



V CONEPETRO
V Congresso Nacional de Engenharia de Petróleo,
Gás Natural e Biocombustíveis

PREPARAÇÃO DE ADSORVENTE ORGANOFÍLICO PARA O TRATAMENTO DE ÁGUA PRODUZIDA

Keila Misaelle de Souza Nunes¹, Luiz Carlos Lobato dos Santos², Kleber Ricardo de Oliveira Pereira³

¹Universidade Federal da Bahia, Bolsista PRH/ANP 36, keila.misaelle@ufba.br

²Universidade Federal da Bahia, Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química, lclsantos@ufba.br

³Universidade Federal da Bahia, Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química, kleber.pereira@ufba.br

Resumo: O processo de extração de petróleo gera subprodutos, incluindo água contaminada por óleo e outros poluentes. Essa água requer tratamento antes de seu descarte ou reutilização em diferentes finalidades. Diversas pesquisas têm se concentrado no tratamento da água produzida, destacando-se o interesse científico e tecnológico no uso de argilas, especialmente aquelas do tipo esmectítico, consideradas as mais atrativas dentre as argilas industriais. No entanto, em muitos casos, é necessário submeter essas argilas a processos químicos para otimizar suas propriedades. Este estudo tem como objetivo utilizar argila modificada organicamente, derivada de uma argila bentonítica e dois tipos de sais quaternários de amônio, 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 pela Espectroscopia na Região do Infravermelho (FTIR). No teste de inchamento em solventes, foram utilizados querosene, gasolina e diesel. O processo de tratamento consistiu em testes de adsorção em batelada com a amostra em estudo. Os resultados do FTIR indicam que a organofilização foi bem-sucedida, evidenciada pelo aparecimento de bandas referentes ao sal quaternário de amônio. Observou-se que o material organofílico obtido apresentou capacidade de inchamento nos solventes orgânicos testados, e destacando-se como uma promissora alternativa para o tratamento de efluentes oleosos na indústria do petróleo.

Palavras-chave: Organofilização, meio ambiente, banho finito

1. INTRODUÇÃO

O petróleo é de extrema importância para o crescimento econômico em países produtores. Entretanto, sua produção gera efluentes compostos de água contaminada com óleo e outros poluentes que são prejudiciais ao meio ambiente. Esta água é conhecida como água produzida e é extraída juntamente com o petróleo e o gás, de campos petrolíferos. Como consequência ao aumento da demanda por petróleo, estima-se que a produção de água produzida aumente (Amariki *et al.*, 2022).

De acordo com a Agência Nacional do Petróleo, Gás Natural e Biocombustíveis (ANP, 2023), 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. O descarte ou o reuso desta água é uma grande problemática enfrentada pelas indústrias petrolíferas, já que 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. Sendo assim, existe uma necessidade de aprimoramento de técnicas com o objetivo de tratar esses efluentes antes de serem descartados no meio ambiente ou reutilizados nos processos de exploração e produção de petróleo.

De acordo com Cabral e Santos (2019), os métodos de tratamento da água produzida podem ser divididos em: tratamentos físicos, como a adsorção, a filtração e a flutuação utilizando ciclones; tratamentos químicos, como a precipitação e oxidação química; e, tratamentos biológicos, como o



processo de separação por membranas, incluindo microfiltração, ultrafiltração, nanofiltração e osmose reversa;

Segundo Amariki *et al.* (2022) a maioria das técnicas estudadas na literatura, como adsorção, filtração por membrana e lodos ativados, possuem eficiência de remoção, para diversos constituintes da água produzida, acima de 90%. Os hidrociclones e flutuação podem remover partículas de óleo da água produzida. Já a flotação é um método eficiente, fácil de operar, robusto e durável. Dentre o tratamento por membranas, a osmose reversa se mostrou mais eficaz na remoção de compostos orgânicos. Já a nanofiltração e a ultrafiltração podem remover metais pesados que possam estar dissolvidos na água produzida.

