

6º CONGRESSO BRASILEIRO DE PESQUISA E DESENVOLVIMENTO EM PETRÓLEO E GÁS



TÍTULO DO TRABALHO:

EXTRAÇÃO DE BORO DE ÁGUA PRODUZIDA SINTÉTICA POR SISTEMA MICROEMULSIONADO – ESTUDO DOS CONSTITUINTES DO SISTEMA COM DAC

AUTORES:

MENESES, Z. I.; DANTAS, T. N. C.; SILVA, D. R.; ROSSI, C. G. F. T.; PEREIRA, F. C.

INSTITUIÇÃO:

Universidade Federal do Rio Grande do Norte - UFRN

Este Trabalho foi preparado para apresentação no 6º Congresso Brasileiro de Pesquisa e Desenvolvimento em Petróleo e Gás- 6º PDPETRO, realizado pela Associação Brasileira de P&D em Petróleo e Gás-ABPG, no período de 09 a 13 de outubro de 2011, em Florianópolis-SC. Esse Trabalho foi selecionado pelo Comitê Científico do evento para apresentação, seguindo as informações contidas no documento submetido pelo(s) autor(es). O conteúdo do Trabalho, como apresentado, não foi revisado pela ABPG. Os organizadores não irão traduzir ou corrigir os textos recebidos. O material conforme, apresentado, não necessariamente reflete as opiniões da Associação Brasileira de P&D em Petróleo e Gás. O(s) autor(es) tem conhecimento e aprovação de que este Trabalho seja publicado nos Anais do 6ºPDPETRO.

EXTRAÇÃO DE BORO DE ÁGUA PRODUZIDA SINTÉTICA POR SISTEMA MICROEMULSIONADO – ESTUDO DOS CONSTITUINTES DO SISTEMA COM DAC

Abstract

The produced water obtained during the extraction of oil presents a variety of inorganic, organic and microbiological compounds. This is due to the peculiarity of its origin, from the formation of hydrocarbons deposits to the production of those. Among the compounds seen in produced water there is the boron, a semi-metal whose compounds are very important to many industries and it's discarded along with the water produced at sea. This study presents a method for extraction of boron through microemulsion systems as an alternative to the use of its compounds. In this initial study, it was possible to extract about 49% of boron in a single extraction step.

Introdução

A questão ambiental envolvendo a Indústria do Petróleo desde que aconteceram seus primeiros grandes desastres ambientais, desperta o interesse da população pelos impactos ambientais, econômicos e sociais significativos a nível local e global. Geralmente tais impactos se referem a derramamentos de óleo, especialmente *offshore*. O impacto desta atividade ora discutido se refere à “água produzida” a qual é obtida durante a etapa de extração de petróleo e se constitui um passivo ambiental.

Durante a atividade de produção de petróleo e/ou gás, geralmente também é obtido água. Essa água é conhecida como água produzida ou água de produção. Quando ocorre a separação entre o óleo e água produzidos, geralmente são obtidos volumes de água consideráveis, podendo chegar a ser superior a nove a razão água produzida/óleo (GABARDO, 2007). A quantidade de água produzida gerada varia de acordo com as características do reservatório, a velocidade de produção do fluido, a altura do canhoneio em relação ao contato entre as fases, o tempo de produção de determinado campo, etc. As características desta água são peculiares, em virtude da natureza do reservatório e da atividade da qual é produzida (ROSA et. al., 2006).

Vários compostos e materiais de natureza orgânica, inorgânica e biológica são encontrados na água produzida sob as mais variadas formas. Por exemplo, pode ser encontrado até 95.000 mg/L de sólidos totais dissolvidos na água produzida e uma grande variedade de orgânicos dissolvidos, uma vez que na formação dos reservatórios, por longos períodos geológicos, estiveram em contato a água e o óleo (SILVA, 2000). Dentre estes compostos encontra-se o boro, elemento químico que possui características particulares, dentre elas, uma grande capacidade de formar compostos coordenados de natureza orgânica e inorgânica, os quais servem de insumo para várias indústrias (BESSLER et. al., 2010), constituindo-se o foco deste estudo.

