

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



TÍTULO DO TRABALHO:

OBTENÇÃO DE ARGILAS ORGANOFÍLICAS PARA REMOÇÃO DE ÓLEO EM ÁGUA PRODUZIDA

AUTORES:

Keila Misaelle de Souza Nunes¹, Luiz Carlos Lobato dos Santos¹, Kleberson Ricardo de Oliveira Pereira¹

INSTITUIÇÃO:

¹Laboratório de Petróleo, Gás Natural e Biocombustíveis (PGBio), Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química (PPEQ), Universidade Federal da Bahia (UFBA)

OBTENÇÃO DE ARGILAS ORGANOFÍLICAS PARA REMOÇÃO DE ÓLEO EM ÁGUA PRODUZIDA

Resumo

A extração de petróleo resulta em subprodutos, incluindo água contaminada com óleo e outros poluentes. Essa água, denominada de água produzida, precisa ser tratada antes de ser descartada ou reutilizada. Pesquisas têm focado no tratamento dessa água, destacando o interesse científico e tecnológico nas argilas, especialmente as esmectíticas, consideradas as mais promissoras. No entanto, estas argilas necessitam de processos químicos para otimizar suas propriedades. Com isso, este estudo busca utilizar argilas modificadas organicamente, para avaliar sua eficácia na remoção de óleo da água produzida. A organofilização foi realizada por meio de dispersão aquosa, e as amostras foram caracterizadas através da Espectroscopia na Região do Infravermelho (FTIR). O tratamento da água produzida consistiu em testes de adsorção em batelada. Os resultados do FTIR mostraram que a organofilização foi bem-sucedida, comprovada pelo aparecimento de bandas relativas ao sal quaternário de amônio. O material organofílico produzido demonstrou capacidade de remoção do óleo em água, com eficiência de até 98%, destacando-se como uma alternativa para o tratamento de efluentes oleosos da indústria do petróleo.

Palavras-chave: petróleo, meio ambiente, organofilização.

Abstract

The extraction of oil results in byproducts, including water contaminated with oil and other pollutants. This water, referred to as produced water, needs to be treated before it can be discarded or reused. Research has focused on the treatment of this water, highlighting scientific and technological interest in clays, particularly smectites, which are considered the most promising. However, these clays require chemical processes to optimize their properties. This study aims to use organically modified clays to evaluate their effectiveness in removing oil from produced water. Organofilization was performed through aqueous dispersion, and the samples were characterized using Fourier Transform Infrared Spectroscopy (FTIR). The produced water treatment involved batch adsorption tests. FTIR results showed that organofilization was successful, as evidenced by the appearance of bands related to quaternary ammonium salts. The produced organophilic material demonstrated an oil removal capacity in water of up to 98%, standing out as an alternative for treating oily wastewater from the oil industry.

Keywords: petroleum, environment, organophilization.

Introdução

A cadeia produtiva do petróleo gera efluentes que necessitam de tratamento antes de serem descartados na natureza. De acordo com a Agência Nacional do Petróleo, Gás Natural e Biocombustíveis (ANP, 2024), atualmente no Brasil são gerados em média meio milhão de metros cúbicos de água por dia, no processo de produção de petróleo e gás natural. Existem critérios rigorosos estabelecidos pelo Conselho Nacional do Meio Ambiente (CONAMA) - Resolução Ambiental nº 430, de 13 de maio de 2011, que limita a concentração de óleos e graxas em efluente industrial em média mensal de 29 mg/L. Neste contexto, as argilas têm atraído a atenção de pesquisadores como material

propício para o tratamento desses efluentes antes de serem descartados no meio ambiente ou reutilizados nos processos de exploração e produção de petróleo.

As argilas são minerais sedimentares compostos principalmente por silicatos de alumínio hidratados, juntamente com outros minerais e elementos em menor quantidade. Possuem grande importância nas prospecções geológicas, na agricultura, na mecânica dos solos e em grande número de indústrias, como, por exemplo, metalúrgica, de petróleo, de borracha, de papel e de cerâmica (COELHO, 2021). Bentonitas são argilas esmectíticas e suas aplicações estão associadas à sua capacidade como adsorvente, sua abundância, custo acessível e capacidade de troca catiônica, atributos que apresentam relevância científica significativa e potencial industrial, ampliando assim as possibilidades de utilização e a importância deste recurso mineral (LEITE NETA, 2022).

