



**UNIVERSIDADE FEDERAL DA BAHIA  
ESCOLA POLITÉCNICA  
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA QUÍMICA - PPEQ**

**GABRIELA FONTES DEIRÓ FERREIRA**

**ESTUDO DO PROCESSO DE MICELIZAÇÃO DE LÍQUIDO IÔNICOS  
PRÓTICOS PARA APLICAÇÃO EM RECUPERAÇÃO AVANÇADA DE  
PETRÓLEO**

Salvador

Outubro de 2023

**GABRIELA FONTES DEIRÓ FERREIRA**

**ESTUDO DO PROCESSO DE MICELIZAÇÃO DE LÍQUIDO IÔNICOS  
PRÓTICOS PARA APLICAÇÃO EM RECUPERAÇÃO AVANÇADA DE  
PETRÓLEO**

Tese de Doutorado apresentada ao Programa de Pós-graduação em Engenharia Química da Universidade Federal da Bahia, como parte dos requisitos à obtenção do título de Doutora em Engenharia Química.

Orientador: Profa. Dra. Ana Katerine de Carvalho  
Lima Lobato

Coorientador: Prof. Dr. Luiz Carlos Lobato dos  
Santos

Coorientadora: Profa. Dra. Silvana Mattedi e Silva

Salvador

Outubro de 2023

---

F383 Ferreira, Gabriela Fontes Deiró.

Estudo do processo de micelização de líquido iônicos práticos para aplicação em recuperação avançada de petróleo / Gabriela Fontes Deiró Ferreira. – Salvador, 2023.

119f. : il. color.

Orientadora: Profa. Dra. Ana Katerine de Carvalho Lima Lobato.

Coorientadores: Prof. Dr. Luiz Carlos Lobato dos Santos.

Profa. Dra. Silvana Mattedi e Silva.

Tese (doutorado) – Universidade Federal da Bahia. Escola Politécnica, 2023.

1. Líquidos iônicos práticos. 2. Propriedades surfactantes. 3. Tensão superficial 4. Petróleo. I. Lobato, Ana Katerine de Carvalho Lima. II. Santos, Luiz Carlos Lobato dos. III. Silva, Silvana Mattedi e. IV. Universidade Federal da Bahia. V. Título.

---

CDD: 541.3




UNIVERSIDADE FEDERAL DA BAHIA  
ESCOLA POLITÉCNICA  
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA QUÍMICA



A Comissão examinadora, abaixo assinada, aprova a Tese “ESTUDO DO PROCESSO DE MICELIZAÇÃO DE LÍQUIDOS IÔNICOS PRÓTICOS PARA APLICAÇÃO EM RECUPERAÇÃO AVANÇADA DE PETRÓLEO” de GABRIELA FONTES DEIRÓ FERREIRA como requisito parcial para obtenção do Grau de Doutora em Engenharia Química.


Salvador, 31 de outubro de 2023.

Comissão Examinadora:

Documento assinado digitalmente  
 ANA KATERINE DE CARVALHO LIMA LOBATO  
Data: 07/11/2023 12:54:32-0300  
Verifique em <https://validar.iti.gov.br>


**Profa. Dra. ANA KATERINE DE CARVALHO LIMA LOBATO, UNIFACS**

Presidente (Orientadora)

Documento assinado digitalmente  
 SILVANA MATTEDI E SILVA  
Data: 09/11/2023 09:21:53-0300  
Verifique em <https://validar.iti.gov.br>

**Profa. Dra. SILVANA MATTEDI E SILVA, UFBA**

Examinadora Interna (Coorientadora)

Documento assinado digitalmente  
 LUIZ CARLOS LOBATO DOS SANTOS  
Data: 08/11/2023 08:46:59-0300  
Verifique em <https://validar.iti.gov.br>

**Prof. Dr. LUIZ CARLOS LOBATO DOS SANTOS, UFBA**

Examinador Interno (Coorientador)



**UNIVERSIDADE FEDERAL DA BAHIA  
ESCOLA POLITÉCNICA  
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA QUÍMICA**



Documento assinado digitalmente  
**OSVALDO CHIAVONE FILHO**  
Data: 10/11/2023 09:14:11-0300  
Verifique em <https://validar.iti.gov.br>

**Prof. Dr. OSVALDO CHIAVONE FILHO, UFRN**

Examinador Externo à Instituição



Documento assinado digitalmente  
**PAMELA DIAS RODRIGUES**  
Data: 08/11/2023 16:51:53-0300  
Verifique em <https://validar.iti.gov.br>

**Prfa. Dra. PAMELA DIAS RODRIGUES, UFBA**

Examinadora Externa ao Programa



Documento assinado digitalmente  
**ANA CRISTINA MORAIS DA SILVA**  
Data: 08/11/2023 14:50:23-0300  
Verifique em <https://validar.iti.gov.br>

**Profa. Dra. ANA CRISTINA MORAIS DA SILVA, UFBA**

Examinadora Interna



Documento assinado digitalmente  
**GEORGE SIMONELLI**  
Data: 08/11/2023 08:59:26-0300  
Verifique em <https://validar.iti.gov.br>

**Prof. Dr. GEORGE SIMONELLI, UFBA**

Examinador Interno

*Dedico esta tese ao meu pai, Luiz Alberto, cujo amor, comprometimento com meu sucesso e presença constante em minha jornada acadêmica são testemunhos da verdadeira natureza de um pai.*

## **Agradecimentos**

Todo processo de desenvolvimento, escrita e conclusão de uma tese exige muita dedicação, abdicção, resiliência e superação que não é possível alcançar sem uma rede de apoio. Este trabalho é um fruto de toda à minha rede, e dedico-o a eles.

À minha mãe e irmãs, fonte de vida, que sempre estiveram lá para me encorajar, orientar e inspirar. A paciência infinita e crença inabalável em meu potencial me deram forças nos momentos de dúvida.

Aos meus sobrinhos, Caio, Mel e Nina. Vocês são as estrelas que iluminam o meu mundo, as risadas que aquecem o meu coração e a promessa de um futuro cheio de esperança e alegria.

Aos meus pais por escolha Consuêlo e Luiz Alberto que não apenas me deram suporte material e emocional, mas também me ensinaram importantes lições sobre perseverança, ética de trabalho e integridade.

Ao meu marido, Luis Gabriel, fruto das minhas relações acadêmicas e companheiro de vida. Obrigada por sempre ser por e para mim.

Aos meus orientadores Dra. Ana Katerine de Carvalho Lima Lobato, Dr. Luiz Carlos Lobato Santos e Dra. Silvana Mattedi e Silva pela orientação, ensinamentos, pela relação de respeito que construímos, e por encararem juntos comigo todos os desafios dos últimos anos.

Ao Laboratório de Petróleo, Gás Natural e Biocombustíveis (PGBio) da Universidade Federal da Bahia, pela estrutura cedida para o desenvolvimento das pesquisas.

Ao Laboratório de Termodinâmica Aplicada por toda colaboração, estrutura, atenção e pelas amizades que lá eu fiz. Especialmente aos meus amigos, Alane, Alexandre, Fernanda, Fábio, Isabela, João Carlos e Pedro Ícaro por todos os momentos de luta e glória.

Aos meus amigos e colegas Carine e Erbet pela amizade, paciência e por me apresentarem novas possibilidades na área de simulação e modelagem.

À Fundação de Amparo a Pesquisa do Estado da Bahia (FAPESB) e coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior (CAPES) pela ajuda com fomento à pesquisa.

Ao Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química (PPEQ).



## RESUMO

Ferreira, G. F. D. **Estudo do Processo de Micelização de Líquido Iônicos Próticos para Aplicação em Recuperação Avançada de Petróleo**. 105 f. Tese (Doutorado) - Universidade Federal da Bahia UFBA, Departamento de Pós-Graduação em Engenharia Química, Salvador, 2023.

**Resumo** – O fenômeno de micelização tem sido amplamente estudado nos últimos anos devido às diversas aplicações de sistemas micelares em áreas como química, petroquímica, farmacêutica e ambiental. As micelas são formadas por substâncias anfifílicas, geralmente conhecidas como surfactantes ou tensoativos. Contudo, uma evolução notável nesse campo é a crescente utilização de líquidos iônicos (LI's) como alternativa aos surfactantes comerciais na recuperação avançada de petróleo. Os líquidos iônicos são sais orgânicos que exibem propriedades surfactantes, o que lhes permite serem aplicados na formação de micelas, tornando-os uma opção promissora em processos de recuperação avançada de petróleo. Devido à essas características, muitos estudos têm se dedicado a avaliar o processo de formação de micelas utilizando líquidos iônicos, embora a maioria deles tenha se concentrado nos líquidos iônicos apróticos, havendo uma lacuna de informações sobre os líquidos iônicos próticos. Os líquidos iônicos são capazes de diminuir a tensão interfacial e superficial, mostrando potencial para recuperação de petróleo. Em vista disso, este trabalho propõe estudar seis líquidos iônicos a base de ácido hexanóico como ânion, e cátions com diferentes estruturas. Para síntese desses líquidos utilizou-se como base (cátion) substâncias com grupos nitrogenados e hidrogenados com intuito de avaliar sua influência na formação de micelas. Através de um planejamento estatístico de experimentos, do tipo Delineamento Composto Central Rotacional (DCCR) foi possível determinar a influência da concentração de líquido iônico e de NaCl na tensão interfacial de uma solução de líquido iônico e óleo, uma vez que esse parâmetro está diretamente relacionado a tendência de micelização. Os resultados mostraram que à medida que aumenta a sua concentração, os líquidos iônicos diminuem a tensão interfacial até determinado ponto onde começa a aumentar novamente. Esse efeito é amenizado pela adição de NaCl, que faz com que a tensão interfacial diminua mesmo em concentrações mais elevadas de líquido iônico. Uma abordagem termodinâmica foi utilizada para descrever/prever as condições de formação de micelas a partir de soluções de LI's próticos estudadas neste trabalho, através da minimização da energia livre de Gibbs. A partir disso, obteve-se a concentração micelar crítica que foi comparada com os valores experimentais para validação do modelo. A modelagem termodinâmica proposta apresentou boa concordância com os dados experimentais para o primeiro valor de concentração micelar crítica, descrevendo uma geometria esférica para as micelas.

Palavras-chave: Surfactantes, Tensão interfacial, Tensão superficial, Energia livre de Gibbs

## ABSTRACT

Ferreira, G. F. D. **Study of the Protic Ionic Liquid Micellization Process for Application in Advanced Oil Recovery**. 105 f. Tese (Doutorado) - Universidade Federal da Bahia UFBA, Departamento de Pós-Graduação em Engenharia Química, Salvador, 2023.

**Abstract** – The micelle formation has been studied in recent years due to the various applications of micellar systems in areas such as chemistry, petrochemistry, pharmaceuticals, and the environment. Micelles are formed by amphiphilic substances, denominated as surfactants. However, a notable evolution in this field is the increasing use of ionic liquids (ILs) as an alternative to commercial surfactants in enhanced oil recovery. Ionic liquids (ILs) are organic salts that have surfactant properties, which gives them several applications in the form of micelle, making them a promising option in enhanced oil recovery processes. Due to these characteristics, many studies have been dedicated to evaluating the micelle formation process using ionic liquids. However, most published works explore aprotic ionic liquids, and more published data on protic ionic liquids needs to be published. Ionic liquids can decrease interfacial and surface tension, showing potential for oil recovery. Therefore, this work proposes to study six ionic liquids based on hexanoic acid as anion and cations with different structures. To synthesize these liquids, substances with nitrogenous and hydrogenated groups were used as a base (cation) to evaluate their influence on the formation of micelles. Through a statistical design of experiments of the Rotational Central Composite Design (RCCD) type, it was possible to determine the influence of the concentration of ionic liquid and NaCl on the interfacial tension of a solution of ionic liquid and oil since this parameter is directly related to the tendency of micellization. The results showed that as their concentration increases, ionic liquids decrease the interfacial tension to a point where it increases again. This effect is mitigated by adding salt, which causes the interfacial tension to decrease even at higher ionic liquid concentrations. A thermodynamic approach was used to describe and predict the conditions for micelle formation from solutions of protic ILs studied in this work by minimizing the Gibbs free energy. The critical micellar concentration was obtained from this approach, which was compared with the experimental values for model validation. The proposed thermodynamic modeling agreed with the experimental data for the first critical micellar concentration value, describing a spherical geometry for the micelles.

Keywords: Surfactants, Interfacial tension, Surface tension, Gibbs free energy

## ÍNDICE DE TABELAS

Tabela 1 – Palavras-chave Utilizadas na Prospecção de Artigos (Capes, 2022).....	19
Tabela 2 – Nome da substância, fornecedor, número de catálogo e grau de pureza em fração mássica.....	28
Tabela 3 – Estrutura dos íons, nome e abreviação dos líquidos iônicos. ....	30
Tabela 4 – Valores das variáveis independentes do planejamento.....	33
Tabela 5 – Matriz do DCCR com os níveis das variáveis dependentes .....	34
Tabela 6 – Pureza dos Líquidos Iônicos.....	51
Tabela 7 – Teor de umidade dos líquidos iônicos sintetizados .....	51
Tabela 8 – Valores de CMC’s para os LI’s estudados .....	58
Tabela 9 – Matriz de planejamento DCCR para o líquido [EA][Hx].....	60
Tabela 10 – Efeito estimados das variáveis e suas interações para o líquido [EA][Hx].	60
Tabela 11 – Efeito estimados das variáveis e suas interações para o [EA][Hx] ignorando as variáveis não significativas. ....	61
Tabela 12 – ANOVA para o [EA][Hx] .....	62
Tabela 13 – Valores experimentais e calculados de tensão interfacial para o [EA][Hx]	62
Tabela 14 – Matrix de planejamento para o [DETA][Hx] .....	71
Tabela 15 – Efeito estimados das variáveis e suas interações para o [DETA][Hx] ignorando as variáveis não significativas. ....	71
Tabela 16 – ANOVA para o [DETA][Hx] .....	72
Tabela 17 – Valores experimentais e calculados de tensão para o [DETA][Hx].....	73
Tabela 18 – Dados geométricos das moléculas .....	73
Tabela 19 – Constantes moleculares para as cabeças dos LI’s .....	74
Tabela 20 - Propriedades físico-químicas dos líquidos iônicos .....	83
Tabela 21 - Matriz de planejamento para o líquido [2HEA][Hx] .....	101
Tabela 22 - Efeito estimados das variáveis e suas interações para o [2HEA][Hx] ignorando as variáveis não significativas. ....	101
Tabela 23 - ANOVA para o líquido [2HEA][Hx].....	102
Tabela 24 - Matriz de planejamento para o líquido [m2HEA][Hx] .....	102
Tabela 25 - Efeito estimados das variáveis e suas interações para o [m2HEA][Hx] ignorando as variáveis não significativas. ....	103
Tabela 26 - ANOVA para o líquido [m2HEA][Hx].....	103
Tabela 27 - Matriz de planejamento para o líquido [e2HEA][Hx] .....	103
Tabela 28 - Efeito estimados das variáveis e suas interações para o [e2HEA][Hx] ignorando as variáveis não significativas. ....	104
Tabela 29 - ANOVA do líquido [e2HEA][Hx] .....	104
Tabela 30 - Matriz de planejamento para o líquido [BHEA][Hx].....	105
Tabela 31 - Efeito estimados das variáveis e suas interações para o [BHEA][Hx] ignorando as variáveis não significativas. ....	105
Tabela 32 - ANOVA para o líquido [BHEA][Hx] .....	106

## ÍNDICE DE FIGURAS

Figura 1 - Cátions utilizados nos LI's (a) aminas primárias, secundárias ou terciárias, (b) 1-alkylimidazólio, (c) 1-alkuil-2-alkylimidaxólio, (d) caprolactam e (e) 1,1,3,3 tetrametilguanidínio (Greaves; Drumond, 2008).....	9
Figura 2 - Ânions mais utilizados nos LI's, incluindo (a) carboxilatos, (B) trifluoracetato, (e) nitrato e (f) hidrogenosulfato (Adaptação de Greaves; Drumond, 2008) .....	10
Figura 3 – Representação da concentração micelar crítica.....	13
Figura 4 - Geometria de micelas (a) esférica (b) globular.....	14
Figura 5 - Pontos centrais para o DCCR .....	25
Figura 6 - Sistema para síntese de líquido iônico prótico.....	29
Figura 7 - Espectro de FTIR para o [EA][Hx].....	47
Figura 8 - Espectro de FTIR para o [2HEA][Hx].....	48
Figura 9 - Espectro de FTIR para o [m2HEA][Hx].....	48
Figura 10 - Espectro de FTIR para o [e2HEA][Hx].....	49
Figura 11 - Espectro de FTIR para o [BHEA][Hx].....	49
Figura 12 - Espectro de FTIR para o [DETA][Hx]. .....	49
Figura 13 - Espectro de <sup>1</sup> H-RMN para o [2HEA][Hx].....	50
Figura 14 - Variação da massa específica dos LIP's em função da temperatura. ....	52
Figura 15 - CMC do [EA][Hx] à 60 °C. ....	54
Figura 16 - CMC do [2HEA][Hx] à 60 °C. ....	55
Figura 17 - CMC do [m2HEA][Hx] à 60 °C. ....	55
Figura 18 - CMC do [e2HEA][Hx] à 60 °C. ....	56
Figura 19 - CMC do [BHEA][Hx] à 60 °C. ....	56
Figura 20 - CMC do [DETA][Hx] à 60 °C.....	57
Figura 21 - Valores preditos pelo modelo versus valores experimentais de tensão interfacial (mN/m) para o [EA][Hx].....	63
Figura 22 - Superfície de resposta (a) e curva de nível (b) para o [EA][Hx] .....	64
Figura 23 - Valores preditos pelo modelo versus valores experimentais de tensão interfacial (mN/m) para o [2HEA][Hx].....	65
Figura 24 - Superfície de resposta (a) e curva de nível (b) para o [2HEA][Hx]. ....	65
Figura 25 - Valores preditos pelo modelo versus valores experimentais de tensão interfacial (mN/m) para o [m2HEA][Hx].....	67
Figura 26 - Superfície de resposta (a) e curva de nível (b) para o [m2HEA][Hx] .....	67
Figura 27 - Valores preditos pelo modelo versus valores experimentais de tensão interfacial (mN/m) para o [e2HEA][Hx]. ....	68
Figura 28 - Superfície de resposta (a) e curva de nível (b) para o [e2HEA][Hx]. ....	68
Figura 29 - Valores preditos pelo modelo versus valores experimentais de tensão interfacial (mN/m) para o [BHEA][Hx]. ....	69
Figura 30 - Superfície de resposta (a) e curva de nível (b) para o [BHEA][Hx]. ....	70
Figura 31 - CMC calculada para o [EA][Hx] .....	75

Figura 32 - Concentração micelar crítica utilizando o método de minimização da energia livre de Gibbs para os líquidos [EA][Hx](a), [2HEA][Hx](b), [m2HEA][Hx](c), [e2HEA][Hx](d), [BHEA][Hx](e) E [DETA][Hx](f). .....	76
Figura 33 - Comparativo entre a CMC calculada e a experimental. ....	77
Figura 34 - Relação entre CMC com o comprimento do cátion.....	78
Figura 35 - Influência da adição de um grupo hidroxila na estrutura do cátion na CMC calculada. ....	79
Figura 36 - Comparativo CMC com grupos aminados e hidroxilas.....	79
Figura 37 - Relação entre CMC e energia livre de Gibbs .....	80
Figura 38 - Influência do número de agregação nos potenciais químicos.....	81
Figura 39 - Potenciais químicos do processo de micelização dos líquidos iônicos .....	82
Figura 40 - Espectro de <sup>1</sup> H-RMN para o [2HEA][Hx].....	97
Figura 41 - Espectro de <sup>1</sup> H-RMN para o [m2HEA][Hx].....	98
Figura 42 -- Espectro de <sup>1</sup> H-RMN para o [e2HEA][Hx].....	98
Figura 43- Espectro de <sup>1</sup> H-RMN do [BHEA][Hx] .....	99
Figura 44 - Espectro de H-RMN do [DETA][Hx] .....	100

## SUMÁRIO

CAPÍTULO 1 .....	1
1. INTRODUÇÃO .....	2
CAPÍTULO 2 .....	5
2. OBJETIVO GERAL .....	6
2.1. Objetivos específicos .....	6
CAPÍTULO 3 .....	7
3. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA .....	8
3.1. Líquidos Iônicos .....	8
3.1.1. Classificação dos líquidos iônicos .....	8
3.1.2. Tensão superficial e interfacial dos líquidos iônicos .....	10
3.2. Micelas .....	12
3.3. Termodinâmica Micelar .....	15
3.3.1. Efeito hidrofóbico .....	16
3.3.2. Efeito da formação da interface .....	17
3.3.3. Efeitos de empacotamento e deformação .....	17
3.3.4. Contribuições para o estudo da termodinâmica micelar .....	18
3.4. Líquidos Iônicos na Recuperação de Petróleo .....	23
3.5. Planejamento estatístico de experimentos .....	24
CAPÍTULO 4 .....	27
4. MATERIAIS E MÉTODOS .....	28
4.1. Síntese dos Líquidos Iônicos .....	28
4.2. Caracterizações dos líquidos iônicos .....	30
4.2.1. Análise por Infravermelho com transformada de Fourier (FT-IR)	
31	
4.2.2. Espectroscopia de Ressonância Magnética Nuclear (RMN) .....	31
4.2.3. Teor de umidade .....	31
4.2.4. Massa específica .....	31
4.2.5. Concentração micelar crítica (CMC) .....	32
4.3. Planejamento Estatístico de Experimentos .....	32
4.4. Determinação da Energia Livre De Gibbs .....	35
4.4.1. Energia livre de transferência da cauda do surfactante .....	38
4.4.2. Energia livre de deformação e empacotamento da cauda do	
surfactante	38
4.4.3. Energia livre de formação da interface núcleo do agregado-água	40
4.4.1. Energia livre para as interações estéricas das cabeças .....	41
4.4.2. Energia livre de interações eletrostáticas entre as cabeças .....	41
4.4.3. Energia livre para as interações dipolo-dipolo .....	43
4.5. Simulação da Concentração Micelar Crítica .....	43
4.6. Softwares para Simulação das Moléculas .....	44
CAPÍTULO 5 .....	46
5. RESULTADOS .....	47

5.1. Caracterização dos LI's .....	47
5.1.1. Análise por Infravermelho com transformada de Fourier (FT-IR) .....	47
5.1.2. Espectroscopia de Ressonância Magnética Nuclear (RMN).....	50
5.1.3. Teor de umidade .....	51
5.1.4. Massa específica .....	52
5.1.5. Concentração Micelar Crítica (CMC) .....	53
5.1.6. Planejamento estatístico de experimentos .....	59
5.1.7. Simulação das moléculas.....	73
5.1.8. Determinação da concentração micelar crítica.....	74
5.1.9. Avaliação dos potenciais químicos .....	80
5.1.10. Avaliação dos LI's para aplicação em EOR.....	83
5.2. Sugestões de Trabalhos Futuros .....	84
CAPÍTULO 6 .....	85
6. CONCLUSÕES .....	86
REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS.....	89
ANEXO A.....	97
ANEXO B.....	101

## LISTA DE SÍMBOLOS

$a$	Área da micela por molécula de surfactante
$A_g$	Área total da micela
$a_p$	Área da seção transversal da parte polar
$C, s$	Parâmetros de curvatura da micela
$d$	Comprimento do dipolo
$e$	Carga elementar
$G$	Energia livre de Gibbs
$g$	Número de moléculas de LI na micela
$k$	Constante de Boltzmann
$L$	Comprimento de um segmento de cauda não polar
$l_s$	Comprimento da cadeia carbônica estendida
$M$	Massa molar
$N$	Número de segmentos de cauda
$N_A$	Número de moléculas de LI dispersas na solução
$n_c$	Número de átomos de carbono na cadeia alquílica
$N_g$	Número de micelas
$N_w$	Número de moléculas de água
$P_f$	Fator de empacotamento
$R_s$	Raio da micela
$T$	Temperatura
$V_0$	Volume da cadeira hidrofóbica de uma molécula de LI
$V_g$	Volume da micela
$v_s$	Volume da cauda do LI
$X_A$	Fração molar de moléculas de LI dispersas na solução
$X_g$	Fração molar de micelas
$X_w$	Fração molar da água



---

---

**CAPÍTULO 1**

Introdução

---

---

## 1. INTRODUÇÃO

O petróleo ainda se encontra no centro da matriz energética mundial, representando cerca de 41,9% de toda a energia produzida no mundo (EIA, 2022). Porém, a indústria de petróleo enfrenta grandes desafios devido as acumulações maduras. Segundo a ANP (Agência Nacional do Petróleo, Gás Natural e Biocombustíveis), os campos maduros são aqueles campos de petróleo ou gás natural com um histórico de produção efetiva igual ou superior a vinte e cinco anos, ou cuja produção acumulada represente pelo menos 70% do volume previsto para ser produzido, levando em consideração as reservas comprovadas, a partir de instalações permanentes de produção. Ainda segundo a ANP, existem 298 campos maduros no Brasil, divididos em 13 bacias sedimentares. A agência mostra que o acréscimo de 1% no fator de recuperação desses campos terrestres equivale a 200 milhões de barris de petróleo produzidos. Esses números revelam a importância em investir em técnicas que viabilizem a produção do óleo nesses campos.

O que para grandes empresas significa inviabilidade econômica, para empresas de pequeno porte são oportunidade de investimentos. Por isso, muitas empresas de exploração com esse perfil estão se instalando no Recôncavo baiano nos últimos anos. Esse investimento é importante, pois além de incentivar a atividade econômica de empresas de pequeno porte, promove a reabilitação de jazidas petrolíferas e contribui para o desenvolvimento de áreas carentes do nordeste brasileiro. Portanto é importante criar meios de viabilizar a produção desses campos tornando-os mais atrativos, e uma das formas é através da recuperação convencional e especial. Uma das técnicas de recuperação avança aplicada nesses campos maduros é a utilização de solução contendo Líquido Iônico (LI). Os líquidos iônicos são sais orgânicos que podem apresentar atividade superficial e interfacial, podendo ser aplicado como uma alternativa aos surfactantes (Bera; Belhaj, 2016). A vantagem de se utilizar um líquido iônico é a sua versatilidade, podendo ser sintetizado de forma a atender a necessidades específicas.

As diferentes combinações entre cátions e ânions com diferentes tipos e comprimentos de cadeias conferem aos líquidos iônicos a versatilidade para se adaptar a diferentes processos químicos (Hallett; Welton, 2011) principalmente devido as suas propriedades como alta estabilidade térmica, não inflamabilidade, solubilidade em muitos compostos orgânicos e inorgânicos, estabilidade em condições extremas de salinidade

além de possuírem uma baixa pressão de vapor, o que faz com que sejam menos agressivos ao meio ambiente (Hekayati, Roosta; Javanmardi, 2017). Essas características possibilitam que os líquidos iônicos sejam vistos como potenciais alternativas aos surfactantes comerciais na recuperação avançada de petróleo (EOR). Para essa aplicação, espera-se que os LI's diminuam a tensão interfacial entre o óleo e a água e alterem a molhabilidade da rocha (Florindo et al., 2018). Além disso, os seguintes fatores devem ser considerados: i) redução da tensão interfacial água-óleo, ii) efeito da concentração de sal e iii) resistência química a ambientes agressivos de reservatórios (Druetta; Raffa; Picchioni, 2019).

O caráter surfactante dos líquidos iônicos se deve à sua natureza anfifílica, pois possuem uma cabeça hidrofílica e uma cauda hidrofóbica (Buettner *et al.*, 2022). Para evitar o contato da camada hidrofóbica com a água, as moléculas de LI se auto-organizam formando micelas. Assim como nos surfactantes convencionais, as micelas formadas pelos líquidos iônicos (LI's) ocorrem a partir de uma certa concentração denominada concentração micelar crítica (CMC). Abaixo dessa concentração, as moléculas aparecem como monômeros dispersos no meio e, acima disso, formam-se micelas (Puvvada; Blankschtein, 1990). Esses compostos micelares são estruturas auto-organizadas cuja forma e tamanho podem mudar significativamente com variações de concentração, temperatura, pH, força iônica e outras propriedades da solução (Puvvada; Blankschtein, 1990).

Denomina-se auto-organização o processo espontâneo pelo qual ocorre a formação de padrões de organização de algumas substâncias, sob condições e proporções adequadas. Essas estruturas auto-organizadas estão presentes em diversas áreas como na formação de cristais e coloides, dupla camada lipídica, cadeias proteicas e em ácidos nucleicos (Whitesides; Boncheva, 2002). As substâncias capazes de se auto-organizarem são denominadas de anfifílicas, que possuem características de substâncias polares e apolares apresentando afinidade por ambos os meios. Essas moléculas também apresentam atividade superficial e interfacial, e por isso são denominadas de surfactantes ou tensoativos (MOROI, 1992).

A abordagem termodinâmica para a formação de agregados micelares em surfactantes foi feita pela primeira vez por Tanford (1974). O autor descreve a automontagem de moléculas através da teoria do equilíbrio termodinâmico de Gibbs, baseada na atração e repulsão hidrofóbica entre as cabeças dos surfactantes. Os modelos termodinâmicos são completamente preditivos, pois são baseados apenas em informações sobre geometria molecular e informações sobre o ambiente, como temperatura, concentração e força iônica (Goldsipe; Blankschtein, 2007). Nagarajan e Ruckenstein (1991) fizeram grandes contribuições para descrever o processo de micelização de micelas pequenas e dispersas. Este modelo foi aprimorado por Moreira e Firoozabadi (2010) que considerou a condição de equilíbrio termodinâmico a partir da minimização da Energia de Gibbs. Em trabalhos posteriores alguns autores consideraram que as micelas eram esféricas ou globulares (Moreira; Firoozabadi, 2012; Lukanov; Firoozabadi, 2014). Estudos posteriores usaram outros métodos para descrever a micelização e a concentração micelar crítica (CMC), como o método da Teoria da Solução Regular (TSR). Este método é usado para descrever sistemas com mais de dois tipos de moléculas anfifílicas. No entanto, para utilizar este método é necessário conhecer a CMC dos componentes puros, o que requer um grande número de medições.

Existem poucos estudos publicados sobre o processo de micelização de líquidos iônicos em água usando termodinâmica molecular, principalmente devido à dificuldade de determinar os parâmetros moleculares necessários. Portanto, este trabalho visa estudar parâmetros de que afetam a micelização de sistemas aquosos contendo líquido iônico, para futuramente serem aplicados em testes de recuperação de petróleo. Para isso, foram avaliadas as propriedades da solução e o efeito da natureza e tamanho da molécula do LI.

---

---

**CAPÍTULO 2**

Objetivos

---

---

## **2. OBJETIVO GERAL**

O objetivo geral deste trabalho é prever o fenômeno de micelização para os líquidos iônicos estudados a partir da termodinâmica molecular, para sua futura aplicação em recuperação avançada de petróleo.

### **2.1. Objetivos específicos**

- Síntese e caracterização de líquidos iônicos com diferentes cátions;
- Avaliação da influência da salinidade e concentração dos líquidos iônicos na tensão interfacial através do planejamento estatístico de experimento;
- Avaliação do processo de micelização de líquidos iônicos práticos utilizando a Energia de Gibbs;
- Consolidação de um método de avaliação de líquidos iônicos a base de amônio através de análises qualitativas.
- Avaliação CMC e tensão interfacial dos líquidos iônicos para futuros estudos em recuperação avançada de petróleo.

---

---

**CAPÍTULO 3**

Revisão Bibliográfica

---

---

### 3. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

Neste capítulo serão apresentados os aspectos teóricos relacionados a termodinâmica micelar e aos líquidos iônicos e a prospecção de artigos sobre o tema.