O boro é um semi-metal encontrado em águas naturais e alguns tipos de solos. Em águas naturais encontra-se como ácido bórico, em concentração que pode chegar a 1 mg/L (APHA, 1992). Nos solos, geralmente está associado a minerais, em especial em solos que tenham sofrido alguma atividade vulcânica. Na água do mar a concentração de boro é cerca 5 a 6 mg/L (KOSEOGLU, 2008).

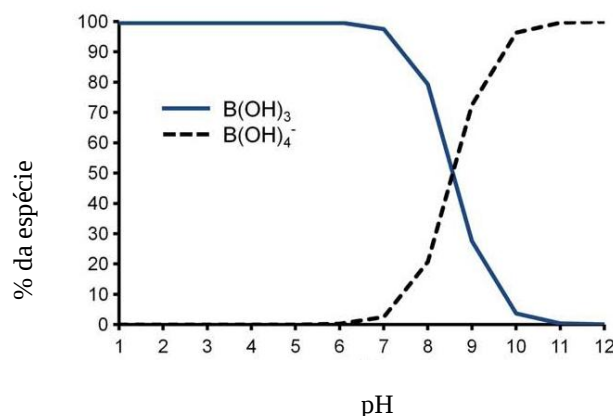
O boro é um micronutriente muito importante na agricultura. É essencial para o sadio desenvolvimento das espécies vegetais. Os limites de tolerância variam numa faixa estreita e de acordo com a cultura (HILAL et. al., 2010).

Vários estudos foram realizados em diversas culturas quanto à importância desse micronutriente, porém, não se sabe ao certo o efeito do boro em animais. Acredita-se que ele seja um elemento essencial na dieta humana, porém sua função bioquímica específica não foi identificada claramente (KABAY et. al, 2010).

Em soluções aquosas diluídas o ácido bórico se apresenta na forma indissociada, como moléculas de $B(OH)_3$, comportando-se como um ácido de Lewis, segundo a Reação I (HILAL et. al., 2010; KABAY et. al., 2010).



O comportamento observado em soluções aquosas é semelhante para águas naturais. Sendo que, dependendo do pH do meio, uma ou outra espécie será favorecida. Em pH baixo, observa-se o deslocamento da reação para a esquerda, enquanto um pH básico, para a direita (POWER, 1997). Isso pode ser verificado na curva de especiação do boro apresentada na Figura 1.



FONTE: Adaptado de Hilal et. al. (2010).

Figura 1 – Especiação do boro em solução aquosa diluída em função do pH do meio

Um estudo realizado por Gabardo (2007) em águas produzidas oriundas de produção *offshore* de petróleo e gás na costa brasileira apresentou uma média de 31 mg/L de boro entre os anos de 1996 e 2006. Num estudo mais detalhado durante os anos de 2005 a 2006, foi observado 36,4 mg/L em média. Os teores máximos permitidos para descarte de efluentes que contenham boro variam de acordo com as leis ambientais vigentes em cada país ou região, ou as características naturais do local. No Brasil o órgão responsável é o Conselho Nacional de Meio Ambiente – CONAMA, que especifica um máximo permitido de 5 mg/L de boro total para descarte de efluentes (BRASIL, 2011).

O destino mais comum à água produzida é o mar. Em números mundiais, o volume descartado é da ordem de milhões - pouco mais de 70 milhões em 2006. No Brasil, no mesmo ano foi registrado cerca de 3% do valor mundial (GABARDO, 2007). Com isso, juntamente com a água produzida, o boro é descartado por ser de difícil remoção da água pelo tratamento dispensado à água produzida destinada ao descarte, ou mesmo por métodos convencionais de purificação (HILAL et. al., 2010).

A metodologia de extração de boro utilizada nesse trabalho é baseada em sistemas microemulsionados. Várias definições podem ser encontradas na literatura para caracterizar uma microemulsão. Este termo, primeiramente usado por Hoar e Schulman (1943), refere-se a um sistema

de alta agregação entre água e óleo na presença de substâncias de caráter anfílico (tensoativo), ou tensoativo e cotensoativo (MOURA, 1997; DUARTE, 2001; ROSSI et. al., 2007).