No entanto, a argila em sua forma natural torna a remoção de compostos orgânicos limitada, sendo necessária sua modificação. A síntese das argilas organofílicas é realizada por meio da técnica de troca de íons, em que ocorre a substituição dos cátions Na^+ por cátions orgânicos. A inserção de moléculas orgânicas faz com que ocorra a expansão dos planos da argila, e ela passe de hidrofílica para hidrofóbica, proporcionando assim a possibilidade de remoção de compostos orgânicos.

Com isso, o objetivo deste trabalho é obter argilas organofílicas, a partir de argilas naturais do tipo esmectítico, e utilizá-las no tratamento de água produzida do petróleo, oferecendo uma alternativa para os problemas de diversas indústrias petrolíferas.

Metodologia

a. Preparação da Argila Organofílica

A obtenção da argila organofílica foi realizada com base nos estudos desenvolvidos por Pereira (2008), seguindo o fluxograma de preparação ilustrado na Figura 1. Inicialmente, foram utilizadas duas argilas bentoníticas, provenientes do Estado da Paraíba e denominadas de argila branca e argila verde. A organofilização foi realizada com o sal quaternário de amônio, cloreto de cetil trimetil amônio 25%, fornecido pela ACS Científica. A caracterização das argilas, tanto antes quanto após a organofilização, foi conduzida por meio da Espectroscopia no Infravermelho por Transformada de Fourier (FTIR), na faixa de comprimento de onda de 4000 a 400 cm^{-1} .

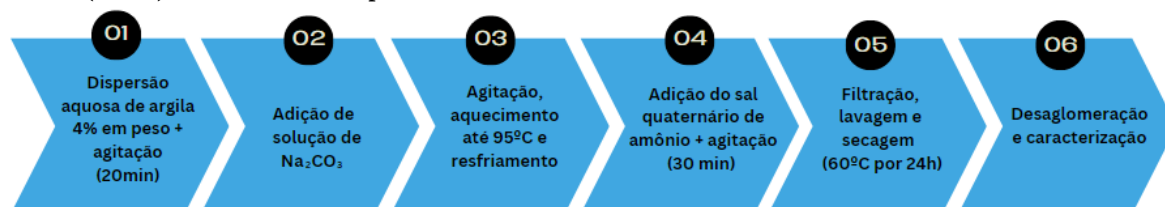


Figura 1 – Fluxograma da metodologia de organofilização.

b. Teste de Inchamento de Foster

O teste de inchamento de Foster é utilizado como indício da eficácia do processo de organofilização e foi realizado e interpretado conforme descrito por Vianna *et al.* (2002) e detalhado na Tabela 1. Os solventes empregados foram querosene, gasolina e diesel.

Tabela 1 – Considerações adotadas para o teste de inchamento de Foster

Inchamento	Faixa (mL/g)
Não-inchamento	≤ 2 mL/g
Baixo	2 a 5 mL/g
Médio	5 a 8 mL/g
Alto	> 8 mL/g

Fonte: Vianna *et al.* (2002)

c. Ensaios de Banho Finito

Primeiramente, a água produzida sintética foi preparada seguindo a metodologia descrita por Souza *et al.* (2022). Neste método, 1 g de óleo bruto foi adicionado a uma salmoura composta por NaCl e CaCl₂ numa proporção de 10:1. Em seguida, essa mistura foi diluída em 500 mL de água destilada para alcançar uma salinidade aproximada de 55.000 ppm. O conjunto foi solubilizado em um banho ultrassônico por 180 minutos.

Para o tratamento do efluente, foram conduzidos testes de adsorção em batelada (banho finito), conforme condições apresentadas na Tabela 2, utilizando as argilas preparadas e para efeitos comparativos, foi realizado com a amostra na forma natural. As amostras foram colocadas em Erlenmeyers, em contato com 50 mL da água produzida sintética, sob agitação constante de 250 rpm, em uma câmara incubadora com agitação orbital (*shaker*) modelo MA420 da marca Marconi, à temperatura ambiente, por períodos de 3 e 6 horas.

Tabela 2 – Condições estabelecidas para os testes.

Ensaio	Argila	Proporção de argila (%)	Tempo de contato (h)
1	Branca Nat	1	3
2	Branca Nat	1	6
3	Branca Nat	2	3
4	Branca Nat	2	6
5	Branca Org	1	3
6	Branca Org	1	6
7	Branca Org	2	3
8	Branca Org	2	6
9	Verde Nat	1	3
10	Verde Nat	1	6
11	Verde Nat	2	3
12	Verde Nat	2	6
13	Verde Org	1	3
14	Verde Org	1	6
15	Verde Org	2	3
16	Verde Org	2	6

Fonte: elaborado pelos autores.

