuel* **229**, 167–179 (2018).
  20. Kharazi, M., Saien, J., Yarie, M. & Zolfigol, M. A. The superior effects of a long chain gemini ionic liquid on the interfacial tension, emulsification and oil displacement of crude oil-water. *J. Pet. Sci. Eng.* **195**, (2020).
  21. Lashkarbolooki, M. & Ayatollahi, S. Investigation of ionic liquids based on pyridinium and imidazolium as interfacial tension reducer of crude Oil-Water and their synergism with MgCl<sub>2</sub>. *J. Pet. Sci. Eng.* **171**, 414–421 (2018).
  22. Hanamertani, A. S., Pilus, R. M., Manan, N. A., Abdul, M. I. & Mutalib, A. Accepted Manuscript. (2018) doi:10.1016/j.petrol.2018.04.010.This.
  23. Zhou, H. *et al.* Systematic study of the effects of novel halogen-free anionic surface active ionic liquid on interfacial tension of water/model oil system. *J. Mol. Liq.* **223**, 516–520 (2016).
  24. Saien, J. & Hashemi, S. Accepted Manuscript. (2017) doi:10.1016/j.petrol.2017.10.057.This.
  25. Barari, M., Lashkarbolooki, M. & Abedini, R. Interfacial properties of crude oil/imidazolium based ionic liquids in the presence of NaCl and Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> during EOR process. *J. Mol. Liq.* **327**, (2021).
  26. El-hoshoudy, A. N., Ghanem, A. & Desouky, S. M. Imidazolium-based ionic liquids for asphaltenedispersion; experimental and computational studies. *J. Mol. Liq.* **324**, (2021).