Em 1948, Winsor propôs uma classificação para os equilíbrios observados em sistemas microemulsionados em função das fases água, óleo e microemulsão, através de quatro sistemas. Tais sistemas são apresentados na Figura 2 (DUARTE, 2001).

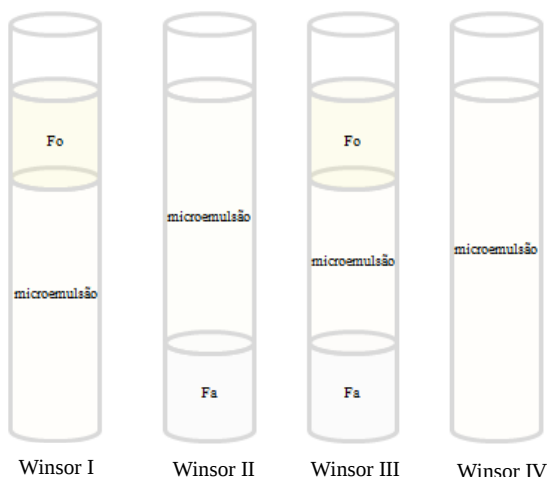


Figura 2 – Classificação de Winsor em função da natureza das fases envolvidas

No sistema Winsor I, observa-se a fase oleosa e a microemulsionada. Em Winsor II, o equilíbrio se refere às fases microemulsionada e aquosa; estando a última, em excesso. Esse é o sistema geralmente usado em extrações de íons metálicos e substâncias biológicas (MOURA, 1997; DUARTE, 2001; ROSSI, et. al., 2007). Em Winsor III é apresentado um sistema trifásico (óleo, microemulsão e água). É caracterizado por baixa tensão interfacial entre a microemulsão e as demais fases. No último sistema, Winsor IV, observa-se uma única fase. Esse tipo de sistema é geralmente utilizado em quebra de emulsões de petróleo (ALBUQUERQUE et. al., 2007).

Dentre as principais características das microemulsões, destacam-se o isotropismo, estabilidade termodinâmica e transparência, além de promover uma baixa tensão superficial, grande estabilidade ao sistema e alto poder de solubilização de substância aquosa e oleosa (GOMES, 2009). Tais propriedades se relacionam às moléculas tensoativas, por promoverem a formação de microgotículas emulsionadas (DUARTE, 2001).

Um sistema microemulsionado a quatro constituintes é geralmente composto por tensoativo, cotensoativo, fase orgânica e fase aquosa. Pode ser representado por diagramas ternários ou pseudoternários, onde os componentes “tensoativo” e “cotensoativo” são considerados um pseudocomponente, especificados numa razão C/T.

O tensoativo utilizado nesse estudo foi o cloreto de dodecilamônio (DAC), um tensoativo catiônico cuja estrutura está representada na Figura 3.



Figura 3 - Molécula do tensoativo catiônico cloreto de dodecilamônio

Metodologia

A parte experimental foi realizada de acordo com o esquema apresentado na Figura 4.