A determinação da concentração de óleo na água, antes e após os testes, foi realizada por meio da análise de absorvância utilizando um Espectrofotômetro de UV-Visível. Primeiramente, uma curva de calibração (Figura 2) foi preparada, variando-se as concentrações de óleo na água. O solvente utilizado foi o clorofórmio, que apresenta um pico significativo a 239,5 nm. Para quantificar o óleo na água, 5 mL da amostra foram misturados com 5 mL de clorofórmio. Após agitação e separação de fases, a fase solvente (clorofórmio + óleo) foi coletada e a absorvância foi medida a 239,5 nm.

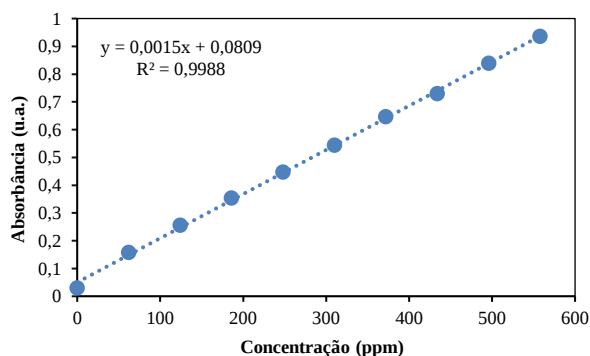


Figura 2 – Curva de calibração.

Com as concentrações iniciais e finais conhecidas, foi possível calcular a porcentagem de remoção do óleo (% Rem), através da Equação 1:

$$\%Rem = \left(\frac{C_0 - C_f}{C_0} \right) * 100 \quad (1)$$

Em que:

C_0 = concentração inicial da solução (mg/L).

C_f = concentração final da solução (mg/L).

Resultados e Discussão

Os espectros na região do infravermelho das amostras branca e verde, naturais e organofílicas, estão apresentados na Figura 3.

