

12º CONGRESSO BRASILEIRO DE PESQUISA E DESENVOLVIMENTO EM PETRÓLEO E GÁS



TÍTULO DO TRABALHO:

REGENERAÇÃO DE Palygorskita pós adsorção de óleo para potencial uso como aditivo para fluidos de perfuração

AUTORES:

Luís Felipe Ribeiro Andrade^{1,*}, Luciana S. Spinelli^{1,2}, Erick Lorenzato Ferreira Vianna³

INSTITUIÇÃO:

¹Laboratório de Macromoléculas e Colóides na Indústria de Petróleo, IMA, UFRJ,
²Programa de Engenharia em Nanotecnologia, COPPE, UFRJ, ³SENAI CETIQT

REGENERAÇÃO DE Palygorskita Pós Adsorção de Óleo para Potencial Uso como Aditivo para Fluidos de Perfuração

Resumo

Palygorskita é um argilomineral poroso de estrutura fibrosa, com canais de sessão reta entre 0,37 a 0,64 nanômetros e elevada superfície específica, em torno de 170 a 200 m²/g, encontrado no Brasil principalmente no estado do Piauí. Apesar de suas ótimas propriedades superficiais e adsorptivas, a palygorskita atualmente é subutilizada, gerando um baixo valor agregado ao material. Devido a isso, diversos estudos inovadores têm sido desenvolvidos, como a aplicação do argilomineral como adsorvente de efluentes orgânicos e contaminantes, como óleo ou azul de metileno em água; e como viscosificante em fluidos de perfuração. O presente estudo visa a reutilização da palygorskita pós-adsorção de petróleo em água oleosa como aditivo em fluidos de perfuração, dentro do contexto de economia circular e reaproveitamento de resíduos industriais. Primeiramente, o argilomineral já beneficiado, com granulometria menor que 40 µm, foi aplicado como adsorvente de óleo até sua saturação, onde o material foi adicionado à uma água oleosa recém-preparada. A avaliação da eficiência de remoção de petróleo da água pela palygorskita foi feita pela medição da concentração do óleo residual pós adsorção extraído do meio pela utilização n-hexano e analisado em espectrômetro de ultravioleta-visível e comparado com uma curva de calibração de óleo em n-hexano. A cada adsorção, as amostras de palygorskita foram regeneradas por meio de secagem a diferentes tempos e temperaturas. A avaliação da condição ótima de regeneração se deu por meio da análise de superfície específica e da capacidade de adsorção. As amostras regeneradas serão usadas no preparo de fluidos de perfuração de base aquosa, em concentração tal de palygorskita que seja capaz de manter as propriedades do fluido dentro da faixa especificada pela norma técnica da Petrobras N-2605.

Palavras-chave: palygorskita, adsorção, fluidos de perfuração, economia circular.

Abstract

Palygorskite is a porous clay mineral with a fibrous structure, featuring straight-section channels ranging from 0.37 to 0.64 nanometers and a high specific surface area, around 170 to 200 m²/g, found in Brazil mainly in the state of Piauí. Despite its excellent surface and adsorptive properties, palygorskite is currently underutilized, resulting in a low added value to the material. Due to this, several innovative studies have been developed, such as the application of the clay mineral as an adsorbent for organic effluents and contaminants like oil or methylene blue in water; and as a viscosifier in drilling fluids. The present study aims to reuse palygorskite after the adsorption of oil in oily water as an additive in drilling fluids, within the context of circular economy and industrial waste reuse. Firstly, the already beneficiated clay mineral, with a particle size of less than 40 µm, was applied as an oil adsorbent until its saturation, where the material was added to a freshly prepared oily water. The evaluation of the efficiency of oil removal from water by palygorskite was performed by measuring the concentration of the residual oil after adsorption, extracted from the medium using n-hexane and analyzed by ultraviolet-visible spectrophotometer and compared with an oil calibration curve in n-hexane. After each adsorption, the palygorskite samples were regenerated by drying at 100 °C in an oven for 24 hours, followed by insertion of the material in a muffle furnace at 325 °C for 30 minutes, at 550 °C for 10 and 50 minutes, or 100 °C for 10 and 50 minutes. The evaluation of the optimal regeneration condition was done through specific surface area analysis and adsorption capacity. The regenerated samples will be used in the preparation of water-based drilling fluids, in such a concentration of palygorskite that it is capable of maintaining the fluid properties within the range specified by Petrobras technical standard N-2605.