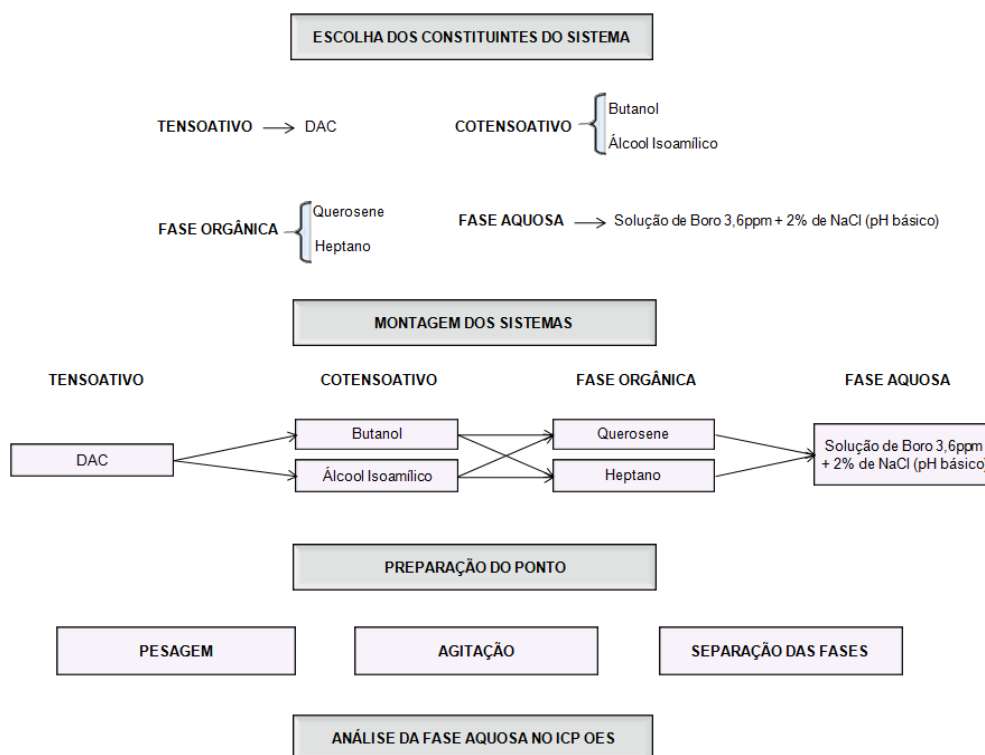


Figura 4 – Esquemático da metodologia experimental de extração de boro por sistema microemulsionado

Cada sistema foi montado para três pontos de composições diferentes em relação aos constituintes de um diagrama pseudoternário. Estes pontos foram escolhidos de acordo com estudos de comportamento de fases em sistemas de Winsor, previamente realizados. Para esse estudo os pontos escolhidos foram localizados na região de Winsor II, sendo a fase aquosa basificada com NaOH. A razão C/T utilizada foi quatro e a porcentagem do componente óleo foi fixada para todos os pontos de estudo. Isso pode ser melhor visualizado na Tabela 1. Nela é apresentada a composição calculada para os pontos de cada sistema estudado.

Tabela 1 – Composição dos componentes dos pontos 1, 2 e 3 dos sistemas de extração de boro

PONTO	COMPOSIÇÃO (%)		
	C/T	Fo	Fa
1	50	5	45
2	35	5	60
3	20	5	75

A nomenclatura utilizada para identificação dos pontos é baseada na fórmula $TCFo_i$, onde:

- T – Tensoativo;
- C – Cotensoativo;

- Fo – Fase orgânica;
- i – 1, 2 ou 3, dependendo da composição do ponto.

A porcentagem de extração de boro (%E_B) foi calculada de acordo com as Equações:

$$m_a = V_{Fai} \cdot C_{Fai} \quad (i)$$

$$m_r = V_{Far} \cdot C_{Far} \quad (ii)$$

$$\%E_B = \frac{m_a - m_r}{m_a} \quad (iii)$$

Em que:

m_a = quantidade de boro adicionada ao sistema;

m_r = quantidade de boro retida na fase aquosa resultante após a extração;

V_{Fai} = volume da fase aquosa inicial;

V_{Far} = volume da fase aquosa resultante após a extração;

C_{Fai} = concentração da fase aquosa inicial;

C_{Far} = concentração da fase aquosa resultante após a extração;

%E_B = porcentagem de extração de boro.

Resultados e Discussão

Os resultados obtidos experimentalmente estão apresentados na Tabela 2. Referem-se à composição dos constituintes do sistema após a pesagem, e à porcentagem de extração de boro após a análise da fase aquosa resultante por Espectrometria de Emissão Ótica por Plasma Indutivamente Acoplado (ICP OES).

