



INVESTIGAÇÃO DA INTERAÇÃO DE TANINOS NATURAIS E SULFONADOS COM FILMES INTERFACIAIS DE ASFALTENO EM ÁGUA PRODUZIDA

Leandro S. Perini^{1,2}; Giani V. Brião²; Henrique A. Oliveira², André R. Muniz¹; André C. de Azevedo²

¹*Departamento de Engenharia Química (DEQUI), Universidade Federal do Rio Grande do Sul (UFRGS), Rua Luiz Englert s/n, 90040-040 Porto Alegre, RS, Brasil*

²*Laboratório de Tecnologia Mineral e Ambiental (LTM), Departamento de Engenharia de Minas, PPGE3M, Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Av. Bento Gonçalves, 9500, 91501-970 Porto Alegre, RS, Brasil*

leandro.segat@ufrgs.br

Palavras-Chave: flocculantes naturais, emulsões óleo-água, simulações de dinâmica molecular.

Introdução

A indústria do petróleo desempenha um papel central na matriz energética global, porém enfrenta crescentes desafios ambientais associados ao tratamento de seus efluentes. Dentre os quais, destaca-se a água produzida (AP) como o maior efluente em volume gerado durante as etapas de extração (AL-GHOUTI et al., 2019). Esse efluente possui uma composição complexa e heterogênea, contendo sais dissolvidos, metais pesados, aditivos químicos e, fundamentalmente, uma fração de óleo emulsificado em água (KHATIB; VERBEEK, 2002). A estabilidade dessas emulsões em AP é significativamente amplificada pela presença de surfactantes naturais do petróleo, como resinas e, principalmente, asfaltenos (KILPATRICK, 2012). Os asfaltenos são frações macromoleculares poliaromáticas altamente polares que tendem a se adsorver e se agregar na interface óleo-água, formando uma película rígida e viscoelástica que previne a coalescência das gotas de óleo e dificulta a separação de fases (SPIECKER et al., 2003).

O crescente aprimoramento das regulamentações ambientais sobre o descarte de efluentes tem impulsionado a busca por processos de tratamento de efluentes mais sustentáveis. Nesse contexto, polímeros naturais têm se destacado como alternativas a agentes coagulantes/flocculantes sintéticos e inorgânicos convencionais (como sais de alumínio e ferro), (BADAWI; SALAMA; MOSTAFA, 2023). Os taninos — compostos polifenólicos derivados de biomassa vegetal — emergem como agentes flocculantes altamente promissores devido à sua biodegradabilidade, baixa toxicidade e abundância (TOMASI et al., 2022). Em sua forma natural, os taninos atuam na desestabilização das emulsões, basicamente, por meio da formação de pontes de hidrogênio e interações hidrofóbicas, além de um fraco poder de neutralização de



carga (BELTRÁN-HEREDIA; SÁNCHEZ-MARTÍN; SOLERA-HERNÁNDEZ, 2009). Contudo, a eficiência dos taninos *in natura* pode ser bastante influenciada pela variação de pH e/ou da força iônica do sistema, flutuações previstas no caso de tratamento de AP. Tais limitações, motivam a investigação de modificações químicas nos taninos para melhorar suas propriedades como coagulante/floculante. A modificação química por meio da sulfonação, insere grupos funcionais aniônicos (SO_3^-) na estrutura macromolecular, alterando substancialmente sua solubilidade, densidade de carga e hidrofilia (GARCÍA et al., 2016). Essa alteração química modifica a conformação do tanino em solução e amplia sua capacidade de interagir com os filmes de asfalto, oferecendo uma rota eficaz para romper a estabilidade coloidal do sistema óleo-água.

Embora experimentos macroscópicos e medidas de tensão interfacial consigam quantificar a eficiência global de desestabilização de emulsões, a compreensão dos mecanismos de separação em escala molecular permanece desafiadora. Neste contexto, simulações de Dinâmica Molecular (DM) surgem como uma ferramenta computacional indispensável para investigar fenômenos nesta escala (ALLEN; TILDESLEY, 2017). A DM permite avaliar ao longo de um intervalo de tempo a organização estrutural, o comportamento conformacional e as energias de interação entre os floculantes de tanino e o filme rígido de asfaltos na interface óleo-água (YING et al., 2023). Assim, este trabalho visa investigar as interações entre taninos, natural ou sulfonado, com a interface óleo-água, de modo a fornecer um panorama fundamental sobre o efeito da sulfonação na potencial capacidade do tanino de penetrar, interagir e desestabilizar o filme de asfalto. Tais informações contribuem para o desenvolvimento de agentes floculantes sustentáveis de alta eficiência no tratamento de água produzida.