#### 3.1. Líquidos Iônicos

Singh e Savoy (2020) descrevem Líquidos Iônicos (LI's) como “sal fundido” a temperatura ambiente. Bera e Belhaj (2016) e Greaves e Drummond (2008) definiram os LI's como sais orgânicos que existem em estado líquido à temperaturas abaixo de 100 °C, formado por cátions e ânions. Johnson (2007) descreveu os LI's como sendo um solvente orgânico, com baixa pressão de vapor e condutividade específica moderada. Segundo Holbrey e Seddon (1999), os cátions e ânions podem se combinar de formas distintas criando até diversos tipos de LI's diferentes, conferindo-lhes uma vasta gama de aplicações. Os LI's têm ganhado muito destaque devido a sua baixa pressão de vapor (Johnson, 2007), estabilidade térmica e química (Wang *et al.*, 2017) além da capacidade de dissolver diferentes moléculas (Hallett; Welton, 2011; Wang *et al.*, 2017). Os líquidos iônicos também apresentam características surfactantes devido ao seu caráter anfifílico (Gehlot *et al.*, 2017) sendo uma possível alternativa aos solventes orgânicos voláteis aplicados na indústria química. Devidos as suas propriedades, os líquidos iônicos são muito empregados na extração de solventes, análise química, processamento de óleo xisto, separação de petroquímicos, solvente eletroquímico, como biocatalisadores e na separação nuclear (Bera; Belhaj, 2016).

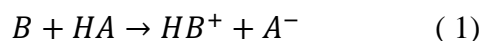
##### 3.1.1. Classificação dos líquidos iônicos

Os LI's podem ser classificados em duas categorias: os líquidos iônicos apróticos e os líquidos iônicos próticos. Os líquidos iônicos apróticos são baseados no conceito de ácido e base de Lewis, ou seja, espécies químicas capazes de doar e receber par de elétrons. Já os líquidos iônicos próticos seguem o conceito de ácido e base de Brønsted, e são produzidos a partir da transferência de prótons do ácido para base (Panda *et al.*, 2018). Neste trabalho trataremos especificamente de líquidos iônicos próticos.

O líquido iônico prótico foi reportado pela primeira vez em 1914 por Walden, que relatou o nitrato de etil amônio (EAN) como o primeiro sal orgânico líquido na



temperatura ambiente (Greaves; Drumond, 2008). Como mencionado anteriormente, os LI's próticos são formados a partir de uma base e ácido de Brønsted (Equação 1). Essa formação confere-lhe uma característica distinta dos LI's apróticos, pois possuem um próton disponível para formar uma ligação de hidrogênio.



Para viabilizar o processo de transferência de prótons, é recomendável utilizar ácido e/ou bases mais fortes.

A Figura 1 mostra os cátions dos líquidos iônicos próticos (LIP's) mais comumente utilizados, que são aminas primárias, secundárias e terciárias, mono ou diimidazólio, caprolactam e guanidíneo.

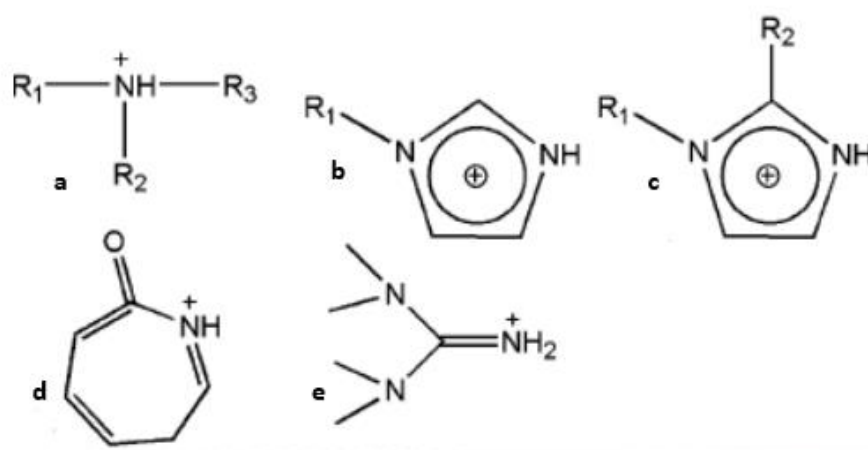


Figura 1 - Cátions utilizados nos LI's (a) aminas primárias, secundárias ou terciárias, (b) 1-alkylimidazólio, (c) 1-alkil-2-alkylimidaxólio, (d) caprolactam e (e) 1,1,3,3 tetrametilguanidíneo (Greaves; Drumond, 2008).

Os ânions mais utilizados nas sínteses desses líquidos estão mostrados na Figura 2, entre eles estão os carboxilatos, nitratos ou hidrogeno sulfatos e fluorinatos.

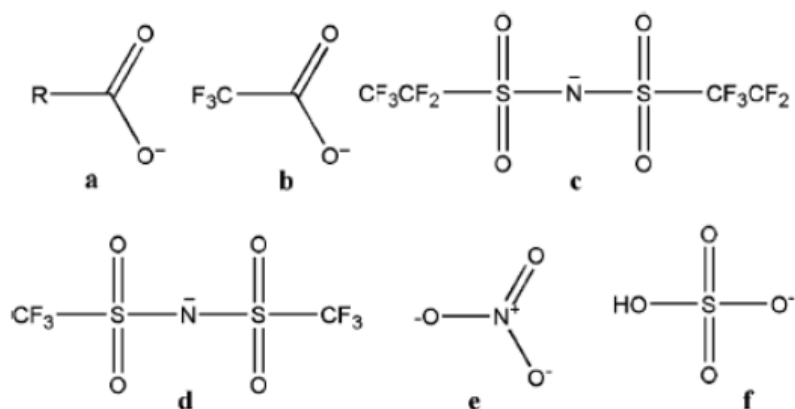


Figura 2 - Ânions mais utilizados nos LI's, incluindo (a) carboxilatos, (B) trifluoroacetato, (e) nitrato e (f) hidrogenosulfato (Adaptação de Greaves; Drummond, 2008)

O interesse nos LIP's tem crescido ao longo dos últimos anos devido a sua vasta aplicabilidade industrial e suas características particulares (Greaves; Drummond, 2015; Panda et al., 2017; Tilhan; Aparicio, 2021). Uma das principais vantagens na utilização dessa classe de LI's são: baixo custo de preparação, síntese simples, caráter biodegradável além da menor toxicidade devido a sua baixa pressão de vapor (Achinivu et al., 2014). Além dessas propriedades, muitos estudos afirmam que os LI's são eficientes na redução da tensão interfacial entre soluções com polaridades opostas, mesmo sob condições extremas de salinidade e temperatura (Benzagouta et al., 2013; Hezave et al., 2013a; Velusamy; Sakthivel; Sangwai, 2017)

### 3.1.2. Tensão superficial e interfacial dos líquidos iônicos

Assim como as demais propriedades, as tensões superficial e interfacial dos LI's são influenciadas pela estrutura presente nos íons. Greaves *et al.* (2006) relataram que variações na estrutura do cátion e do ânion produziam efeitos similares na tensão, o que indica a presença dos dois na superfície ou interface do líquido. Os autores propuseram um modelo baseado na estrutura, orientação e geometria de um LI a base de alquil amônio. O modelo assume que, para sistemas monofásicos, as cargas dos grupos  $NH_3^+$  ou  $COO^-$  estão localizadas para o seio do líquido, enquanto a cadeia carbônica permanece exposta ao ar.

O Quadro 1 apresenta o resultado dos trabalhos publicados encontrados nos últimos 8 anos .

Quadro 1 - Estudos sobre tensão interfacial de LI's em água

<b>Líquido Iônico</b>	<b>LI [ppm]</b>	<b>TIF [mN/m]</b>	<b>T [K]</b>	<b>Referência</b>
Dodecil sulfato de sódio Hexanoato de 2-pirrolidona Cloreto de 1-butil 3-metilimidazólio Hexafluorofosfato de 1-hexil-3-metilimidazólio Hidrogenosulfato de 1-hexil-3-metilimidazólio Cloreto de 1-octil-3-metilimidazólio	5000	19,6 15,3 18,9 20,3 20,1 18,6	353	Sakthivel,; Gardas; Sangwai (2016)
Brometo de hexadecil metilmidazólio	4000	4,7	298	Nandwani et al. (2017)
Dodecil sulfato de 1-butil-3metilmidazolio	3000	0,004	303	Liu et al. (2019)
Brometo de 1,1(butano-1,4-diil)bis(3-octil-1-H-midazólio-3-io)	11533 6	0,7	298	Saien et al. (2019)
Brometo de 1,1(butano-1,4-diil)bis(3-dodecil-1-H-midazólio-3-io)	13763 6	0,008	328	Kharazi et al. (2020)
Brometo de 1-hexadecil-3-vinilimidazólio	200	1,38	303	Pillai; Mandal (2020)
Cloreto de 1-hexil-3-metilimidazólio	10000	14,75	353	Esfandiarian et al. (2021)
Brometo de cetiltrimetilamónio	50	0,5	303	Sanati et al. (2021)
Poli(oxi-1,2-etanodiil)	800	6,9	298	Kopanichuk et al. (2022)
Nitrato de butilmetilimidazólio Nitrato de hexilmetilimidazólio Nitrato de octilmetilimidazólio	10000	30,4 28,7 25,3	348	Semnani et al. (2022)
Brometo de 1-hexadecil-3-metilimidazólio	300	0,05	298	Tackie-Otoo et al. (2022)
Brometo de 1-hexadecil-3-metilimidazólio	500	0,01	303	(Xu et al., 2023)
Cloreto de 1-hexil-3-metilimidazólio Cloreto de 1-octadecil-3-metilimidazólio	500 1000	2,1 1,3	303	(Dahham et al., 2023)

O trabalho publicado por Sakthivel, Gardas; Sangwai (2016) mostrou que quanto maior a cadeia carbônica do cátion, maior será a diminuição da tensão interfacial. Ainda sobre o efeito dos cátions, com base na Tabela 1 observa-se que os LI's que possuem ânions brometo, obtiveram baixos valores de tensão interfacial. Segundo Atilhan; Aparicio (2021), ânions grandes e volumosos associados a cátions pequenos apresentam maior redução de tensão interfacial do que ânions pequenos e cátions grandes.

Muitos estudos observaram que à medida que aumenta o comprimento da cadeia alquílica do cátion ou do ânion, a tensão superficial e interfacial diminui (Sakthivel; Gardas; Sangwai, 2016, Semnani et al. 2022).

As ramificações presentes nos íons dos líquidos iônicos também diminuem a tensão superficial e interfacial, pois existirá uma maior quantidade de hidrocarboneto por unidade de área. 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. 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 *et al.*, 2006).

Como é possível observar, os últimos estudos divulgados a respeito de tensão interfacial com LI's em meio aquoso utilizam líquidos iônicos apróticos a base de metilimidazólio, mostrando assim, uma carência na publicação de estudos sobre LI's próticos.

Ao adicionar líquidos iônicos com propriedades surfactantes em soluções aquosas, acima de uma concentração limite, os íons se organizam formando agregados denominados de micelas, que são essenciais em processos de emulsificação, limpeza e estabilização de coloides em sistemas aquosos.

### **3.2.Micelas**

As substâncias com propriedades surfactantes tendem a se concentrar na interface de um sistema, seja ela entre o ar e o líquido ou entre dois fluidos com fases distintas como óleo e água. Isso ocorre, pois, a parte hidrofílica tenta maximizar o contato com a

fase polar da solução enquanto a parte não polar tende a minimizar esse contato. Esse comportamento recebe o nome de efeito hidrofóbico (Tanford, 1974).

À medida que se aumenta a concentração da substância surfactante, a superfície ou interface da solução tende a ficar saturada e inicia-se a formação de agregados moleculares denominados de micelas (Figura 3). Quando as micelas se constituem na fase aquosa, a porção polar do surfactante é posicionada na superfície do agregado, em contato direto com a fase líquida. Já a parte apolar, tenta se agregar formando um agregado com várias caudas apolares, minimizando assim o seu contato com a água. Esses tipos de micelas são denominadas de micelas normais, diretas ou óleo em água. As micelas inversas apresentam a parte polar do surfactante voltada para o centro, e na superfície localiza-se a parte apolar, que fica em contato com o seio da fase fluida hidrofóbica (Pelizzetti; Pramauro, 1985; Santos; Tavares; Biscaia, 2016).

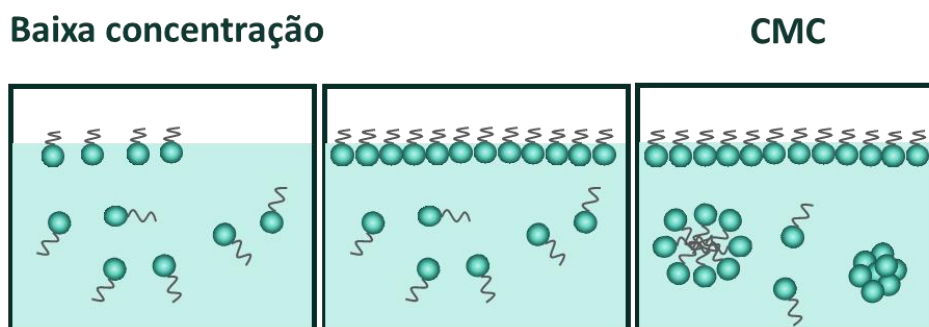


Figura 3 – Representação da concentração micelar crítica

As micelas podem adquirir diversos tamanhos e formatos. A Figura 4 apresenta alguns dos formatos mais comuns de micelas. Um mesmo surfactante pode formar diferentes tipos de micelas. Normalmente em baixas concentrações se encontram as micelas esféricas e em altas concentrações formam-se as globulares, esferocilíndricas, elipsoidais ou vesículas (Toledo Hijo et al., 2017).

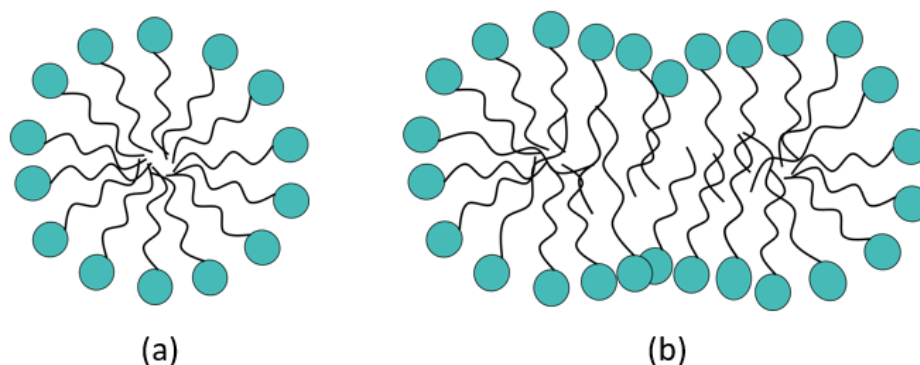


Figura 4 - Geometria de micelas (a) esférica (b) globular

A concentração na qual se inicia a formação de micelas recebe o nome de concentração micelar crítica (CMC). A partir da CMC as propriedades físicas e químicas do sistema mudam bruscamente. Por isso, a determinação da CMC tem grande importância para definir a quantidade de substância tensoativa a ser utilizada, a depender da característica que se deseja para o sistema. Diversos métodos podem ser empregados para a determinação da Concentração Micelar Crítica (CMC), tais como medições de tensão superficial, condutividade elétrica, índice de refração e viscosidade, nos quais se registram os valores a concentração do composto químico em função da propriedade física medida (Santos; Tavares; Biscaia, 2016). O ponto de inflexão corresponderá a CMC, pois descreverá a mudança no comportamento esperado para a propriedade medida.

A aplicação de sistemas micelares dependerá da capacidade do líquido iônico formar estruturas auto-organizadas. Por exemplo, alguns LI's são empregados em processos de extração líquido-líquido para remoção de íons metálicos pesados, como  $Hg^{2+}$  e  $Cd^{2+}$  (Visser et al., 2001), outros líquidos iônicos que formam sistemas micelares são potenciais para estabilização de proteínas e DNA (Kumar; Bisht; Venkatesu, 2017). Além disso, sistemas micelares podem ser utilizados na área farmacêutica para encapsulamento de moléculas pequenas (bisht et al., 2017) e para recuperação de petróleo (jia et al., 2018).

Uma das formas de avaliar a espontaneidade da formação de sistemas micelares, é através do estudo termodinâmico, denominado de termodinâmica micelar.

### 3.3. Termodinâmica Micelar

Tanford (1974) propôs pela primeira vez o tratamento termodinâmico para o processo de formação de micelas. Tal proposição baseava-se no equilíbrio termodinâmico fundamentado pela energia de Gibbs da auto-organização das moléculas em estruturas bem definidas. O autor considerou os efeitos de atração e repulsão entre as cabeças dos surfactantes presentes no meio de uma solução.

A abordagem termodinâmica do processo de micelização é totalmente preditiva, eliminando a necessidade de ensaios experimentais. A modelagem termodinâmica é realizada a partir das características das moléculas de surfactantes, ou no caso deste trabalho, de líquidos iônicos, e das propriedades da solução.

Considerando uma solução formada por  $N_w$  moléculas de água e  $N_A$  moléculas de líquido iônico dispersas na solução e que cada micela formada de tamanho e forma diferente é considerada um componente químico único com potenciais químicos próprios, temos a equação da energia livre de Gibbs (Equação 2) igual a:

$$G = N_w \mu_w + N_A \mu_A + \sum_{g=2}^{g=\infty} N_g \mu_g \quad (2)$$

onde  $N_g$  é o número de micelas e  $\mu_g$  é o potencial químico da micela.

O conceito de equilíbrio termodinâmico parte da consideração de igualdade de potencial químico ( $\mu$ ) entre as fases. As micelas podem ser consideradas como uma nova fase formada, portanto, para que a solução esteja em equilíbrio termodinâmico é necessário que os potenciais químicos do LI em cada fase sejam iguais, conforme descrito na Equação 3:

$$\mu_A = \frac{\mu_g}{g} \quad (3)$$

onde  $\mu_A$  é o potencial químico do líquido iônico livre na solução e  $\mu_g$  é o potencial químico da micela.

Para que uma micela possa ser formada, é necessário que a energia livre do agregado seja menor do que a energia livre da molécula dispersa na solução. Portanto, uma vez determinada essa energia, as propriedades físicas do agregado como tamanho e forma podem ser descritas. Por definição, a energia livre é uma propriedade de estado, ou seja, é possível arbitrar um caminho conveniente entre dois estados definidos. Para este estudo, os dois estados serão o estado disperso e o estado em que as micelas são formadas. Ou seja, a energia livre de micelização pode ser definida como a energia necessária para transferir uma molécula de surfactante ou líquido iônico do seio da fase fluida para o interior de uma micela composta por “g” moléculas de surfactante.

Assumindo uma solução diluída, a expressão para o potencial químico de um agregado de tamanho “g” é igual a:

$$\mu_g = \mu_g^0 + kT \ln X_g \quad (4)$$

onde  $\mu_g^0$  é o potencial químico padrão do agregado de tamanho “g” e  $X_g$  é a fração molar de micelas na solução.

O estado padrão de todas as espécies, exceto o solvente são correspondentes ao estado da solução na diluição infinita. O estado padrão do solvente é definido como o solvente puro.

O processo de micelização é influenciado por algumas variáveis principais que estão relacionadas tanto a natureza da fase fluida, quanto do líquido iônico. Tais efeitos serão descritos a seguir.

### 3.3.1. Efeito hidrofóbico

Este efeito é uma das principais causas da formação de micelas. Quando colocadas em solução aquosa, as moléculas anfifílicas têm sua parte apolar repelida devido ao efeito hidrofóbico. Isso faz com que essas moléculas se auto-organizem de forma a diminuir



esse efeito criando estruturas convenientes e estáveis (Tanford, 1974). Apesar da relevância dessa conclusão, Tanford indica que existem forças opostas ao efeito hidrofóbico as quais limitam o crescimento das micelas, para evitar que as mesmas coalesçam e formem uma fase separada. A partir dessa constatação surgiram as teorias dos demais efeitos, que são opostos ao efeito hidrofóbico.

### **3.3.2. Efeito da formação da interface**

Quando formadas micelas em solução aquosa, as moléculas do líquido iônico adquirem uma orientação tal que sua parte hidrofóbica fica no interior da micela, formando o agregado hidrofóbico, que é rodeado pelas cabeças polares. Essas cabeças isolam o núcleo do contato com a solução aquosa criando uma interface. Tanford (1974) relatou que o tamanho e distribuição desses agregados dependem das interações interfaciais entre núcleo hidrofóbico e solução. Devido ao equilíbrio entre as forças hidrofóbicas, essa interface pode assumir curvaturas diferentes (Israelachvili; Mitchell; Ninham, 1976).

### **3.3.3. Efeitos de empacotamento e deformação**

O empacotamento e deformação também é um efeito oposto ao efeito hidrofóbico, ou seja, também limita o crescimento da micela. Ocorre devido ao fato de uma parte da cadeia hidrofóbica, que está mais próxima da solução polar, ser restringida a ficar perpendicular à interface. Enquanto isso, a outra extremidade da cauda pode sofrer deformação e adquirir a conformação mais conveniente de forma a manter a densidade constante no interior do núcleo hidrofóbico (Tanford, 1974). Aplicando esses conceitos, Israelachvil, Mitchel e Ninha (1975) propuseram o conceito de parâmetro de empacotamento molecular ( $P_f$ ) que pode ser definido conforme a Equação 5.

$$P_f = \frac{V_0}{l_c} \quad (5)$$

onde  $V_0$  é o volume da cadeia hidrofóbica de uma molécula de LI, que pode ser determinado utilizando a Equação 6 proposta por Tanford (1974):

$$V_0 = 0,0274 + 0,0269n_c \quad (6)$$

sendo  $n_c$  o número de átomos de carbono na cadeia alquílica. O  $l_c$  corresponde ao comprimento da cadeia carbônica estendida e pode ser determinado utilizando a contribuição de 0,1265 nm para o grupo metileno e 0,126 nm para o grupo metil. Como a expansão volumétrica da cauda com aumento de temperatura é pequena, é possível afirmar que esse parâmetro independe da variação de temperatura (Nagarajan; Ruckenstein, 1991)

Com isso,  $l_s$  pode ser obtido através da Equação 7:

$$l_s = 0,154 + 0,126n_c \quad (7)$$

De acordo com Israelachvil, Mitchel e Ninha (1975) para micelas esféricas,  $P_f < 1/3$ , para micelas globulares  $1/2 < P_f < 1$  e para micelas com bicamadas  $P_f > 1$ .

### 3.3.4. Contribuições para o estudo da termodinâmica micelar

Nagarajan e Ruckenstein (1991) fizeram grandes contribuições para descrever o processo de micelização de micelas pequenas e dispersas. Este modelo foi aprimorado por Moreira e Firoozabadi (2010), que consideraram a condição de equilíbrio termodinâmico a partir da minimização da energia de Gibbs. Em trabalhos posteriores alguns autores consideraram que as micelas eram esféricas ou globulares (Moreira; Firoozabadi, 2012; Lukanov; Firoozabadi, 2014).

Estudos posteriores usaram outros métodos para descrever a micelização e a concentração micelar crítica (CMC), como o método da Teoria da Solução Regular (TSR). Este método é usado para descrever sistemas com mais de dois tipos de moléculas anfifílicas. No entanto, para utilizar este método é necessário conhecer a CMC dos componentes puros, o que requer um grande número de medições. Portanto, a termodinâmica molecular se sobrepõe à teoria TSR, pois prevê a CMC da mistura, além de fornecer informações sobre o tamanho e a forma da micela. Alguns autores utilizaram a Teoria do Funcional da Densidade (DFT) para descrever a micelização. Essa teoria é

capaz de prever a densidade de equilíbrio como micela ou solução sem parâmetros adicionais (XI et al., 2019). Vários modelos de DFT têm sido estudados ao longo dos últimos anos. Wang et al. (2018) propuseram uma extensão para a Teoria Estatística Associativa de Fluidos Interfacial original (iSAFT) por Tripathi e Chapman (2005). Este modelo é aplicado a interfaces vapor-líquido e interfaces líquido-líquido de fluidos não associados e associados e pode prever valores de tensões superficiais e interfaciais.

Uma prospecção tecnológica foi realizada com intuito de averiguar o estado da arte a respeito da termodinâmica de sistemas micelares. Utilizou-se como base de dados o Portal de Periódicos da Capes, as combinações de palavras-chave utilizadas estão mostradas na Tabela 1.

Tabela 1 – Palavras-chave Utilizadas na Prospecção de Artigos (Capes, 2022)

Palavras-chave				n° Artigos encontrados
<i>Ionic liquid</i>	<i>Micelle</i>	<i>Gibbs Free Energy</i>	<i>Thermodynamics</i>	
X	AND			415
X		AND		73
X	AND		AND	68
X		AND	AND	40
X	AND	AND	AND	15

Ao utilizar as palavras-chave: “*Ionic liquid*”, “*micelle*”, “*Gibbs Free Energy*” e “*Thermodynamics*” foram encontradas 15 publicações que serão exploradas a seguir. A partir desses 15 artigos, outros foram encontrados e foram explorados ao longo deste trabalho.

Os dados apresentados no Quadro 2 apresentam concordância em algumas conclusões feitas pelos autores. Todos os trabalhos relataram que o processo de micelização de líquidos iônicos é espontâneo, fato confirmado através do valor negativo da energia livre de Gibbs. Além disso, constata-se que o aumento da cadeia alquílica favorece o processo de micelização, e LI's formados por cadeias carbônicas com comprimentos semelhantes, apresentam valores de energia livre de Gibbs próximos (Liu et al., 2011; Ding et al., 2013; Jiao et al., 2013; Gu et al., 2015; Rajput et al., 2016).

Quadro 2 - Artigos que abordam o processo de micelização de líquidos iônicos

LI	$\Delta G$ (kJ/mol)	Conclusões	Fonte
[RMeIm][Cl], onde R = 10, 12, 14 e 16.	De -49,6 a 31,1	Os LI's que apresentavam grupos mais hidrofóbicos em sua cabeça, mostraram-se mais favoráveis para formação de micelas. A micelização é favorecida por ligações de hidrogênio formadas entre o ânion e os hidrogênios do anel imidazólio.	El Seoud et al., 2007
Brometos, e cloretos de [C <sub>n</sub> min], onde n = 2, 4, 6, 8, 10 e 12 Na[C <sub>n</sub> SO <sub>4</sub> ], onde n = 10, 12 e 14	Não determinado	Formulou uma relação entre CMC e energia livre de Gibbs para os líquidos iônicos estudados. Não apresentou dados quantitativos nem qualitativos de energia de Gibbs.	Preiss et al., 2009
[C <sub>n-4</sub> -C <sub>n</sub> im] Br <sub>2</sub> , onde n = 10, 12, 14 [C <sub>12</sub> -S-C <sub>12</sub> im] Br <sub>2</sub> , onde S = 2, 4, 6	-38,5 a -27,9	Processo espontâneo orientado pela entropia. À medida que o número de átomos de carbono nas cadeias alquílicas aumenta, a tendência e a estabilidade da micelização aumentam.	Liu et al., 2011
[C <sub>n</sub> mim][C <sub>m</sub> SO <sub>4</sub> ] n = 6, 8, 10; m = 12 e n = 4; m = 10, 14	De -77,8 a -63,49	Valores negativos de Energia de Gibbs. A adição de um grupo CH <sub>2</sub> ao cátion ou ao ânion torna o processo de micelização mais fácil. Para um mesmo número de carbonos, cadeias alquílicas assimétricas maiores apresentam atividade superficial superior.	Jiao et al., 2013
[C <sub>14</sub> mim][Br] [TTAB] [DTAB]	-52,2 a -23,6	Maior sinergismo entre [C <sub>14</sub> mim][Br] e DTDAB devido à forte interação hidrofóbica entre os componentes. Micelas esféricas para maioria das misturas. Maior concentração de surfactante causa diminuição na blindagem dos prótons, que sugerem crescimento da micela. Quanto maior a área hidrofílica, maior a facilidade de formar micelas.	Sharma; Mahajan; Mahajan, 2013
[C <sub>14</sub> mim][Br] DTAB TTAB CTAB CPB	-57,8 a 30,5	O processo de micelização se torna mais espontâneo a medida que mistura o [C <sub>14</sub> mim][Br] com os outros surfactantes na seguinte ordem: DTAB < TTAB < CTAB. LI's com tamanhos de cadeia carbônica semelhantes tiveram valores de energia livre de Gibbs semelhantes.	Qi et al., 2013

*Continuação*

[PPCnim][Cl]	De -74,49 a -64,6	O processo de micelização é orientado pela entropia do sistema. A capacidade de formação de micelas aumentou no início, depois diminuiu com o aumento da temperatura. Com o aumento do comprimento da cadeia alquila, a capacidade de formação de micelas e a sua estabilidade aumentou.	Ding et al., 2013
[C <sub>8</sub> mim][Cl]	De -32,34 a -15,94	A mistura apresentou um bom sinergismo. Com o aumento da temperatura, os valores de CMC aumentam até um certa temperatura, em um aumento adicional na temperatura CMC os valores começam a diminuir. As micelas mistas apresentaram mais estabilidade.	Khan et al., 2013
(PMT) c [C <sub>10</sub> mim][Cl]	De -6,2 a -1,14	As micelas mistas são mais estáveis. A mistura mostrou sinergismo e valores negativos de Energia de Gibbs para todas as temperaturas.	(Khan et al., 2014)
[N-C <sub>n</sub> , N'-CO <sub>2</sub> -Im], onde n = 12, 14	De -23,5 a -14,8	O sinergismo entre o LI e o surfactante aumentou a medida em que aumentou o comprimento da cadeia carbônica do Li. Processo de micelização espontâneo. O processo de micelização se torna mais espontâneo com o aumento do comprimento da cadeia carbônica do ânion.	Gu et al., 2015
[C <sub>14</sub> mimBr] [C <sub>16</sub> mimBr]	De -46,9 a -29,5	Adicionando solvente orgânico no meio, aumenta a CMC devido a diminuição do efeito hidrofóbico do meio. O aumento da cadeia alquílica favorece a formação de micelas. Aumentando a concentração de solventes orgânicos no meio, diminui a espontaneidade da formação de micelas, pois fica mais difícil da cadeia alquílica de deslocar do seio da fase fluida para o interior da micela.	Rajput et al., 2016
[C <sub>14</sub> bmim][Br] (CTAB)	De -47,2 a -39,7	A presença de NaBr facilitou o processo de micelização, pois o sal diminuiu a repulsão eletrostática entre as cabeças do LI. O número de agregação da micela diminuiu a medida que a concentração de CTAB no sistema aumentou. À medida que aumenta o número de agregação a CMC diminui.	Pal; Punia, 2019

*Continuação*

[NBEA][LAU] [NBEA][PAL] [TBEA][LAU] [TBEA][PAL] [NPEA][LAU]	De -14,7 a - 11,2	Os LI's com tamanho de cátions maiores mostraram uma melhora na atividade interfacial e superficial. Os LI's com ânions palmitatos apresentaram processo de micelização mais espontâneo que o lauratos. Para os LI's estudados o aumento de temperatura favoreceu a formação de micelas.	Hoppil,; Chennuri; Gardas, 2020
SDS, NaCl (0,1 M) [C <sub>4</sub> C <sub>1</sub> im]Cl [C <sub>2</sub> C <sub>1</sub> im]Cl	De -21,6 a - 16,9	Com o aumento do caráter não polar do LI as interações entre o SDS devem ser mais fortes levando a mais energia livre de Gibbs negativa e entalpia de micelização. A adição de Lis junto com o SDS resulta em micelas mais estáveis.	Šarac; Bešter-Rogač, 2020
Brometos e cloretos de 1-(n-hexadecil)- 3-C <sub>m</sub> -im. onde C <sub>m</sub> = C1-C5	De -54,3 a - 48,6	O aumento do volume do grupo Cm leva a diminuição da CMC, da tensão superficial, da energia livre de Gibbs. A presença de insaturação mostrou-se tão relevante quanto a variação no número de CH <sub>2</sub> , sendo comparável à remoção de um CH <sub>2</sub> devido ao caráter menos hidrofóbico da ligação dupla.	Keppeler et al., 2021

Alguns estudos avaliaram que a mistura de líquidos iônicos favorece a formação de micelas mistas, que em geral são mais estáveis do que micelas formadas por apenas um líquido iônico (Khan *et al.*, 2013; Khan *et al.*, 2014; Šarac; Bešter-Rogač, 2020). Outra conclusão relevante é a influência do tamanho do cátion. Segundo os estudos, cátions mais volumosos diminuem a tensão superficial, a CMC e energia livre de Gibbs, tornando a formação de micelas um processo mais espontâneo (Sharma, Mahajan, Mahajan, 2013; Hoppil, Chennuri, Gardas, 2020 Keppeler *et al.*, 2021).