Keywords: palygorskite, adsorption, drilling fluids, circular economy.

Introdução

São muitas as etapas da indústria de petróleo que utilizam ou podem utilizar argilominerais como aditivos para aumentar suas eficiências focando na melhoria de processos. Uma das etapas é a perfuração do poço de petróleo, onde é utilizado um fluido de perfuração, no qual, dentre suas funções, estão o resfriamento de brocas de perfuração, manter um equilíbrio de pressão entre as paredes dos poços (evitando colapsos), carreamento de cascalhos para a superfície, entre outras (MARTINS, 2023). Um dos aditivos mais utilizados em fluidos de perfuração são os argilominerais, principalmente a bentonita e a palygorskita. Essencialmente, tais argilominerais, quando utilizados numa aditivação, contribuem para uma maior viscosidade e redução da perda de fluido para a formação rochosa (ZHANG *et al.*, 2020).

Outra etapa dessa vasta indústria é a de tratamento de óleo. Especificamente nessa etapa, com o fato de que há a produção conjunta de óleo, água e gás, o problema relativo à separação de água produzida, que pode ser definida como um subproduto aquoso contaminado com petróleo, precisa ser resolvido. A água produzida pode ser proveniente tanto das formações rochosas quanto da reinjeção de fluidos aquosos durante a recuperação avançada (VIANNA, 2020). Eventualmente, a água produzida será descartada na natureza, porém, para que tal descarte ocorra, é necessário que ela seja tratada de forma a reduzir a concentração de impurezas, como demanda a Resolução CONAMA nº 357, de 17 de março de 2005, que limita a quantidade de óleo em água de 20 ppm. Dentre as técnicas de remoção de óleo em água, pode-se utilizar a adsorção por meio de argilominerais (dentre eles, a palygorskita), sendo dela uma das alternativas ambientalmente corretas e financeiramente viáveis (Vianna, 2020).

O presente trabalho possui como objetivo avaliar o potencial de regeneração/reutilização da palygorskita como adsorvente de petróleo em água, caracterizar sua composição mineralógica e quantificar propriedades de superfície por meio de análises de área superficial (tanto antes quanto após os processos de adsorção) para, em um próximo passo, verificar a viabilidade de reciclagem de tal argilomineral para sua utilização em fluidos de perfuração.

Metodologia

A composição mineralógica da palygorskita utilizada neste trabalho foi avaliada através de um difratômetro de raios X Bruker (DRX). A superfície específica da palygorskita foi medida por meio de um analisador de área superficial e tamanho de poros (ReoTerm), por adsorção de gás N₂.

Para os ensaios de adsorção, a água oleosa foi preparada misturando-se salmoura com 35000 ppm (10:1 NaCl e CaCl₂) com 500ppm de óleo. A curva cinética de adsorção foi realizada pela adição de 0,05 g de argilomineral em 50 mL de água oleosa em Erlenmeyer sob agitação nos tempos de 5, 10, 15, 20, 40 e 80 minutos. Após cada período de tempo, 30 ml de água oleosa com a palygorskita foi inserida num tubo do tipo Falcon, centrifugada por 10 minutos em 4000 rpm, a fim de separar a argila

da água. A determinação da concentração de óleo foi realizada tanto na água oleosa mãe, quanto na água oleosa pós-adsorção. Para determinação da concentração do meio pós-adsorção, primeiro extraiu-se óleo da água oleosa. Para as amostras pós-adsorção o óleo contido em um volume de 5 mL de água oleosa foi extraído utilizando-se 5 mL de n-hexano 99%, e, em seguida, com a solução de óleo em hexano foi determinado a concentração de óleo na água. Para a mãe, realizou-se a extração com n-hexano na proporção de 1:9 para ser obtenção da concentração inicial, e assim, obter eficiência de remoção de óleo pelo argilomineral.