Métodos

A Figura 1 mostra as estruturas moleculares utilizadas para descrever dois diferentes modelos de taninos, um natural (TNN) e outro sulfonado (TNS), onde o natural teve sua estrutura baseada em um dímero de galocatequina e robinetinidol proposto por (OLIVEIRA et al., 2025), e o modelo sulfonado utiliza o modelo natural com a inserção de um grupo SO_3^- . Em taninos condensados, o resultado estrutural mais consistente da sulfonação é a formação de derivados sulfonados no carbono 4, muitas vezes após clivagem ácida das ligações interflavânicas; isso gera monômeros, dímeros, oligômeros e até polímeros proantocianidínicos sulfonados (MA et al., 2018).

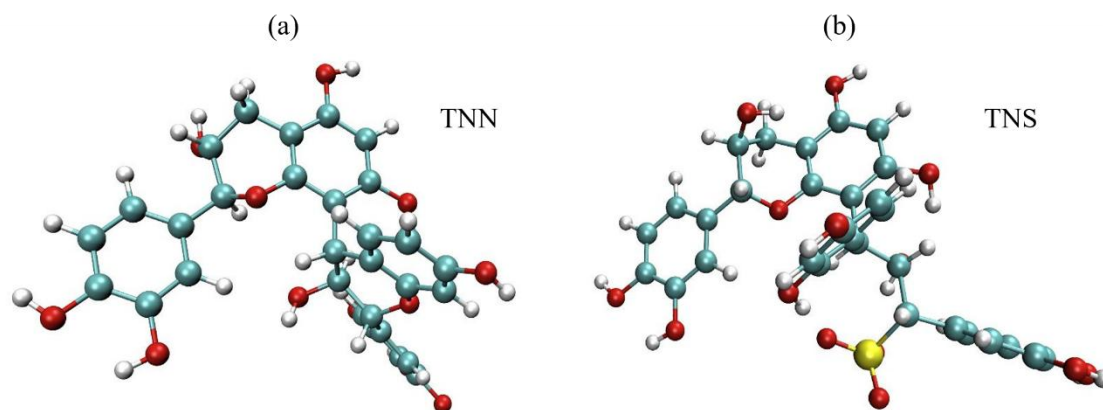


Figura 1. Modelo estrutural de tanino (a) natural e (b) sulfonado.

Para o modelo de emulsão se utilizou uma interface óleo - água em condições típicas de tratamento de água produzida (Figura 2), com a presença de um meio aquoso salino e uma fase orgânica caracterizada por uma fração de óleo leve (*bulk* de decanos) contendo um filme interfacial de asfaltenos, conferindo a estabilidade da emulsão.

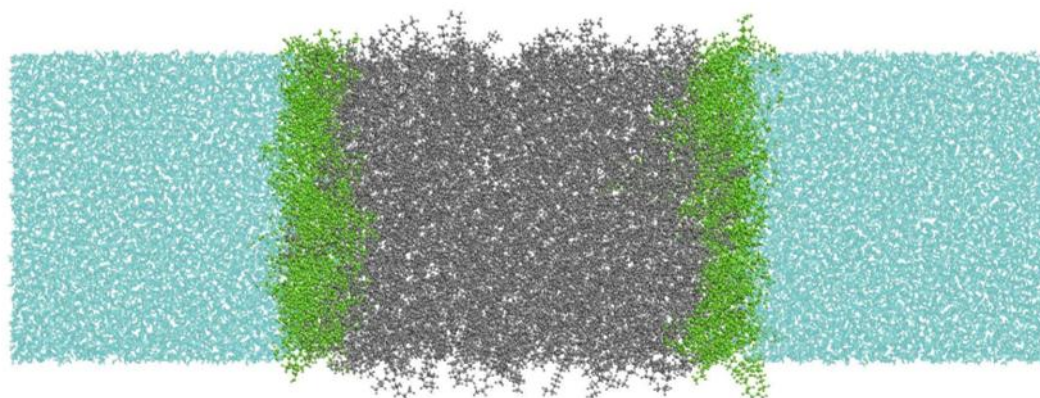


Figura 2. Modelo utilizado para representar uma interface em um cenário de emulsão oleosa em sistemas típicos de água produzida (moléculas de decano e asfalto em cinza e verde respectivamente, e meio aquoso salino em azul).