Rajput *et al.* (2016) estudaram a micelização utilizando uma solução com adição de solventes orgânicos. Os autores constataram que essa prática diminui o efeito hidrofóbico o que dificulta o processo de formação de micelas, resultando em um aumento da CMC. Esse mesmo comportamento foi relatado por Thoppil, Chennuri e Gardas (2020). Outra conclusão de Rajput *et al.* (2016) foi que os LI's cujo cátions faziam ligações de hidrogênio com a solução apresentaram menor valor de CMC. Segundo os autores esse efeito provoca a diminuição das interações eletrostáticas entre as cabeças do LI na micela, o que aumenta a estabilidade do agregado.

Pal e Punia (2019) relataram que a adição do sal NaBr na solução diminuíram consideravelmente a CMC, devido a diminuição da repulsão eletrostática entre as cabeças do surfactante. Os autores também quantificaram a entalpia padrão de micelização, que apresentou valores negativos. Esse resultado mostra que a micelização é um processo exotérmico. Outra conclusão apontada nesse estudo foi que a CMC diminui à medida que o número de agregação (quantidade de moléculas na micela) aumenta. Isso indica que a CMC é favorecida quando ocorre a formação de micelas grandes.

Os artigos citados analisaram a espontaneidade da micelização e parâmetros que influenciam nesse processo através da análise comparativa da energia livre de Gibbs, o que mostra que essa propriedade é adequada para avaliar as características do processo de micelização. Todos os estudos encontrados envolvendo avaliação termodinâmica da formação de micelas com líquidos iônicos e utilizam LI's apróticos. Nenhum estudo dessa natureza foi encontrado voltado para líquidos iônicos próticos.

### **3.4.Líquidos Iônicos na Recuperação de Petróleo**

A indústria petrolífera exige novos métodos para a exploração de campos maduros, onde a quantidade de óleo retido no reservatório é praticamente o dobro da dos campos convencionais (Hart, 2014). Portanto, técnicas de recuperação avançada de petróleo (EOR) foram desenvolvidas para produzir o petróleo residual desses campos. As técnicas mais comumente usadas em EOR incluem injeções térmicas, químicas, de gás e de CO<sub>2</sub>. Os métodos de injeção química contribuíram com 20% da produção total de petróleo em 2019 (Atilhan; Aparicio, 2021). As propriedades do petróleo bruto, do fluido injetado e dos fenômenos superficiais como molhabilidade, tensão interfacial e superficial, além da viscosidade dos fluidos, governam o processo EOR (Sakthivel *et al.*, 2015; Velusamy; Sakthivel; Sangwai; 2017). Atilhan e Aparicio (2021) classificaram os fluidos de injeção em três categorias principais que são amplamente aplicadas: (1) inundação de surfactante, que reduz a tensão interfacial entre o óleo e a água; (2) inundação alcalina, que produz emulsificação; e (3) inundação de polímero, que aumenta a eficiência da varredura. O uso de surfactantes como fluidos de injeção além de reduzir a tensão interfacial, pode alterar a molhabilidade das rochas, diminuir as forças capilares e aumentar a eficiência de varrido do óleo residual (Velusamy; Sakthivel; Sangwai, 2017). Tanto a tensão superficial, como

a tensão interfacial dependem da concentração do aditivo, salinidade e fatores de temperatura (Gardas *et al.*, 2010; Pillai; Kumar; Mandal, 2018). A salinidade é um fator crítico para a aplicação de produtos químicos na recuperação de petróleo, pois influencia a adsorção do surfactante na rocha, causando perdas e diminuindo a eficiência da recuperação. Vários pesquisadores estudaram o efeito da salinidade na adsorção: Yekeen *et al.* (2017) relataram que a adsorção de dodecilsulfato de sódio em uma superfície de caulinita aumentou com o aumento da concentração de sal. Budhathoki *et al.* (2016) observaram uma severa adsorção de uma mistura de sulfato de alquil etoxilato propilato de sódio em arenito Berea em um ambiente altamente salino (Buchgraber, 2009). A alta salinidade e as temperaturas do reservatório exigem alternativas aos surfactantes comerciais porque são menos eficientes em condições severas. Portanto, muitos estudos têm se concentrado no uso de líquidos iônicos como alternativas aos surfactantes convencionais para aplicações em EOR (Bera; Belhaj, 2016; Velusamy; Sakthivel; Sangwai, 2017; Sakthivel; Gardas; Sangwai, 2016; Sakthivel *et al.*, 2017).

### **3.5.Planejamento estatístico de experimentos**

De acordo com a análise da literatura, a concentração de líquido iônico apróticos e de sal em uma solução aquosa exerce influência direta e interfacial entre a solução e um óleo (Hezave et al., 2013a; Gou et al., 2015; Sakthivel, Gardas, Sangwai, 2016b). Porém, não foi encontrado nenhum estudo utilizando planejamento estatístico para determinar o nível da influência de cada uma dessas concentrações nem o efeito sinérgico entre elas.

O planejamento estatístico de experimentos é uma forma de determinar quais variáveis exercem maior influência em um determinado processo (Calado; Montgomery, 2003). De acordo com Barros Neto, Scarminio e Bruns, (2003), o primeiro passo para executar o planejamento de experimentos é determinar as variáveis a serem estudadas e os níveis de cada uma delas.

O Delineamento Composto Central Rotacional (DCCR) é um delineamento simétrico e de segunda ordem, sendo constituído de duas partes: o fatorial  $2^n$ , onde pode haver um ou mais pontos centrais e a parte axial, com pontos definidos. A rotabilidade ( $\alpha$ ) depende do número do número de fatores utilizados no planejamento, sendo definida pela Equação 8:



$$\alpha = [2^f]^{1/4} \quad (8)$$

onde  $f$  corresponde ao número de fatores do planejamento.

A Figura 4 apresenta os pontos do planejamento DCCR para duas variáveis independentes.

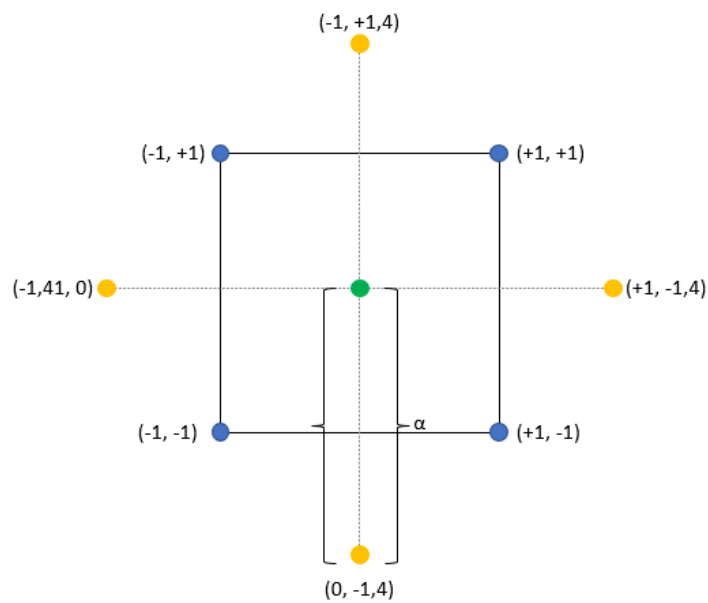


Figura 5 - Pontos centrais para o DCCR

A partir da Figura 5 observa-se que para duas variáveis independentes, existem apenas dois pontos na parte fatorial, logo o número de fatores do planejamento foi igual a  $2^2$ , o que corresponde a um valor de  $\alpha$  igual a 1,41. Esse valor corresponde aos pontos axiais no planejamento.

O delineamento composto central rotacional (DCCR) é frequentemente utilizado em experimentos e otimizações em que múltiplos fatores independentes impactam a resposta ou o resultado desejado. O DCCR permite avaliar o efeito de fatores independentes e suas interações com um número relativamente baixo de experimentos em comparação com um experimento completo de fatorial completo. Isso reduz o custo e o tempo. Além disso, O DCCR é especialmente útil para identificar e quantificar efeitos

lineares e quadráticos dos fatores em estudo. Para otimização, o DCCR permite encontrar as condições ideais para maximizar ou minimizar a resposta desejada (Rodrigues e Iemma, 2005).

---

---

**CAPÍTULO 4**  
**Materiais e Métodos**

---

---

#### 4. MATERIAIS E MÉTODOS

Nesta seção serão apresentadas as metodologias empregadas em cada etapa do trabalho.

##### 4.1. Síntese dos Líquidos Iônicos

Os reagentes utilizados para a síntese dos LI's foram fornecidos pela Sigma-Aldrich, Riedel-de Haëne e Vetec com grau de alta pureza próprio para síntese. Os reagentes foram armazenados em condições de baixa umidade e temperatura ambiente. A Tabela 2 mostra todos os reagentes utilizados para a síntese dos líquidos.

Tabela 2 – Nome da substância, fornecedor, número de catálogo e grau de pureza em fração mássica

<b>Substância</b>	<b>Fornecedor</b>	<b>Número CAS</b>	<b>Pureza (m/m)</b>
Ácido hexanóico	Sigma-Aldrich	142-62-1	99,50%
Dietanolamina	Sigma-Aldrich	111-42-2	99,00%
Dietiltriamina	Sigma-Aldrich	111-40-0	99,00%
Etilamina	Sigma-Aldrich	75-04-7	70% em água
Etileno diamina	Sigma-Aldrich	107-15-3	≥99,00%
Etil 2-hidroxi etanolamina	Sigma-Aldrich	110-73-65	≥98,00%
Metil 2-hidroxi etanolamina	Riedel-de Haën	109-83-1	99,00%
Monoetanolamina	Vetec	141-43-5	99,00%

O intuito deste trabalho é estudar o processo de micelização de líquidos iônicos com propriedades surfactantes, que futuramente possam ser empregados em testes de recuperação avançada de petróleo (EOR). Portanto, para este trabalho, escolheu-se trabalhar com o ácido hexanóico, pois de acordo com dados da literatura, ácidos com cadeia alquílica com muitos carbonos favorecem a diminuição da tensão superficial e interfacial (Greaves et al., 2006; Greaves; Drummond, 2008; Sakthivel et al., 2015b; Gou et al., 2015), o que os torna promissores para aplicações com EOR.

A síntese de líquidos iônicos próticos baseia-se na reação de neutralização entre ácidos e bases de Brønsted produzindo um sal éster da base utilizada. É necessário que haja um controle de temperatura durante a síntese por se tratar de uma reação exotérmica, evitando assim a degradação de um dos reagentes. A reação foi conduzida em um balão de três vias onde foram acoplados: um condensador de refluxo para evitar a perda de reagentes, um termômetro para controle de temperatura e um gotejador para a adição gradual do ácido (Figura 6). O sistema foi montado sobre um agitador magnético onde manteve-se a agitação constante durante toda a reação. Primeiramente adicionou-se ao balão a substância básica (cátion) em quantidade equimolar ao ácido (ânion) que foi adicionado gota a gota, ocorrendo então uma reação de neutralização originando sal orgânico (Álvarez et al., 2010).

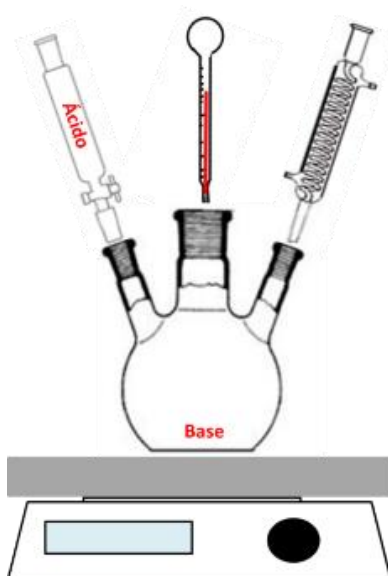


Figura 6 - Sistema para síntese de líquido iônico prótico

As bases foram escolhidas de forma a tornar possível avaliar a influência de diferentes estruturas do cátion nas propriedades dos LI's. Por exemplo, a influência do comprimento da cadeia alquílica pôde ser avaliada uma vez que esse comprimento aumenta na ordem de  $[2\text{HEA}][\text{Hx}] < [\text{m}2\text{HEA}][\text{Hx}] < [\text{e}2\text{HEA}][\text{Hx}]$ . Avaliou-se também a influência do grupo amina considerando que o  $[\text{EA}][\text{Hx}]$  possui um grupo amina no cátion e o  $[\text{DETA}][\text{Hx}]$  possui três grupos aminas. A influência dos grupos hidroxila também foi observada a partir dos líquidos  $[\text{EA}][\text{Hx}]$ ,  $[2\text{HEA}][\text{Hx}]$  e  $[\text{BHEA}][\text{Hx}]$ . A

Tabela 3 apresenta a estrutura dos íons, o nome e a abreviação adotada para cada líquido iônico sintetizado.

Tabela 3 – Estrutura dos íons, nome e abreviação dos líquidos iônicos.

Cátion	Ânion	Nome do LI	Abreviação
		Hexanoato de etil amônio	[EA][Hx]
		Hexanoato de 2hidroxietil amônio	[2HEA][Hx]
		Hexanoato de metil 2 hidroxietil amônio	[m2HEA][Hx]
		Hexanoato de etil 2 hidroxietil amônio	[e2HEA][Hx]
		Hexanoato de bis (hidroxietil) amônio	[BHEA][Hx]
		Hexanoato de bis (hidroxietil) tri (amônio)	[DETA][Hx]

#### 4.2. Caracterizações dos líquidos iônicos

Os líquidos iônicos foram caracterizados através das análises de infravermelho, teor de umidade, massa específica e concentração micelar crítica. Essas análises são importantes, tanto para confirmar a formação do líquido iônico, quanto para avaliar propriedades desejáveis para aplicação em EOR.

#### **4.2.1. Análise por Infravermelho com transformada de Fourier (FT-IR)**

A formação do sal orgânico foi confirmada para cada líquido iônico sintetizado através de espectroscopia de Infravermelho (FT-IR), utilizando espectrofotômetro de infravermelho com transformada de Fourier modelo IR Prestige-21, da marca Shimadzu, com espectros registrados na faixa de 4000 a 600  $\text{cm}^{-1}$ . As amostras foram analisadas sobre pastilhas prensadas de KBr.

#### **4.2.2. Espectroscopia de Ressonância Magnética Nuclear (RMN)**

Os espectros de  $^1\text{H}$ -NMR foram determinados diretamente para os LI's a 303 K usando um espectrômetro Bruker Avance III de 600 MHz. Como as amostras dos LI's foram analisadas em laboratórios diferentes, algumas análises foram realizadas com o solvente dimetilsulfóxido (DMSO) e outras com o clorofórmio deuterado ( $\text{CDCl}_3$ ). Cada solvente foi devidamente identificado nos espectros dos LI's. A pureza foi determinada a partir do desvio dos valores das integrais do  $^1\text{H}$ .

#### **4.2.3. Teor de umidade**

O teor de umidade dos líquidos iônicos foi medido em um titulador coulométrico Karl-Fisher Mettler-Toledo DL-32 utilizando Hydranal Coulomat fornecido por Riedel de Häen como solução catódica/anódica seguindo a norma ASTM E 203-96. A umidade foi medida através de balanço material com o auxílio de uma balança gravimétrica de precisão Mettler-Toledo ABS4-S/FACT.

#### **4.2.4. Massa específica**

A massa específica dos líquidos puros foi obtida utilizando o densímetro digital da Anton Paar modelo DSA 5000. A massa específica foi medida para o líquido iônico puro na faixa de temperatura de 22,5 °C a 60 °C. Ar e água destilada foram utilizados como fluidos de referência para calibração do equipamento em cada temperatura.

Todos os ensaios foram realizados em triplicata sendo calculados a média e o desvio padrão. A quantidade de amostra utilizada para cada análise foi em média 5 mL.

#### **4.2.5. Concentração micelar crítica (CMC)**

A concentração micelar crítica foi obtida a partir da determinação da tensão superficial de soluções sucessivamente diluídas feitas a partir do líquido iônico concentrado. A tensão foi obtida em um Tensiometro Kruss modelo K20 utilizando o método Du Noüy ring, cuja incerteza é de aproximadamente 0,1 mN/m e seguindo a norma ASTM D971.

Foram elaboradas soluções aquosas contendo distintas concentrações de cada líquido iônico (LI). Essas soluções foram meticulosamente preparadas por meio de concentração mássica, utilizando uma balança analítica para mensurar as massas de cada componente da solução. Inicialmente, o líquido iônico foi introduzido em um béquer, seguido pela adição da água. Posteriormente, a solução foi homogeneizada com o auxílio de um agitador magnético.

A concentração da solução de líquido iônico em água variou de 100 a 90.000 ppm em massa. Os testes foram realizados com 30mL de amostram, na temperatura de 60 °C, pois é a temperatura média observada em reservatórios maduros do recôncavo baiano.

Como a CMC é determinada pelo ponto de inflexão do gráfico de tensão superficial *versus* concentração do líquido iônico (Nandwani et al., 2017), foi feita uma regressão linear para as curvas de tensão superficial *versus* concentração e a intercessão dessas curvas foi determinada como a CMC do LI.

#### **4.3.Planejamento Estatístico de Experimentos**

Foi realizado um planejamento estatístico de experimentos com intuito de avaliar quais as variáveis influenciam na diminuição da tensão interfacial entre o óleo e a água. Essa propriedade é de extrema importância para estudos de recuperação avançada de petróleo. Os experimentos foram realizados segundo o DCCR de 2<sup>2</sup> resultando em 4 ensaios do planejamento fatorial, mais 4 dos pontos axiais e foram realizadas três repetições no ponto central com intuito de estimar o erro experimental, totalizando 11 ensaios.



Neste estudo as variáveis estudadas (variáveis independentes) foram concentração do sal NaCl e concentração de líquido iônico em uma solução aquosa preparada com água deionizada. A variável de resposta (variável dependente) foi a tensão interfacial entre a água e o óleo de soja. Para esse estudo foi importante avaliar a influência da salinidade, pois os reservatórios de petróleo apresentam salinidade elevada, o que pode comprometer a estabilidade dos fluidos de injeção, fazendo com que seu efeito seja minimizado. Inicialmente, uma tentativa foi feita para realizar medições de tensão interfacial utilizando petróleo. No entanto, o tensiômetro utilizado apresentou falhas e não conseguiu realizar as medições devido à elevada viscosidade e baixa fluidez da amostra de óleo. Essas características dificultaram o deslocamento do anel do equipamento através da fase oleosa. Diante desse cenário, foi decidido utilizar uma substância apolar alternativa, o óleo de soja, caracterizado por uma viscosidade mais baixa e disponibilidade local. Essa escolha permitiu superar as limitações anteriores e viabilizou a realização das medições de tensão interfacial de maneira mais eficaz.

As soluções foram preparadas utilizando gravimetria para determinar a proporção de cada componente. Foram utilizados 30mL de solução de LI e 30mL de óleo de em cada análise. Por se tratar de soluções preparadas em concentrações muito baixas (ppm), pode ocorrer imprecisões no momento de preparação e pesagem das massas dos reagentes. Além disso, existe as imprecisões associadas ao tensiômetro utilizado e ao método de análise. Portanto, o limite de confiança do planejamento estatístico foi definido em 90%.

A Tabela 4 apresenta os valores utilizados para cada variável de máximo e mínimo além do ponto central utilizado para cada variável do planejamento.

Tabela 4 – Valores das variáveis independentes do planejamento

<b>Variável</b>	<b>-1,41</b>	<b>-1</b>	<b>0</b>	<b>+1</b>	<b>1,41</b>
<b>LI (ppm)</b>	100	14.624	50.050	85.476	100.000
<b>NaCl (%)</b>	0	1,465	5	8,350	10

Para cada variável considerou-se os níveis mínimos e máximos como “-1” e “+1” respectivamente, o ponto central foi representado pelo “0” e os pontos axiais mínimos e máximos foram representados por “-1,41” e “+1,41” respectivamente. Escolheu-se

trabalhar nessa faixa de concentração de líquido iônico e de sal, pois abrangia as melhores faixas encontradas por Hezave et al. (2013a), ; Hezave et al., (2013b), Gou et al., (2015) e Sakthivel; Gardas; Sangwai, (2016a). Além disso, concentrações acima de 100.000 ppm de LI podem ser consideradas altas inviabilizando economicamente a sua aplicação. O sal utilizado nos experimentos foi o cloreto de sódio, o mesmo utilizado pelos autores referidos anteriormente. A Tabela 5 mostra a matriz do DCCR.

Tabela 5 – Matriz do DCCR com os níveis das variáveis dependentes

<b>Ensaio</b>	<b>LI (ppm)</b>	<b>NaCl (%)</b>
1	-1	-1
2	1	-1
3	-1	1
4	1	1
5	-1,41	0
6	1,41	0
7	0	-1,41
8	0	1,41
9	0	0
10	0	0
11	0	0

Foi realizado um planejamento do tipo DCCR para cada líquido iônico sintetizado, com intuito de verificar um ponto ótimo (menor tensão interfacial) de concentração de LI e de NaCl na solução aquosa.

A validação estatística do planejamento foi realizada a através da Análise de Variância (ANOVA). Em experimentos científicos, a ANOVA é valiosa para comparar grupos de tratamento em estudos controlados, possibilitando a identificação de diferenças significativas entre as condições testadas. Para cada líquido iônico gerou-se uma equação que foi validada a partir do valor de  $R^2$ , ou coeficiente de determinação, que é uma medida estatística que fornece uma indicação da qualidade do ajuste de um modelo de regressão aos dados observados. Ele varia de 0 a 1 e é interpretado como a proporção da variabilidade na variável dependente que é explicada pelo modelo. Utilizou-se também o teste F para validação dos dados. Esse teste compara a variabilidade entre os grupos com a variabilidade dentro dos grupos. Se a variabilidade entre os grupos for

significativamente maior do que a variabilidade dentro dos grupos, pode-se concluir que pelo menos um dos grupos difere significativamente dos outros.

Além dos testes experimentais, foi realizado um estudo termodinâmico do processo de micelização. O objetivo dessa etapa do trabalho foi validar um método capaz de determinar em um grupo de líquidos iônicos, quais os que são mais prováveis de apresentar propriedades desejáveis para aplicação em recuperação de petróleo.

#### 4.4.Determinação da Energia Livre De Gibbs

O cerne da teoria de micelização é a formulação de uma expressão para variação da energia livre de Gibbs padrão de uma molécula de LI no seio da solução para uma molécula no agregado. Definindo essa expressão, as demais propriedades da solução podem ser determinadas.

O modelo utilizado neste trabalho para determinar a energia livre de Gibbs é baseado nos modelos utilizados por Nagarajan e Ruckenstein (1991) e Moreira e Firoozabadi (2010). Este modelo pode se decompor em uma série de contribuições baseadas em considerações fenomenológicas e moleculares.

A Equação 9 é usada para calcular a energia livre de Gibbs:

$$\frac{G}{kT} = N_g g \frac{\Delta\mu_g^0}{kT} + N_w \ln X_w + N_A \ln X_A + N_g \ln X_g \quad (9)$$

onde  $k$  é a constante de Boltzmann que é igual a  $1,38065 \times 10^{-23} \text{ J.K}^{-1}$ ,  $X_w$ ,  $X_A$  and  $X_g$  são a fração molar de água, de surfactantes livres e de micelas, e “g” é o número de moléculas de LI em uma micela.  $N_w$ ,  $N_A$  e  $N_g$  são respectivamente os números de moléculas de água, de moléculas de LI’s dispersos no meio e de micelas contendo “g” moléculas de LI. As frações molares podem ser escritas pelas Equações 10, 11 e 12 como:

$$X_w = \frac{N_w}{N_w + N_A + N_g} \quad (10)$$

$$X_A = \frac{N_A}{N_w + N_A + N_g} \quad (11)$$

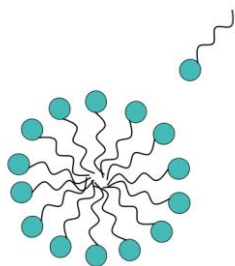
$$X_g = \frac{N_g}{N_w + N_A + N_g} \quad (12)$$

A energia livre de micelização  $\frac{\Delta\mu_g^0}{kT}$  é a soma das diferentes contribuições para o potencial químico. O processo de micelização considerado neste trabalho segue o mesmo mecanismo descrito por Nagarajan e Ruckenstein (1991).

A Equação 13 representa todas as contribuições para a energia livre de micelização como:

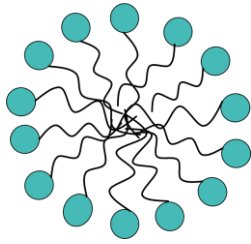
$$\left(\frac{\Delta\mu_g^0}{kT}\right) = \left(\frac{\Delta\mu_g^0}{kT}\right)_{trans} + \left(\frac{\Delta\mu_g^0}{kT}\right)_{def} + \left(\frac{\Delta\mu_g^0}{kT}\right)_{int} + \left(\frac{\Delta\mu_g^0}{kT}\right)_{ester} + \left(\frac{\Delta\mu_g^0}{kT}\right)_{ionic} + \left(\frac{\Delta\mu_g^0}{kT}\right)_{dipolo} \quad (13)$$

Cada um dos termos dessa equação se refere a uma contribuição que descreve todas as etapas do processo de micelização. Todas essas etapas serão apresentadas a seguir.

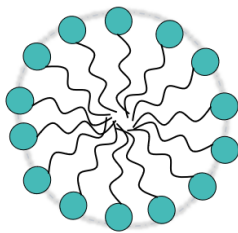


Primeiro ocorre a transferência das caudas hidrofóbicas dos LI's do seio da fase aquosa para o interior agregado formando um núcleo hidrofóbico.

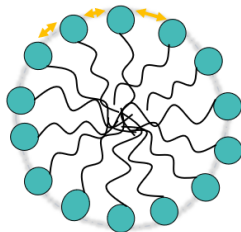




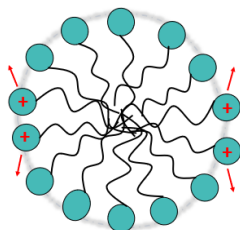
Em seguida as caudas sofrem deformação pois estão sujeitas as restrições de empacotamento, uma vez que a parte polar de cada molécula deve permanecer na interface entre o núcleo hidrofóbico do agregado e a água.



A próxima etapa consiste na formação de uma interface entre o núcleo hidrofóbico e a solução aquosa.

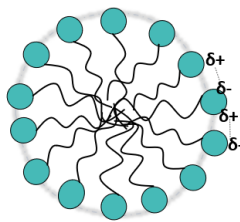


Os principais grupos dos LI's são trazidos à superfície do agregado originando repulsões estéricas entre eles.



Se o LI for iônico ou zwitteriônicos então repulsões eletrostáticas entre as cabeças também surgirão.





Se o LI for zwitteriônicos surgem também interações do tipo dipolo-dipolo entre as cabeças.

#### 4.4.1. Energia livre de transferência da cauda do surfactante

Este termo refere-se à transferência da cauda do seio da fase aquosa para uma fase apolar composta de alcanos lineares com os mesmos números de carbono que a cauda apolar do líquido iônico. As Equações 14, 15 e 16 mostram a energia livre de transferência para os grupos metileno e metil em uma cauda alifática em função da temperatura  $T$  (Nagarajan; Ruckenstein, 1991).

$$\left(\frac{\Delta\mu_g^0}{kT}\right)_{trans} = (n_c - 1) \left(\frac{\Delta\mu_g^0}{kT}\right)_{tr,CH_2} + \left(\frac{\Delta\mu_g^0}{kT}\right)_{tr,CH_3} \quad (14)$$

$$\left(\frac{\Delta\mu_g^0}{kT}\right)_{tr,CH_2} = \left(5,85\ln T + \frac{896}{T} - 36,15 - 0,0056T\right) \quad (15)$$

$$\left(\frac{\Delta\mu_g^0}{kT}\right)_{tr,CH_3} = \left(3,83\ln T + \frac{4064}{T} - 44,13 - 0,02595T\right) \quad (16)$$

onde  $T$  é a temperatura (em K) e  $n_c$  é o número de carbonos na cauda apolar do líquido iônico.

#### 4.4.2. Energia livre de deformação e empacotamento da cauda do surfactante

A cauda hidrofóbica ocupa uma posição dentro do agregado, sofrendo deformações para satisfazer a restrição de densidade constante no núcleo hidrofóbico. Essa restrição conformacional na cauda do surfactante resulta em uma contribuição positiva para a energia livre que pode ser calculada pela Equação 17:

$$\left(\frac{\Delta\mu_g^0}{kT}\right)_{def} = \left(\frac{9P_f\pi^2}{80}\right)\left(\frac{R_s^2}{NL^2}\right) \quad (17)$$

onde  $P_f$  é o fator de empacotamento,  $R_s$  é o raio do núcleo,  $L$  é o comprimento de um segmento de cauda não polar considerado igual a 0,46 nm,  $N$  é o número de segmentos de cauda, onde  $N = l_s/L$  onde  $l_s$  é o comprimento estendido da cauda, calculado usando a contribuição de 0,1265 nm para cada grupo metileno e 0,2765 nm para cada grupo metil presente na cadeia do LI (Nagarajan; Ruckenstein, 1991).

Alguns parâmetros geométricos das moléculas devem ser calculados através das relações das Equações 18, 19, 20 e 21 (Nagarajan; Ruckenstein, 1991):

$$V_g = \frac{4\pi R_s^3}{3} = gv_s \quad (18)$$

$$A_g = 4\pi R_s^2 = ga \quad (19)$$

$$A_g = 4\pi(R_s + \delta)^2 = ga_\delta \quad (20)$$

$$P_f = \frac{V_g}{A_g R_s} = \frac{v_s}{a R_s} = \frac{1}{3} \quad (21)$$

onde  $V_g$  é o volume da micela,  $A_g$  é a área da micela,  $P_f$  é o fator de empacotamento,  $R_s$  é o raio da micela e  $\delta$  é um parâmetro geométrico (distância entre a superfície do agregado e o dipolo). O volume da cauda do LI ( $v_s$ ) é calculado a partir das Equações 22, 23 e 24 (Nagarajan; Ruckstein, 1991):

$$v_s = v_{CH_3} + (n_c - 1) \times v_{CH_2} \quad (22)$$

$$v_{CH_2} = 0,0546 + 1,24 \times 10^{-4} * (T - 298) \text{ em mm}^3 \quad (23)$$

$$v_{CH_3} = 0,0269 + 1,46 \times 10^{-5} * (T - 298) \text{ em nm}^3 \quad (24)$$

Onde  $n_c$  é o número de carbonos da cauda e  $T$  é a temperatura em Kelvin.