A determinação da concentração de óleo na água foi realizada pela medição de absorbância por espectrometria de ultravioleta-visível, utilizando o equipamento UV-1900i, Shimadzu. Para tanto, primeiramente, uma curva de calibração foi construída, utilizando espectros de absorbância em função do comprimento de onda na faixa de 200 a 800 nm, de soluções de óleo em n-hexano na faixa de concentração entre 10 e 100 ppm. A partir desses resultados, foi construído um gráfico de concentração final de óleo sobre concentração inicial de óleo (q/q_0) por tempo (t).

A interpretação física do mecanismo de adsorção do óleo pela palygorskita foi realizada através da aplicação dos modelos matemáticos linearizados de de Langmuir e Freundlich, Equação 1 e 2 respectivamente, nos dados da isoterma de adsorção.

(1)

$$C_0/q = (1/[q_m * b]) + (C_0/q_m)$$

(2)

$$\ln(q) = (1/n) * \ln(C_0) + \ln(KF)$$

Obtidos os resultados da curva cinética, destinado a ver o tempo mínimo necessário para a saturação, a próxima etapa envolveu avaliar a isoterma de adsorção. Portanto, foi avaliada a capacidade de remoção da palygorskita em diferentes concentrações de óleo (800, 1000, 1500, 2000, 2500, 3000, 3500, 4000 e 4500 ppm), seguindo o mesmo passo a passo descrito anteriormente, mas com tempo fixado no menor valor que a capacidade se mantém constante, obtido na curva cinética. Com tal metodologia, foi avaliada a capacidade de remoção de óleo da palygorskita em g de óleo/g de palygorskita.

O potencial de regeneração/reutilização da palygorskita foi avaliado por meio do tratamento térmico da palygorskita, separada na centrífuga, após adsorções de 500 ppm, em uma mufla (Jung) em diferentes temperaturas (100 °C, 325 °C e 550 °C) e tempos (10, 30 e 50 minutos). Para entender os fenômenos e modificações da estrutura do argilomineral pelas condições de regeneração, avaliou-se suas propriedades texturais (superfície específica, tamanho e volume de poro) para cada sistema depois do tratamento e comparou-se com os valores de referência da palygorskita pré-adsorção e tratamento.

Resultados e Discussão

Na caracterização mineralógica do argilomineral utilizado, ao observar os picos presentes no difratograma, é possível detectar tanto quartzo quanto caulinita, dois dos inúmeros recursos naturais abundantes em reservas minerais ao longo do país, além da palygorskita (Figura 1).

