

11º CONGRESSO BRASILEIRO DE PESQUISA E DESENVOLVIMENTO EM PETRÓLEO E GÁS



TÍTULO DO TRABALHO:

ARGILA ORGANOFÍLICA COMO SORVENTE DE DERIVADOS DO PETRÓLEO: UMA COMPARAÇÃO COM SORVENTES COMERCIAIS

AUTORES:

Danilo Silva Ferreira¹, Meiry Gláucia Freire Rodrigues², Francisco Rolando Valenzuela-Díaz³, Luiz Carlos Lobato dos Santos¹, Kleberon Ricardo de Oliveira Pereira¹

INSTITUIÇÃO:

Bolsista PRH/ANP 36, ferreirad@ufba.br, ¹Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química, Universidade Federal da Bahia; ²Unidade Acadêmica de Engenharia Química, Universidade Federal de Campina Grande; ³Departamento de Engenharia Metalúrgica e de Materiais, Escola Politécnica da Universidade de São Paulo

ARGILA ORGANOFÍLICA COMO SORVENTE DE DERIVADOS DO PETRÓLEO: UMA COMPARAÇÃO COM SORVENTES COMERCIAIS

Resumo

As argilas estão entre as mais importantes matérias-primas utilizadas na indústria do petróleo, em função de suas múltiplas aplicações. Entre as principais possibilidades, a adsorção de compostos orgânicos constitui uma das tecnologias cada vez mais estudadas. Argilas do grupo da esmectita são as que apresentam a maior variedade de utilização industrial, tendo suas aplicações associadas à boa capacidade de adsorção, podendo tê-la incrementada mediante o emprego de tratamentos químicos. No presente estudo, a organofilização foi utilizada como tratamento visando potencializar a capacidade de sorção de uma argila esmectita a compostos orgânicos e comparar o seu efeito com adsorventes comerciais. Para tanto, partiu-se de uma amostra de argila esmectítica como material precursor, denominada PBA, proveniente do Estado da Paraíba, além do sal quaternário de amônio cloreto de hexadecil trimetil amônio, com predominância de C₁₆, para promover a organofilização. A argila organofílica obtida foi denominada como PBA-Organofílica, e os compostos orgânicos utilizados como solventes foram: diesel e gasolina. Como sorventes comerciais, e para efeito de comparação com a argila organofílica obtida, foram utilizados: absorvente natural inorgânico, absorvente de fibra celulósica e turfa desidratada. Os resultados obtidos indicaram eficiência no tratamento químico aplicado, visto que houve aumento do espaçamento interlamelar nas argilas, medido por difração de raios-X (DRX). A presença do composto orgânico nas lamelas da argila foi evidenciada por espectroscopia de infravermelho por transformada de Fourier (FTIR). Quanto ao teste de sorção da amostra tratada, verificou-se que o material organofílico obtido apresentou alta capacidade de sorção em gasolina e eficiência superior em relação aos sorventes comerciais utilizados para o mesmo combustível, tendo assim os materiais obtidos alto potencial de uso como sorventes de hidrocarbonetos.

Palavras-chave: argilas esmectitas, organofilização, sorção, hidrocarbonetos.

Abstract

Due to their multiple applications, clays are among the most important raw materials used in the oil industry. Among the main possibilities, the adsorption of organic compounds is one of the technologies increasingly studied. Clays of the smectite group have the greatest variety of industrial use, and their applications are associated with good adsorption capacity, which can be increased through chemical treatments. In the present study, organophilization was used as a treatment to enhance the sorption capacity of a smectite clay to organic compounds and compare its effect with commercial sorbents. For that, we started with a sample of smectitic clay as precursor material, called PBA, from the State of Paraíba, in addition to the quaternary ammonium salt of hexadecyl trimethyl ammonium chloride, with a predominance of C₁₆, to promote organophilization. The organophilic clay obtained was called PBA-Organofílica, and the organic compounds used as solvents were: diesel and gasoline. As commercial sorbents and for comparison with the organophilic clay obtained, the following were used: natural inorganic absorbent, cellulosic fiber absorbent, and dehydrated peat. The obtained results indicated efficiency in the applied chemical treatment, since there was an increase in the interlamellar spacing in the clays, measured by X-ray diffraction (XRD). The presence of the organic compound in the clay lamellae was evidenced by Fourier-Transform infrared spectroscopy (FTIR). As for the sorption test of the treated sample, it was found that the obtained organophilic material showed high sorption capacity in gasoline and superior efficiency in relation to commercial sorbents used for the same fuel, thus having high potential for use as sorbents for hydrocarbons.