Dentre as técnicas utilizadas para remoção de compostos orgânicos, as argilas têm sido bastante estudadas devido a sua abundância, baixo custo e alto poder de adsorção. Porém, em sua forma natural, a remoção dos compostos orgânicos se torna limitada, sendo necessária sua modificação.

Neste sentido, apresentam-se as argilas organofílicas, e sua síntese 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.

Câmara *et al.* (2023) evidenciaram resultados satisfatórios quanto ao emprego de argilas esmectitas modificadas como adsorventes para remoção de benzeno, tolueno e íons metálicos presentes em águas residuárias geradas nas indústrias petroquímicas.

Com isso, o objetivo deste estudo é obter argilas organofílicas para uso no tratamento de água produzida do petróleo.

2. METODOLOGIA

2.1. Preparação da argila organofílica

A metodologia de obtenção da argila organofílica foi baseada nos estudos desenvolvidos por Pereira (2008), e o fluxograma da preparação está apresentado na Figura 1. Foi utilizada argila proveniente do Estado da Paraíba, denominada de bentonítica, que foi submetida ao processo de troca catiônica por sódio, utilizando-se carbonato de sódio.

Partindo-se da amostra sódica, a organofilização ocorreu por meio da adição do sal quaternário de amônio. Foi realizada a preparação de duas amostras, a primeira organofilizada com o sal cloreto de cetil trimetil amônio 25% (Sal 01) e a segunda amostra organofilizada com o sal cloreto de benzalcônio 50% (Sal 02), ambos fornecidos pela ACS Científica.

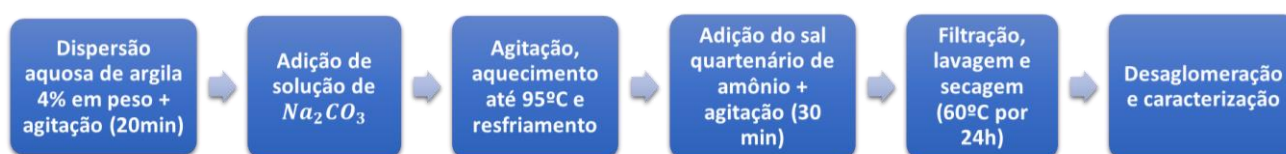


Figura 1: Fluxograma da metodologia de organofilização.

2.2. Caracterização da argila

A caracterização das argilas, antes e após a organofilização, foi realizada através Espectroscopia no Infravermelho por Transformada de Fourier (FTIR), pertencente ao Programa de



Pós-Graduação em Engenharia Química da Universidade Federal da Bahia (PPEQ/UFBA). A análise abrangeu a faixa de comprimento de onda de 4000 a 400 cm^{-1} .

2.3. Teste de inchamento de Foster

O teste de inchamento de Foster tem como objetivo verificar a afinidade da amostra com os solventes estudados e a eficiência do processo de organofilização. Em uma proveta de 100 mL foi colocado 50 mL do solvente e adicionada lentamente 1 g da argila. Foi realizada a leitura do volume após 24 h em repouso. Em seguida o sistema foi agitado com um bastão de vidro por 5 min e uma nova leitura do volume foi feita após 24 h. Os solventes utilizados foram: querosene, gasolina e diesel. A análise dos resultados do teste de inchamento de Foster foi realizada de acordo com as considerações propostas por Vianna et al. (2002), apresentadas na Tabela 1.

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

2.4. Ensaios de banho finito

Inicialmente, preparou-se a água produzida sintética através da metodologia adotada por Souza et al. (2022), em que, 1 g de óleo bruto foi adicionado a uma salmoura, preparada com NaCl e CaCl_2 com proporção de 10:1, e assim, adicionado à 500 mL de água destilada para obter uma salinidade de aproximadamente 55.000 ppm, sendo esta mistura solubilizada em um banho ultrassônico por 180 min.