Os componentes utilizados para a emulsão foram moléculas de decano, de asfalto no modelo C5Pe, e de água no modelo TIP3P juntamente com íons Na^+ e Cl^- para representar o meio aquoso. O modelo C5Pe é um composto-modelo de asfalto com núcleo policíclico aromático e grupo carboxílico, usado para reproduzir parte do comportamento interfacial, associativo e de adsorção dos asfaltenos, sendo escolhido porque tem massa molecular, heteroátomos e polaridade funcional suficientes para investigar agregação molecular, atividade interfacial e interação com superfícies em sistemas mais controlados do que os asfaltenos nativos (SUN; ZENG; TANG, 2023). O modelo de água produzida foi reproduzido em uma



caixa de simulação de 7 x 7 x 23 nm contendo duas interfaces óleo-água independentes. Partindo de um sistema totalmente equilibrado, foram inseridos 2 exemplares de tanino (natural ou sulfonado) no meio aquoso, sendo 1 em cada lado. Então, o novo sistema, modelo de água produzida e taninos, foi reequilibrado e simulado no *ensemble* NPT com temperatura de 303 K e 1 bar. A temperatura e pressão foram controladas pelo termostato e barostato *C-rescale*.

As simulações foram conduzidas com o software GROMACS na versão 2024.5, usando o campo de força CHARMM na versão CGenFF. Todos os modelos moleculares, com exceção do meio aquoso, foram parametrizados pela plataforma CHARMM-GUI, que é suportada pelos desenvolvedores do campo de força utilizado. Foi empregado o integrador *leap-frog* com passo de integração de 2 fs, tendo interações de longo alcance tratadas pelo método PME (*Particle Mesh Ewald*) e manutenção de todas as ligações químicas pelo algoritmo LINCS.

As energias de interação entre taninos, TNN e TNS, e os componentes do sistema foram quantificadas pelo potencial de Lennard-Jones e decompostas em contribuições de Van der Waals (curto alcance), e eletrostáticas (longo alcance). Além disso, as ligações de hidrogênio e as distâncias de interação foram avaliadas.

Resultados e Discussão

A Figura 3 apresenta a configuração inicial e final do sistema estudado. Nota-se que em ambos os sistemas os taninos foram alocados próximos da interface e rapidamente migraram do meio aquoso para a região interfacial. De forma análoga, tanto TNN quanto TNS aderiram-se a interface oleosa, mais precisamente ao filme de asfaltenos, de forma espontânea.

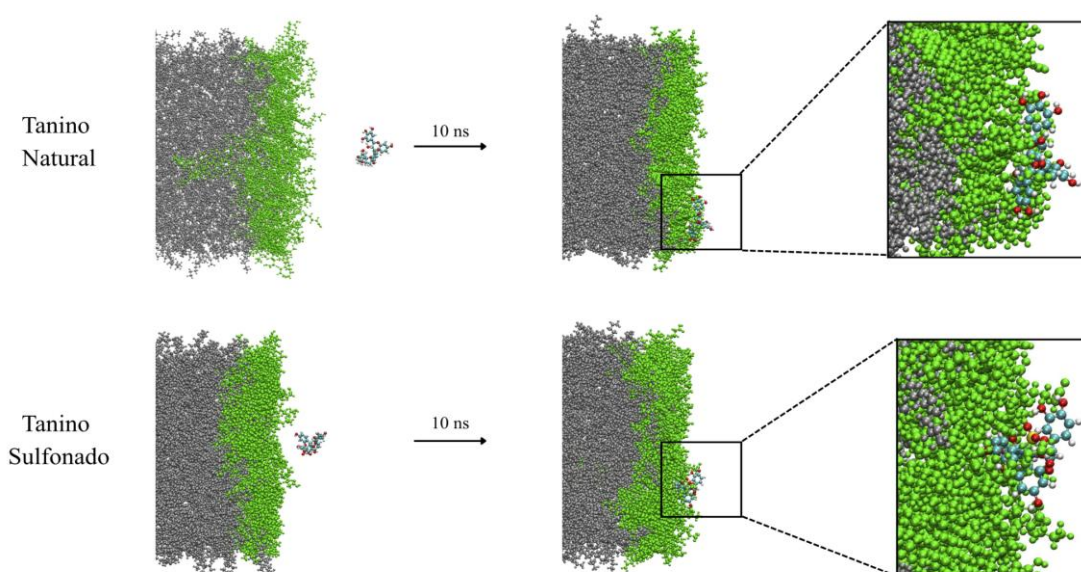


Figura 3. Configuração inicial e final dos sistemas simulados, com moléculas de decano em cinza, filme de asfaleno em verde e taninos em colorido. A água foi omitida da imagem para melhor visualização dos componentes de interesse.