Keywords: smectite clays, organophilization, sorption, hydrocarbons.

Introdução

O petróleo é um recurso natural não renovável, constituído essencialmente por uma mistura complexa de hidrocarbonetos, e que possui papel fundamental em diversas etapas da cadeia econômico-produtiva de uma sociedade. Em estado bruto, o óleo não possui valores expressivos, de modo que para que se obtenha o aproveitamento econômico máximo dos seus componentes é necessário que após a sua extração seja condicionado e transportado para as refinarias, onde é submetido a uma série de etapas de separação e produção de derivados de alto valor comercial (DO BRASIL, ARAÚJO, DE SOUSA, 2014; SPEIGHT, 2017). No entanto, durante as atividades de exploração, transporte, distribuição ou armazenamento do óleo e seus derivados, existe o risco da ocorrência de acidentes e derramamento em solo ou em corpos d'água, ocasionando sérios danos ambientais e à saúde humana (NASCIMENTO *et al.*, 2021).

Em estudo de caso, Dos Santos e Pagnussat (2020) reportam a ocorrência de 356 acidentes de vazamentos de óleo e derivados registrados pela Petrobras e suas controladas entre os anos de 2010 e 2018. Segundo os autores, os resultados obtidos indicam que, embora sejam números elevados, a empresa demonstrou atitudes responsáveis, sendo possível constatar a preocupação através da implementação do Plano Vazamento Zero, no ano de 2012. Já entre os anos 2019 e 2021 foram registrados vazamentos da ordem de 643,4 m³ de óleo e derivados (PETROBRAS, 2021).

A contaminação dos solos e de corpos hídricos por hidrocarbonetos tem sido extensivamente discutida ao longo dos anos (ABDULLAH; RAHMAH; MAN, 2010; DELLA-FLORA *et al.*, 2020). Nos casos de derramamento de gasolina ou diesel, uma das principais preocupações é a contaminação de aquíferos utilizados como fonte de abastecimento de água para o consumo humano. Isso porque os hidrocarbonetos mono aromáticos benzeno, tolueno, etilbenzeno e xilenos, chamados BTEX, são os componentes destes combustíveis que possuem maior solubilidade em água e, portanto, os primeiros contaminantes a atingirem os lençóis freáticos (CORSEUIL; MARINS, 1997; MOREIRA, 2018). Segundo Schmitt (2021), os efeitos tóxicos destes contaminantes nos seres humanos inicialmente levam à euforia, alucinação, letargia e outros efeitos depressores do sistema nervoso central. Além disso, doses elevadas podem levar a convulsões, asfixia, disfunções cardíacas, coma e morte (ALEGRETTI; THIESEN; MACIEL, 2004).

Neste cenário, se faz necessária a aplicação de técnicas remediadoras para a descontaminação das regiões afetadas. Atualmente, os métodos desenvolvidos consistem na remoção manual, aplicação de boias de contenção, utilização de *skimmers* fixos ou flutuantes, remoção mecânica, jateamento com água, emprego de materiais adsorventes, dispersantes químicos, queima *in situ*, biorremediação, e limpeza natural (DA SILVA *et al.*, 2022; MEIRELLES *et al.*, 2022). Algumas tecnologias avançadas, como a microfiltração e membranas de nano e ultrafiltração, têm sido investigadas. No entanto, o custo elevado destas abordagens representa uma barreira para sua ampla aplicação (MORIWAKI *et al.*, 2009). Além dos fatores econômicos associados à implementação de novas tecnologias, muitos métodos físico-químicos tradicionais contribuem para a geração de produtos secundários, que não são ecologicamente corretos e acabam exigindo esforços adicionais para o seu manuseio (KUMARI; SINGH, 2016).