Para o tratamento do efluente foram realizados testes de adsorção em batelada (banho finito), em que 0,5 e 1g de adsorvente, o que corresponde a 1 e 2% de argila no tratamento, respectivamente, foi colocado em Erlenmeyers em contato com 50 mL de água produzida sintética, sob agitação constante de 300 rpm, em uma câmara incubadora com agitação orbital (shaker), modelo MA420 da marca Marconi, em temperatura ambiente, por um período de 3 h, com coleta da amostra a cada 1 h.

A determinação da concentração de óleo na água, antes e após os testes, foi realizada por meio da análise de absorvância utilizando o Espectrofotômetro de UV-Visível. Inicialmente, uma curva de calibração (Figura 2) foi preparada, variando-se as concentrações de óleo na água. O solvente utilizado foi o hexano, que apresenta um pico significativo a 256 nm nas amostras avaliadas. Para quantificar o óleo na água, 5 mL da amostra foram misturados com 5 mL de hexano. Após agitação e separação de fases, a fase solvente (hexano + óleo) foi coletada. A absorvância foi então medida a 256 nm no espectrofotômetro.

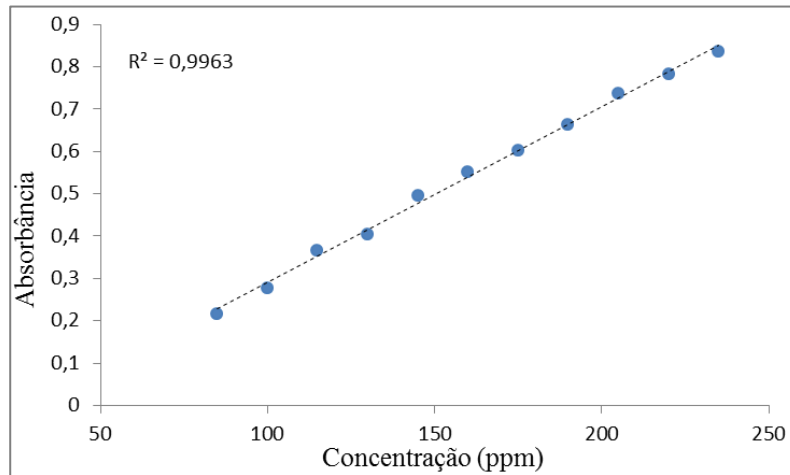


Figura 2: Curva de calibração.

A concentração de óleo na amostra foi determinada utilizando-se a 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).

3. RESULTADOS E DISCUSSÃO

Os espectros na região do infravermelho das amostras sem tratamento (argila chocolate natural) está apresentado na Figura 3 e da argila organofilizada com o sal 1 e o sal 2 estão apresentados na Figura 4 (a e b).

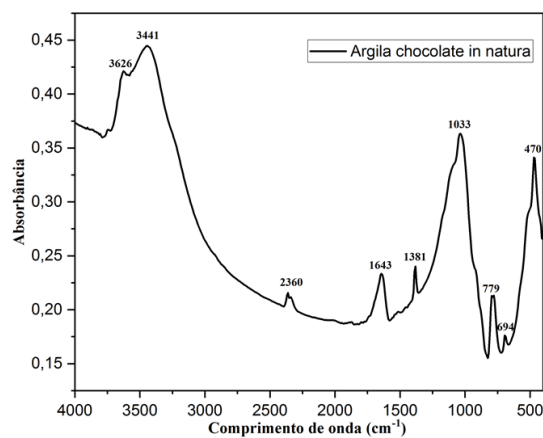


Figura 3: Espectros na região do infravermelho para a argila chocolate natural.