Para o sistema contendo tanino sulfonado, foi necessária uma posição inicial da molécula mais próxima à interface para evitar efeitos de solvatação que levariam a maiores tempos de simulação para a chegada na região interfacial. Esse fenômeno se deve ao fato de o grupo polar sulfonato conferir à TNS maior interação com a água, em comparação ao tanino natural, acarretando maiores tempos de simulação até a interação com o filme de asfaltenos. Visto que as escalas temporais estão na ordem de nanossegundos, esse artifício não compromete a representatividade do fenômeno real, que ocorre na escala de segundos.

A Figura 4 mostra um comparativo entre a interação dos dois modelos de tanino abordados com diferentes componentes do sistema simulado. Quando aderidos na interface, ambos os taninos, TNN e TNS, interagiram majoritariamente com o filme de asfaltenos interfacial, mantendo interação mínima com a fração leve de decano, mostrando que a interação com a fase oleosa é governada pelas moléculas de asfalteno. A interação entre taninos e o filme interfacial de asfaltenos ocorreu através de interação de Van de Waals e eletrostática, onde as interações de curto alcance (Van der Waals) se sobressaem sobre as interações de longo alcance eletrostáticas, mostrando que a contribuição da porção apolar da molécula é majoritária para a interação.

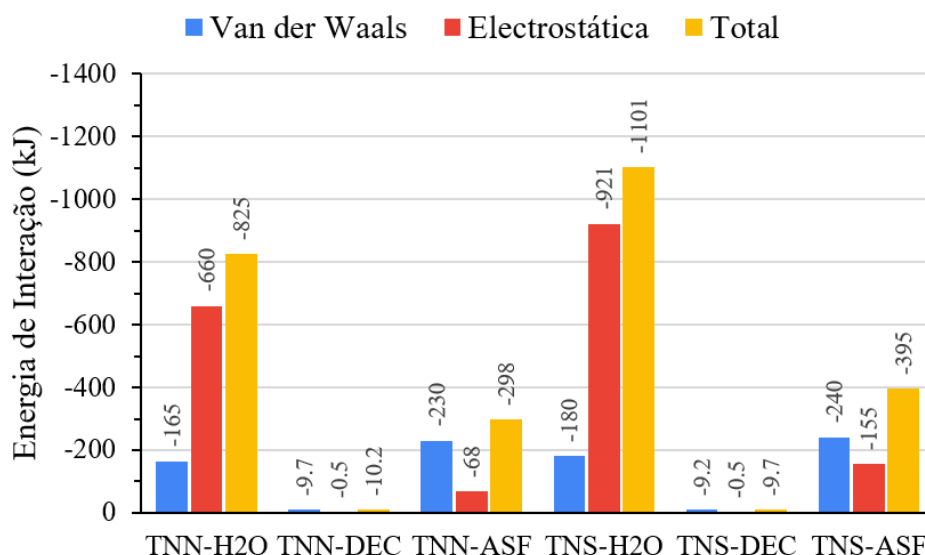


Figura 4. Energias de interação entre taninos e componentes do sistema.

O modelo sulfonado (TNS) apresenta uma contribuição eletrostática maior com o filme de asfaltenos que o TNN, devido à polaridade do grupo sulfonato interagindo com os dipolos formados nas moléculas de asfalteno. Isso é observado também na sua interação com a água, onde há um aumento da componente eletrostática na presença do grupo sulfonato, indicando maior solvatação do modelo sulfonado frente ao modelo natural. Esse resultado corrobora o observado durante a montagem e simulação dos sistemas onde o TNS apresentou maior

tendência de permanecer no meio aquoso acarretando maiores tempo de simulação necessários para sua aderência na interface.

As maiores energias de interação do tanino sulfonado com o sistema como um todo, mas principalmente com a fase a oleosa, são corroboradas pelos dados da Figura 5, que mostram a formação de ligações de hidrogênio (Figura 5(a)) e distâncias mínimas de interação entre tanino e filme de asfaltenos (Figura 5(b)).