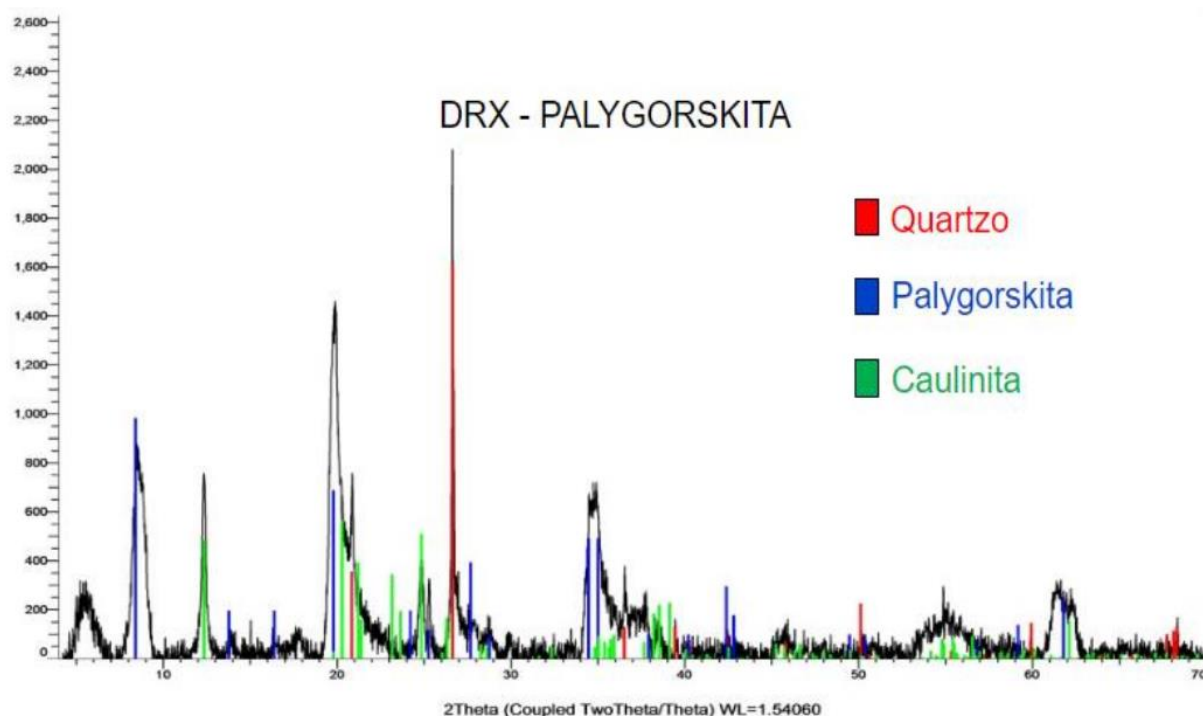
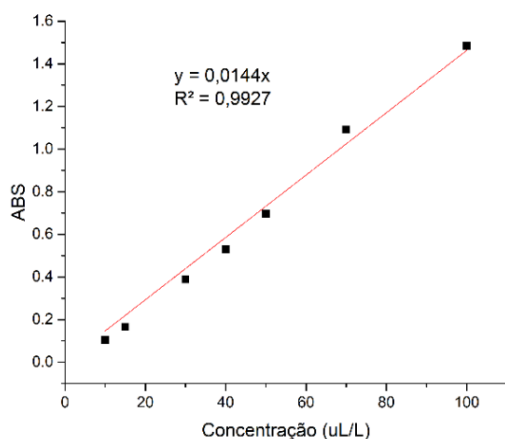
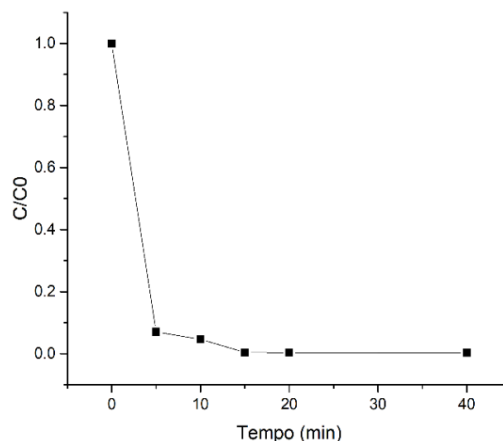


Figura 1: Difractometria de Raios X de uma amostra de palygorskita

A Figura 2 mostra a curva de calibração de óleo em hexano obtida pelo UV/Vis e a curva cinética do processo. Foi encontrado um ajuste linear (R^2) com o valor de 0,9927, com a absorbância podendo ser definida pela fórmula $ABS=0,0144x$, sendo C a concentração de petróleo. De acordo com o gráfico da Figura 2b, a palygorskita satura em 20 minutos. Ou seja, após esse intervalo de tempo, ocorre a saturação dos poros do argilomineral chegando-se ao estado de equilíbrio.



(a)



(b)

Figura 2: Curva de calibração de óleo em hexano (a) e curva cinética de adsorção (b)

Tendo-se a curva cinética, fixou-se o tempo de 20 minutos para a determinação da isoterma de adsorção. A partir desta análise, foi observado que a capacidade máxima de remoção da palygorskita é de 2700 mg/g, ou seja, a cada 1 g de palygorskita 2700 mg de óleo em solução são removidos.