V CONEPETRO

V Congresso Nacional de Engenharia de Petróleo,
Gás Natural e Biocombustíveis

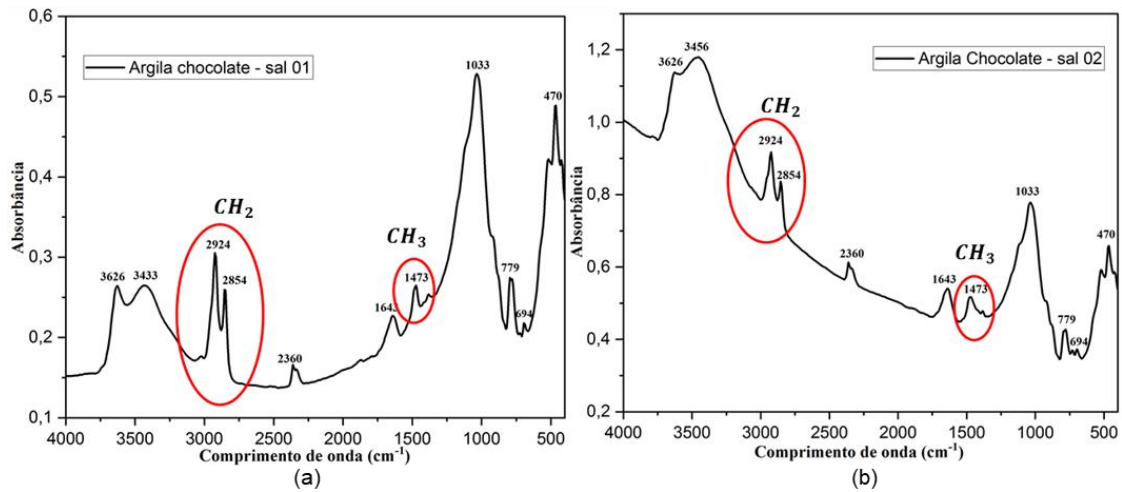
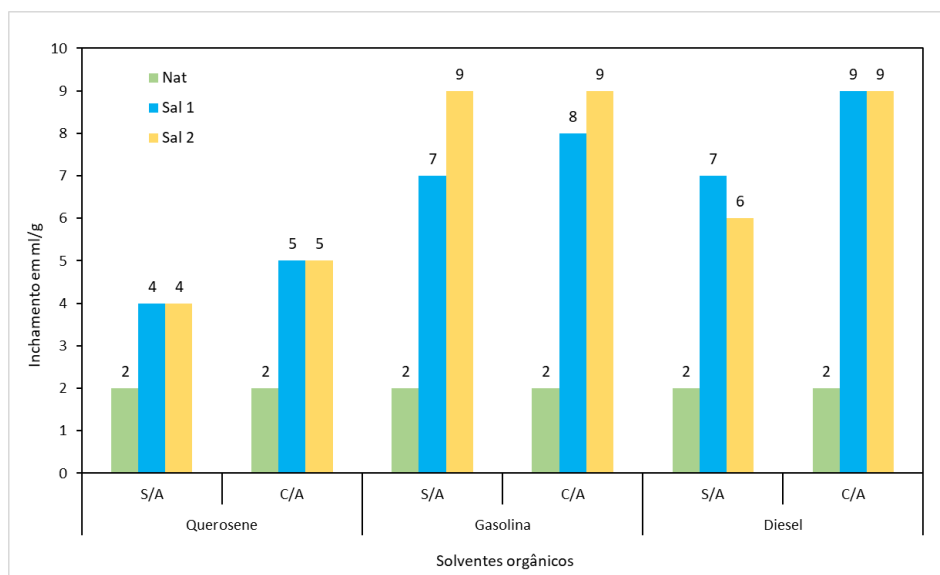


Figura 4: Espectros na região do infravermelho para as argilas tratadas com o Sal 01 e 02.