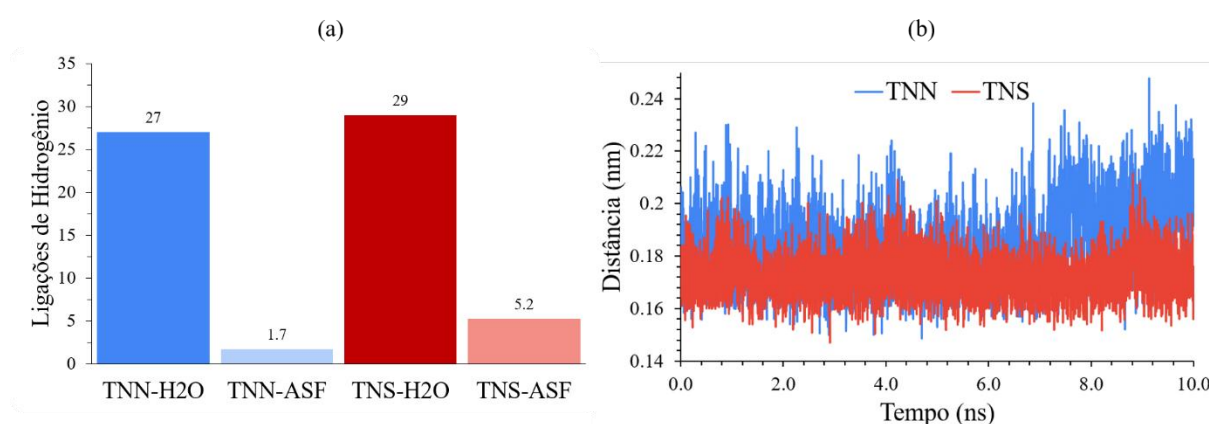


Figura 5. (a) Ligações de hidrogênio formadas e (b) distância mínima de interação entre taninos e fase oleosa.

A intensificação da interação eletrostática entre tanino sulfonado e asfaleno (TNS-ASF) foi observada com o aumento no número de ligações de hidrogênio formadas (Figura 5(b)), resultando em uma interação mais forte entre os componentes. A maior interação do modelo modificado também foi verificada pela medida de distância mínima de interação entre tanino sulfonado e filme de asfaltenos (Figura 5(b)), resultando em uma interação espacial mais próxima. Ambos os modelos apresentaram ligações de hidrogênio com a água, sendo 27 para tanino natural e 29 para tanino sulfonado. Já com a fase oleosa, mais especificamente os asfaltenos, se formaram 1,7 ligações para o tanino natural e 5,2 para o tanino sulfonado. Logo, o perfil de interação com a água é semelhante para ambos, porém para o tanino sulfonado há a formação de aproximadamente 3 vezes mais ligações de hidrogênio com o filme de asfaltenos, o que confere a TNS uma interação maior com a fase oleosa.

Desta forma, ambos os taninos interagem qualitativamente de forma semelhante no sistema, mantendo interações com a água e com a fase oleosa. O modelo modificado com grupo sulfonato apresenta quantitativamente uma interação maior com os componentes do sistema como um todo, tanto meio aquoso quanto fase oleosa. A presença do grupo sulfonato aumenta a polaridade da estrutura do tanino, promovendo maior interação com o filme de asfaltenos por interações eletrostáticas e consequentemente maior número de ligações de hidrogênio. Estes resultados indicam que a polarização da estrutura é um fator significativo para maior interação



do tanino com o filme de asfaltenos, e o maior potencial de desestabilização de emulsões óleo-água.

Conclusões

Dois modelos de tanino, natural e sulfonado, foram avaliados quanto a sua capacidade de interação em uma interface óleo-água tipicamente encontrada em cenários de tratamento de água produzida. As simulações mostraram que o modelo sulfonado apresentou maior interação com o meio, principalmente com a fase oleosa, onde a interação ocorreu sobre o filme de asfaltenos formado na interface. A modificação promoveu maiores energias de interação entre tanino e fase oleosa, com formação de aproximadamente o triplo de ligações de hidrogênio em relação à molécula original, resultando em uma distância de interação menor entre o reagente e o filme de asfaltenos interfacial. Estes resultados indicam que a maior polaridade do modelo sulfonado promove maior interação do tanino com o filme de asfaltenos. Assim, esse trabalho elucidou a nível molecular parte do mecanismo de interação entre taninos naturais e sulfonados em uma interface óleo-água, mostrando que taninos sulfonados podem apresentar maior potencial de desestabilização de emulsões óleo-água do que taninos naturais.