Visando contornar estes problemas, diferentes materiais têm sido investigados para a remediação das áreas contaminadas. Entre estes, o emprego de sorventes consiste em um método eficaz, e que pode ser realizado por meio de materiais de baixo custo, o que tem levado a comunidade científica ao desenvolvimento de inúmeros estudos (DOS ANJOS *et al.*, 2021; WAHI *et al.*, 2013). De acordo com De Paula *et al.* (2017), sorventes são materiais sólidos, geralmente porosos, de grande área superficial, cujos principais fenômenos que ocorrem em sua superfície são a absorção e adsorção de analitos, os quais podem atuar independentemente ou em conjunto. Estes materiais geralmente são classificados em três categorias básicas: sintéticos, inorgânicos e orgânicos naturais, tendo o último várias vantagens sobre os demais, como baixo custo, facilidade de obtenção e abundante presença na

natureza. Por outro lado, comercialmente os sorventes sintéticos (polímeros, copolímeros, entre outros) têm sido os mais utilizados nos casos de derramamento de óleo, em função da sua alta eficiência e excelentes propriedades hidrofóbicas e oleofílicas (DOS ANJOS *et al.*, 2021).

Devido a afinidade que possuem por compostos orgânicos, as argilas organofílicas são largamente estudadas na adsorção e retenção de resíduos perigosos, industriais e contaminantes sólidos (JOSÉ *et al.*, 2002; VIANNA *et al.*, 2002). Argilas organofílicas comerciais têm sido sintetizadas principalmente a partir de argilas esmectíticas sódicas, que são altamente hidrofílicas, pela adição de sais quaternários de amônio a dispersões aquosas de argilas esmectíticas sódicas, tornando-as hidrofóbicas (ALEXANDRE, *et al.*, 2019; PEREIRA; RODRIGUES; VALENZUELA-DÍAZ, 2007). Neste sentido, a utilização destes materiais como sorventes de hidrocarbonetos torna-se interessante.

Diante do exposto, o presente trabalho se propôs a sintetizar argila organofílica, avaliar a eficiência do material obtido na sorção de diesel e gasolina, e comparar seu desempenho com sorventes comerciais.

Metodologia

Para a obtenção da argila organofílica, foi utilizada uma amostra de argila precursora do tipo esmectita, denominada como PBA, oriunda do Estado da Paraíba. A metodologia utilizada na organofilização foi empregada seguindo os estudos de Pereira (2008), utilizando o sal quaternário: cloreto de hexadecil trimetil amônio, com predominância de C₁₆.

Inicialmente foi preparada uma dispersão aquosa de argila desagregada e moída. Após a adição da amostra, promoveu-se agitação por 20 minutos. Acrescentou-se uma solução de carbonato de sódio a 20% e aqueceu-se até 95-97 °C. Após fervura e resfriamento, acrescentou-se solução de sal quaternário de amônio e continuou-se a agitação por 2 horas. Após este período, a dispersão foi filtrada e o material foi lavado com água destilada. Ao término da filtração, o material obtido foi seco em estufa a 60 °C por 48 horas e caracterizado por Difração de Raios-X (DRX), em aparelho da marca Philips X'PERT MPD e Espectroscopia na Região do Infravermelho (FTIR), utilizando-se analisador Espectrômetro FTIR MAGNA 560 ESPS Nicolet.

A capacidade de sorção de diesel e gasolina foi medida baseando-se em métodos padrões para o teste de desempenho de adsorventes, seguindo as normas ASTM F716-82 e ASTM F726-99 (ASTM, 1993). Inicialmente pesou-se 1,0 g da amostra e colocou-se em cesta metálica de peso conhecido. Este conjunto permaneceu por 15 minutos em recipiente que continha o solvente. Após este período pesou-se o conjunto, onde a diferença entre peso inicial e final indica o que foi sorvido pela amostra.