Utilizando os resultados da isoterma de adsorção e substituindo-os nos modelos matemáticos linearizados de Langmuir e Freundlich, (Figura 3) foi possível obter um $R^2 = 0,448$ para o modelo de Langmuir, enquanto o modelo de Freundlich apresentou o $R^2 = 0,967$. Comparando ambos os ajustes, foi possível concluir que o modelo de Freundlich se ajusta melhor o processo, o que indica que o mecanismo de adsorção se dá pelo processo de fisissorção, ou seja, ocorre uma deposição heterogênea e em multicamadas de adsorvato no material adsorvente.

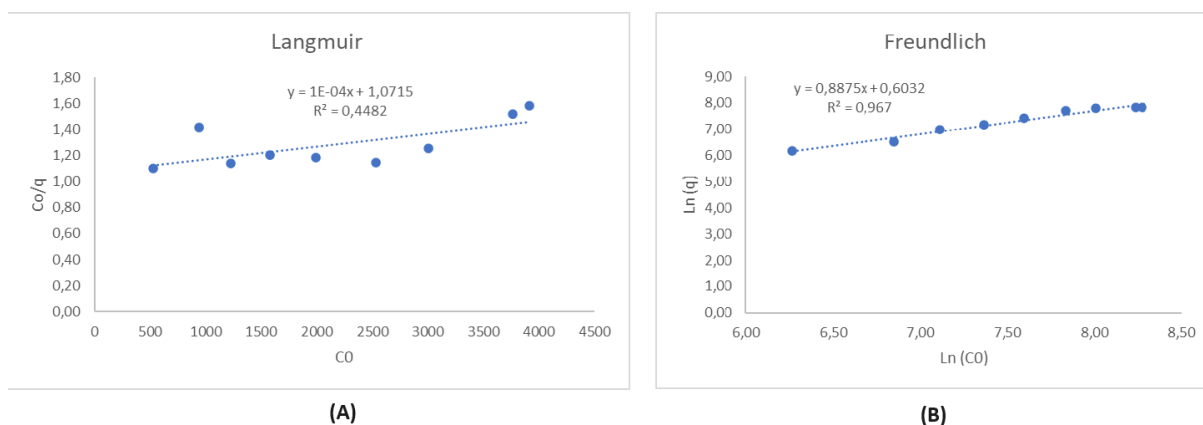


Figura 3 - Ajuste dos dados experimentais para o modelo de (A) Langmuir e (B) Freundlich

Uma vez que o modelo de Freundlich apresentou melhor resultado, pode-se estimar os parâmetros físicos da adsorção (Tabela 1). Uma vez que $n > 1$, tem-se que a adsorção é um processo favorável. Já $KF > 1$ indica que a palygorskita tem capacidade moderada de adsorver o óleo.

Tabela 1 - Parâmetros da equação de Freundlich

Parâmetro	Valor
$1/n$	0,8875
$\ln(KF)$	0,6032
n	1,1268
KF	1,8279

Para o teste de recuperação das amostras, a Figura 4 apresenta os resultados de adsorção. Desta forma, pode-se inferir que não houve diferença estatística no processo e, sendo assim, o parâmetro 100°C/10 minutos, apresenta o melhor custo-benefício em termos de gastos energéticos. No entanto, os resultados das propriedades texturais serão os mais indicados para verificar a melhor condição de regeneração da palygorskita pós-adsorção. Esses resultados estão apresentados na Tabela 1.