#### 4.4.3. Energia livre de formação da interface núcleo do agregado-água

A contribuição devido à formação de um agregado formando uma interface entre o núcleo hidrofóbico e a água pode ser determinada pela Equação 25:

$$\left( \frac{\Delta\mu_g^0}{kT} \right)_{int} = \frac{\sigma_{agg}}{kT} (a - a_o) \quad (25)$$

onde  $\sigma_{agg}$  é a tensão interfacial núcleo-água agregado,  $a$  é a área do núcleo hidrofóbico por molécula de surfactante e  $a_o$  é a área de superfície da molécula protegida do contato com a água pelo grupo polar do surfactante. A área  $a_o$  depende da extensão da cauda apolar que é protegida do contato com a água pela parte polar do líquido iônico.

A área da cauda do surfactante é  $L^2$  ( $3L^2$  para caudas triplas no caso de [DETA][Hx]). Se a área da seção transversal da parte polar ( $a_p$ ) for maior que a área da seção transversal da cauda, então  $a_o = L^2$  (ou  $3L^2$  no caso de [DETA][Hx]). Se  $a_p$  for menor que a área da cauda, então  $a_o = a_p$ . Tanto  $a_p$  quanto  $a$  foram determinados por meio dos *softwares* Avogadro e MOPAC, que serão apresentados em seção específica.

É possível determinar a tensão interfacial através da tensão superficial da água e do hidrocarboneto que compõem a cauda do líquido iônico. As Equações 26, 27 e 28 apresentam o cálculo para esses parâmetros.

$$\sigma_{tail} = 35,0 - 325M^{-2/3} - 0,098(T - 298) \quad (26)$$



$$\sigma_w = 72,0 - 0,16(T - 298) \quad (27)$$

$$\sigma_{agg} = \sigma_{tail} + \sigma_w - 2\sqrt{\sigma_{tail}\sigma_w} \quad (28)$$

onde a unidade da tensão superficial é N/m, a temperatura em K e a massa molar (M) do LI é expressa em Da.

#### 4.4.1. Energia livre para as interações estéricas das cabeças

As partes polares do líquido iônico estão localizadas na superfície do agregado onde se aglomeram. Isso pode gerar repulsões estéricas entre essas cabeças polares. E podem ser estimadas como interações entre partículas rígidas. Neste estudo, foi utilizada a abordagem de van der Waals (Nagarajan; Ruckenstein, 1991) representada pela Equação 29:

$$\frac{\Delta\mu_g^0}{kT} = -\ln\left(1 - \frac{a_p}{a}\right) \quad (29)$$

onde  $a$  representa a área transversal da cabeça do surfactante e  $a_p$  é a área por molécula no agregado.

#### 4.4.2. Energia livre de interações eletrostáticas entre as cabeças

Para líquidos iônicos zwitteriônico as interações eletrostáticas entre a parte polar tornam-se relevantes. Para quantificar essa contribuição, utilizou-se a equação proposta por Nagarajan e Ruckenstein (1991) obtida através da resolução analítica da forma linearizada da equação de Poisson-Boltzmann (Equação 30).

$$\left(\frac{\Delta\mu_g^0}{kT}\right)_{ionic} = 2\ln\left\{\frac{s}{2} + \left(1 + \frac{s^2}{4}\right)^{1/2}\right\} - \frac{4}{s}\left\{\left(1 + \frac{s^2}{4}\right)^{1/2} - 1\right\} - \frac{4C}{\kappa s}\ln\left\{\frac{1}{2} + \frac{1}{2}\left(1 + \frac{s^2}{4}\right)^{1/2}\right\} \quad (30)$$

onde  $\kappa$  é o inverso do comprimento de Debye, definido pelas Equações 31 e 32:

$$\kappa = \sqrt{\frac{2n_0e^2}{\varepsilon_0\varepsilon kT}} \quad (31)$$

$$n_0 = C_{tot} \times N_{av} \quad (32)$$

onde  $n_0$  é o número de íons de LI na fase aquosa,  $C_{tot}$  é a soma da concentração molar de sal adicionado ao sistema com a concentração molar de LI livre,  $e$  é a carga elementar cuja valor é igual a  $1,602 \times 10^{-9}$  C,  $\varepsilon_0$  é a permissividade do vácuo que é igual a  $8,8543 \times 10^{-12}$  C<sup>2</sup>.J<sup>-1</sup>.m<sup>-1</sup>,  $\varepsilon$  é a constante dielétrica do meio e  $N_{av}$  é o número de Avogadro, que é igual a  $6,022 \times 10^{23}$  mol<sup>-1</sup>. As variáveis  $C$  e  $s$  são efeitos de curvatura, e podem ser definidos pelas Equações 33 e 34:

$$C = \frac{2}{R_s + \delta} \text{ ou } C = \frac{2}{R_{eq} + \delta} \quad (33)$$

na qual a primeira equação é utilizada para micelas esféricas e a segunda para micelas globulares.

$$s = \frac{e^2}{\varepsilon_0\varepsilon\kappa a_{\delta,ion}kT} \quad (34)$$

onde  $a_{\delta,ion}$  é a área por molécula de LI avaliada a uma distância  $\delta$  da superfície hidrofóbica, onde o centro do contra-íon está localizado. A constante dielétrica do meio pode ser obtida em função da temperatura em K através da Equação 35:

$$\varepsilon = -1,0677 + 306,4670 \times e^{-4,52 \times 10^{-3}T} \quad (35)$$

#### 4.4.3. Energia livre para as interações dipolo-dipolo

Os dipolos na superfície da micela são orientados normal à interface e empilhados de tal forma que os polos estão localizados em superfícies paralelas. Devido a essa orientação, as interações dipolo-dipolo fornecem uma contribuição repulsiva para energia livre de agregação. A determinação da contribuição é feita estimando que os polos geram um capacitor elétrico e a distância entre os planos do capacitor é igual à distância de separação da carga  $d$  (ou comprimento do dipolo) na cabeça do grupo zwitteriônico. Encontra-se assim, a Equação 36:

$$\left(\frac{\Delta\mu_g^0}{kT}\right)_{dipolo} = \frac{2\pi e^2 R_s}{\epsilon a_\delta kT} \left[ \frac{d}{R_s + \delta + d} \right] \quad (36)$$

Onde  $\delta$  é a distância da superfície do núcleo para o plano onde o dipolo está localizado.

Esses parâmetros foram obtidos através de *softwares* como AVOGADRO e MOPAC, que serão apresentados em seção específica.

#### 4.5. Simulação da Concentração Micelar Crítica

A concentração micelar crítica calculada foi determinada utilizando a ferramenta *Solver* do Excel. Com o intuito de facilitar a compreensão dos procedimentos computacionais, os passos que foram executados são apresentados a seguir:

- I. Dados de entrada: quantidade de LI adicionado à solução ( $N_{Adicionado}$ ), temperatura, quantidade de água, massa molar do LI e parâmetros geométricos do LI.
- II. Cálculo das frações molares da água, do LI livre e das micelas (Equações 10 a 12).
- III. Cálculo da energia livre de micelização considerando micelas esféricas/globulares (Equação 13 a 36).
- IV. Cálculo da energia de Gibbs (Equação 9).

- V. Minimização do valor energia de Gibbs utilizando solver do Excel. Os parâmetros variáveis foram: número de agregação (g) e quantidade de moléculas de LI dispersos no meio ( $N_A$ ).
- VI. Dados de saída: número de agregação (g) e quantidade de moléculas de LI dispersos no meio ( $N_A$ ).

Esse procedimento foi repetido para diferentes valores de  $N_{Aadicionado}$ . A partir disso dos resultados foi traçada uma curva de  $N_{Aadicionado}$  versus  $N_A$  e o ponto de inflexão dessa curva foi considerada como CMC.

#### 4.6. Softwares para Simulação das Moléculas

Existem muitos dados publicados a respeito da geometria das moléculas de líquidos iônicos. Porém, após a realização de extensa pesquisa bibliográfica, não foram encontrados os dados necessários para os cálculos termodinâmicos dos LI's estudados. Em vista disso, fez-se necessário a utilização de programas computacionais que fornecessem os parâmetros geométricos necessários para os cálculos da energia livre de Gibbs.

As moléculas do líquido iônico foram construídas usando o *software Avogadro*. O campo de força MMFF94s foi selecionado para otimizar as moléculas pois é adequado para estudos de minimização de energia e é capaz de tratar diferentes combinações de grupos funcionais, portanto descreve bem todos os átomos das moléculas estudadas neste artigo (Rabello, 2016). Para tanto, utilizou-se o método de parametrização *Sparkle PM6 (Parametric Model 6)* e a multiplicidade foi o singlete (*Multiplicity Singlet*). Alguns parâmetros da geometria da molécula foram obtidos através do Avogadro, como:

- Comprimento do dipolo (d);
- Distância da parte hidrofóbica para o dipolo ( $\delta$ );
- Comprimento do cátion;

Após a otimização da molécula, foi gerado um arquivo no *Avogadro* com extensão .mol que serviu como dado de entrada para o *software MOPAC*. O arquivo foi alterado

para o método PM7, implementando o parâmetro *precise*, que fornece resultados mais precisos, segundo o manual do próprio programa. Utilizando este parâmetro, os critérios para encerrar todas as otimizações de energia e geométricas devem ser aumentados por um fator, geralmente, de 100 vezes. Os parâmetros obtidos através do MOPAC foram:

- Massa molar do LI;
- Área superficial da molécula;
- Volume da molécula;
- Volume do cátion.

Os valores obtidos para cada LI estarão apresentados na seção 4.

---

---

**CAPÍTULO 5**  
**Resultados**

---

---

## 5. RESULTADOS

Nesta sessão serão apresentados os resultados das caracterizações dos LI's, do planejamento estatístico e da determinação da energia livre de Gibbs.

### 5.1. Caracterização dos LI's

A seguir estão apresentadas as caracterizações dos líquidos iônicos que comprovaram a sua síntese, pureza e propriedades físico-químicas.

#### 5.1.1. Análise por Infravermelho com transformada de Fourier (FT-IR)

As análises de FT-IR foram realizadas com intuito de confirmar a presença de determinadas estruturas químicas esperadas para cada líquido iônico. As Figuras 7 e 8 mostram os espectros do FT-IR do líquido [EA][Hx] e do [2HEA][Hx], respectivamente.

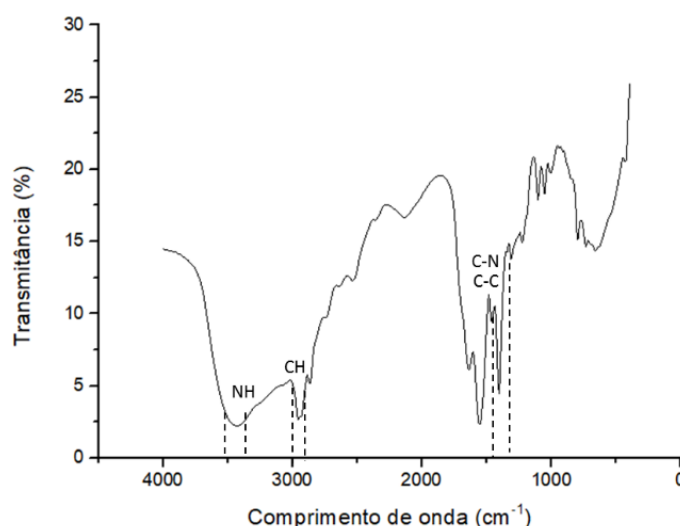


Figura 7 - Espectro de FTIR para o [EA][Hx].

O líquido [EA][Hx] é hexanoato de etil amônio. A banda observada na faixa de  $3500\text{ cm}^{-1}$  corresponde a compostos aminados presente na estrutura do etilamônio. A banda próxima a  $1400\text{ cm}^{-1}$  comprova a existência de agrupamentos carbonila e N-H proveniente das ligações entre o ácido hexanóico e a base.

Para o líquido [2HEA][Hx] hexanoato de 2hidroxietil amônio, é esperado que o mesmo apresente grupos hidroxilas e grupos amônio. A banda observada na faixa de  $3500$

$\text{cm}^{-1}$  corresponde justamente a esses compostos de amônio e também de agrupamentos OH presentes na estrutura da base. As bandas próximas a  $1400 \text{ cm}^{-1}$  comprovam a existência de agrupamentos carbonila e N-H proveniente das ligações entre o ácido hexanóico e a base esperada para esse produto.

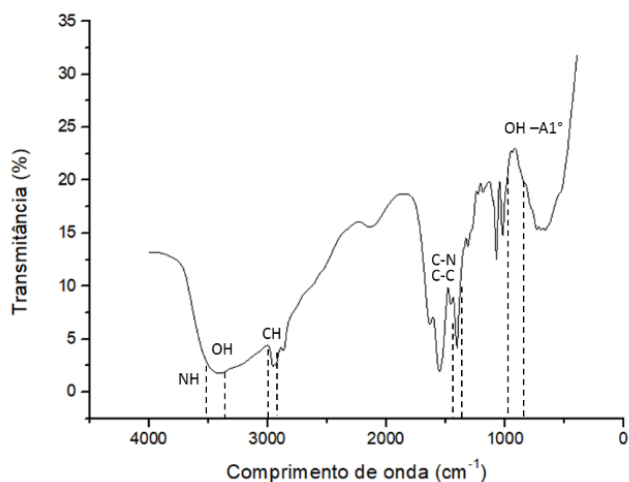


Figura 8 - Espectro de FTIR para o [2HEA][Hx].

Assim como o [2HEA][Hx] os demais líquidos também apresentam em sua estrutura grupos aminados e/ou agrupamento OH, carbonila de N-H. As Figuras 9, 10, 11 e 12 mostram os resultados do FT-IR para os líquidos [m2HEA][Hx], [e2HEA][Hx], [BHEA][Hx] e [DETA][Hx] respectivamente.

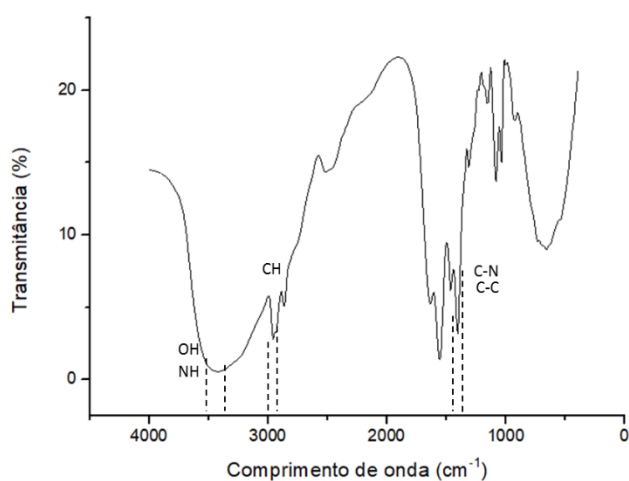


Figura 9 - Espectro de FTIR para o [m2HEA][Hx].



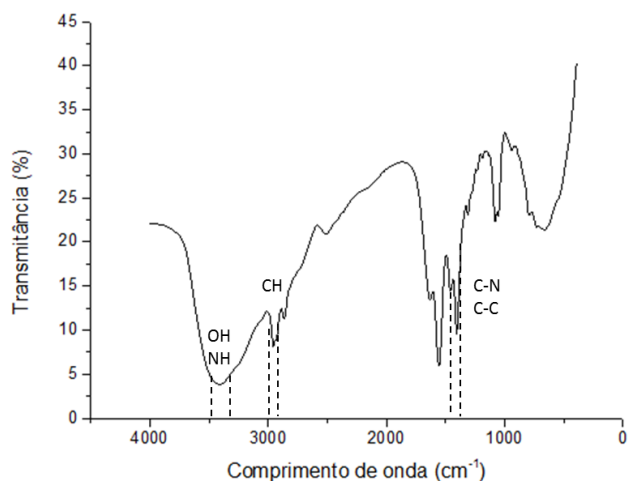


Figura 10 - Espectro de FTIR para o [e2HEA][Hx].

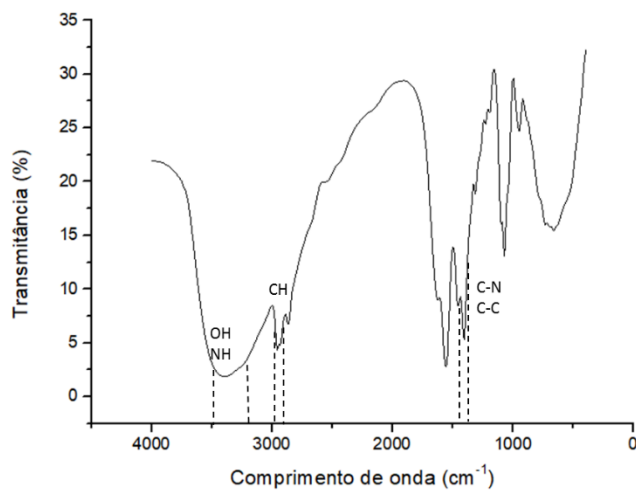


Figura 11 - Espectro de FTIR para o [BHEA][Hx].

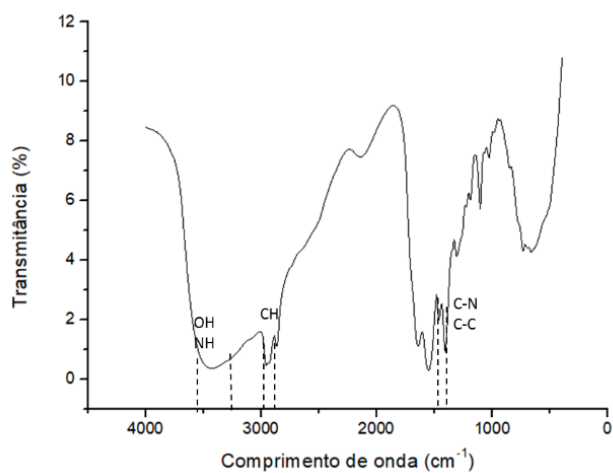


Figura 12 - Espectro de FTIR para o [DETA][Hx].

As análises de FT-IR dos líquidos mostraram que todos eles apresentaram os grupos esperados confirmando a síntese dos LI's.

### 5.1.2. Espectroscopia de Ressonância Magnética Nuclear (RMN)

A Figura 13 mostra o espectro obtido para o próton ( $^1\text{H}$ ) do [EA][Hx] através da análise de RMN. O espectro de RMN da Figura 13 mostra um pico amplo entre 6–7 ppm, correspondendo ao  $\text{NH}_3^+$ . Os átomos de hidrogênio na estrutura catiônica exibiram um deslocamento químico próximo a 1 ppm e 3 ppm. Os picos correspondentes aos prótons na estrutura aniônica podem ser encontrados entre 1 e 2,5 ppm. O pico correspondente ao solvente (DMSO) foi identificado como S.

A partir dos espectros de hidrogênio, determinou-se a pureza dos LI's. Quando a amostra é pura os picos no espectro de RMN são nítidos e bem definidos. Cada pico corresponde a um grupo particular de hidrogênio na molécula, e a posição desses picos (conhecida como deslocamento químico) é característica de cada grupo funcional na substância

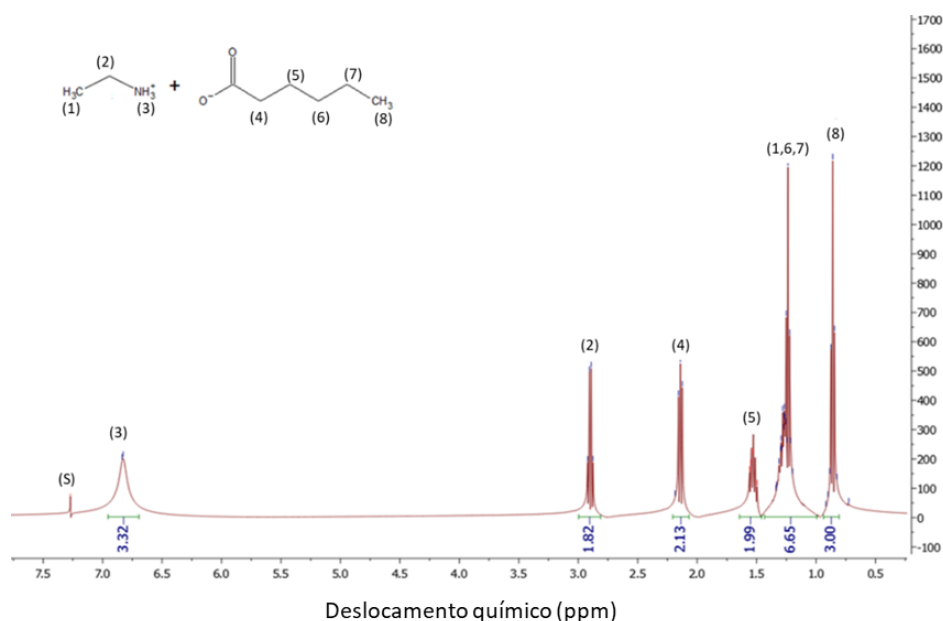


Figura 13 - Espectro de  $^1\text{H}$ -RMN para o [2HEA][Hx]

Os espectros dos demais líquidos estão apresentados no Apêndice A.

Quando a amostra não é pura, as moléculas de impurezas contribuem para o espectro de RMN. Portanto qualquer pico que não corresponde ao composto puro ou deslocamento químico inesperado é indicativo da presença de impurezas. Os valores de purezas dos LI's estão apresentados na Tabela 6.

Tabela 6 – Pureza dos Líquidos Iônicos

	Pureza (%)
[EA][Hx]	95,4
[2HEA][Hx]	92,0
[m2HEA][Hx]	98,8
[e2HEA][Hx]	96,5
[BHEA][Hx]	93,7
[DETA][Hx]	94,3

### 5.1.3. Teor de umidade

A determinação do teor de umidade é importante para os cálculos das concentrações uma vez que os LI's serão utilizados em soluções aquosas. Os teores de umidade dos líquidos iônicos estudados estão apresentados na Tabela 7.

Tabela 7 – Teor de umidade dos líquidos iônicos sintetizados

	Teor de água (%)	Desvio (%)
[EA][Hx]	14,1	0,50
[2HEA][Hx]	0,25	0,01
[m2HEA][Hx]	0,70	0,04
[e2HEA][Hx]	2,27	0,01
[BHEA][Hx]	0,20	0,02
[DETA][Hx]	0,39	0,02

O [EA][Hx] apresentou um elevado teor de umidade pois a base precursora desse líquido, etanolamina, continha uma elevada concentração de água originalmente, cerca de 30% da sua massa. O elevado teor de água, no entanto, não compromete a aplicação dos LI's neste trabalho pois os mesmos serão utilizados de forma diluída em água.

### 5.1.4. Massa específica

Os resultados da análise de massa específica dos seis líquidos iônicos estudados na faixa de temperatura de 22,5 a 60 °C estão apresentados na Figura 14. Como é possível observar, existe uma diferença entre a massa específica dos LI's. Essa divergência está relacionada às diferentes estruturas presentes nos cátions de cada líquido, uma vez que o ânion utilizado é o mesmo em todos os casos.

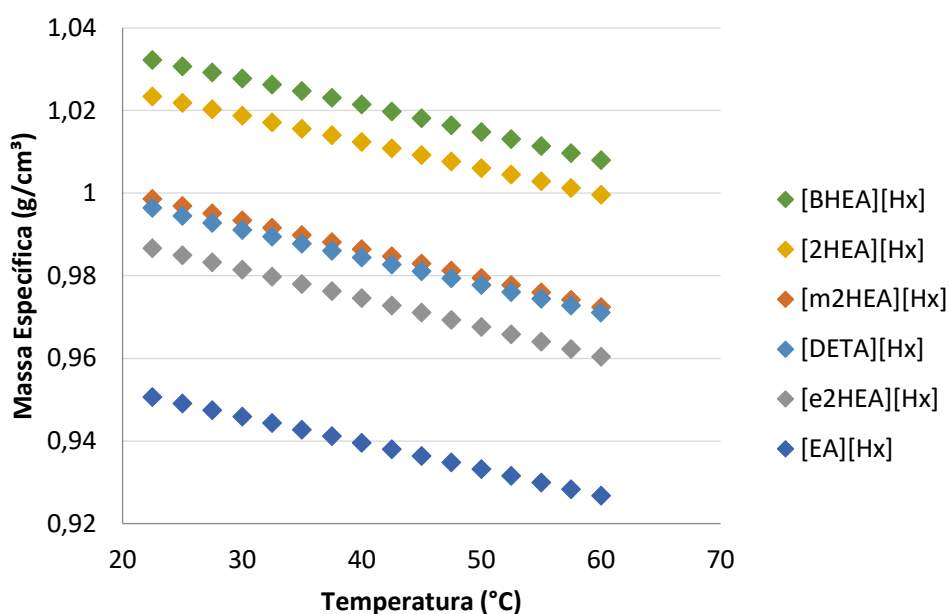


Figura 14 - Variação da massa específica dos LIP's em função da temperatura.

O [EA][Hx] apresentou uma diferença significativa na massa específica em relação aos outros líquidos, sendo a menor em toda a faixa de temperatura estudada. Esse comportamento pode ser explicado pelo fato do cátion desse LI ser pequeno e polarizado devido a carga do grupo amina. Já o ânion hexanoato possui uma cadeia apolar e linear que pode apresentar diferentes conformações, devido às rotações do ânion. Portanto, a depender da conformação da cadeia alquílica do ânion, o cátion irá se ligar de diferentes formas podendo em algumas ocasiões, não haver um empacotamento eficiente resultando em um maior volume ocupado e conseqüentemente menor massa específica.

Os outros líquidos como [e2HEA][Hx], [m2HEA][Hx], [2HEA][Hx] e [BHEA][Hx] possuem em sua estrutura, além da amina (carga positiva) grupos hidroxila

(cargas parcialmente negativas). Essa presença de cargas opostas nos cátions cria a possibilidade desses íons se ligarem ao ânion ou até mesmo a outro cátion. A maior probabilidade de ligação entre cátions e ânions ou cátions e cátions favorece o empacotamento dos íons, o que diminui o volume ocupado por uma mesma massa, aumentando conseqüentemente a massa específica desses líquidos em relação ao [EA][Hx]. Comportando similar a este foi encontrado por Pinto; Mattedi; Aznar (2015) que utilizou o mesmo líquido iônico [2HEA][Hx]

O [DETA][Hx] não possui grupos hidroxila em sua estrutura, porém apresenta três grupos amino que por estarem na forma iônica, apresentam polaridade positiva onde tanto os átomos de nitrogênio quanto os de hidrogênio são positivos. Essa quantidade de cargas de mesma polaridade pode ocasionar o efeito de repulsão entre os íons do cátion distanciando-os fisicamente. Logo, uma determinada massa desses íons irá ocupar um volume maior, implicando na diminuição de massa específica.

Observa-se também que ao aumentar o comprimento da cadeia alquílica do cátion na ordem de [e2HEA][Hx] > [m2HEA][Hx] > [2HEA][Hx], a massa específica diminui. O aumento no número de carbonos na cadeia alquílica do cátion deixa o íon mais volumoso, diminuindo a massa específica (Wasserscheid; Welton, 2008).

#### **5.1.5. Concentração Micelar Crítica (CMC)**

A CMC dos líquidos estudados foi determinada a partir do ponto de inflexão da curva de tensão superficial *versus* concentração. As Figuras 15, 16, 17, 18, 19 e 20 apresentam as curvas de tensão superficial *versus* concentração dos LI's.

Observa-se a partir das Figuras 15 e 16 que os líquidos [EA][Hx] e [2HEA][Hx] diminuíram a tensão superficial da água pura para aproximadamente 36,6 mN/m e 36,3 mN/m respectivamente, e que dois pontos de inflexão foram encontrados. A partir desse comportamento é possível concluir que os LI's apresentaram dois pontos de CMC, o que indica que esses compostos tendem a se agregar de formas diferentes com o aumento da concentração (Toledo Hijo et al., 2017).

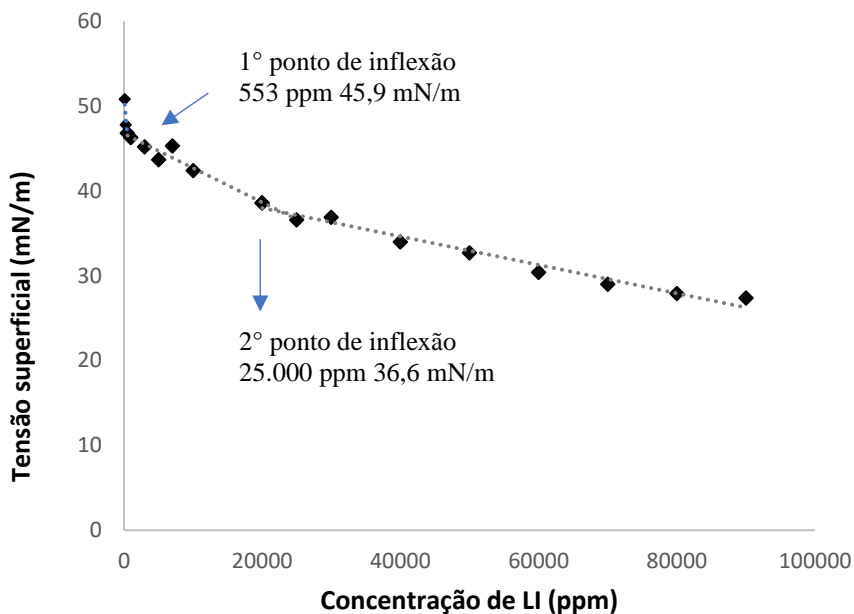


Figura 15 - CMC do [EA][Hx] à 60 °C.

O primeiro ponto de CMC do [EA][Hx] foi igual a 550 ppm quando a tensão superficial era de aproximadamente 45,9 mN/m, enquanto o [2HEA][Hx] apresentou a CMC de 698 ppm cuja tensão superficial foi igual a 56, mN/m.

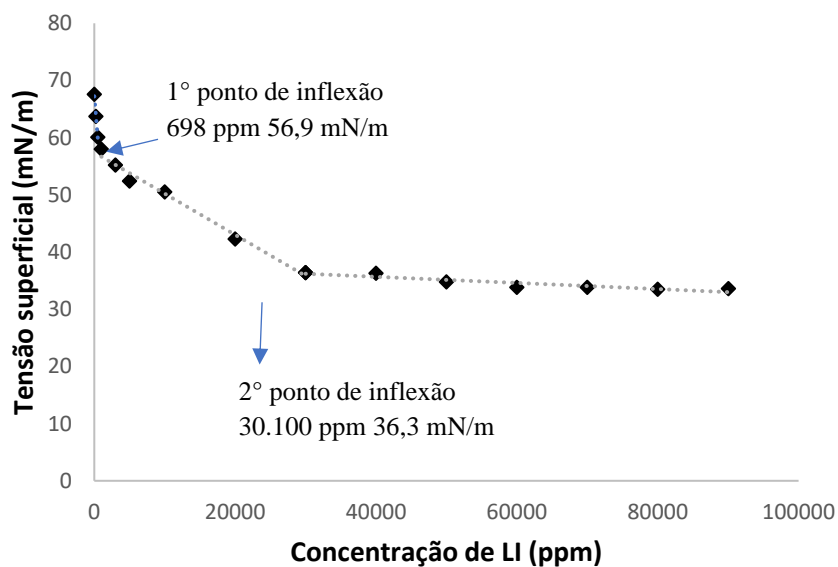


Figura 16 - CMC do [2HEA][Hx] à 60 °C.

A diferença entre os dois líquidos apresentados nas Figuras 15 e 16 está na adição de uma hidroxila ao cátion do [2HEA][Hx]. Como os líquidos iônicos se localizam preferencialmente na superfície da solução (Sakthivel *et al.*, 2015), essa hidroxila irá fortalecer as ligações de hidrogênio com as moléculas de água, aumentando assim a tensão superficial. Em vista disso a CMC do [2HEA][Hx] mostrou valor mais elevado. No segundo ponto de inflexão, nota-se uma proximidade nos valores de tensão, situando-se em 36,6 mN/m para o [EA][Hx] e 36,3 mN/m para o [2HEA][Hx]. Entretanto, é interessante destacar que para alcançar esse nível de tensão, a concentração de [EA][Hx] (25000 ppm) foi inferior à do [2HEA][Hx] (30.100 ppm).