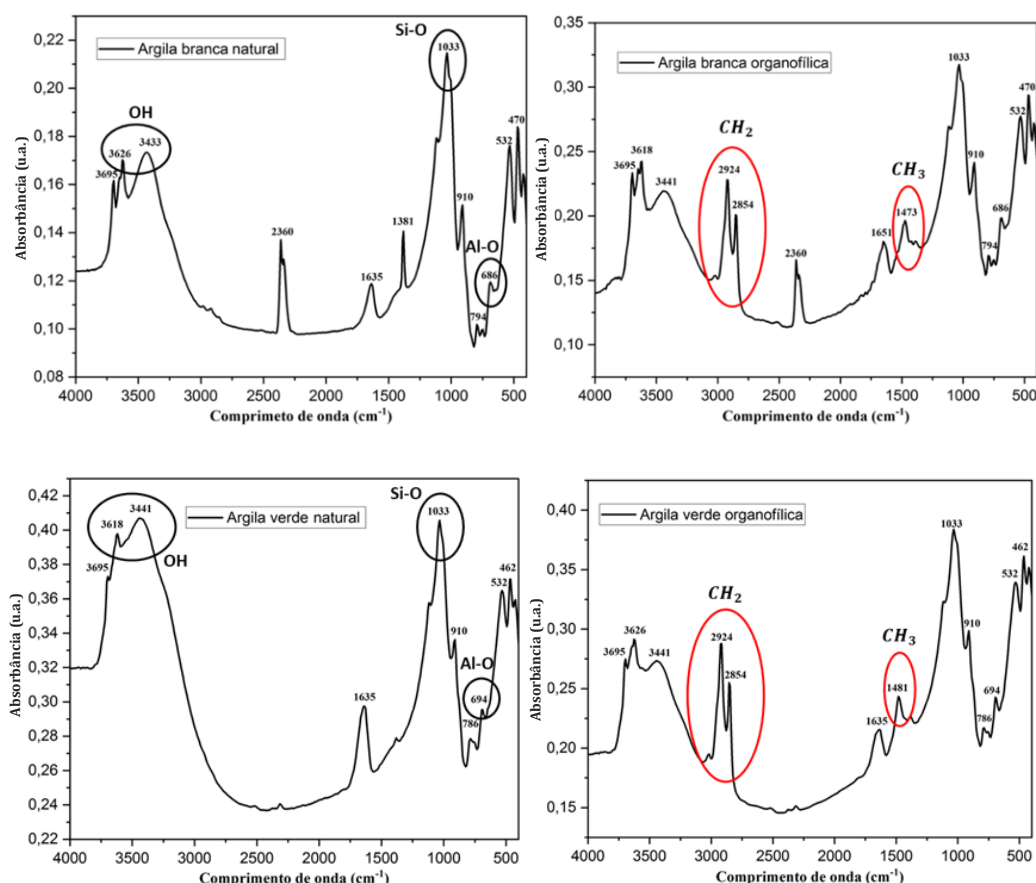
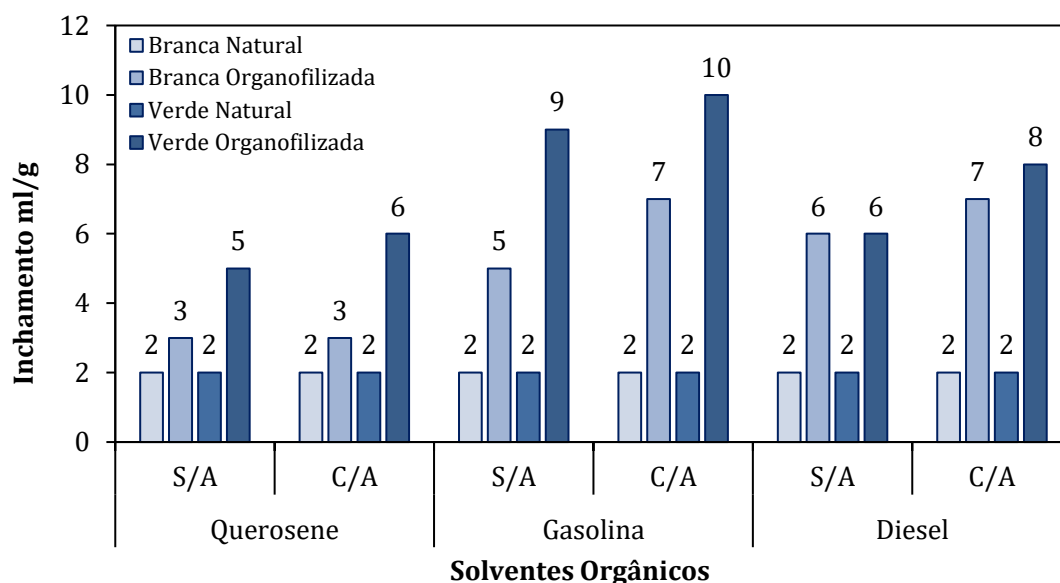


Figura 3 – Espectros na região do infravermelho das argilas branca e verde, naturais e organofílicas.

Segundo Popoola *et. al* (2023), a argila sem tratamento apresenta bandas relativas às vibrações do grupo O-H em comprimentos de onda na faixa de 3626 – 3433 cm^{-1} . Já as bandas na região de 1643 cm^{-1} que se referem ao grupo O-H-O são atribuídas a vibrações de estiramentos do grupo funcional OH da água no interior das esmectitas. Conforme Capelezzo *et. al* (2023), as ligações Si-O e Al-O têm como características as bandas presentes na região de 1033 cm^{-1} e 694 cm^{-1} , respectivamente. A presença dessas bandas nas argilas modificadas indica a manutenção da estrutura após a organofilização. A diminuição na intensidade das bandas referentes à mesma região da argila natural para as organofílicas é explicada pela transição de hidrofílica para hidrofóbica já que isso reflete em mudanças nas características da superfície das argilas (MOTA *et al.* 2016). Após a organofilização surgiu um par de bandas na região de 2920 e 2850 cm^{-1} corresponde aos estiramentos assimétricos e

simétricos das ligações CH₂; e na faixa de 1480 cm⁻¹ corresponde ao grupo CH₃, (MACUVELE *et al.* 2017), indicando assim a presença do sal quaternário de amônio.

Os dados obtidos do teste de inchamento de Foster para as argilas branca e verde naturais e organofílicas, estão apresentados na Figura 4.



*S/A: Sem agitação; C/A: Com agitação.