A argila sem tratamento apresenta bandas em comprimentos de onda na faixa de 3626 – 3433 cm^{-1} que são relativas às vibrações do grupo O-H. Bandas na região de 1643 cm^{-1} que se refere ao grupo O-H-O são atribuídas a vibrações de estiramento do grupo funcional OH da água no interior das esmectitas (Papoola *et al.* 2023). As bandas presentes na região de 1033 cm^{-1} e 694 cm^{-1} são características das ligações Si-O e Al-O, respectivamente, que também estão presentes nas argilas modificadas indicando a manutenção da estrutura após a organofiliação (Capelezzo *et al.* 2023).

Segundo Mota *et al.* (2016), a transição de hidrofílica para hidrofóbica reflete em mudanças nas características da superfície das mesmas, o que explica a diminuição na intensidade das bandas referentes à mesma região da argila natural para as organofílicas. O par de bandas que surgiram na região de 2920 e 2850 cm^{-1} , após a organofiliação, 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. Assim é possível indicar que o processo de organofiliação ocorreu satisfatoriamente.

Os dados obtidos do teste de inchamento de Foster para a argila chocolate natural (Nat) e organofilizadas (Sal 1 e Sal 2) estão apresentados na Figura 5.



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

Figura 5: Resultados do teste de inchamento de Foster em solventes orgânicos.



As amostras naturais não apresentaram inchamento em nenhum dos compostos orgânicos. Já as amostras organofilizadas com o sal 01 e sem agitação, apresentaram baixo inchamento em querosene e médio em gasolina e diesel. Quando agitou-se a mistura, apresentou médio inchamento em querosene e alto em gasolina e diesel.

O comportamento com o sal 02 foi similar e com pequenas diferenças, com o sistema sem agitação, observou-se baixo inchamento em querosene, médio em diesel e alto em gasolina. Ao promover a agitação o comportamento foi de médio inchamento em querosene e alto em diesel e gasolina. Assim, verificou-se que há uma boa afinidade das amostras com a gasolina e o diesel.

Na Figura 6 são apresentados os resultados experimentais do teste de adsorção.

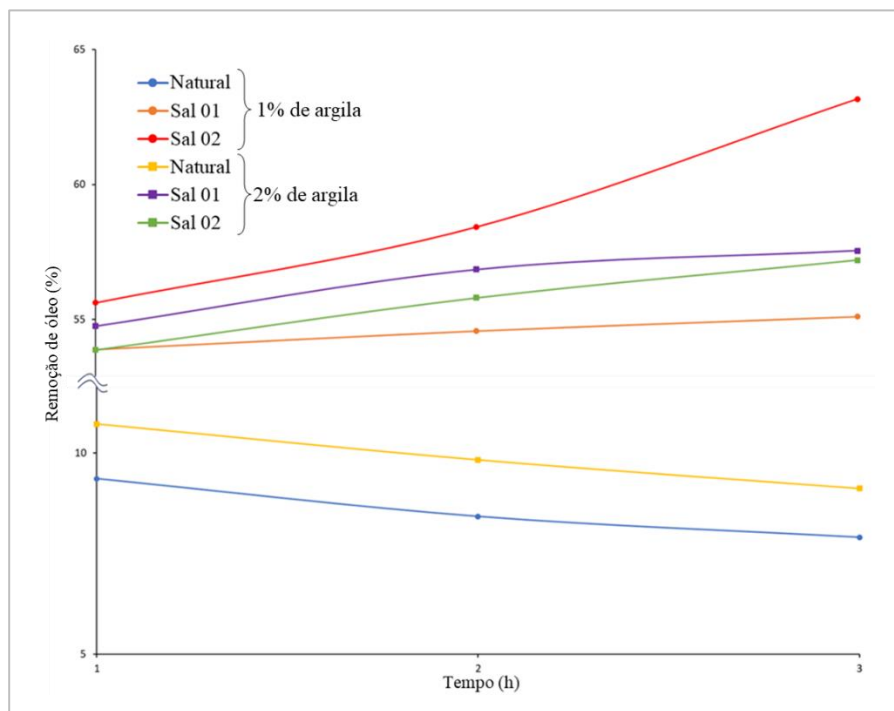


Figura 6: Resultados do ensaio de banho finito.