Para comparação com as argilas organofílicas, foram utilizados 3 sorventes comerciais: absorvente natural inorgânico (Sorvente A); absorvente de fibra celulósica quimicamente modificada (Sorvente B) e turfa desidratada (Sorvente C).

Resultados e Discussão

Na Figura 1 apresentam-se as curvas de difração de raios-X da amostra natural PBA e organofilizada. Nota-se que a amostra natural evidencia a intensidade mais alta do pico característico de argilas do tipo esmectítico e encontra-se dentro da faixa apresentada pelos argilominerais deste grupo, apresentando o pico correspondente à distância interplanar $d_{(001)}$ a aproximadamente 1,4nm (GOMES, 1988). Verificou-se a presença de outros picos nas faixas: 0,469 nm (correspondente ao argilomineral esmectítico); 0,408 nm (correspondente ao argilomineral esmectítico); 0,318 nm (correspondente ao quartzo); 0,255 nm (correspondente ao quartzo) e 0,149 nm (correspondente à distância basal $d_{(060)}$), evidenciando que os argilominerais esmectíticos são dioctaédricos (VALENZUELA DÍAZ, 1994).

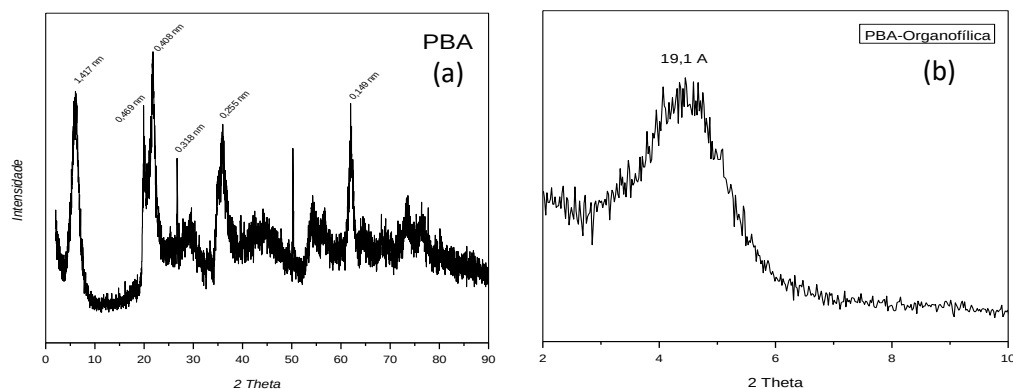


Figura 1 – Difratomogramas das amostras: (a) amostra natural PBA e (b) PBA organofílica.

Nota-se que o resultado de espaçamento basal (d_{001}) da amostra tratada com o sal quaternário foi de 1,94 nm. Em relação à amostra natural, esta apresentou aumento na d_{001} , indicando que o cátion quaternário foi intercalado nas camadas interlamelares da argila.

Os espectros na região do infravermelho, tanto da amostra natural quanto organofilizada, estão apresentados na Figura 2. Segundo Zhang *et al.* (2003) e Bala, Samantaray e Srivastava (2000), o aparecimento de bandas está relacionado aos seguintes aspectos: bandas compreendidas entre $3633 - 3628 \text{ cm}^{-1}$ e 1630 cm^{-1} são referentes as vibrações de estiramento do grupo O-H; os picos característicos da ligação Si-O são frequentes na faixa de $1100 - 1040 \text{ cm}^{-1}$ e $523 - 525 \text{ cm}^{-1}$; na faixa de 630 cm^{-1} ocorre a ligação Al-O; as camadas octaédricas são frequentes nas faixas de 920 cm^{-1} , 800 cm^{-1} e 525 cm^{-1} ; a presença destes picos na amostra indica características de argilas do tipo esmectítico, estando em conformidade com os difratogramas de raios-X.