Figura 4 – Resultados do teste de inchamento de Foster em solventes orgânicos

Conforme considerações adotadas na Tabela 1, as amostras naturais não apresentaram inchamento em nenhum dos compostos orgânicos estudados. Em relação as amostras organofilizadas, a argila branca sem agitação, apresentou médio inchamento em todos os solventes. A argila verde sem agitação, apresentou alto inchamento em gasolina e médio inchamento em querosene e diesel. Ao promover a agitação o comportamento foi de médio inchamento em todos os solventes para a argila branca e para a argila verde médio inchamento em querosene e alto em gasolina e diesel. Assim, verificou-se que há uma boa afinidade das amostras modificadas com a gasolina e o diesel.

Na Figura 3 encontram-se os resultados referentes a porcentagem de remoção de óleo. Com base nestes resultados, verifica-se que a amostra em sua forma natural, não apresenta resultados satisfatórios para o tratamento da água produzida, apresentando para todas as amostras, índices menores que 12%, comprovando o relatado em literatura.

Em relação as amostras organofílicas, a maior porcentagem de remoção de óleo foi encontrada no ensaio 15, nas seguintes condições: argila verde, proporção de 2% e 3 h de tempo de contato, onde removeu-se 98,2% do óleo. Por outro lado, o ensaio 14 apresentou a menor porcentagem (86,7%), quando se utilizou a mesma amostra organofilizada a partir da argila verde, nas condições de proporção de 1% e 6 h de tempo de contato.

Quando se utilizou a amostra organofilizada, obtida a partir da argila branca, observa-se que a maior remoção de óleo foi obtida nas condições de 2% de amostra e 6 h de contato e a menor remoção ocorreu nas condições de 2% e 3 h de teste.

Desta forma observam-se bons percentuais de remoção, indicando que ambas as argilas organofílicas, independente das condições, apresentaram boa eficiência na remoção do óleo da água produzida.

Conforme avaliado nos estudos de Mota *et. al.* (2014), os resultados da capacidade de adsorção confirmaram que o uso de argilas organofílicas, podem ser uma opção promissora para o tratamento de água produzida.

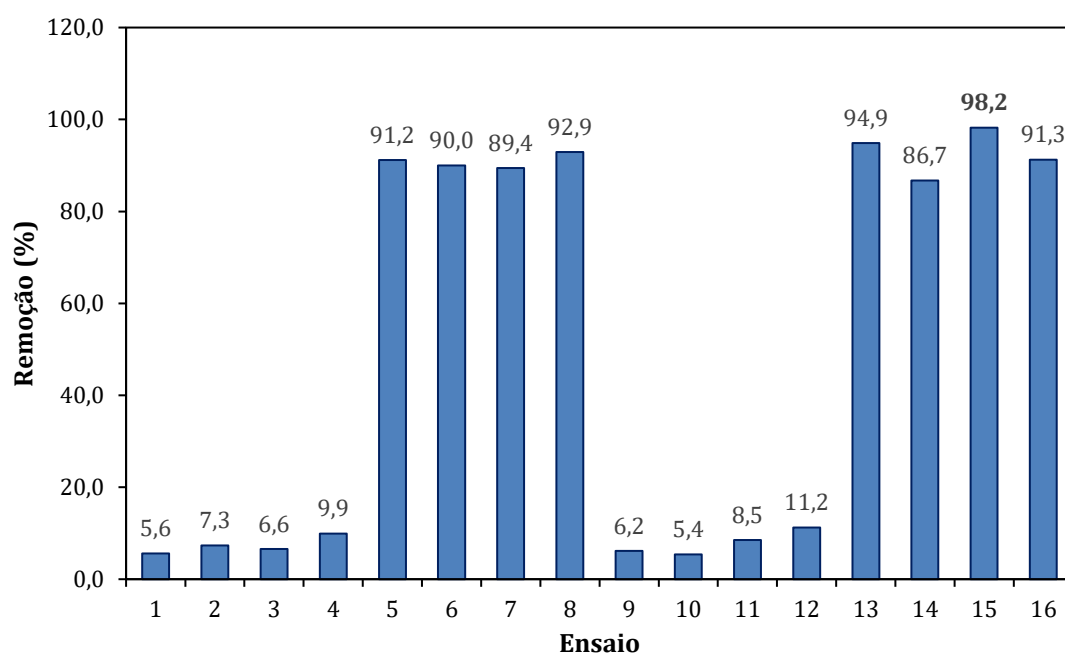


Figura 3 – Resultado do tratamento com as argilas naturais e organofílicas.

Conclusões

A caracterização das argilas por FTIR e os testes de inchamento de Foster confirmam a modificação da argila, tornando-as organofílicas. Por meio da análise dos espectros de infravermelho observa-se o surgimento de picos acentuados nas bandas associadas aos grupos correspondentes à intercalação do sal quaternário de amônio.