As Figuras 17 e 18 apresentam a concentração micelar crítica dos líquidos [m2HEA][Hx] e [e2EA][Hx] respectivamente. Como observado, as CMC's dos líquidos [m2HEA][Hx] e [e2HEA][Hx] foram 473 ppm com tensão superficial de 51,5 mN/m e 277 ppm com tensão superficial de 54,8 mN/m, respectivamente.

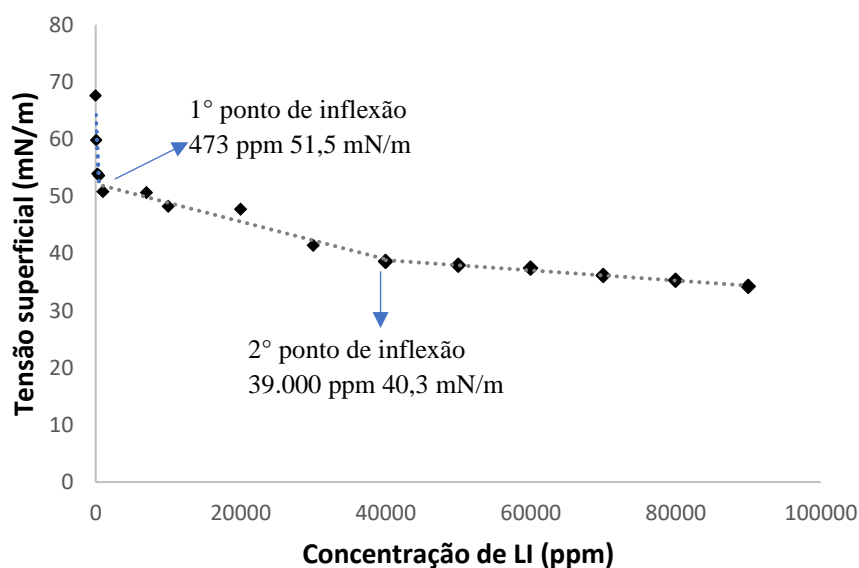


Figura 17 - CMC do [m2HEA][Hx] à 60 °C.

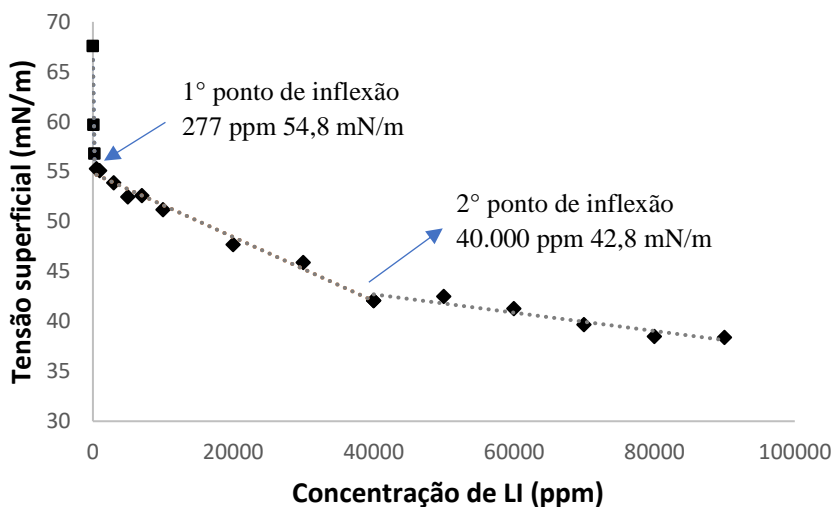


Figura 18 - CMC do [e2HEA][Hx] à 60 °C.

O menor valor da CMC para o [e2HEA][Hx] reflete a sua facilidade de formar micelas em concentrações mais baixas do que o [m2HEA][Hx], o que pode ser explicado pelo seu maior comprimento de cadeia alquílica (El Seoud et al., 2007; Liu et al., 2011; Ding et al., 2013; Jiao et al., 2013; Rajput et al., 2016; Thoppil; Chennuri; Gardas, 2020; Keppeler et al., 2021).

A Figura 19 apresenta a CMC para o líquido [BHEA][Hx].

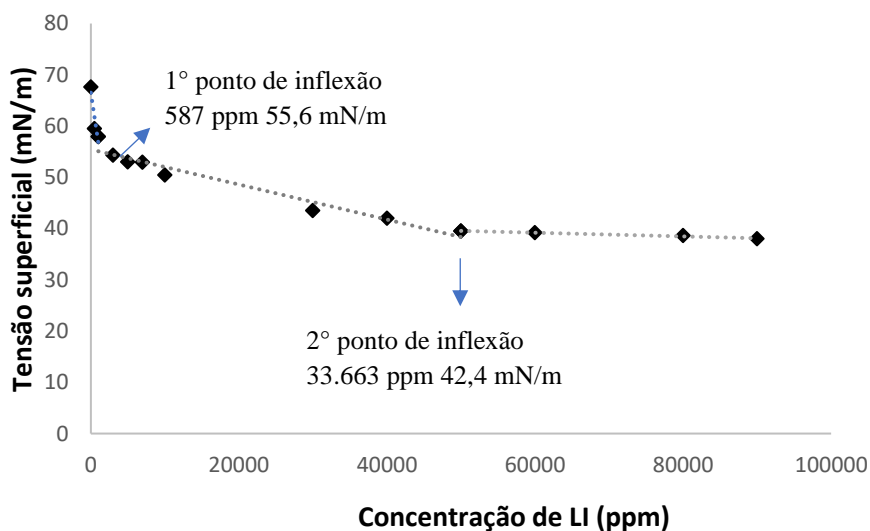


Figura 19 - CMC do [BHEA][Hx] à 60 °C.



O valor da primeira CMC do [BHEA][Hx] foi igual a 587 ppm quando a tensão superficial foi de 55,6 mN/m. Este valor é consideravelmente maior do que o valor obtido para o [e2HEA][Hx], sendo que ambos os líquidos apresentam tamanho de cadeia alquílica igual, a única diferença entre os líquidos é a presença de uma hidroxila no cátion, o que acaba dificultando o processo de formação de micelas devido a formação de ligações de hidrogênio com o meio aquoso. Esse efeito corrobora com os resultados encontrados por Greaves et al., 2006. Além disso, estudos mostram que para cadeias com a mesma quantidade de carbono, a assimetria do cátion auxilia na formação de micelas (Fan et al., 2007; Jiao et al., 2013; Li et al., 2019). Portanto, como o [e2HEA][Hx] possui cátion assimétrico, a sua CMC foi mais baixa.

A Figura 20 apresenta a curva de tensão superficial *versus* concentração para o [DETA][Hx].

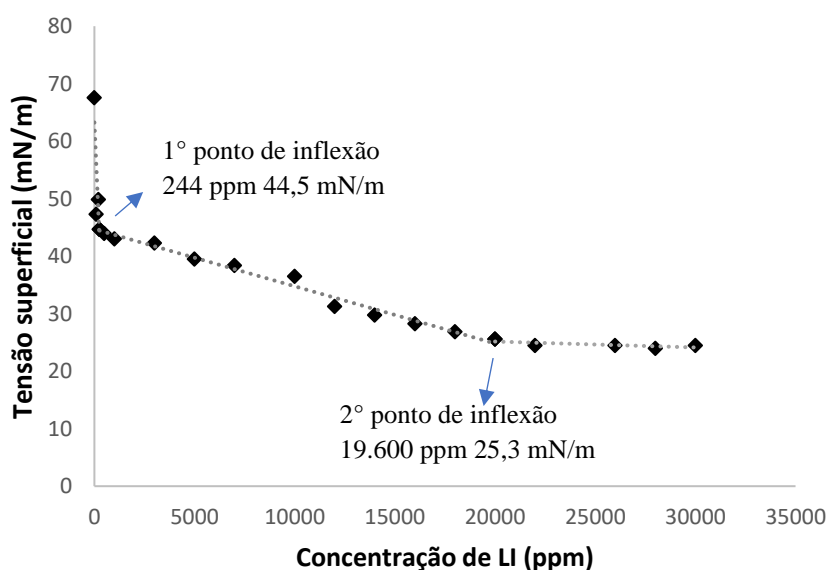


Figura 20 - CMC do [DETA][Hx] à 60 °C.

O [DETA][Hx] foi o líquido que apresentou menor CMC nos dois pontos de inflexão, mesmo comparado ao [BHEA][Hx] que possui estrutura semelhante. Essa diferença está relacionada às estruturas dos cátions enquanto o [BHEA][Hx] possui um grupo amônio e duas hidroxilas, o cátion do [DETA][Hx] apresenta três grupos amônio. Esses grupos nitrogenados são responsáveis por interferir nas ligações de hidrogênio presentes na superfície da solução aquosa, enfraquecendo-as e consequentemente

diminuindo então sua tensão superficial. É possível afirmar então, que ao adicionar grupos amônio na estrutura do cátion, a tensão superficial do líquido iônico diminui.

Para facilitar a análise dos dados os valores das CMC's de todos os líquidos foram compilados na Tabela 8. Todos os líquidos iônicos demonstraram

Tabela 8 – Valores de CMC's para os LI's estudados

	Estrutura do cátion	1º Ponto de inflexão		2º Ponto de inflexão	
		CMC (ppm)	Tensão (mN/m)	CMC (ppm)	Tensão superficial? (mN/m)
[EA][Hx]		553	45,9	25000	36,6
[2HEA][Hx]		698	56,9	30100	36,3
[m2HEA][Hx]		473	51,5	39000	40,3
[e2HEA][Hx]		277	54,8	40000	42,8
[BHEA][Hx]		587	55,6	33663	42,4
[DETA][Hx]		244	44,5	19600	25,3

Os valores de tensão superficial e CMC encontrados neste trabalho corroboram com valores encontrados em estudos que utilizaram líquidos iônicos apróticos e para surfactantes comerciais para estudos com petróleo. Sakthivel et al. (2015) que encontrou

valores de tensão na faixa de 50 a 75 mN/m e por Nandwani et al. (2017) que obtiveram valores na faixa de 38 a 50 mN/m, para líquidos iônicos a base de imidazólio. Smith et al. (2022) estudou os surfactantes comerciais Tween 20 e Tween 80 e encontrou valores de CMC de aproximadamente 3000 e 3400 ppm, para cada surfactante respectivamente. Sharma; Jain; Rastogi (2008) também determinaram a CMC de surfactants comerciais obtendo valores entre 207 e 240 ppm para o brometo de cetrimônio (CTAB) e uma faixa entre 177 e 203 ppm para o dodecilsulfato de sódio (SDS).

Observando os valores de CMC e tensão para o segundo ponto de inflexão, é possível verificar que não existe a mesma tendência observada através das alises do primeiro ponto de inflexão. Esse comportamento peculiar suscita dúvidas quanto à correlação do segundo ponto de inflexão com a formação efetiva de micelas ou se está relacionado a algum outro tipo de agregação. Para esclarecer essa incerteza, são indispensáveis estudos mais detalhados, incluindo uma análise termodinâmica a ser abordada nos tópicos subsequentes.

A próxima etapa deste trabalho visou avaliar a atividade interfacial destes líquidos iônicos com óleo e a influência da sua concentração e da adição de um sal. Os resultados estão mostrados no item a seguir.

#### **5.1.6. Planejamento estatístico de experimentos**

Utilizou-se a técnica de planejamento de experimentos com intuito de avaliar a influência da concentração de líquido iônico e de sal (cloreto de sódio) na tensão interfacial entre solução de líquido iônico e óleo de soja. A análise de variância possibilitou avaliar a consistência estatística dos resultados e as superfícies de respostas geradas permitiram visualizar o efeito de cada variável (concentração de LI e de NaCl) na variável de resposta (tensão interfacial).

Os valores de tensão interfacial entre o óleo de soja e o líquido [EA][Hx], para cada ensaio, estão apresentados na Tabela 9.

Tabela 9 – Matriz de planejamento DCCR para o líquido [EA][Hx]

Ensaio	LI (ppm)	NaCl (%)	Tensão interfacial (mN/m)
1	14.624	1,46	16,5
2	85.476	1,46	8,6
3	14.624	8,54	13,6
4	85.476	8,54	0,2
5	100	5,00	16,3
6	100.000	5,00	6,8
7	50.050	0,00	13,6
8	50.050	10,00	13,6
9	50.050	5,00	11,3
10	50.050	5,00	11,4
11	50.050	5,00	10,2

A partir desses resultados foi feito o planejamento do tipo Delineamento Composto Central Rotacional, para um intervalo de confiança de 90%. Os efeitos das variáveis e suas interações sobre a tensão interfacial estão apresentados na Tabela 10.

Tabela 10 – Efeito estimados das variáveis e suas interações para o líquido [EA][Hx]

fator	Efeito	P	-90%	90%	Coeficientes
			(Limite de confiança)	(Limite de confiança)	
<b>Interação principal</b>	<b>10,97</b>	<b>0,000006</b>	<b>9,85</b>	<b>12,08</b>	<b>10,97</b>
<b>(1)LI (ppm) (L)</b>	<b>-7,43</b>	<b>0,000109</b>	<b>-8,80</b>	<b>-6,07</b>	<b>-3,72</b>
LI (ppm) (Q)	0,11	0,898235	-1,51	1,73	0,05
<b>(2) NaCl(%) (L)</b>	<b>-2,49</b>	<b>0,014197</b>	<b>-3,86</b>	<b>-1,13</b>	<b>-1,25</b>
NaCl(%) (Q)	0,86	0,335229	-0,76	2,48	0,43
1L by 2L	-0,25	0,804300	-2,18	1,68	-0,13

% variação explicada ( $R^2$ ) = 0,964

O valor do coeficiente de determinação  $R^2$  foi igual a 0,964, o que mostra um bom ajuste do modelo. Para o nível de confiança de 90%, todas as variáveis que apresentarem valor de “p” inferior a 0,1 são consideradas estatisticamente significativas. As variáveis significativas foram concentração de LI e a concentração de sal (NaCl). A interação entre as duas variáveis e o efeito quadrático da concentração de LI e da concentração de sal não foram significativos, o que significa que as ambas possuem uma relação linear com a

tensão interfacial. O efeito quadrático das duas variáveis bem como sua interação foram desprezados e foi realizada uma nova regressão apenas com as variáveis significativas.

A Tabela 11 mostra o efeito das variáveis que foram consideradas.

Tabela 11 – Efeito estimados das variáveis e suas interações para o [EA][Hx] ignorando as variáveis não significativas.

fator	Efeito	P	-90% (Limite de confiança)	90% (Limite de confiança)	Coefficientes
<b>Interação principal</b>	11,32	0,000000	10,84	11,79	11,32
<b>(1)LI (ppm) (L)</b>	-7,43	0,000002	-8,54	-6,32	-3,72
<b>(2) NaCl(%) (L)</b>	-2,49	0,003104	-3,61	-1,38	-1,25

% variação explicada ( $R^2$ ) = 0,956

Observa-se que todas as variáveis foram significativas para a nova regressão, com p-valor inferior a 0,1. O valor do coeficiente de determinação ( $R^2$ ) foi igual a 0,956 e reduziu em relação à primeira regressão (0,964). Embora pequena, essa redução é esperada quando se ignora o efeito de algumas variáveis nesse tipo de análise, uma vez que é ocasionado o aumento do grau de liberdade dos resíduos (diferença entre o valor observado e o valor predito pelo modelo). Entretanto, o seu valor ainda é considerado aceitável e indica um bom ajuste do modelo.

Com os valores decodificados das variáveis gerou-se um modelo para a tensão interfacial com o valor do coeficiente de determinação  $R^2$  igual a 0,965 o que mostra um bom ajuste do modelo. A Equação 37 foi gerada:

$$\tau = 11,32 - 3,72.LI - 1,25.NaCl \quad (37)$$

onde:  $\tau$  é a tensão interfacial (mN/m),  $LI$  é a concentração de líquido iônico e  $NaCl$  é a concentração o sal, para os valores codificados.

A Tabela 12 apresenta a Análise de Variância (ANOVA) utilizada para avaliar a significância estatística do modelo.

Tabela 12 – ANOVA para o [EA][Hx]

	<b>Soma dos quadrados</b>	<b>G.L</b>	<b>Média dos quadrados</b>	<b>F<sub>calc</sub></b>	<b>p-valor</b>
<b>(1)LI (PPM) (L)</b>	<b>110,52</b>	<b>1</b>	<b>110,52</b>	<b>154,78</b>	<b>0,00</b>
<b>(2) NaCl(%) (L)</b>	<b>12,44</b>	<b>1</b>	<b>12,44</b>	<b>17,43</b>	<b>0,00</b>
Resíduo	5,71	8	0,71		
Total SS	128,68	10			

% variação explicada ( $R^2$ ) = 0,956;  $F_{tab} = F_{0,10;2;8} = 3,11$

Rodrigues e Iemma (2005) afirmam que a análise de variância define a probabilidade dos parâmetros analisados serem independentes a partir do teste de Fisher, que define que a média dos valores de F calculado ( $F_{cal}$ ) deve ser maior do que o valor de F tabelado ( $F_{tab}$ ). A partir dos dados da Tabela 12 a média do  $F_{cal}$  é igual a 86,10 enquanto o  $F_{tab}$  é igual a 3,11, ou seja, o modelo possui significância estatística.

A Tabela 13 mostra os valores de tensão interfacial obtidos experimentalmente, os calculados a partir da Equação 37 e o erro absoluto e relativo entre os dois valores.

Tabela 13 – Valores experimentais e calculados de tensão interfacial para o [EA][Hx]

<b>Tensão interfacial experimental (mN/m)</b>	<b>Tensão interfacial calculada (mN/m)</b>	<b>Erro absoluto</b>	<b>Erro relativo (%)</b>
16,50	16,28	-0,22	-1,32
13,60	13,79	0,19	1,38
8,60	8,85	0,25	2,89
5,20	6,35	1,15	22,20
6,80	6,06	-0,74	-10,86
13,60	13,08	-0,52	-3,81
11,00	9,55	-1,45	-13,14
11,30	11,32	0,02	0,16
11,40	11,32	-0,08	-0,72
10,20	11,32	1,12	10,96

A partir do comparativo entre os valores calculados e experimentais é possível observar que o modelo gerado descreve os resultados de forma satisfatória. Essa relação

pode ser melhor visualizada através da Figura 21 que mostra um comparativo entre os valores preditos pelo modelo e os valores experimentais.

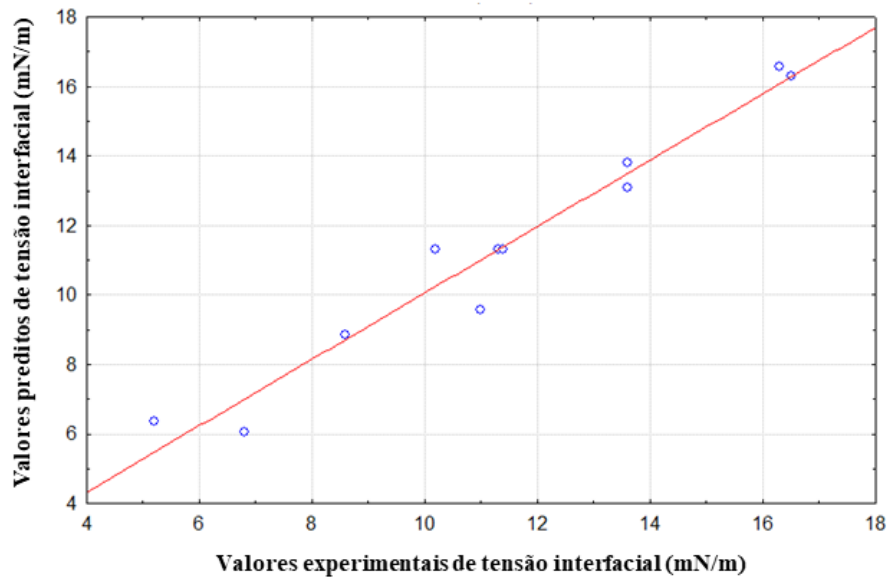


Figura 21 - Valores preditos pelo modelo versus valores experimentais de tensão interfacial (mN/m) para o [EA][Hx].

Observa-se que os valores preditos são próximos dos valores obtidos experimentalmente o que prova, novamente, a validade do modelo. Com o modelo já validado, gerou-se superfícies de respostas e curvas de nível para o planejamento com o [EA][Hx], apresentadas pela Figura 22.

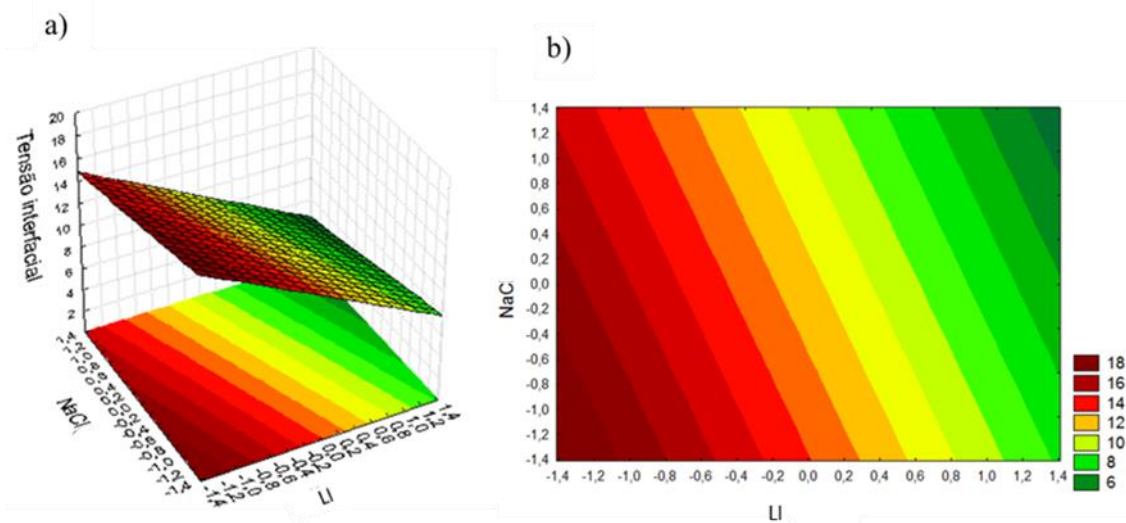


Figura 22 - Superfície de resposta (a) e curva de nível (b) para o [EA][Hx]

Observando-se a curva de nível apresentada na Figura 22 é possível verificar que para solução isenta de sal, a tensão interfacial diminui de 17 mN/m, quando a concentração de LI foi de 14.624 ppm (valor codificado = -1), para 10 mN/m, quando a concentração aumentou para 85.476 ppm (valor codificado = 1). Observa-se também, que para uma mesma concentração de LI o aumento da concentração de NaCl diminui a tensão interfacial. Por exemplo, fixando a concentração de LI em 50.050 ppm (valor codificado = 0) a tensão para solução com 1,465% de sal foi igual a 14 mN/m, a medida que a concentração de NaCl aumenta a tensão interfacial diminui para 12 mN/m, na concentração de NaCl de 5% (valor codificado = 0) e depois para 9 mN/m para concentração de 8,35% (valor codificado = 1).

É possível concluir que tanto a concentração de LI quanto a de sal influenciam na tensão interfacial do [EA][Hx]. Hezave et al. (2013c) explicaram a influência do sal na tensão interfacial. Os autores mostraram que em uma solução isenta de salinidade, pode ocorrer repulsão entre os cátions do LI na interface entre petróleo e água. Em contrapartida, ao adicionar o NaCl os íons do sal irão neutralizar essas repulsões, fazendo com que o LI possa se acomodar mais facilmente na interface diminuindo a tensão interfacial.

Todos os outros líquidos foram estudados para um intervalo de confiança de 90%, e foi feito o mesmo procedimento para análise dos dados descrito neste item: exclusão das variáveis não significativas, realização de nova regressão, geração de modelo para tensão interfacial e análise de variância. Os resultados estatísticos para os líquidos [m2HEA][Hx], [e2HEA][Hx] e [BHEA][Hx] estão descritos detalhadamente no Apêndice B deste documento. A seguir serão apresentados os resultados comparativos dos dados experimentais e preditos pelo modelo, bem como a superfície de resposta para todos os líquidos.

#### *Resultados para o [2HEA][Hx]*

A Figura 23 apresenta de forma ilustrativa o comparativo entre os valores de tensão interfacial calculados e experimentais.



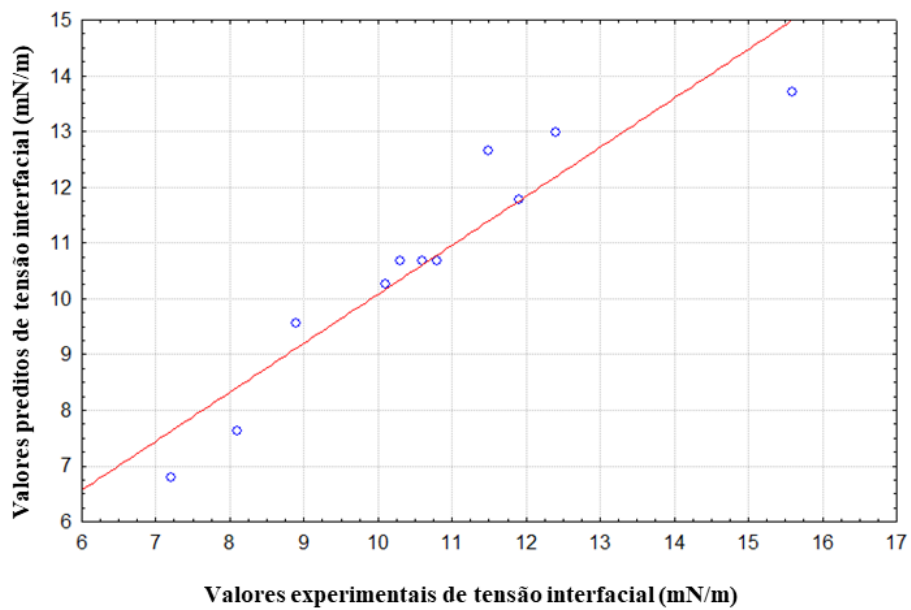


Figura 23 - Valores preditos pelo modelo versus valores experimentais de tensão interfacial (mN/m) para o [2HEA][Hx].

Como é possível observar, existe uma boa concordância entre os valores de tensão interfacial obtidos experimentalmente e o calculado a partir do modelo. Após ter validado o modelo foram plotadas superfícies de respostas e curvas de nível, Figura 24, para melhor visualização da influência das variáveis na tensão interfacial.

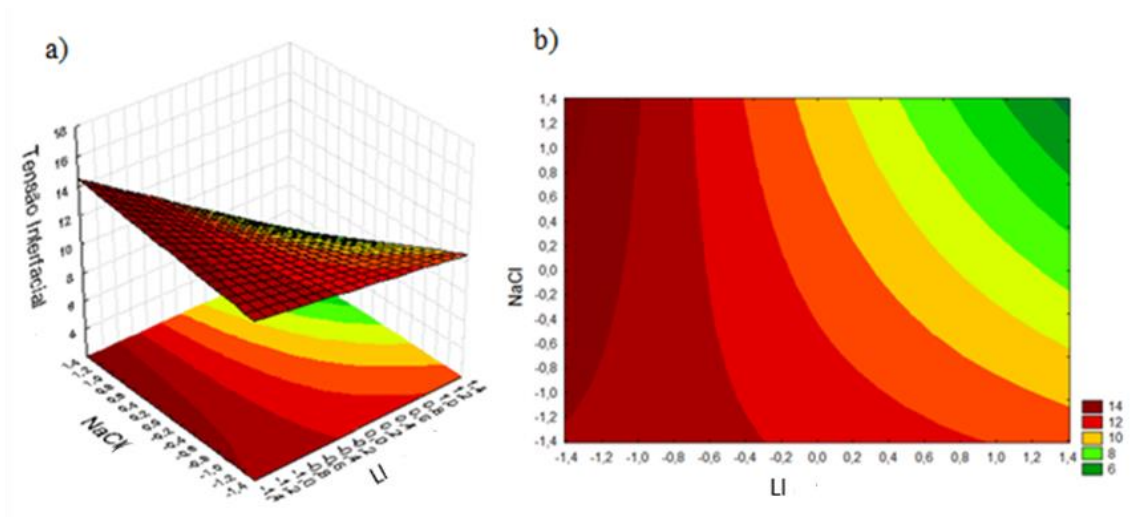


Figura 24 - Superfície de resposta (a) e curva de nível (b) para o [2HEA][Hx].

A partir da Figura 24 é possível concluir que o aumento na concentração de LI provoca uma diminuição da tensão interfacial. Quando a concentração do LI é 50.050 ppm (valor codificado = 0) a tensão interfacial é igual a 12 mN/m, e ao aumentar a concentração para 85.476 ppm (valor codificado = 1) a variação na tensão interfacial foi baixa chegando a 11 mN/m. Isso ocorreu para a solução isenta de sal. Observa-se que a diminuição na tensão interfacial ocorre de forma mais eficiente em concentrações de sal mais elevada, devido ao fato do [2HEA][Hx] apresentar uma hidroxila em sua estrutura conferindo-lhe uma maior afinidade pela água. Ao adicionar sal, a constante dielétrica da água aumenta, diminuindo a afinidade do LI com a água o que faz com que os íons do líquido iônico tendam a migrar preferencialmente para interface do líquido diminuindo a tensão interfacial.

Seguindo o mecanismo apresentado por Hezave et al. (2013b), Gou et al. (2015) e Velusamy; Sakthivel; Sangwai (2017), em soluções isentas de sal pode haver a repulsão entre os íons de mesma carga do líquido iônico. Ou seja, os ânions ou os cátions do próprio líquido se repelem. Quando isso ocorre, o LI não é capaz de se distribuir eficientemente na interface do sistema, e conseqüentemente a tensão interfacial aumenta. Porém, nota-se que à medida que se adiciona sal a solução, mesmo para altas concentrações de LI, a tensão interfacial diminui pois os íons do sal ajudam a estabilizar essas repulsões que ocorre na interface entre a solução e o óleo.

#### *Resultados para o [m2HEA][Hx]*

A Figura 25 mostra a comparação entre os valores experimentais e os calculados através do modelo. Como é possível observar, os valores calculados não ficaram tão bem ajustados quanto os dos outros líquidos, por isso o valor de  $R^2$  (0,833) para este modelo foi inferior aos demais. Apesar disso, o teste F valida estatisticamente o modelo. Portanto construiu-se a superfície de resposta e a curva de nível que estão apresentadas na Figura 26.

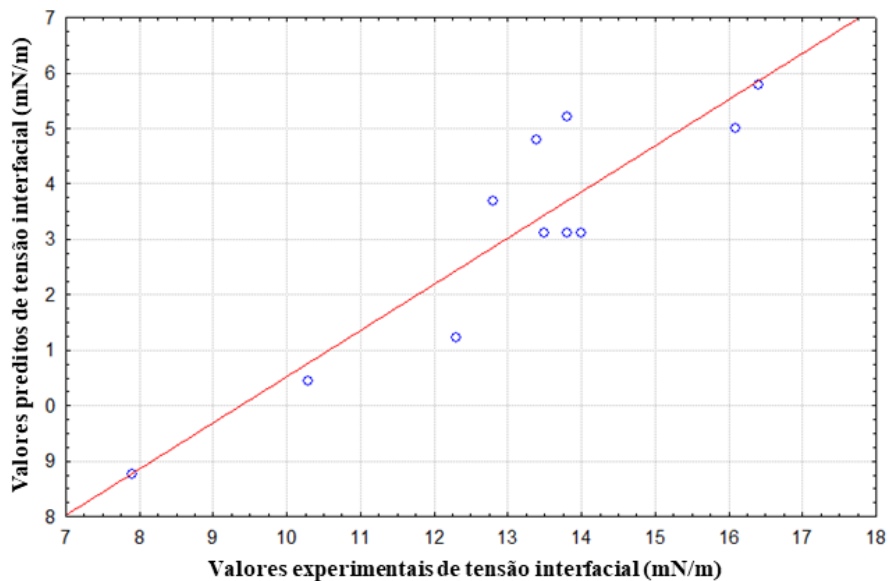


Figura 25 - Valores preditos pelo modelo *versus* valores experimentais de tensão interfacial (mN/m) para o [m2HEA][Hx].