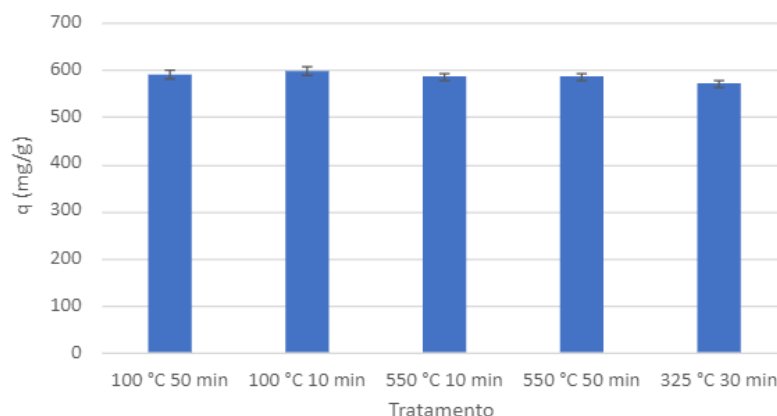


Figura 4: Capacidade de remoção das amostras regeneradas para os diversos tratamentos

Observa-se que após o tratamento ocorreu redução da área superficial, enquanto o diâmetro de poros aumentou com base nos resultados de duas condições de regeneração: 100°C/50 min e 550°C/10 min. Para o primeiro caso, 100 °C por 50 min, pode ter ocorrido desidratação superficial e aglomeração de partículas, levando à redução da área superficial e ao aumento do diâmetro dos poros. Já para o segundo, 550 °C por 10 min, provavelmente houve a decomposição e reestruturação dos poros, desidratação estrutural, possível colapso parcial da estrutura, resultando em alterações na área e no diâmetro dos poros. Em termos de área superficial, o parâmetro 550 °C por 10 minutos regenera mais a palygorskita para suas propriedades originais, indicando melhor condição de regeneração, apesar de apresentar um mais alto gasto energético.

Tabela 2 - Propriedades texturais pelo tratamento térmico

Tratamento Térmico	Área Superficial (m ² /g)	Diâmetro dos Poros (nm)
Inicial	172,8	7,38
100 °C por 50 min	57,7	12,3
550 °C por 10 min	97,0	9,93

Conclusões

A palygorskita apresentou bom desempenho como um material adsorvente de petróleo em água salina. Pelos resultados da curva cinética, cerca de 90% do contaminante é adsorvido em torno de 5 minutos. Além disso, de acordo com as análises de isoterma, o material apresentou uma capacidade de adsorção (qm) de 2700 mg/g. O mecanismo de adsorção pode ser classificado como fisissorção, modelada pela equação de Freundlich. Até o momento, a regeneração térmica realizada em 550°C durante 10 minutos foi a que melhor recuperou a área de superfície original. Portanto, para outras

readsorções e identificação do número de vezes que a palygorskita poderia ser utilizada com eficiência nesse processo, a recuperação do material nesse tempo e temperatura é a mais adequada. E, finalmente, também sendo mais adequada para sua futura utilização, buscando propriedades mais adequadas para uso em fluidos de perfuração.

Agradecimentos

Apoio financeiro do Programa de Recursos Humanos da Agência Nacional do Petróleo, Gás Natural e Biocombustíveis – PRH-ANP, suportado com recursos provenientes do investimento de empresas petrolíferas qualificadas na Cláusula de P,D&I da Resolução ANP nº 50/2015.” Agradeço também ao CNPq (312923/2022-8).

Referências Bibliográficas

ARICA, T.A., et al., Highly porous poly(o-phenylenediamine) loaded magnetic carboxymethyl cellulose hybrid beads for removal of two model textile dyes. *Fibers Polym*, V. 23 (10), p.2838–2854, 2022

MARTINS, Thais. Fluidos de perfuração: uma parte essencial da indústria de petróleo e gás. 2020. Disponível em: <https://www.petroleoenergia.com.br/fluidos-de-perfuracao/>. Acesso em: 14 abr. 2024.

VIANNA, E. Separação de sistema óleo-água utilizando nanocompósito de polipropileno pós-consumo com carga de palygorskita-magnetita. 2020. 198. Tese de Doutorado (Programa de Pós-Graduação em Engenharia da Nanotecnologia). Universidade Federal do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro, 2020

ZHANG, J. R. et al. Clay minerals in drilling fluids: functions and challenges. *Clay Minerals*, v. 55, n. 1, p. 1– 11, 2020.