Através dos ensaios realizados observou-se uma satisfatória remoção de óleo em água produzida independente das condições de tratamento. A abordagem adotada neste estudo pode ser uma alternativa promissora para o tratamento de água produzida na indústria petrolífera, contribuindo para a conformidade com as normas ambientais e redução do impacto ambiental associado à produção de petróleo.

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. Ao Conselho Nacional de Desenvolvimento Científico e Tecnológico – CNPq. Ao Prof. Artur José Santos Mascarenhas (UFBA) e à Profa. Meiry Gláucia Freire Rodrigues (UFCEG).

Referências Bibliográficas

ANP - Agência Nacional do Petróleo, Gás Natural e Biocombustíveis. Painéis Dinâmicos de Produção de Petróleo e Gás Natural. 2024. Disponível em: <https://www.gov.br/anp/pt-br/centrais-de->

conteudo/paineis-dinamicos-da-anp/paineis-dinamicos-sobre-exploracao-e-producao-de-petroleo-e-gas/paineis-dinamicos-de-producao-de-petroleo-e-gas-natural. Acesso em 28 de julho. de 2024.

CAPELEZZO, A. P.; CELUPPI, L. C. M.; MACUVELE, D. L. P.; ZEFERINO, R. C. F.; ZANETTI, M.; BENDER, J. P.; MELLO, J. M. M. M.; FIORI, M. A.; RIELLA, H. G. Obtaining and characterization of bentonite organophilic incorporated with geranyl acetate and its application as mycotoxins' binder in simulated gastrointestinal fluids. **Applied Clay Science**, Vol. 237, 2023

COELHO, A. R. Aplicação de argila organofílica para a adsorção de metais pesados presentes em resíduos de curtume. Dissertação (Mestrado), Programa de Pós-Graduação em Química da Universidade Federal do Maranhão, São Luís-MA, 62p., 2021.

MACUVELE, D. L. P.; NONES, J.; MATSINHE, J. V.; BEZERRA, A. T.; LIMA, M. M.; SANTOS, E. S. W.; FIORI, M. A.; RIELLA, H. G. Simultaneous effect of reaction temperature and concentration of surfactant in organo-bentonite synthesis. **Materials Science Forum**, v. 899, 2017.

MOTA, J. D.; CUNHA, R. S. S.; de Oliveira, L. A.; de Vasconcelos, P. N. M.; Rodrigues, M. G. F. Aplicação de argilas esmectíticas organofílicas na adsorção de efluentes petrolíferos em sistema de banho finito. In: Congresso Nacional de Pesquisa e Ensino em Ciência, 1., Campina Grande, 2016.

MOTA, M. F.; RODRIGUES, M. G. F.; MACHADO, F. Oil–water separation process with organoclays: A comparative analysis. **Applied Clay Science**, v. 99, p. 237-245, 2014.

LEITE NETA, O. P. Estudo comparativo do uso das argilas bentonita chocolate e verde na adsorção de metais pesados – níquel e cobre. Dissertação (Mestrado), Programa de Pós-Graduação em Ciência e Tecnologia Ambiental da Universidade Estadual da Paraíba, Campina Grande-PB, 118p., 2022.

PEREIRA, K. R. O. Estudo, em escala de laboratório, do uso de argilas do tipo bofe na obtenção de argilas organofílicas. Tese (Doutorado), Programa de Pós-Graduação em Engenharia Metalúrgica e de Materiais da Escola Politécnica da Universidade São Paulo, São Paulo-SP, 139p., 2008.

POPOOLA, S. A.; AL DMOUR, H.; MESSAOUDI, B.; FATIMAH, I.; RAKASS, S.; LIU, Y.; KOOLI, F. Organophilic clays for efficient removal of eosin Y dye properties. **Journal of Saudi Chemical Society**, v. 27, n. 5, p. 101723, 2023.

SOUZA, J. S. B.; JÚNIOR, A. J.; SIMONELLI, G.; SANTOS, L. C. L. Produced water treatment using microemulsion formulated with vegetable oil-based surfactant. **Journal of Water Process Engineering**, v. 49, p. 103086, 2022.

VIANNA, M. M. G. R.; VALENZUELA DÍAZ, F. R.; PINTO, C. A.; JOSÉ, C. L. V.; BÜCHLER, P. M. 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.