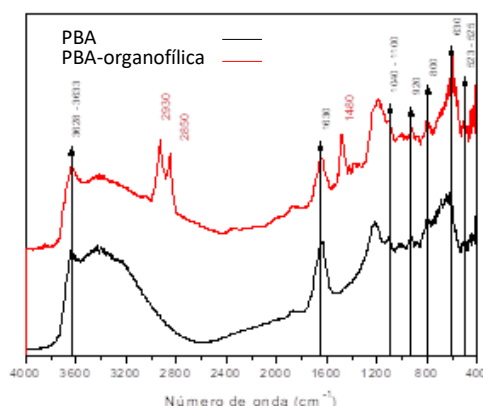


Figura 2 – Espectroscopia na região do infravermelho da amostra natural PBA e PBA organofílica.

O pares de bandas nas faixas de $2850 - 2930 \text{ cm}^{-1}$ são referentes a presença do grupo CH_2 e o grupo CH_3 ocorre na faixa de 1480 cm^{-1} (VIANNA *et al.*, 2002), indicando assim a presença do cátion do sal quaternário. Além destes, observa-se que os picos referentes às camadas octaédricas do argilomineral também estão presentes na amostra tratada com o sal quaternário, indicando assim, que a estrutura não foi modificada. Através das técnicas de difração de raios-X e dos espectros na região do infravermelho, foi possível verificar a efetiva intercalação do cátion do sal quaternário de amônio na amostra estudada, estando em conformidade com os difratogramas de raios-X.

Na Figura 3 estão apresentados os resultados de sorção em diesel e gasolina, tanto pela amostra natural quanto organofilizada.

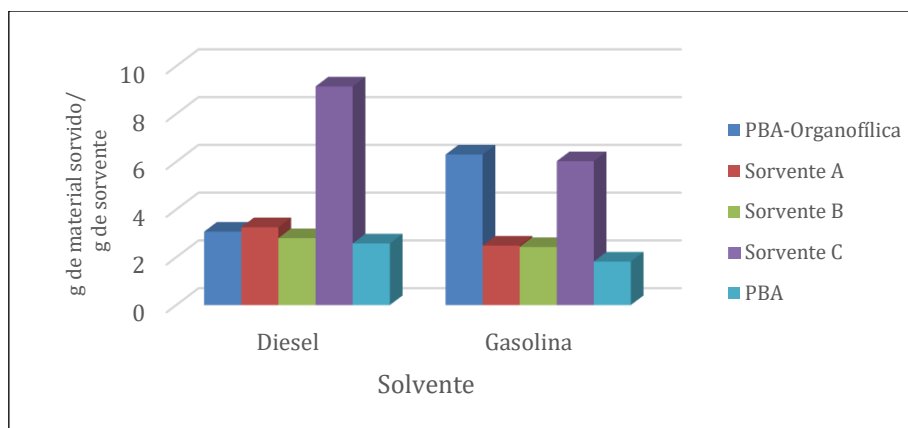


Figura 3 – Sorção de solventes orgânicos pela amostra natural PBA e PBA organofílica.

Com os resultados apresentados na Figura 3 para o teste de sorção, verifica-se que o tratamento químico empregado promoveu um aumento na capacidade de sorção da argila esmectítica tanto para o diesel quanto para a gasolina, sendo que para este último combustível os efeitos da organofilização foram mais acentuados.

Em comparação às amostras comerciais, observa-se que a amostra tratada apresentou uma performance similar aos demais sorventes testados na sorção do diesel, com exceção do sorvente C que obteve uma capacidade de sorção proeminente. No entanto, no que se refere a gasolina, nota-se que a argila organofílica sintetizada apresentou uma capacidade de sorção superior aos sorventes comerciais testados.

Conclusões

Observou-se que a amostra utilizada apresentou, em sua composição, a predominância do argilomineral esmectítico e os espectros na região do infravermelho apresentam conformidade com os difratogramas de raios-X, no qual foram registradas composição referentes às camadas do argilomineral esmectítico. Através das técnicas de difração de raios-X e dos espectros na região do infravermelho, foi possível verificar a efetiva intercalação do cátion do sal quaternário de amônio na amostra estudada.