Na Figura 6 pode-se observar que as argilas organofilizadas apresentaram valores acima de 50% do percentual de remoção do óleo da água produzida, enquanto, as argilas naturais obtiveram valor próximo de 10%. Além de ser possível constatar que houve um aumento neste percentual ao longo do tempo, sendo mais significativo para a argila organofilizada com o sal 2, em que o teste continha 1% da amostra.

Outro ponto analisado é que não houve diferença considerável entre os testes realizados com 1 e 2% de argila, ou seja, ao utilizar uma quantidade menor de argila tem-se uma eficácia similar aos testes que foram utilizados quantidade maior de amostra.

Por fim, para um tratamento mais eficiente faz-se necessária modificações nas condições do tratamento, como por exemplo o aumento no tempo de contato da amostra com a água produzida ou até mesmo um aumento na velocidade de rotação do equipamento.

4. CONCLUSÕES

A caracterização das argilas por FTIR e os testes de inchamento de Foster confirmam a modificação da argila. Por meio da análise dos espectros de infravermelho observa-se o surgimento



de picos acentuados nas bandas associadas aos grupos CH_2 e CH_3 , que correspondem à intercalação do sal quaternário de amônio, nos espaços interlamelares da argila.

Através dos ensaios realizados observou-se que a argila organofílica apresenta resultados razoáveis na remoção de óleo em água produzida. O maior percentual de remoção é obtido para o teste que continha 1% da amostra organofilizada com o sal 2, sendo necessárias modificações nas condições de tratamento para obter maior eficácia nos resultados.

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.

5. AGRADECIMENTOS

Ao 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, Coordenador do Laboratório de Catálise e Materiais (LABCAT) do Instituto de Química da UFBA, pela disponibilização de equipamentos para realização dos testes; À Profa. Meiry Gláucia Freire Rodrigues, Coordenadora do Laboratório de Desenvolvimento de Novos Materiais (LabNOV) da Unidade Acadêmica de Engenharia Química da UFCG, por disponibilizar as amostras de argilas.

6. REFERÊNCIAS

ANP - Agência Nacional do Petróleo, Gás Natural e Biocombustíveis. Painéis Dinâmicos de Produção de Petróleo e Gás Natural. 2023. 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 14 de jan. de 2024.

AMARIKI, K. T.; CANON, A. R.; MOLINARI, M.; ANGELIS-DIMAKIS, A. Review of oilfield produced water treatment Technologies. **Chemosphere**, v. 298, 2022.

CABRAL, R. C.; SANTOS, D. F. Estudo das principais técnicas para o tratamento de água produzida de petróleo. Uma análise das principais metodologias utilizadas em campo. Caderno de Graduação - Ciências Exatas e Tecnológicas - UNIT - ALAGOAS, v. 5, n. 2, p. 175–175, 2019.

CÂMARA, J. G.; FRAGA, T. J. M.; BAPTISTTELLA, A. M. S.; ARAÚJO, C. M. B. de; FERREIRA, J. M.; SOBRINHO, M. A. da M.; ABREU, C. A. M. de. Removal of BTEX and heavy metals from wastewater by modified smectite clays: ion exchange and adsorption mechanisms. *Chemical Papers*, v. 77, p. 5519-5529, 2023.

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, p. 106915, 2023.



V CONEPETRO

V Congresso Nacional de Engenharia de Petróleo,
Gás Natural e Biocombustíveis

CONAMA - Conselho Nacional de Meio Ambiente. Resolução CONAMA nº.430/11, de 13 de maio de 2011 - IN: Complementa e Altera a Resolução nº 375/2005. Disponível em: <https://www.gov.br/mma/pt-br>. Acesso em 11 de jan. 2024.

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, p. 42-47, 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.

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.

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.

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.