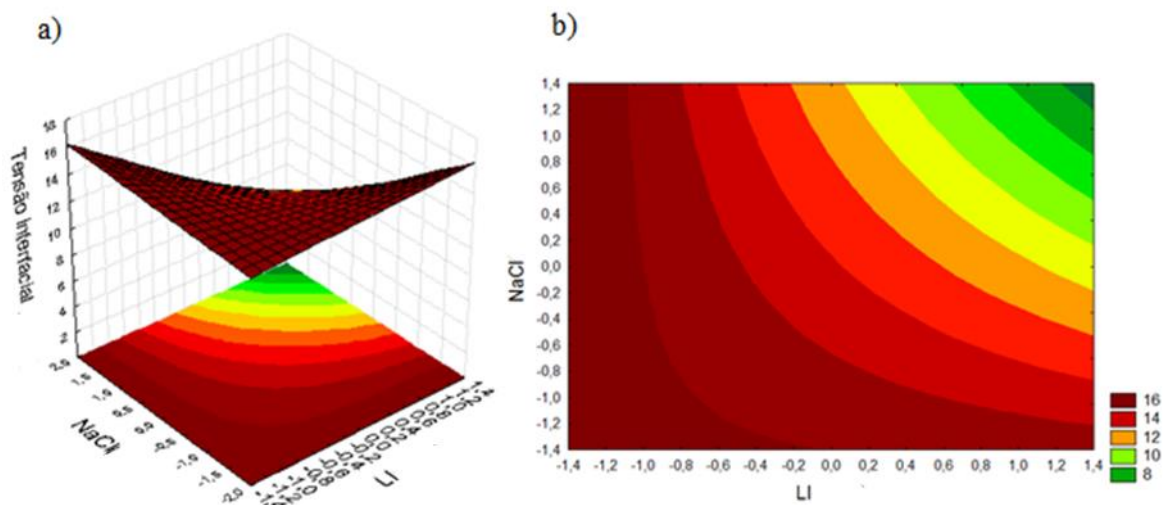


Figura 26 - Superfície de resposta (a) e curva de nível (b) para o [m2HEA][Hx]

A partir da Figura 26 é possível afirmar que o aumento na concentração do LI só provoca uma diminuição da tensão interfacial se houver uma determinada concentração de sal na solução (no mínimo 1,5% de NaCl). Esse líquido iônico segue o mesmo mecanismo do líquido [2HEA][Hx], descrito anteriormente, pois ambos possuem uma hidroxila no cátion.

Resultados para o [e2HEA][Hx]

A Figura 27 mostra a comparação entre os valores de tensão interfacial preditos pelo modelo e os valores obtidos experimentalmente. Observa-se que houve uma concordância entre os valores calculados e experimentais, concluindo assim a significância estatística do modelo.

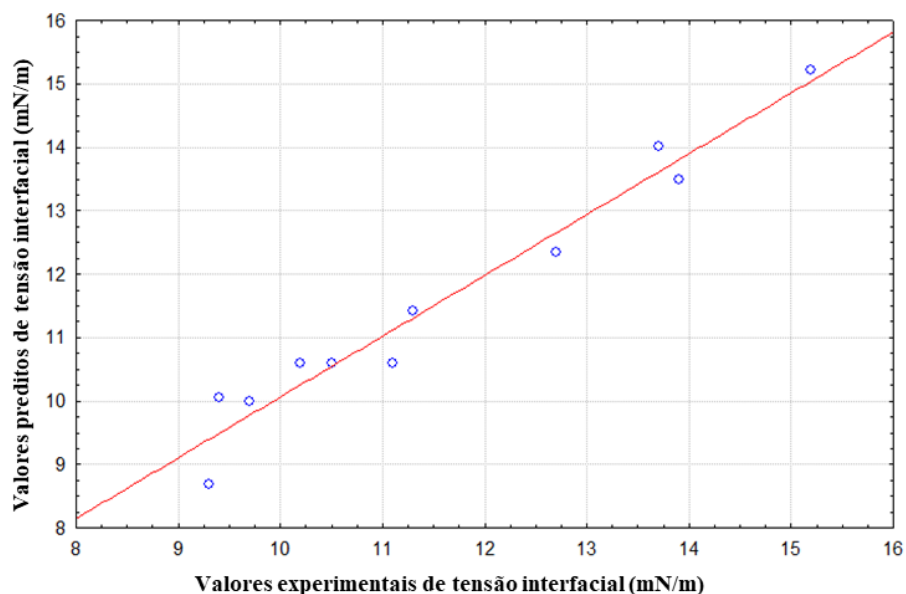


Figura 27 - Valores preditos pelo modelo *versus* valores experimentais de tensão interfacial (mN/m) para o [e2HEA][Hx].

A superfície de resposta e a curva de nível foram geradas e estão apresentadas na Figura 28.

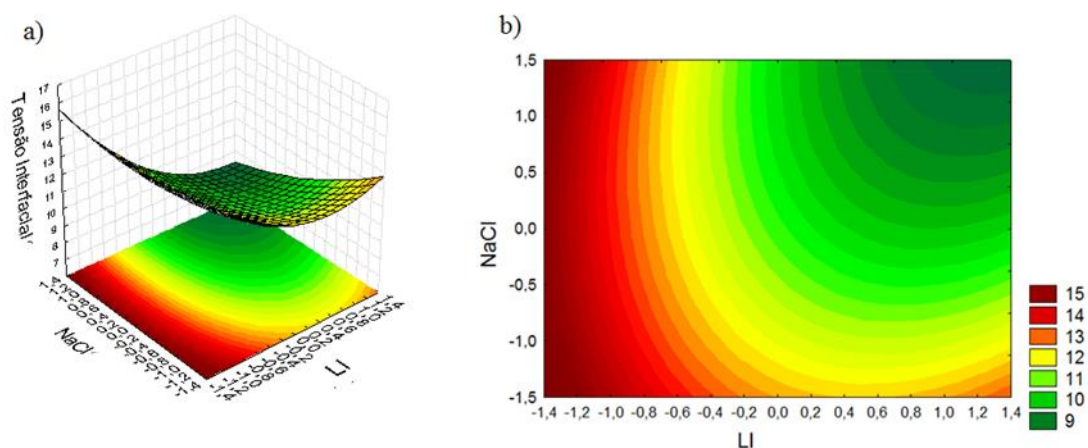


Figura 28 - Superfície de resposta (a) e curva de nível (b) para o [e2HEA][Hx].

Como é possível observar através da Figura 28, a tensão interfacial tende a diminuir consideravelmente com o aumento da concentração de líquido iônico. O [e2HEA][H], é mais hidrofóbico do que o [EA][Hx], [2HEA][Hx] e que o [m2HEA][H], pois possui uma cadeia metílica maior. Portanto, esse líquido tenderá a se localizar na interface com o óleo, mais facilmente, diminuindo a tensão interfacial. A adição de sal também diminui a tensão interfacial, devido a estabilização das cargas presentes na interface água/óleo. Para uma salinidade de 5% (valor codificado = 0) a tensão interfacial diminui de 15 mN/m para concentração de LI de 100 ppm (valor codificado = -1,41) para aproximadamente 10 mN/m para concentração de LI igual a 85.476 (valor codificado = 1). Para uma salinidade de 5% (valor codificado = 0) a tensão interfacial diminui de 15 mN/m para concentração de LI de 100 ppm (valor codificado = -1,41) para aproximadamente 10 mN/m para concentração de LI igual a 85.476 (valor codificado = 1). Observa-se também uma tendência a alcançar um valor mínimo de tensão (aproximadamente 9 mN/m) para concentrações de sal a partir de 8,35% (valor codificado = 1) e para concentrações de LI a partir de 85.476 ppm (representada pelo valor codificado de “1”).

*Resultados para o [BHEA][Hx]*

A Figura 29 mostra a comparação entre os valores de tensão interfacial calculados e experimentais.

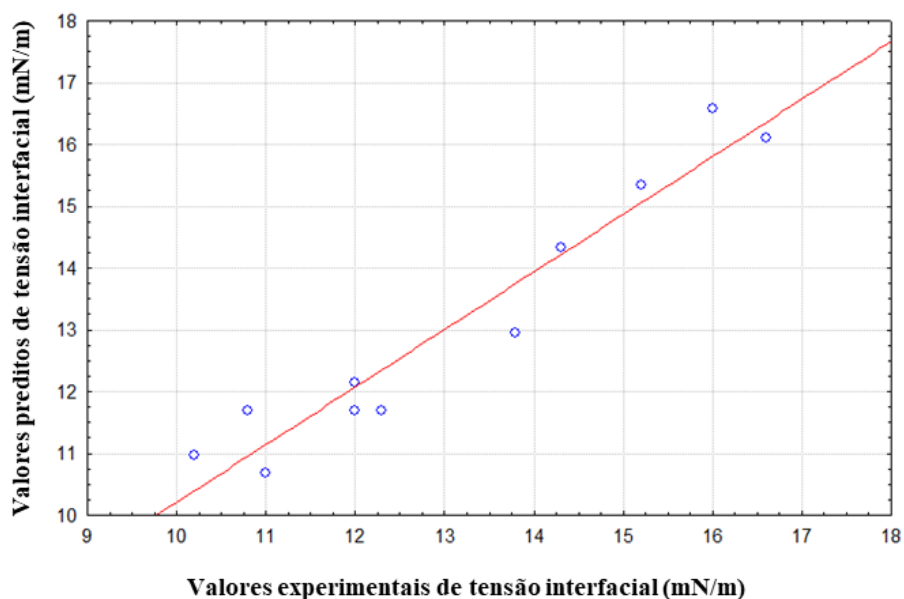


Figura 29 - Valores preditos pelo modelo *versus* valores experimentais de tensão interfacial (mN/m) para o [BHEA][Hx].

A partir da figura 30 é possível observar um ponto de mínima tensão interfacial devido ao efeito quadrático das variáveis na resposta

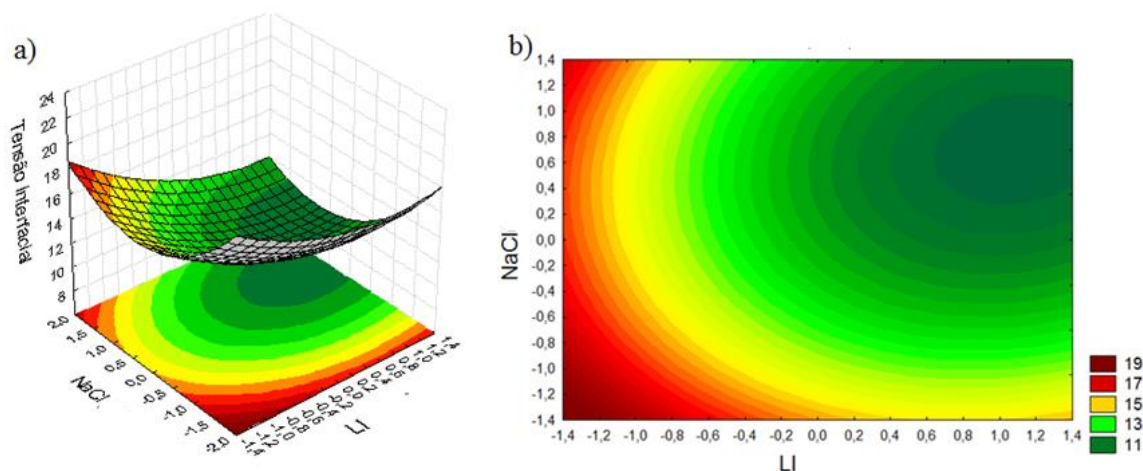


Figura 30 - Superfície de resposta (a) e curva de nível (b) para o [BHEA][Hx].

A tensão mínima foi igual a 11 mN/m onde a concentração de LI é de 74.847,87 ppm (valor codificado 0,8) e concentração de sal de 7,83% (valor codificado = 0,8). É possível concluir que ambas as variáveis possuem forte influência na tensão interfacial.

#### *Resultados para o [DETA][Hx]*

O planejamento do [DETA][Hx] foi diferente dos demais líquidos, pois os níveis utilizados de concentração de líquido iônico não foram iguais ao utilizado no planejamento dos demais LI's. A partir de testes experimentais observou-se que o [DETA][Hx] é insolúvel em água na faixa 30.000 ppm a 300.000 ppm aproximadamente. Porém, ao se adicionar sal na solução, a solubilidade do líquido em água diminui (SAKTHIVEL *et al.*, 2015), e o limite de solubilidade caiu de 30.000 ppm para 15.000 ppm. Por isso o nível máximo do planejamento para concentração de LI foi 15.000 ppm e o mínimo foi 100 ppm.

Os resultados para cada ensaio do planejamento do líquido [DETA][Hx] estão apresentados na Tabela 14. Foi realizado um planejamento do tipo DCCR para o nível de confiança de 90%. O valor de  $R^2$  para essa regressão foi igual a 0,81095. Apesar de ser um valor baixo em relação aos modelos com os outros líquidos, ainda é aceitável para

trabalhos experimentais. As variáveis significativas foram concentração de LI e seu efeito quadrático. Com intuito de simplificar o modelo matemático foram excluídas as variáveis: concentração de NaCl e o efeito da interação entre a concentração de LI e de NaCl pois não foram significativas.

Tabela 14 – Matrix de planejamento para o [DETA][Hx]

<b>Ensaio</b>	<b>LI (ppm)</b>	<b>NaCl (%)</b>	<b>Tensão interfacial (mN/m)</b>
1	2266	1,46	19,6
2	12834	1,46	18,6
3	100	8,54	19,1
4	12834	8,54	17,2
5	100	5,00	16,7
6	15000	5,00	15,9
7	7550	0,00	18,7
8	7550	10,00	18,2
9	7550	5,00	18,9
10	7550	5,00	18,1
11	7550	5,00	17,4

O efeito quadrático da concentração de NaCl apesar de não ter sido significativo, não foi excluído na nova regressão pois o seu valor foi muito próximo de 0,1. Os resultados para a nova regressão estão apresentados na Tabela 15.

Tabela 15 – Efeito estimados das variáveis e suas interações para o [DETA][Hx] ignorando as variáveis não significativas.

	<b>Efeito</b>	<b>P</b>	<b>-90%</b> <b>(Limite de</b> <b>confiança)</b>	<b>90%</b> <b>(Limite de</b> <b>confiança)</b>	<b>Coefficientes</b>
<b>Interação principal</b>	<b>16,23</b>	0,000000	14,88	17,58	16,23
<b>(1)LI (ppm) (L)</b>	<b>-2,05</b>	0,050659	-3,71	-0,40	-1,03
<b>LI (ppm) (Q)</b>	<b>-3,17</b>	0,018426	-5,14	-1,21	-1,59
<b>NaCl(%) (Q)</b>	<b>2,28</b>	0,06	0,31	4,24	1,13958

% variação explicada ( $R^2$ ) = 0,784

A partir da Tabela 15 é possível observar que, para a nova regressão, todas as variáveis foram significativas, e que o valor de  $R^2$  foi igual a 0,784. O modelo gerado a partir dos valores codificados das variáveis é representado pela Equação 38:

$$\tau = 16,23 - 1,03.LI - 1,59.LI^2 + 1,14.NaCl^2 \quad (38)$$

onde:  $\tau$  é a tensão interfacial (mN/m),  $LI$  é a concentração de líquido iônico e  $NaCl$  é a concentração do sal, para os valores codificados.

Realizou-se também o teste de Fisher com intuito de verificar a validade do modelo gerado. A análise de variância foi realizada para obter os valores de  $F_{calc}$ , Tabela 16.

Tabela 16 – ANOVA para o [DETA][Hx]

	<b>Soma dos quadrados</b>	<b>G.L</b>	<b>Média dos quadrados</b>	<b><math>F_{calc}</math></b>	<b>p-valor</b>
<b>(1)LI(ppm)(L)</b>	<b>8,43</b>	<b>1</b>	<b>8,43</b>	<b>5,55</b>	<b>0,05</b>
<b>LI(ppm)(Q)</b>	<b>14,19</b>	<b>1</b>	<b>14,19</b>	<b>9,34</b>	<b>0,02</b>
<b>NaCl(%) (Q)</b>	<b>7,33</b>	<b>1</b>	<b>7,33</b>	<b>4,83</b>	<b>0,06</b>
Resíduo	10,64	7	1,52		
Total SS	49,21	10			

% variação explicada ( $R^2$ ) = 0,784;  $F_{tab} = F_{0,10;3;7} = 3,07$

A média dos valores de  $F_{calc}$  foi igual a 6,57 enquanto que o  $F_{tab}$  foi igual a 3,01. A Tabela 17 apresenta valores experimentais de tensão interfacial e os valores calculados. A inadequação do modelo pode ser explicada devido à faixa restrita de concentração do líquido iônico, isso fez com que a variação na concentração de um ensaio para o outro não fosse suficiente para gerar uma variação expressiva na variável de resposta (tensão interfacial). Apesar disso, os testes com CMC mostraram que [DETA][Hx] apresentou a maior capacidade para reduzir a tensão superficial da água.



Tabela 17 – Valores experimentais e calculados de tensão interfacial para o [DETA][Hx]

<b>Tensão interfacial experimental (mN/m)</b>	<b>Tensão interfacial calculada (mN/m)</b>	<b>Erro absoluto</b>	<b>Erro relativo (%)</b>
18,80	16,81	-1,99	-10,56
17,70	16,81	-0,89	-5,00
14,40	14,76	0,36	2,50
15,30	14,76	-0,54	-3,52
12,80	14,51	1,71	13,40
11,80	11,61	-0,19	-1,61
17,10	18,51	1,41	8,26
18,40	18,51	0,11	0,61
16,70	16,23	-0,47	-2,79
15,70	16,23	0,53	3,40
16,30	16,23	-0,07	-0,41

Com os resultados experimentais obtidos, seguiu-se então para etapa de cálculos termodinâmicos, descritos nas próximas sessões.

### 5.1.7. Simulação das moléculas

Antes de realizar os cálculos termodinâmicos, determinou-se os parâmetros geométricos das moléculas utilizando o AVOGADRO e o MOPAC. Os valores obtidos estão apresentados na Tabela 18. Esses parâmetros foram utilizados para fazer as conversões necessárias para a simulação e serviu também como base para discussão dos resultados como análise comparativa entre os LI's.

Tabela 18 – Dados geométricos das moléculas

	<b>Massa molar LI (g/mol)</b>	<b>Massa específica (g/cm<sup>3</sup>)</b>	<b>Área superficial da molécula (Å<sup>2</sup>)</b>	<b>Volume da molécula (Å<sup>3</sup>)</b>	<b>Comprimento do cátion (Å)</b>	<b>Volume do cátion (Å<sup>3</sup>)</b>
[EA][Hx]	161,2	0,928	241	235	2,4	76,4
[2HEA][Hx]	177,2	1,000	251	247	3,7	85,0
[m2HEA][Hx]	191,3	0,972	263	265	4,9	110,1
[e2HEA][Hx]	205,3	0,962	275	287	6,2	131,0
[BHEA][Hx]	221,3	1,008	291	302	7,3	141,3
[DETA][Hx]	451,6	0,971	494	621	6,0	162,4

Outros dados foram simulados com intuito de realizar os cálculos das interações estéricas entre as cabeças. Esses dados estão apresentados na Tabela 19 e são: distância entre a superfície do agregado e o local do dipolo ( $\delta$ ), área por molécula blindada do contato com a água pela cabeça do LI ( $a_p$ ) e a área transversal da cabeça do surfactante ( $a_0$ ).

Tabela 19 – Constantes moleculares para as cabeças dos LI's

	$\delta$ (Å)	$a_p$ (Å <sup>2</sup> )	$a_0$ (Å <sup>2</sup> )
[EA][Hx]	1,51	19,27	21,16
[2HEA][Hx]	1,51	27,22	21,16
[m2HEA][Hx]	1,51	23,03	21,16
[e2HEA][Hx]	1,51	31,56	21,16
[BHEA][Hx]	1,51	22,33	19,27
[DETA][Hx]	1,50	21,27	21,16

### 5.1.8. Determinação da concentração micelar crítica

Nesta seção serão apresentados os resultados obtidos para a CMC calculada através do modelo de minimização da Energia de Gibbs. Para exemplificar os cálculos, apresenta-se na Figura 31, para o [EA][Hx] a curva de LI livre ( $N_A$ ) por LI adicionado ( $N_{A\text{adicionado}}$ ). Vale ressaltar que a linha azul nos gráficos de CMC servem apenas para ajudar na visualização da tendência dos pontos, não estando relacionada com um modelo ou equação gerados.

Como é possível observar na Figura 31, para baixas quantidades de LI adicionado, a quantidade de moléculas de LI livres é igual ao que foi adicionado à solução. Em um determinado ponto, a quantidade de LI livre fica inferior ao que foi adicionado, o que significa que uma parte dessas moléculas deixou de permanecer no seio da solução e migrou para as micelas, esse é o ponto de concentração micelar crítica.

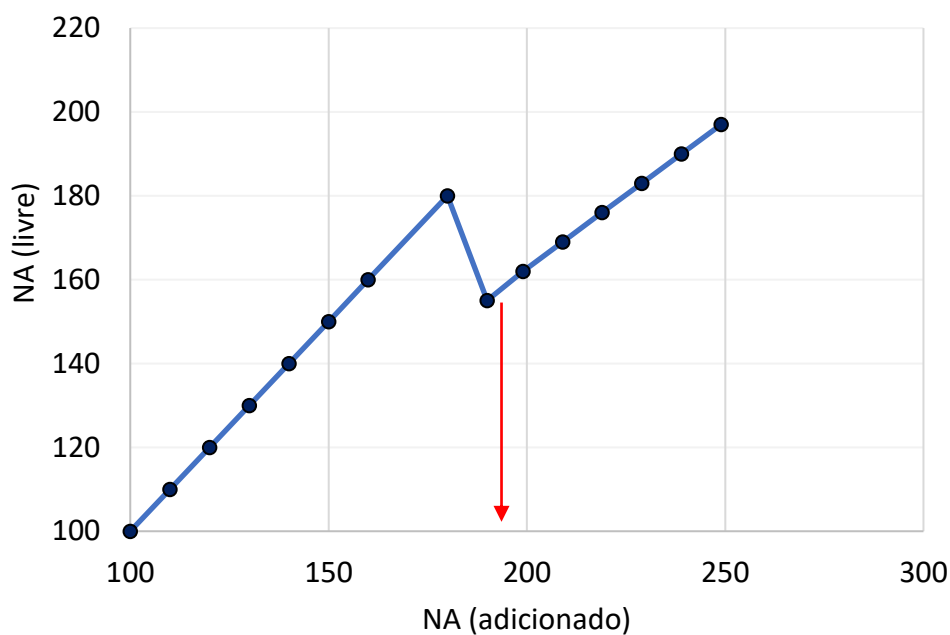


Figura 31 - CMC calculada para o [EA][Hx]

Para o [EA][Hx] o Na adicionado foi igual a 190, o que corresponde a uma concentração de aproximadamente 493 ppm. O mesmo procedimento foi realizado para os demais LI's e os resultados estão apresentados na Figura 31.

Observando os gráficos apresentados na Figura 32, é possível observar que todos os líquidos iônicos apresentaram um ponto de inflexão, que foi considerado como a concentração micelar crítica. Os resultados foram obtidos utilizando o modelo para micelas esféricas. Os valores da energia de Gibbs encontrados para todos os líquidos, utilizando as equações para micelas globulares indicaram que não era possível formar esse tipo de agregado.

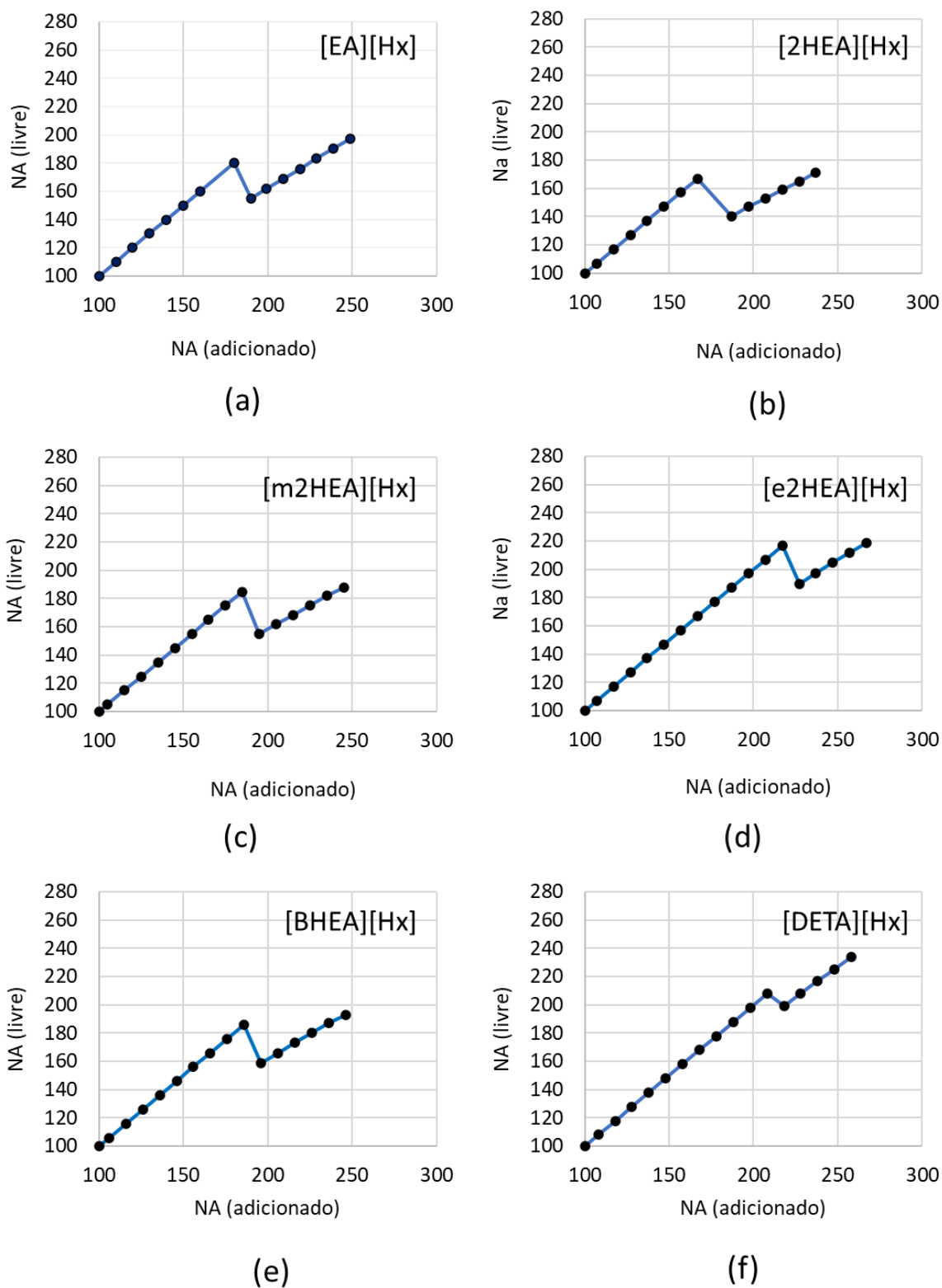


Figura 32 - Concentração micelar crítica utilizando o método de minimização da energia livre de Gibbs para os líquidos [EA][Hx](a), [2HEA][Hx](b), [m2HEA][Hx](c), [e2HEA][Hx](d), [BHEA][Hx](e) E [DETA][Hx](f).

Foi realizada uma comparação dos valores obtidos através do modelo com os valores experimentais obtidos para o primeiro ponto de inflexão e observou-se uma boa concordância, como mostrado na Figura 33.

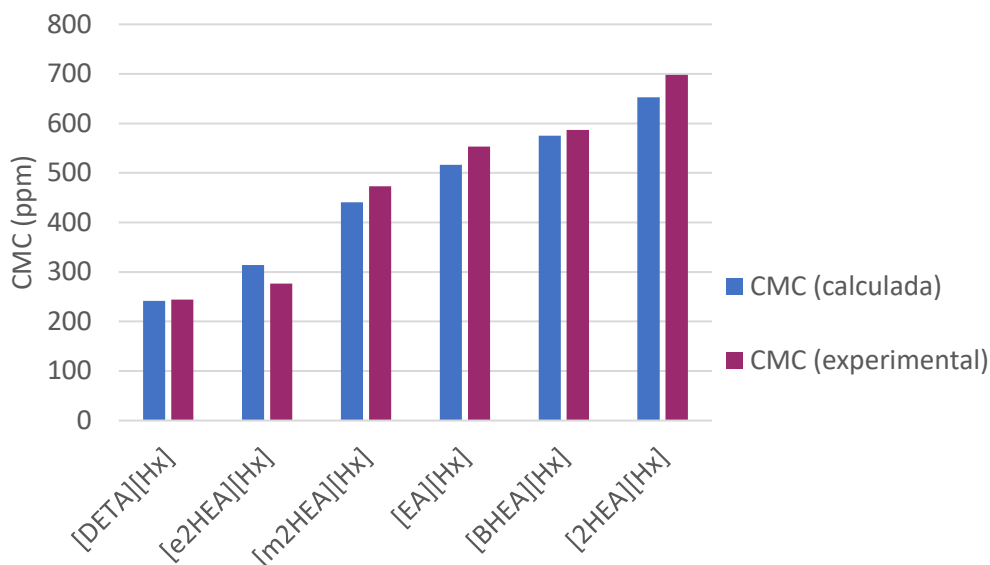


Figura 33 - Comparativo entre a CMC calculada e a experimental.

Os cálculos para valores de concentração próximos ao segundo ponto de inflexão dos dados experimentais não puderam ser realizados. Ao tentar minimizar a equação de energia livre de Gibbs para esses valores, o solver do Excel não conseguiu encontrar uma solução para micelas esféricas nem para globulares. Esta dificuldade sugere que, de fato, a formação de micelas nesse ponto pode não ocorrer, indicando a possível presença de algum outro tipo de agregado.

Os valores das CMC's seguiram a mesma tendência comparativa entre os líquidos que os valores experimentais apresentaram. A Figura 34 mostra a relação entre o tamanho do cátion com a CMC calculada através do modelo.