Agradecimentos

Os autores agradecem à UFRGS, ao PPGE3M, e ao DEQUI pelo suporte institucional, e ao CNPq e à CAPES pelo financiamento e custeio no âmbito do PROEX/PPGE3M, processo nº [88881.844968/2023-01].

Referências

- AL-GHOUTI, Mohammad A.; AL-KAABI, Maryam A.; ASHFAQ, Mohammad Y.; DA'NA, Dana Adel. Produced water characteristics, treatment and reuse: A review. **Journal of Water Process Engineering**, v. 28, p. 222–239, 2019.
- ALLEN, Michael P.; TILDESLEY, Dominic J. **Computer Simulation of Liquids**: Oxford University PressOxford, 2017.
- BADAWI, Ahmad K.; SALAMA, Reda S.; MOSTAFA, Mohamed Mokhtar M. Natural-based coagulants/flocculants as sustainable market-valued products for industrial wastewater treatment: a review of recent developments. **RSC Advances**, v. 13, n. 28, p. 19335–19355, 2023.
- BELTRÁN-HEREDIA, J.; SÁNCHEZ-MARTÍN, J.; SOLERA-HERNÁNDEZ, C. Anionic Surfactants Removal by Natural Coagulant/Flocculant Products. **Industrial & Engineering Chemistry Research**, v. 48, n. 10, p. 5085–5092, 2009.
- GARCÍA, Danny E.; GLASSER, Wolfgang G.; PIZZI, Antonio; PACZKOWSKI, Sebastian P.; LABORIE, Marie-Pierre. Modification of condensed tannins: from polyphenol chemistry to materials engineering. **New Journal of Chemistry**, v. 40, n. 1, p. 36–49, 2016.
- KHATIB, Zara; VERBEEK, Paul. Water to Value – Produced Water Management for Sustainable Field Development of Mature and Green Fields. *Em: SPE INTERNATIONAL CONFERENCE ON HEALTH, SAFETY AND ENVIRONMENT IN OIL AND GAS EXPLORATION AND PRODUCTION 2002*, **Anais [...]**. : SPE, 2002.



KILPATRICK, Peter K. Water-in-Crude Oil Emulsion Stabilization: Review and Unanswered Questions. **Energy & Fuels**, v. 26, n. 7, p. 4017–4026, 2012.

MA, Lingjun; WATRELOT, Aude A.; ADDISON, Bennett; WATERHOUSE, Andrew L. Condensed Tannin Reacts with SO₃- during Wine Aging, Yielding Flavan-3-ol Sulfonates. **Journal of Agricultural and Food Chemistry**, v. 66, n. 35, p. 9259–9268, 2018.

OLIVEIRA, H.; ÁVILA, S.; SEGAT, L.; COSTA, B.; WESCHENFELDER, S.; CUNHA, M. F. R.; AZEVEDO, A. Rapid flocculation of emulsified oil in produced water using natural tannin and cationic polyacrylamide for efficient flotation. **Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects**, v. 727, p. 138362, 2025.

SPIECKER, P. Matthew; GAWRYS, Keith L.; TRAIL, Chad B.; KILPATRICK, Peter K. Effects of petroleum resins on asphaltene aggregation and water-in-oil emulsion formation. **Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects**, v. 220, n. 1–3, p. 9–27, 2003.

SUN, Wenyuan; ZENG, Hongbo; TANG, Tian. Molecular dynamics simulation of model asphaltenes between surfaces of varying polarity. **Fuel**, v. 331, p. 125842, 2023.

TOMASI, Isabella T.; MACHADO, Cláudia A.; BOAVENTURA, Rui A. R.; BOTELHO, Cidália M. S.; SANTOS, Sílvia C. R. Tannin-based coagulants: Current development and prospects on synthesis and uses. **Science of The Total Environment**, v. 822, p. 153454, 2022.

YING, Jiaxin; ZHAO, Haiqian; WANG, Zhonghua; AN, Kaibo; CAO, Qingxi; LI, Cuimin; JIA, Jiuyang; ZHANG, Zhuangzhuang; LIU, Xiaoyan. Effect of asphaltene structure characteristics on asphaltene accumulation at oil-water interface: An MD simulation study. **Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects**, v. 675, p. 132014, 2023.