A amostra organofilizada apresentou eficiência na sorção de gasolina, sendo superior quando comparada aos sorventes comerciais testados, o que evidencia um alto potencial para a implementação dos materiais obtidos como sorventes de hidrocarbonetos. No que se refere ao diesel, foi observada uma sorção aproximada em relação aos sorventes comerciais A e B, no entanto, para este combustível o sorvente C apresentou eficiência superior.

Agradecimentos

Os autores agradecem o apoio financeiro do Programa de Recursos Humanos da Agência Nacional do Petróleo, Gás Natural e Biocombustíveis (PRH/ANP – PRH36/UFBA), suportado com recursos provenientes do investimento de empresas petrolíferas qualificadas na Cláusula de PD&I da Resolução ANP nº 50/2015 e ao Conselho Nacional de Desenvolvimento Científico e Tecnológico (CNPq). O presente trabalho foi realizado com apoio da Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior – Brasil (CAPES) - Código de Financiamento 001.

Referências Bibliográficas

ABDULLAH, M. A.; RAHMAH, A. U.; MAN, Z. Physicochemical and sorption characteristics of

Malaysian Ceiba pentandra (L.) Gaertn. as a natural oil sorbent. **Journal of Hazardous Materials**, v. 177, n. 1–3, p. 683–691, 2010.

ALEGRETTI, A. P.; THIESEN, F. V.; MACIEL, G. P. Analytical method for evaluation of exposure to benzene, toluene, xylene in blood by gas chromatography preceded by solid phase microextraction. **Journal of Chromatography B: Analytical Technologies in the Biomedical and Life Sciences**, v. 809, n. 1, p. 183–187, 2004.

ALEXANDRE, M. H. M. *et al.* Obtenção de argila organofílica e estudo da sua aplicação na adsorção de hidrocarbonetos emulsificados em água. **XXVIII Encontro Nacional de Tratamento de Minérios e Metalurgia Extrativa** (anais), Belo Horizonte-MG, 2019.

AMERICAN SOCIETY FOR TESTING AND MATERIALS - (ASTM). **Standard Methods of Testing Sorbent Performance of Absorbents**. Designation: F716-82 (Reapproved 1993), 1993.

BALA, P.; SAMATARAY, B. K.; SRIVASTAVA, S. K. Synthesis and characterization of Na-montmorillonite-alkylammonium intercalation compounds. **Materials Research Bulletin**, v. 35, p. 1717-1724, 2000.

CORSEUIL, H. X.; MARINS, M. D. M. Contaminação de águas subterrâneas por derramamentos de gasolina: o problema é grave? **Revista Engenharia Sanitária e Ambiental**, v. 2, p. 50–54, 1997.

DA SILVA, D. P. S. *et al.* Contaminação de águas superficiais e subterrâneas pelo derramamento de combustíveis e suas possíveis remediações. **Brazilian Journal of Development**, v. 8, n. 2, p. 8557–8572, 2022.

DE PAULA, R. G. *et al.* Potencial de sorção do bagaço da cana-de-açúcar na contenção e remoção de derramamento de petróleo e derivados. **Engevista**, v. 19, p. 122–131, 2017.

DELLA-FLORA, I. K. *et al.* Uma revisão das tecnologias de bioestimulação orgânica de solos contaminados com hidrocarbonetos de petróleo. **Brazilian Journal of Development**, v. 6, n. 9, p. 72256–72269, 2020.

DO BRASIL, N. Í.; ARAÚJO, M. A. S.; DE SOUSA, E. C. M. **Processamento de Petróleo e gás: Petróleo e seus derivados, processamento primário, processo de refino, petroquímica, meio ambiente**. Rio de Janeiro, RJ: LTC, 2014.

DOS ANJOS, R. B. *et al.* Biossorbente do pó do mandacaru (cereus jamacaru dc) hidrofobizado para remoção de diesel em casos de derramamento. **Recima21 - Revista Científica Multidisciplinar**, v. 2, n. 8, 2021.