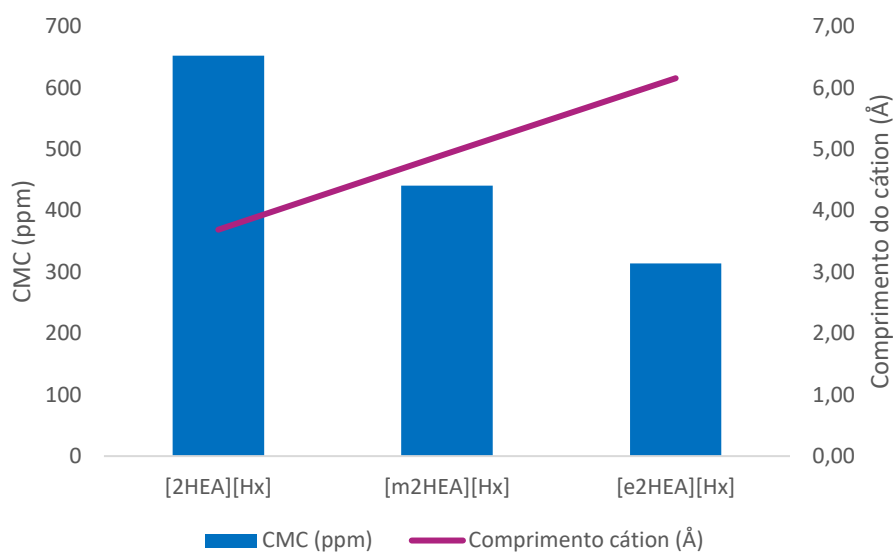


Figura 34 - Relação entre CMC com o comprimento do cátion

Observa-se que foi possível comprovar que a CMC dessa família de LI's diminui com o aumento da cadeia alquílica. Isso foi observado também nos dados experimentais e pode ser explicado devido a repulsão hidrofóbica da cadeia com o meio da solução, o que favorece a formação de agregados micelares com núcleos hidrofóbicos.

A Figura 35 apresenta um comparativo entre líquidos onde a diferença de estruturas do cátion é a adição de um grupo hidroxila. Como é possível observar para os dois pares de dados, os líquidos que tinham um grupo OH a mais obteve um valor de CMC maior. Isso ocorre em consequência da maior interação desses grupos com a água devido as pontes de hidrogênio, o que favorece a permanência dos íons em solução e dificulta a formação de agregados.

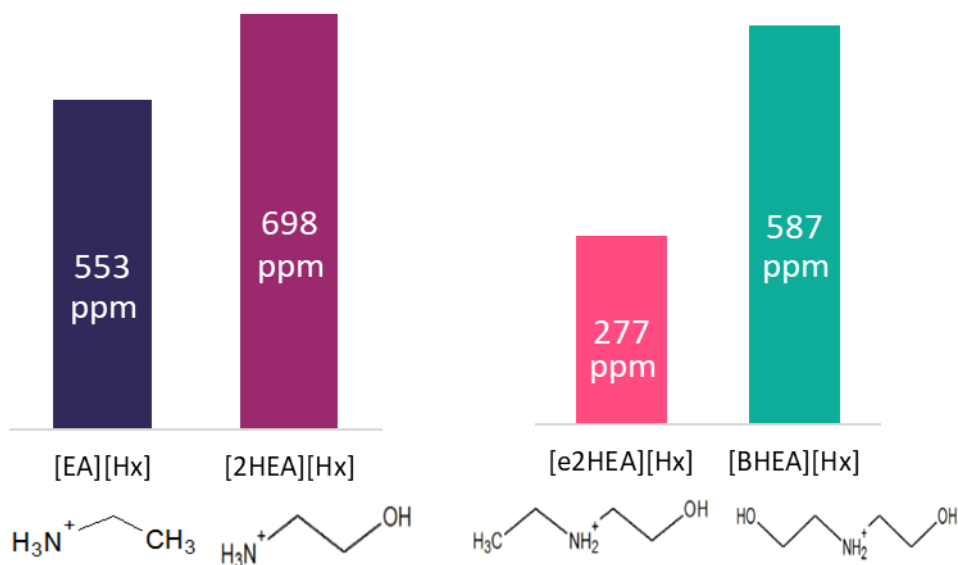


Figura 35 - Influência da adição de um grupo hidroxila na estrutura do cátion na CMC calculada.

A Figura 36 apresenta um comparativo entre líquidos onde a diferença de estruturas do cátion é a substituição de grupos hidroxilas por grupos aminados. É possível observar que a presença de aminas na estrutura do cátion, faz com que a CMC diminua. Como explicado na seção 4.1.4 isso ocorre pois os grupos nitrogenados enfraquecem as ligações de hidrogênio da superfície da água diminuindo a sua tensão superficial.

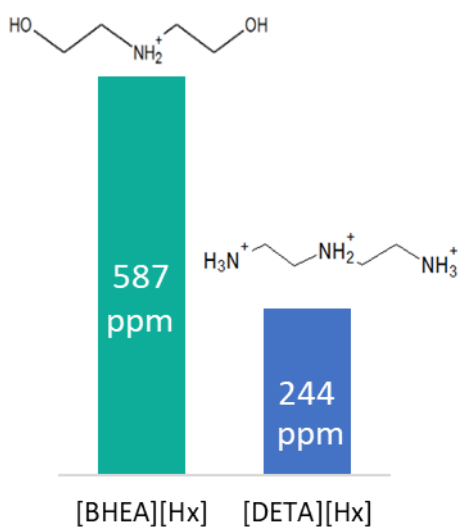


Figura 36 - Comparativo CMC com grupos aminados e hidroxilas

Os valores de Energia de Gibbs obtidos para os líquidos iônicos estudados, encontram-se apresentados na Figura 37, onde foi feita uma correlação dos mesmos com os valores de CMC. A energia livre de Gibbs é um parâmetro que define a espontaneidade de um sistema, sendo que quanto mais negativo, maior tendência de o processo ocorrer. Em vista disso, à medida que G se torna mais negativo, a CMC diminui o que significa que ocorre formação de agregados mesmo em baixas concentrações de LI.

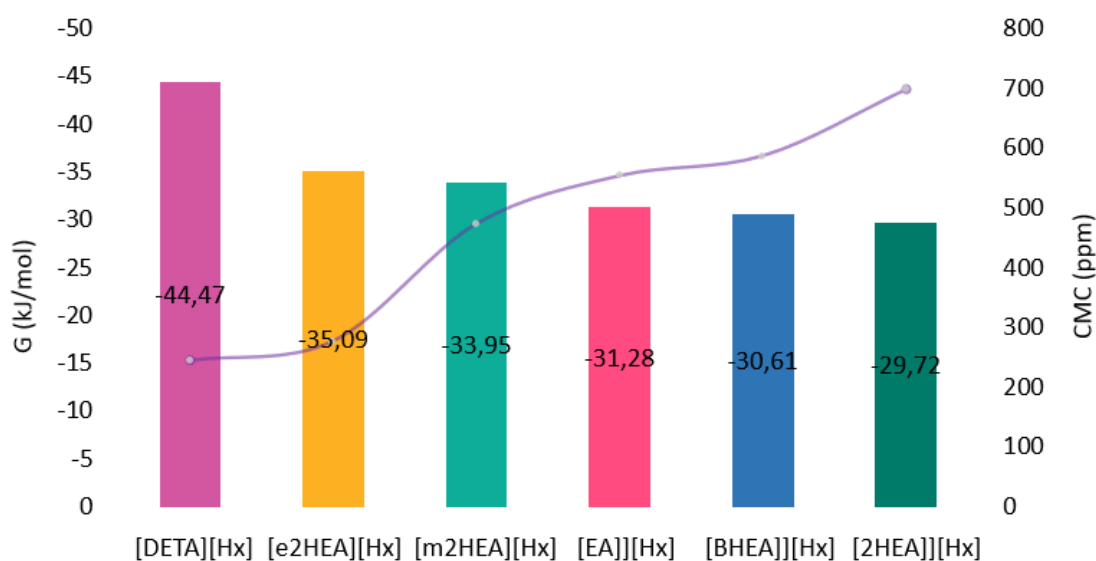


Figura 37 - Relação entre CMC e energia livre de Gibbs

Os valores encontrados de energia de livre de Gibbs para os LI's estudados foram da mesma faixa que os valores encontrados para LI's apróticos reportados por El Seoud et al. (2007); Gao; Sharma (2013); Keppeler et al., (2021); Pal; Punia (2019); ) e Rajput et al. (2016).

É válido ressaltar que os líquidos iônicos descritos nestes artigos foram todos apróticos, porém por ainda não existirem dados de energia livre de Gibbs de líquidos iônicos próticos, a base comparativa fica restrita a esta amostragem.

### 5.1.9. Avaliação dos potenciais químicos

A Figura 37 apresenta os valores dos diferentes potenciais químicos ( $\Delta\mu/kT$ ) para o LI [BHEA][Hx]. Esse líquido foi escolhido arbitrariamente para ilustrar a variação desses potenciais com o número de moléculas na micela (g).



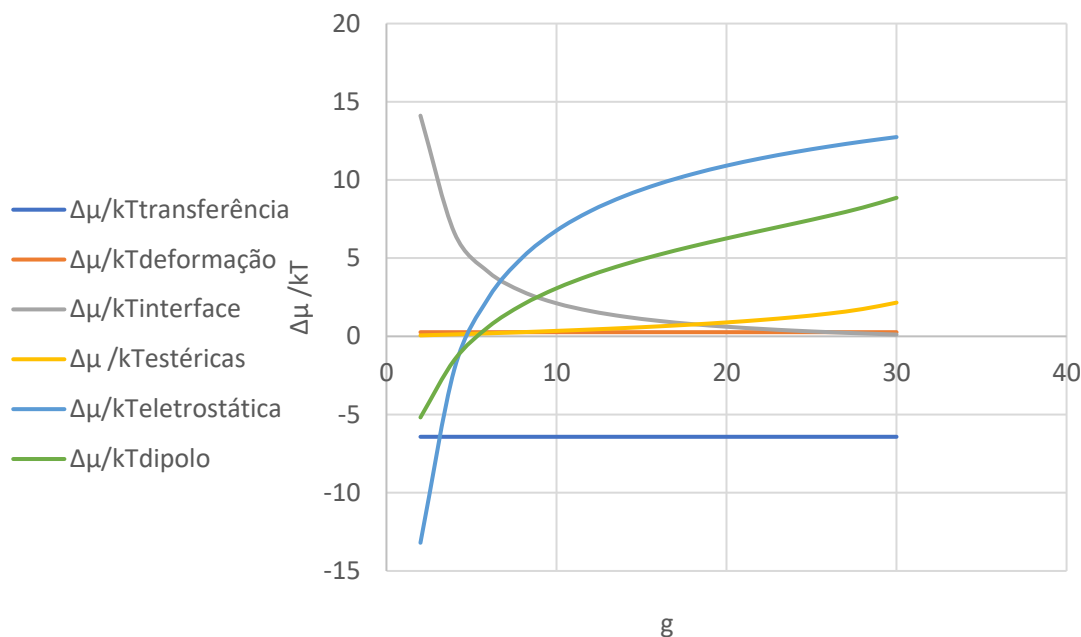


Figura 38 - Influência do número de agregação nos potenciais químicos.

A primeira observação que pode ser feita é que a única contribuição negativa é o potencial químico de transferência da cauda do LI ( $\Delta\mu/kT_{\text{transf}}$ ), portanto ele contribui para formação do agregado (vale lembrar que valores negativos de potenciais químicos, diminuem o valor da energia livre de Gibbs, o que caracteriza um processo espontâneo). O valor desse potencial é constante, mesmo ao aumentar o número de moléculas dentro de uma micela, o que significa que ele não é influenciado pelo seu tamanho e forma.

O aumento no número de agregação ( $g$ ), ou número de moléculas na micela provoca uma diminuição do potencial químico de formação da interface agregado-água, que é um parâmetro positivo. Portanto é possível afirmar que micelas grandes são mais fáceis de serem formadas. Todas as outras contribuições aumentam com o aumento do número de agregação, logo são contribuições negativas para a formação de micelas e são responsáveis por limitar o crescimento delas (Nagarajan; Ruckenstein, 1991).

Foi realizado um teste para avaliar a influência da temperatura na tendência de formar agregados. Para tanto, fixou-se uma concentração de LI e calculou-se os potenciais químicos de cada etapa do processo de micelização para diferentes temperaturas, os resultados estão apresentados na Figura 38.

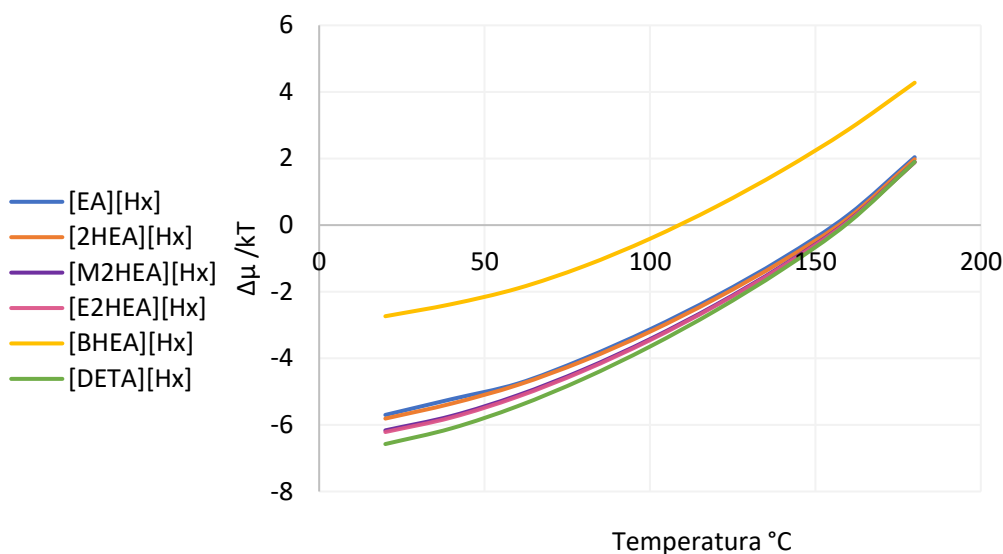


Figura 39 - Potenciais químicos do processo de micelização dos líquidos iônicos

Observa-se que, para faixa de temperatura estudada, todos os LI's mostraram um aumento do potencial químico total ( $\Delta\mu/kT_{total}$ ). Esse resultado está de acordo com os encontrados por Ding et al. (2013) que mostraram que o processo de micelização é exotérmico em determinadas faixas de temperatura. Khan et al. (2013) observaram a mesma tendência e justificaram o aumento da CMC com a temperatura devido ao aumento da solubilidade da parte hidrofílica da micela o que faz com que os íons fiquem mais hidratados, desestabilizando a micela. Essa avaliação da temperatura é importante considerando aplicações para recuperação de petróleo, uma vez que os reservatórios do recôncavo baiano se encontram com temperatura média de 60°C.

Como foi apresentado nas discussões, os resultados dos dados calculados concordaram com os valores experimentais, considerando micelas esféricas e puderam servir de base para outras análises sobre o processo de micelização, como avaliação da influência da temperatura e da estrutura dos cátions nesse processo. O modelo conseguiu descrever os resultados para a primeira CMC de todos os LI's, considerando a geometria das micelas esférica. Porém, o modelo não foi capaz de prever os resultados de CMC para o segundo ponto de inflexão, (2° CMC). Isso pode ser explicado devido ao fato de que esse tipo de agregado, por possuir maior concentração, possui uma geometria mais complexa como esferocilíndricas ou de bicamadas, cujos parâmetros não foram capazes de serem levantados através das simulações. De fato, outros estudos com LI's relataram

a formação desse tipo de agregado para altas concentrações (blesic et al., 2007; Liu; Łuczak et al., 2008; Dong; Fang, 2011; Maximo et al., 2014; Toledo Hijo et al., 2017).

### 5.1.10. Avaliação dos LI's para aplicação em EOR

Os dados de CMC, tensão superficial, tensão interfacial e energia Livre de Gibbs foram compilados na Tabela 20.

na Tabela 20.

Tabela 20 - Propriedades físico-químicas dos líquidos iônicos

	CMC* (ppm)	Tensão superficial (mN/m)	Tensão interfacial (mN/m)	Gibbs (kJ/mol)
[EA][Hx]	553	45,9	0,2-16,5	-31,25
[2HEA][Hx]	698	56,9	7,2-15,6	-29,72
[m2HEA][Hx]	473	51,5	7,9-16,4	-33,95
[e2HEA][Hx]	277	54,8	3,2-18,4	-35,09
[BHEA][Hx]	587	55,6	11-16,6	-30,62
[DETA][Hx]	244	44,5	-	-44,47

\*CMC referente ao primeiro ponto de inflexão.

Para utilização de líquidos iônicos ou surfactantes em EOR, é interessante que a injeção seja realizada em concentrações próximas ou maiores que a CMC. Portanto quanto menor o valor da CMC, mais viável economicamente será a aplicação. Em vista disso e com base nos valores apresentados na Tabela 20, é possível sugerir que, entre os líquidos estudados neste trabalho, o [m2HEA][Hx], o [e2HEA][Hx] e o [DETA][Hx] são os mais indicados para futuros testes envolvendo recuperação avançada de petróleo. É possível observar que esses líquidos apresentaram os valores mais negativos de energia livre de Gibbs, o que indica que o processo de micelização foi mais favorável termodinamicamente. Essa análise indica que a determinação da energia livre de Gibbs fornece indícios de quais são os LI's, dentro de um grupo estudado, apresentam as propriedades desejadas para estudos de recuperação avançada.

## **5.2.Sugestões de Trabalhos Futuros**

Na busca pelo avanço do conhecimento nesta área de pesquisa, foram identificadas lacunas que oferecem oportunidades promissoras para trabalhos futuros. Dessa forma como sugestões de futuros estudos é possível destacar:

- Estudo termodinâmico para outros tipos de micelas.
- Avaliação do segundo ponto de inflexão com a finalidade de identificar o tipo de agregado formado.
- Expansão do estudo para líquidos iônicos com diferentes ânions.
- Estudo da tensão interfacial dos líquidos iônicos estudados aqui com petróleo.
- Aplicação dos líquidos iônicos em testes de recuperação de petróleo.

---

---

CAPÍTULO 6  
Conclusões

---

---

## 6. CONCLUSÕES

Neste estudo, foram investigados os elementos que exercem influência sobre o processo de micelização de seis líquidos iônicos próticos. Além disso, foi desenvolvida uma nova abordagem lógica, sem a necessidade de utilizar softwares onerosos e de maior complexidade, para estimar a Concentração Micelar Crítica (CMC) através da minimização da energia livre de Gibbs.

As caracterizações dos LI's mostraram que, fixando um ânion com mesma cadeia carbônica, a estrutura do cátion tem influência nas propriedades físicas como densidade e tensão superficial. À medida que se acrescenta um grupo hidroxila no cátion do líquido iônico, a tensão superficial da solução de LI com água aumenta, devido ao fortalecimento das ligações de hidrogênio na superfície da solução. Em contrapartida, à medida que se adiciona um grupo amino no cátion do líquido iônico, a tensão superficial da solução de LI e água diminui, pois os grupos nitrogenados enfraquecem as ligações de hidrogênio da superfície da solução, diminuindo a tensão superficial.

Os modelos gerados a partir do planejamento de experimentos para os líquidos [EA][Hx], [2HEA][Hx], [m2HEA][Hx], [e2HEA][Hx] e [BHEA][Hx] foram estatisticamente significativos. Para todos esses planejamentos tanto a concentração de líquido quanto a de sal foram significativas para a diminuição da tensão interfacial entre água e óleo de soja.

Para a maioria dos líquidos estudados através do planejamento, é possível afirmar que a tensão interfacial com o óleo de soja diminui com o aumento da concentração de LI até determinado ponto, quando começa a aumentar novamente devido a repulsão entre os cátions do líquido iônico. Por isso que a adição de sal ocasiona uma redução da tensão interfacial, devido à estabilização dessa repulsão. Esse fato mostra que existe uma boa sinergia entre os LI's estudados e o sal.

O [DETA][Hx] não pode ser avaliado utilizando o planejamento experimental, pois à faixa restrita de concentração do líquido iônico fez com que a variação na concentração de um ensaio para o outro não fosse suficiente para gerar uma variação expressiva na variável de resposta (tensão interfacial).

Foi apresentada uma nova sequência lógica para cálculo de concentração micelar crítica que reduz significativamente o custo computacional envolvido, devido ao fato de não necessitar de *softwares* pagos. Além disso, existe a economia devido a substituição de experimentos que demandam tempo, reagentes e equipamentos. Os resultados encontrados utilizando essa sequência mostrou-se satisfatório para descrever o primeiro ponto de CMC dos LI's estudados, considerando micelas esféricas, uma vez que os dados levantados foram muito próximos dos resultados experimentais.

A partir dos dados de CMC calculados foi possível verificar que nem todo par iônico (cátion e ânion) adicionados na solução irão formar micelas. Alguns ficarão dispersos na solução obedecendo o critério de potencial químico. Observou-se também que o aumento do comprimento da cadeia alquílica do cátion, favorece a formação de micelas, devido a repulsão hidrofóbica. O número de moléculas de LI presentes em uma micela também influencia na CMC. Quanto maior o número de agregação, menor será o valor do potencial químico total do processo de micelização, o que diminui também a energia livre de Gibbs.

A temperatura também influencia no processo de micelização, tornando o processo menos espontâneo à medida que aumenta. Isso ocorre em consequência do aumento da solubilidade dos íons na solução, o que desestabiliza a micela.

Os valores de energia de Gibbs na CMC de cada líquido, foi negativo o que indica que a formação de micelas desses líquidos é um processo espontâneo para a temperatura estudada, de 60 °C.

Entre os seis líquidos estudados, foi possível verificar tanto pelo estudo termodinâmico quanto pelas análises experimentais que os [m2HEA][Hx], [e2HEA][Hx] e [DETA][Hx] foram os líquidos que apresentaram os menores valores de CMC o que torna eles potenciais para um futuro estudo de recuperação avançada de petróleo.

Este trabalho cria uma possibilidade para estudos mais detalhados sobre líquidos iônicos próticos, através do estudo termodinâmico do fenômeno de micelização. Essa abordagem dispensa a necessidade procedimentos experimentais exaustivos e programas computacionais de alta complexidade.

Como mostrada na seção de estado da arte, existe uma carência de estudos voltados para termodinâmica micelar de líquidos iônicos próticos. A metodologia apresentada pode ser estendida para descrições mais detalhadas de outros LI's, ficando como sugestão futura avaliar líquidos com tamanhos diferentes de ânions com intuito de verificar a validade do método e observações aqui levantadas. Além disso, é necessário buscar outras formas de obtenção de parâmetros geométricos para estruturas micelares mais complexas.



## Referências Bibliográficas

ACHINIVU, E. C. et al. Lignin extraction from biomass with protic ionic liquids. **Green Chem.**, v. 16, n. 3, p. 1114–1119, 2014.

ÁLVAREZ, V. H. et al. Fluid Phase Equilibria Synthesis and thermophysical properties of two new protic long-chain ionic liquids with the oleate anion. v. 299, p. 42–50, 2010.

ATILHAN, M.; APARICIO, S. **Review on chemical enhanced oil recovery: Utilization of ionic liquids and deep eutectic solvents. Journal of Petroleum Science and Engineering** Elsevier B.V., , 1 out. 2021a.

ATILHAN, M.; APARICIO, S. **Review on chemical enhanced oil recovery: Utilization of ionic liquids and deep eutectic solvents. Journal of Petroleum Science and Engineering** Elsevier B.V., , 1 out. 2021b.

BENZAGOUTA, M. S. et al. Ionic liquids as novel surfactants for potential use in enhanced oil recovery. **Korean Journal of Chemical Engineering**, v. 30, n. 11, p. 2108–2117, 2013.

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.

BISHT, M. et al. Long-term protein packaging in cholinium-based ionic liquids: improved catalytic activity and enhanced stability of cytochrome c against multiple stresses. **Green Chemistry**, v. 19, n. 20, p. 4900–4911, 2017.

BLESIC, M. et al. Self-aggregation of ionic liquids: Micelle formation in aqueous solution. **Green Chemistry**, v. 9, n. 5, p. 481–49, 1 maio 2007.

CALADO, V.; MONTGOMERY, D. **Planejamento de experimentos usando o Statistica**. 1º ed. Rio de Janeiro: [s.n.].

DAHAM, N. A. et al. Investigation on the interactions of resinous and asphaltenic synthetic oils and silicon oxide nanoparticles stabilized by different ionic liquid-based surfactants: interfacial tension and wettability alteration studies. **Journal of Petroleum Exploration and Production Technology**, v. 13, n. 9, p. 1963–1977, 1 set. 2023.

DING, W. et al. Micellization behavior of ionic liquid surfactants with two hydrophobic tail chains in aqueous solution. **Journal of Applied Polymer Science**, v. 129, n. 4, p. 2057–2062, 15 ago. 2013.

EL SEOUD, O. A. et al. Synthesis and micellar properties of surface-active ionic liquids: 1-Alkyl-3-methylimidazolium chlorides. **Journal of Colloid and Interface Science**, v. 313, n. 1, p. 296–304, set. 2007.

ESFANDIARIAN, A. et al. Mechanistic Investigation of the Synergy of a Wide Range of Salinities and Ionic Liquids for Enhanced Oil Recovery: Fluid–Fluid Interactions. **Energy & Fuels**, v. 35, n. 4, p. 3011–3031, 18 fev. 2021.

FAN, Y. et al. Micellization of dissymmetric cationic gemini surfactants and their interaction with dimyristoylphosphatidylcholine vesicles. **Langmuir**, v. 23, n. 23, p. 11458–11464, 6 nov. 2007.

GAO, B.; SHARMA, M. M. A family of alkyl sulfate gemini surfactants. 2. Water-oil interfacial tension reduction. **Journal of colloid and interface science**, v. 407, p. 375–81, 1 out. 2013.

GOLDSIPE, A.; BLANKSCHTEIN, D. Molecular-thermodynamic theory of micellization of multicomponent surfactant mixtures: 1. Conventional (pH-insensitive) surfactants. **Langmuir**, v. 23, n. 11, p. 5942–5952, 22 maio 2007.

GOU, S. et al. Water-soluble complexes of hydrophobically modified polymer and surface active imidazolium-based ionic liquids for enhancing oil recovery. **Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects**, v. 471, p. 45–53, 2015.

GREAVES, T. L. et al. Protic ionic liquids: Solvents with tunable phase behavior and physicochemical properties (vol 110B, pg 22479, 2006). **Journal of Physical Chemistry B**, v. 110, n. 51, p. 26506, 2006.

GREAVES†, T. L.; AND CALUM J. DRUMMOND\* †, ‡. Protic Ionic Liquids: Properties and Applications. **Chemical Reviews**, v. 108, n. 1, p. 206–237, 2008.

GREAVES, T. L.; DRUMMOND, C. J. Protic Ionic Liquids: Evolving Structure-Property Relationships and Expanding Applications. **Chemical Reviews**, v. 115, n. 20, p. 11379–11448, 2015.

GU, X. et al. Synergism in Mixed Zwitterionic Surface Activity Ionic Liquid and Anionic Surfactant Solution: Analysis of Interfacial and Micellar Behavior. **Journal of Dispersion Science and Technology**, v. 36, n. 3, p. 334–342, 4 mar. 2015.

HALLETT, J. P.; WELTON, T. Room-Temperature Ionic Liquids: Solvents for Synthesis and Catalysis. 2. **Chemical Reviews**, v. 111, n. 5, p. 3508–3576, 11 maio 2011.

HEZAVE, A. Z. et al. Dynamic interfacial tension behavior between heavy crude oil and ionic liquid solution (1-dodecyl-3-methylimidazolium chloride ([C12mim][Cl]) + distilled

or saline water/heavy crude oil)) as a new surfactant. **Journal of Molecular Liquids**, v. 187, p. 83–89, 2013a.

HEZAVE, A. Z. et al. 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.

HEZAVE, A. Z. et al. Dynamic interfacial tension behavior between heavy crude oil and ionic liquid solution (1-dodecyl-3-methylimidazolium chloride ([C12mim][Cl])+distilled or saline water/heavy crude oil)) as a new surfactant. **Journal of Molecular Liquids**, v. 187, p. 83–89, nov. 2013c.

ISRAELACHVIL, J. N.; MITCHEL, D. J.; NINHA, B. W. Theory of self-assembly of hydrocarbon amphiphiles into micelles and bilayers. **Journal of The Chemical Society, Faraday Transactions 2**, p. 1525–1568, 1 jan. 1975.

ISRAELACHVILI, J. N.; MITCHELL, D. J.; NINHAM, B. W. Theory of self-assembly of hydrocarbon amphiphiles into micelles and bilayers. **Journal of the Chemical Society, Faraday Transactions 2**, v. 72, p. 1525, 1976.

JIA, H. et al. Systematic Investigation of the Effects of Zwitterionic Surface-Active Ionic Liquids on the Interfacial Tension of a Water/Crude Oil System and Their Application To Enhance Crude Oil Recovery. **Energy & Fuels**, v. 32, n. 1, p. 154–160, 18 jan. 2018.

JIAO, J. et al. Salt-free cationic surface active ionic liquids 1-alkyl-3-methylimidazolium alkylsulfate: Aggregation behavior in aqueous solution. **Journal of Colloid and Interface Science**, v. 412, p. 24–30, dez. 2013.

KEPPELER, N. et al. On the effects of head-group volume on the adsorption and aggregation of 1-(n-hexadecyl)-3-Cm-imidazolium bromide and chloride surfactants in aqueous solutions. **Journal of Molecular Liquids**, v. 328, 15 abr. 2021.

KHAN, A. B. et al. Role of 1-methyl-3-octylimidazolium chloride in the micellization behavior of amphiphilic drug amitriptyline hydrochloride. **Colloids and Surfaces B: Biointerfaces**, v. 112, p. 460–465, dez. 2013.

KHAN, A. B. et al. Micellization behavior of the amphiphilic drug promethazine hydrochloride with 1-decyl-3-methylimidazolium chloride and its thermodynamic characteristics. **Journal of Molecular Liquids**, v. 198, p. 341–346, out. 2014.

KHARAZI, M. et al. The superior effects of a long chain gemini ionic liquid on the interfacial tension, emulsification and oil displacement of crude oil-water. **Journal of Petroleum Science and Engineering**, v. 195, p. 107543, dez. 2020.

KOPANICHUK, I. et al. The effect of the molecular structure of alkyl ether carboxylate surfactants on the oil–water interfacial tension. **Journal of Molecular Liquids**, v. 360, p. 119525, ago. 2022.

KUMAR, A.; BISHT, M.; VENKATESU, P. Biocompatibility of ionic liquids towards protein stability: A comprehensive overview on the current understanding and their implications. **International Journal of Biological Macromolecules**, v. 96, p. 611–651, mar. 2017.

LI, P. et al. Syntheses, surface activities and aggregation morphologies of a series of novel itaconic acid based asymmetrical gemini surfactants. **Journal of Molecular Liquids**, v. 290, 15 set. 2019.

LIU, G. et al. Enthalpy–entropy compensation of ionic liquid-type Gemini imidazolium surfactants in aqueous solutions: A free energy perturbation study. **Journal of Colloid and Interface Science**, v. 358, n. 2, p. 521–526, jun. 2011.

LIU, J. et al. Systematic investigation of the effects of an anionic surface active ionic liquid on the interfacial tension of a water/crude oil system and its application to enhance crude oil recovery. **Journal of Dispersion Science and Technology**, v. 40, n. 11, p. 1657–1663, 2 nov. 2019.

LIU, X. F.; DONG, L. L.; FANG, Y. Synthesis and self-aggregation of a hydroxyl-functionalized imidazolium-based ionic liquid surfactant in aqueous solution. **Journal of Surfactants and Detergents**, v. 14, n. 2, p. 203–210, 2011.

ŁUCZAK, J. et al. **Self-organization of imidazolium ionic liquids in aqueous solution. Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects** Elsevier, , 5 nov. 2008.

LUKANOV, B.; FIROOZABADI, A. Specific ion effects on the self-assembly of ionic surfactants: A molecular thermodynamic theory of micellization with dispersion forces. **Langmuir**, v. 30, n. 22, p. 6373–6383, 10 jun. 2014.

MAXIMO, G. J. et al. Lipidic protic ionic liquid crystals. **ACS Sustainable Chemistry and Engineering**, v. 2, n. 4, p. 672–682, 7 abr. 2014.

MOREIRA, L. A.; FIROOZABADI, A. Molecular thermodynamic modeling of droplet-type microemulsions. **Langmuir**, v. 28, n. 3, p. 1738–1752, 24 jan. 2012.

MOREIRA, L.; FIROOZABADI, A. Molecular thermodynamic modeling of specific ion effects on micellization of ionic surfactants. **Langmuir**, v. 26, n. 19, p. 15177–15191, 5 out. 2010.

MOROI, Y. **Micelles: Theoretical and Applied Aspects**. [s.l.: s.n.].

NAGARAJAN, R.; RUCKENSTEIN, E. **Theory of Surfactant Self-Assembly: A Predictive Molecular Thermodynamic Approach** Langmuir. [s.l.: s.n.].

NANDWANI, S. K. et al. Study on interfacial properties of Imidazolium ionic liquids as surfactant and their application in enhanced oil recovery. **Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects**, v. 516, p. 383–393, mar. 2017.

NETO, B. B.; SCARMINIO, I. S.; BRUNS, R. E. **Como fazer experimentos**. 2° ed. Campinas: [s.n.].

PAL, A.; PUNIA, R. Mixed micellization behaviour of tri-substituted surface active ionic liquid and cationic surfactant in aqueous medium and salt solution: Experimental and theoretical study. **Journal of Molecular Liquids**, v. 296, p. 111831, dez. 2019.

PANDA, S. et al. Understanding Differential Interaction of Protic and Aprotic Ionic Liquids inside Molecular Confinement. **Journal of Physical Chemistry B**, v. 121, n. 41, p. 9676–9687, 2017.

PELIZZETTI, E.; PRAMAURO, E. Analytical applications of organized molecular assemblies. **Analytica Chimica Acta**, v. 169, p. 1–29, 1985.

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, p. 112553, mar. 2020.

PINTO, R. R.; MATTEDI, S.; AZNAR, M. Synthesis and physical properties of three protic ionic liquids with the ethylammonium cation. **Chemical Engineering Transactions**, v. 43, p. 1165–1170, 2015.

PREISS, U. et al. Predicting the Critical Micelle Concentrations of Aqueous Solutions of Ionic Liquids and Other Ionic Surfactants. **Chemistry - A European Journal**, v. 15, n. 35, p. 8880–8885, 7 set. 2009.

PUVVADA, S.; BLANKSCHTEIN, D. Molecular-thermodynamic approach to predict micellization, phase behavior and phase separation of micellar solutions. I. Application to nonionic surfactants. **The Journal of Chemical Physics**, v. 92, n. 6, p. 3710–3724, 1990.

QI, X. et al. Mixing Behavior of Conventional Cationic Surfactants and Ionic Liquid Surfactant 1-Tetradecyl-3-methylimidazolium Bromide ([C<sub>14</sub> mim]Br) in Aqueous

Medium. **Journal of Dispersion Science and Technology**, v. 34, n. 1, p. 125–133, jan. 2013.

RAJPUT, S. M. et al. Impact of organic solvents on the micellization and interfacial behavior of ionic liquid based surfactants. **Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects**, v. 507, p. 182–189, out. 2016a.

RAJPUT, S. M. et al. Impact of organic solvents on the micellization and interfacial behavior of ionic liquid based surfactants. **Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects**, v. 507, p. 182–189, out. 2016b.

RODRIGUES, M. I.; IEMMA, A. F. **Planejamento de experimentos e otimização de processo**. 2. ed. São Paulo: [s.n.].

SAIEN, J. et al. Systematic Investigation of a Surfactant Type Nano Gemini Ionic Liquid and Simultaneous Abnormal Salt Effects on Crude Oil/Water Interfacial Tension. **Industrial & Engineering Chemistry Research**, v. 58, n. 9, p. 3583–3594, 6 mar. 2019.

SAKTHIVEL, S. et al. Use of aromatic ionic liquids in the reduction of surface phenomena of crude oil-water system and their synergism with brine. **Industrial and Engineering Chemistry Research**, v. 54, n. 3, p. 968–978, 2015.

SAKTHIVEL, S.; GARDAS, R. L.; SANGWAI, J. S. Effect of Alkyl Ammonium Ionic Liquids on the Interfacial Tension of the Crude Oil-Water System and Their Use for the Enhanced Oil Recovery Using Ionic Liquid-Polymer Flooding. **Energy and Fuels**, v. 30, n. 3, p. 2514–2523, 2016a.

SAKTHIVEL, S.; GARDAS, R. L.; SANGWAI, J. S. Spectroscopic investigations to understand the enhanced dissolution of heavy crude oil in the presence of lactam, alkyl ammonium and hydroxyl ammonium based ionic liquids. **Journal of Molecular Liquids**, v. 221, p. 323–332, 2016b.

SANATI, A. et al. Comparative study of an acidic deep eutectic solvent and an ionic liquid as chemical agents for enhanced oil recovery. **Journal of Molecular Liquids**, v. 329, p. 115527, maio 2021.

SANTOS, M. S.; TAVARES, F. W.; BISCAIA, E. C. Molecular thermodynamics of micellization: Micelle size distributions and geometry transitions. **Brazilian Journal of Chemical Engineering**, v. 33, n. 3, p. 515–523, 1 jul. 2016.

ŠARAC, B.; BEŠTER-ROGAČ, M. The influence of ionic liquids on micellization of sodium dodecyl sulfate in aqueous solutions. **Acta Chimica Slovenica**, v. 67, n. 3, p. 977–984, 2020.

SEMNANI, R. H. et al. Evaluation of the interfacial activity of imidazolium-based ionic liquids and their application in enhanced oil recovery process. **Journal of Molecular Liquids**, v. 362, p. 119735, set. 2022.

SHARMA, R.; MAHAJAN, S.; MAHAJAN, R. K. Surface adsorption and mixed micelle formation of surface active ionic liquid in cationic surfactants: Conductivity, surface tension, fluorescence and NMR studies. **Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects**, v. 427, p. 62–75, jun. 2013.

SINGH, S. K.; SAVOY, A. W. Ionic liquids synthesis and applications: An overview. **Journal of Molecular Liquids**, v. 297, p. 112038, jan. 2020.

TACKIE-OTOO, B. N. et al. Interfacial Properties, Wettability Alteration and Emulsification Properties of an Organic Alkali–Surface Active Ionic Liquid System: Implications for Enhanced Oil Recovery. **Molecules**, v. 27, n. 7, p. 2265, 31 mar. 2022.

TANFORD, C. **Thermodynamics of Micelle Formation: Prediction of Micelle Size and Size Distribution (critical micelle concentration/monolayers/surface free energy)**. [s.l: s.n.].

TANFORD, C. Thermodynamics of Micelle Formation: Prediction of Micelle Size and Size Distribution. **Proceedings of the National Academy of Sciences**, v. 71, n. 5, p. 1811–1815, maio 1974b.

THOPPIL, A. A.; CHENNURI, B. K.; GARDAS, R. L. Thermodynamics and micellization behavior of ethanolanmonium carboxylate surface active ionic liquids in aqueous media. **Journal of Molecular Liquids**, v. 299, p. 112116, fev. 2020.

TOLEDO HIJO, A. A. C. et al. Phase Behavior and Physical Properties of New Biobased Ionic Liquid Crystals. **The Journal of Physical Chemistry B**, v. 121, n. 14, p. 3177–3189, 13 abr. 2017.

TRIPATHI, S.; CHAPMAN, W. G. Microstructure of inhomogeneous polyatomic mixtures from a density functional formalism for atomic mixtures. **Journal of Chemical Physics**, v. 122, n. 9, 2005.

VELUSAMY, S.; SAKTHIVEL, S.; SANGWAI, J. S. Effect of Imidazolium-Based Ionic Liquids on the Interfacial Tension of the Alkane–Water System and Its Influence on the Wettability Alteration of Quartz under Saline Conditions through Contact Angle Measurements. **Industrial & Engineering Chemistry Research**, v. 56, n. 46, p. 13521–13534, 22 nov. 2017.

VISSER, A. E. et al. Task-specific ionic liquids for the extraction of metal ions from aqueous solutions. **Chemical Communications**, n. 1, p. 135–136, 7 jan. 2001.

WANG, L. et al. An interfacial statistical associating fluid theory (iSAFT) approach for surface/interfacial tension predictions. **Fluid Phase Equilibria**, v. 476, p. 193–201, 25 nov. 2018.

WASSERSCHIED, P.; WELTON, T. Ionic Liquids in Synthesis. v. 1, 2008.

WHITESIDES, G. M.; BONCHEVA, M. **Beyond molecules: Self-assembly of mesoscopic and macroscopic components**PNAS April. [s.l: s.n.]. Disponível em: <[www.pnas.org/cgi/doi/10.1073/pnas.082065899](http://www.pnas.org/cgi/doi/10.1073/pnas.082065899)>.

XI, S. et al. Thermodynamics, Microstructures, and Solubilization of Block Copolymer Micelles by Density Functional Theory. **Langmuir**, v. 35, n. 14, p. 5081–5092, 9 abr. 2019.

XU, Y. et al. Investigation on the effects of cationic surface active ionic liquid/anionic surfactant mixtures on the interfacial tension of water/crude oil system and their application in enhancing crude oil recovery. **Journal of Dispersion Science and Technology**, v. 44, n. 1, p. 214–224, 2023.

ZEINOLABEDINI HEZAVE, A. et al. 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, 2013.



## Apêndice A

Nesta seção serão apresentados os resultados das análises de RMN, representados através de espectros do próton ( $^1\text{H}$ ) e do carbono ( $^{13}\text{C}$ ) para os líquidos iônicos estudados.

A Figura 40 mostra o espectro obtido para o próton ( $^1\text{H}$ ) para o  $[\text{2HEA}][\text{Hx}]$  através da análise de RMN. O espectro mostra um pico largo no qual o deslocamento químico está localizado entre 6 e 7 ppm, correspondendo às funções  $\text{NH}_3^+$  e  $\text{OH}$ . Os átomos de hidrogênio da estrutura catiônica têm um deslocamento químico próximo a 3 ppm. Picos de átomos de hidrogênio pertencentes à estrutura do ânion podem ser encontrados entre 1 e 2 ppm. O pico que representa o solvente DMSO foi identificado como S.

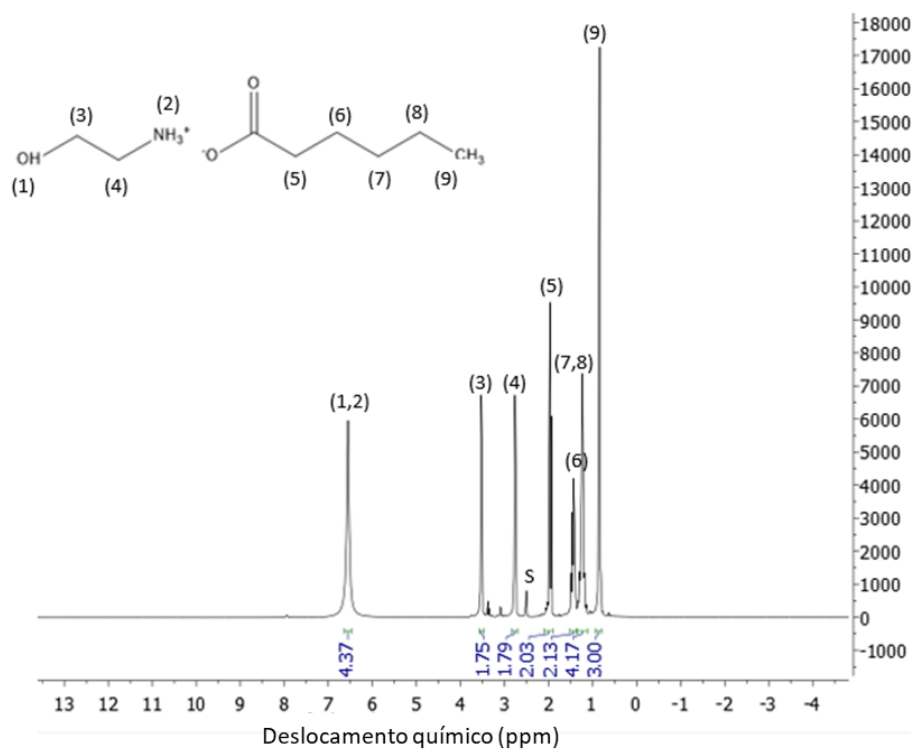


Figura 40 - Espectro de  $^1\text{H}$ -RMN para o  $[\text{2HEA}][\text{Hx}]$

O espectro de RMN de  $^1\text{H}$  de  $[\text{m2HEA}][\text{Hx}]$  é apresentado na Figura 41. A análise deste espectro é semelhante a  $[\text{2EA}][\text{Hx}]$ . O solvente utilizado para esta análise foi dimetilsulfóxido (DMSO).

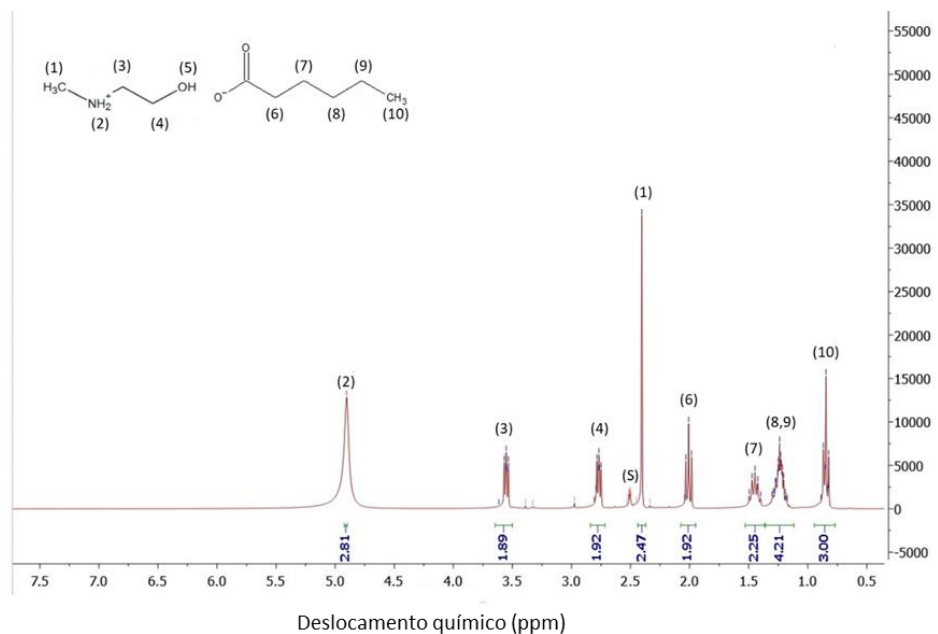


Figura 41 - Espectro de  $^1\text{H}$ -RMN para o  $[\text{m2HEA}][\text{Hx}]$

O espectro de RMN de  $^1\text{H}$  de  $[\text{e2HEA}][\text{Hx}]$  é apresentado na Figura 42. O pico próximo a 7,3 ppm corresponde ao solvente o Clorofórmio deuterado  $\text{CDCl}_3$ .

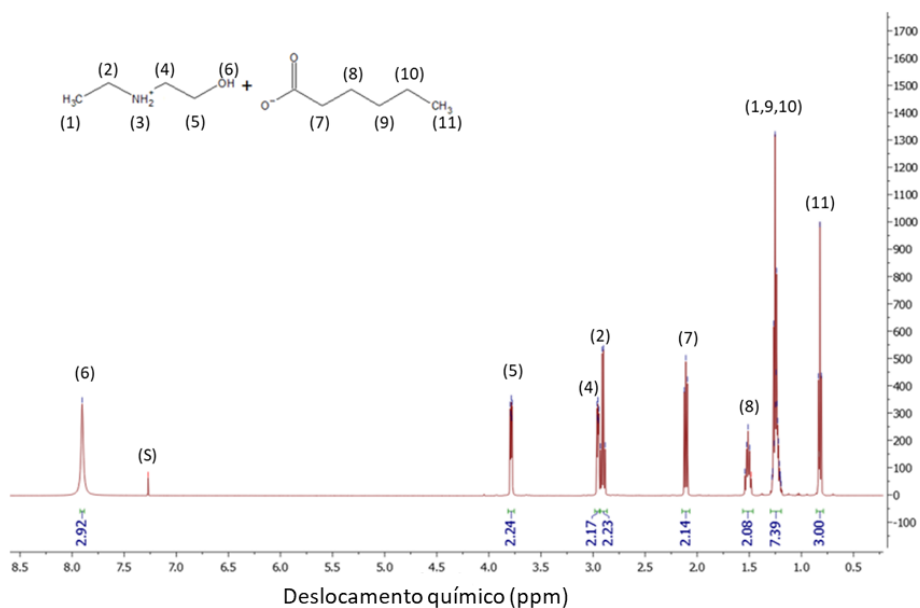


Figura 42 -- Espectro de  $^1\text{H}$ -RMN para o  $[\text{e2HEA}][\text{Hx}]$

A Figura 43 apresenta o espectro de hidrogênio para o [BHEA][Hx]. O solvente DMSO foi representado pela letra S. Os picos correspondentes aos grupos  $\text{NH}_3^+$  e OH são apresentados próximos a 6 ppm. Picos de átomos de hidrogênio pertencentes à estrutura aniônica podem ser encontrados entre 1 e 2 ppm e picos de estrutura catiônica podem ser encontrados entre 2,5 e 4 ppm.

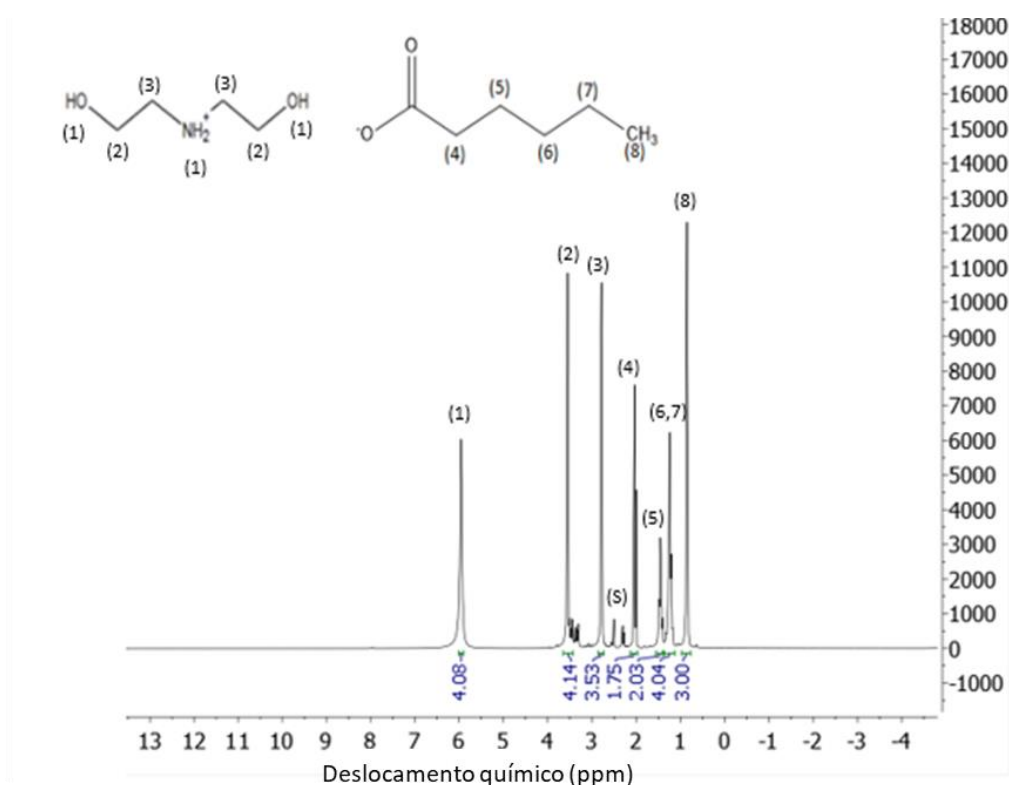


Figura 43- Espectro de  $^1\text{H}$ -RMN do [BHEA][Hx]

Os espectros confirmam que esses LIs foram sintetizados corretamente com 93,7% de pureza.

Os espectros de hidrogênio para o [DETA][Hx] são apresentados na Figura 44. Os espectros indicaram a presença de água deuterada, que é considerada um contaminante. Outro pico localizado próximo a 8 ppm também foi considerado contaminante.

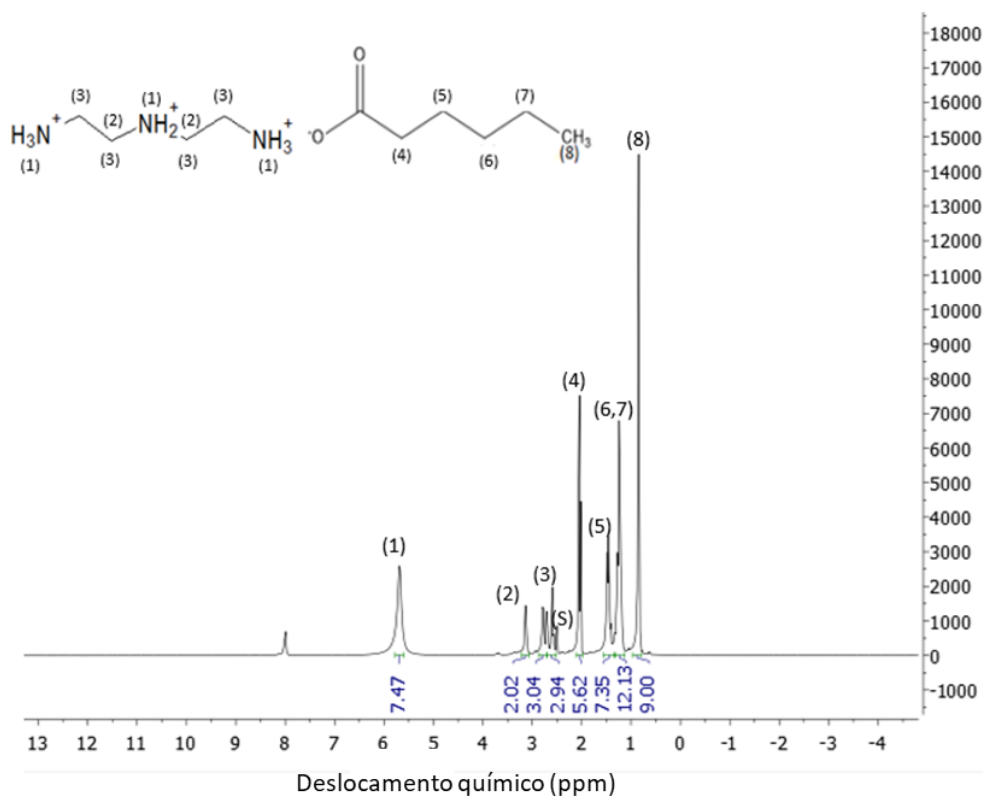


Figura 44 - Espectro de H-RMN do [DETA][Hx]

## Apêndice B

A seguir estão apresentados os resultados do planejamento estatístico dos líquidos [2HEA][Hx], [m2HEA][Hx], [e2HEA][Hx] e [BHEA][Hx].

Os resultados de cada ensaio do planejamento do líquido [2HEA][Hx] estão apresentados na Tabela 21.

Tabela 21 - Matriz de planejamento para o líquido [2HEA][Hx]

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

Tabela 22 - Efeito estimados das variáveis e suas interações para o [2HEA][Hx] ignorando as variáveis não significativas.

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

% variação explicada ( $R^2$ ) = 0,879

A regressão está descrita pela Equação B1:

$$\tau = 10,67 - 2,15.LI - 0,78.NaCl - 0,95.LI.NaCl \quad (B1)$$

onde:  $\tau$  é a tensão interfacial (mN/m),  $LI$  é a concentração de líquido iônico e  $NaCl$  é a concentração o sal, para os valores codificados.

Tabela 23 - ANOVA para o líquido [2HEA][Hx]

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

% variação explicada ( $R^2$ ) = 0,879;  $F_{tab} = F_{0,10;3;7} = 3,07$

Os resultados de cada ensaio do planejamento do líquido [m2HEA][Hx] estão apresentados na Tabela 24.

Tabela 24 - Matriz de planejamento para o líquido [m2HEA][Hx]

<b>Ensaio</b>	<b>LI (ppm)</b>	<b>NaCl (%)</b>	<b>Tensão interfacial (mN/m)</b>
1	14.624	1,46	13,8
2	85.476	1,46	13,4
3	14.624	8,54	12,8
4	85.476	8,54	7,9
5	100	5,00	16,4
6	100.000	5,00	10,3
7	50.050	0,00	14,6
8	50.050	10,00	11,5
9	50.050	5,00	14
10	50.050	5,00	13,5
11	50.050	5,00	13,8

Tabela 25 - Efeito estimados das variáveis e suas interações para o [m2HEA][Hx] ignorando as variáveis não significativas.

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

% variação explicada (R<sup>2</sup>) = 0,833

O modelo gerado a partir dos resultados do planejamento é representado pela Equação B2:

$$\tau = 13,12 - 1,89.LI - 1,33.NaCl - 1,25.LI.NaCl \quad (B2)$$

Tabela 26 - ANOVA para o líquido [m2HEA][Hx]

	Soma dos quadrados	G.L	Média dos quadrados	F <sub>calc</sub>	p- valor
(1)LI (PPM) (L)	<b>28,60</b>	<b>1</b>	<b>28,60</b>	<b>20,79</b>	<b>0,00</b>
(2) NaCl(%) (L)	<b>14,24</b>	<b>1</b>	<b>14,24</b>	<b>10,35</b>	<b>0,01</b>
<b>1L by 2L</b>	<b>5,06</b>	<b>1</b>	<b>5,06</b>	<b>3,68</b>	<b>0,10</b>
Resíduo	9,63	7	1,38		
Total SS	57,54	10			

% variação explicada (R<sup>2</sup>) = 0,833; F<sub>tab</sub> = F<sub>0,10;3;7</sub> = 3,07

Os resultados de cada ensaio do planejamento do líquido [e2HEA][Hx] estão apresentados na Tabela 27.

Tabela 27 - Matriz de planejamento para o líquido [e2HEA][Hx]

Ensaio	LI (ppm)	NaCl (%)	Tensão interfacial (mN/m)
1	14.624	1,46	13,7
2	85.476	1,46	11,3
3	14.624	8,54	13,9
4	85.476	8,54	9,3
5	100	5,00	18,4
6	100.000	5,00	9,7

7	50.050	0,00	9,4
8	50.050	10,00	3,2
9	50.050	5,00	11,1
10	50.050	5,00	10,5
11	50.050	5,00	10,2

Tabela 28 - Efeito estimados das variáveis e suas interações para o [e2HEA][Hx] ignorando as variáveis não significativas.

fator	Efeito	P	-90% (Limite de confiança)	90% (Limite de confiança)	Coefficientes
<b>Interação principal</b>	10,88	0,000000	10,33	11,44	10,88
<b>(1)LI (ppm) (L)</b>	-3,69	0,000140	-4,63	-2,76	-1,85
<b>LI (ppm) (Q)</b>	1,82	0,014202	0,76	2,89	0,91
<b>(2) NaCl(%) (L)</b>	-1,62	0,01	-2,55	-0,68	-0,80836

% variação explicada ( $R^2$ ) = 0,959

Com os valores codificados das variáveis foi gerado um modelo de segunda ordem para a tensão. Obteve-se então a Equação B3:

$$\tau = 10,88 - 1,85.LI + 0,91LI^2 - 0,81.NaCl \quad (B3)$$

Tabela 29 - ANOVA do líquido [e2HEA][Hx]

	Soma dos quadrados	G.L	Média dos quadrados	F <sub>calc</sub>	p-valor
<b>(1)LI (ppm) (L)</b>	<b>27,30</b>	<b>1</b>	<b>27,30</b>	<b>55,85</b>	<b>0,00</b>
<b>LI (ppm) (Q)</b>	<b>5,14</b>	<b>1</b>	<b>5,14</b>	<b>10,51</b>	<b>0,01</b>
<b>(2) NaCl(%) (L)</b>	<b>5,23</b>	<b>1</b>	<b>5,23</b>	<b>10,70</b>	<b>0,01</b>
Resíduo	3,42	7	0,49		
Total SS	41,09	10			

% variação explicada ( $R^2$ ) = 0,959;  $F_{\text{tab}} = F_{0,10;3;7} = 3,07$



Os resultados do planejamento do líquido [BHEA][Hx] estão apresentados na Tabela 30.

Tabela 30 - Matriz de planejamento para o líquido [BHEA][Hx]

<b>Ensaio</b>	<b>LI (ppm)</b>	<b>NaCl (%)</b>	<b>Tensão interfacial (mN/m)</b>
1	14.624	1,46	16
2	85.476	1,46	13,8
3	14.624	8,54	14,3
4	85.476	8,54	11
5	100	5,00	16,6
6	100.000	5,00	10,2
7	50.050	0,00	15,2
8	50.050	10,00	12
9	50.050	5,00	12
10	50.050	5,00	10,8
11	50.050	5,00	12,3

Tabela 31 - Efeito estimados das variáveis e suas interações para o [BHEA][Hx] ignorando as variáveis não significativas.

	<b>Efeito</b>	<b>P</b>	<b>-90% (Limite de confiança)</b>	<b>90% (Limite de confiança)</b>	<b>Coefficientes</b>
<b>Interação principal</b>	11,70	0,000000	10,87	12,53	11,70
<b>(1)LI (ppm) (L)</b>	-3,64	0,000441	-4,66	-2,62	-1,82
<b>LI (ppm) (Q)</b>	1,84	0,025666	0,63	3,05	0,92
<b>(2) NaCl(%) (L)</b>	-2,26	0,01	-3,27	-1,24	-1,12819
<b>NaCl(%) (Q)</b>	2,04	0,02	0,83	3,25	1,01875

Um modelo foi gerado a partir dos valores codificados de cada variável, sendo representado pela Equação B4:

$$\tau = 11,7 - 1,81.LI + 0,92.LI^2 - 1,13.NaCl + 1,02.NaCl^2 \quad (B4)$$

Tabela 32 - ANOVA para o líquido [BHEA][Hx]

	<b>Soma dos quadrados</b>	<b>G.L</b>	<b>Média dos quadrados</b>	<b>F<sub>calc</sub></b>	<b>p-valor</b>
<b>(1)LI(ppm)(L)</b>	<b>26,47</b>	<b>1</b>	<b>26,47</b>	<b>48,27</b>	<b>0,00</b>
<b>LI(ppm)(Q)</b>	<b>4,77</b>	<b>1</b>	<b>4,77</b>	<b>8,69</b>	<b>0,03</b>
<b>(2)NaCl(%)(L)</b>	<b>10,18</b>	<b>1</b>	<b>10,18</b>	<b>18,57</b>	<b>0,01</b>
<b>NaCl(%)(Q)</b>	<b>5,86</b>	<b>1</b>	<b>5,86</b>	<b>10,69</b>	<b>0,02</b>
Resíduo	3,29	6	0,55		
Total SS	48,17	10			

% variação explicada ( $R^2$ ) = 0,932;  $F_{tab} = F_{0,10;4;6} = 3,18$

O planejamento do [DETA][Hx] foi diferente dos demais líquidos, pois os níveis utilizados de concentração de líquido iônico não foram iguais ao utilizado no planejamento dos outros líquidos. A partir de testes experimentais observou-se que o [DETA][Hx] é insolúvel em água na faixa 30.000 ppm a 300.000 ppm aproximadamente. Porém, ao se adicionar sal na solução, a solubilidade do líquido em água diminui (SAKTHIVEL *et al.*, 2015), e o limite de solubilidade caiu de 30.000 ppm para 15.000 ppm. Por isso o nível máximo do planejamento para concentração de LI foi 15.000 ppm e o mínimo foi 100 ppm.

Os resultados do [DETA][Hx] foram apresentados no corpo do trabalho.