DOS SANTOS, L. K.; PAGNUSSAT, A. Relação entre acidentes ambientais e o preço das ações: estudo de caso na Petrobrás S/A. **Revista Científica da Ajes**, v. 9, n. 18, p. 165–185, 2020.

GOMES, C. F. Argilas - o que são e para que servem, Fund. **Calouste Gulbenkian, Lisboa, Portugal**, 1988.

JOSÉ, C. L. V. *et al.* **Sintetização de argilas organofílicas visando seu uso no controle ambiental de resíduos de fenol**. Anais do 46º Congresso Brasileiro de Cerâmica (CD-Rom), São Paulo-SP, p. 1685-1695, 2002.

KUMARI, B.; SINGH, D. P. A review on multifaceted application of nanoparticles in the field of

bioremediation of petroleum hydrocarbons. **Ecological Engineering**, v. 97, p. 98-105, 2016.

MEIRELLES, A. C. L. E. *et al.* Patent prospecting of biosorbents used for oil and derivatives sorption. **Research, Society and Development**, v. 11, n. 6, 2022.

MOREIRA, T. M. **Avaliação da viabilidade de biossorventes alternativos na recuperação de corpos hídricos contaminados por derramamento de derivados do petróleo.** 2018. 109 p. Dissertação (Mestrado em Tecnologia Nuclear Materiais), Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares, IPEN-CNEN/SP, São Paulo, 2018.

MORIWAKI, H. *et al.* Utilization of silkworm cocoon waste as a sorbent for the removal of oil from water. **Journal of Hazardous Materials**, v. 165, n. 1–3, p. 266–270, 2009.

NASCIMENTO, N. R. *et al.* Atividade petrolífera offshore e sua relação com os impactos ambientais nos ecossistemas marinhos. **Meio ambiente**, v. 063, n. 3, p. 046–063, 2021.

PETROBRAS - Petróleo Brasileiro. **Relatório Anual de Sustentabilidade (RAS)**, 2021. Disponível em: <https://www.investidorpetrobras.com.br/apresentacoes-relatorios-e-eventos/relatorios-anuais/>. Acesso em: 12 de set. 2022.

PEREIRA, K. R. O.; RODRIGUES, M. G. F.; VALENZUELA-DIAZ. Síntese e caracterização de argilas organofílicas : comparação no uso de dois métodos. **Revista Eletrônica de Materiais e Processos**, v. 2, n. 2, p. 1–8, 2007.

PEREIRA, K. R. O. **Estudo, em escala de laboratório, do uso de argilas do tipo bofe na obtenção de argilas organofílicas e ativadas.** Tese (Doutorado) - Escola Politécnica da Universidade de São Paulo, Departamento de Engenharia Metalúrgica e de Materiais, São Paulo, 2008.

SPEIGHT, J. G. **Handbook of petroleum refining.** CRC press, 2017.

SCHMITT, C. L. **Verificação de presença de BTEX e HPA utilizando dados amostrais de postos de gasolina no município de Maringá-PR.** Trabalho de Conclusão de Curso (Graduação em Geologia), Universidade Federal do Pampa - UNIPAMPA, 2021.

VIANNA, M. M. G. R. *et al.* **Preparação de duas argilas organofílicas visando seu uso como sorventes de hidrocarbonetos.** Anais do 46º Congresso Brasileiro de Cerâmica (CD-Rom), São Paulo-SP, p. 1860-1871, 2002.

VALENZUELA-DÍAZ, F. R. **Preparação a nível de laboratório de algumas argilas esmectíticas organofílicas.** Tese (Doutorado), Departamento de Engenharia Química da Escola Politécnica da Universidade de São Paulo, São Paulo-SP, 256p., 1994.

WAHI, R. *et al.* Oil removal from aqueous state by natural fibrous sorbent: An overview. **Separation and Purification Technology**, v. 113, p. 51–63, 2013.

ZHANG, W, A. *et al.* Influence of four different types of organophilic clay on the morphology and thermal properties of polystyrene/clay nanocomposites prepared by using the γ -ray irradiation technique. **European Polymer Journal**, v. 39, p. 2323-2328, 2003.