Tabela 2 – Resultados obtidos na extração de boro por microemulsão

PONTO	COMPOSIÇÃO			%E _B	PONTO	COMPOSIÇÃO			%E _B
	C/T	Fo	Fa			C/T	Fo	Fa	
DBq ₁	50,0	5,03	44,9	27,2	DAq ₁	50,0	5,00	44,9	38,7
DBq ₂	34,8	5,10	60,0	34,7	DAq ₂	33,7	4,84	61,4	24,3
DBq ₃	19,9	4,98	75,0	5,04	DAq ₃	20,5	4,96	74,4	17,1
DBh ₁	49,9	5,19	44,9	29,6	DAh ₁	49,9	5,03	45,0	48,9
DBh ₂	34,9	5,02	60,0	13,9	DAh ₂	35,1	5,00	59,8	35,4
DBh ₃	20,0	5,03	74,9	32,8	DAh ₃	20,0	5,01	74,9	39,8

O sistema que apresentou melhor desempenho na extração de boro foi o que utilizou DAC, álcool isoamílico e heptano (Tabela 2). Isso foi observado nos três pontos estudados para esse sistema, quando comparado com as porcentagens de extração obtidas pelos demais.

Como o boro é bastante solúvel na maioria dos solventes orgânicos, em especial nos hidroxilados, acredita-se que isso tenha se refletido na melhor porcentagem de extração verificada no sistema em que foi usado como cotensoativo o álcool isoamílico. Uma vez que a solubilidade desse álcool em água é inferior à observada para o butanol, que apresenta uma cadeia carbônica menor.

O uso de uma solução de boro alcalina pode ter afetado o desempenho do tensoativo no processo de extração. Pois, em pH elevado o DAC apresenta um comportamento semelhante ao de aminas.

Conclusões

Embora tenham sido obtidos percentuais de extração consideráveis para os demais sistemas quando são comparadas as porcentagens dos constituintes (cada ponto), verifica-se que o ponto que melhor representa o conjunto de dados de extração de boro é o DAH₃. Nesse ponto é utilizada uma menor quantidade de C/T e maior quantidade de água. Ponto esse, propício ao desenvolvimento de estudos de extração por microemulsão.

Agradecimentos

Ao LTT - DQ - UFRN, Ao NUPPRAR - UFRN, Ao PPGCEP - UFRN.

Referências Bibliográficas

ALBUQUERQUE, H. S.; VALE, T. Y. F.; DANTAS, T. N. C.; DANTAS NETO, A. A.; SANTANNA, V. C.; COELHO, T. A. M. *Estudo da eficiência de sistemas microemulsionados na recuperação avançada de petróleo*. Trabalho apresentado no 4º PDPETRO, Campinas, 2007.

BESSLER, K. E.; SOUSA, A. T.; LEMOS, S. S.; GOMES, F. B.; SOUZA, E. J. Preparação e caracterização espectroscópica de complexos de boro – uma proposta para uma prática integrada de química inorgânica. *Química Nova*, Brasília, v. 33, n. 6, p. 1408-1411, 2010.

BRASIL. Resolução CONAMA n° 430, de 13 de maio de 2011. *Dispõe sobre as condições e padrões de lançamento de efluentes, complementa e altera a Resolução n° 357, de 17 de março de 2005, do Conselho Nacional do Meio Ambiente-CONAMA*. Disponível em: <<http://www.mma.gov.br/port/conama/legiabre.cfm?codlegi=646>>. Acesso em: 20/05/2011.

DUARTE, L. J. N. *Estudo de sistemas microemulsionados para evitar sais de cálcio em incrustações industriais*. Natal: UFRN, 2001. 116 p. Dissertação (Mestrado) - Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química, Universidade Federal do Rio Grande do Norte, Natal, 2001.

GABARDO, I. T. *Caracterização química e toxicológica da água produzida descartada em plataformas de óleo e gás na costa brasileira e seu comportamento dispersivo no mar*. Natal: UFRN, 2007. 250 p. Tese (Doutorado) – Programa de Pós-Graduação em Química, Universidade Federal do Rio Grande do Norte, Natal, 2010.

HILAL, N.; KIM, G.J.; SOMERFIELD, C. Boron removal from saline water: A comprehensive review, *Desalination* xxx (2010) xxx–xxx.

KABAY, N. ; GÜLER, E.; BRYJAK, M. Boron in seawater and methods for its separation — A review, *Desalination* 261 (2010) 212–217.

KOSEOGLU, H.; KABAY, N.; YÜKSELT, M.; SARP, S.; ARAR, Ö.; KITIS, M. Boron removal from seawater using high rejection SWRO membranes — impact of pH, feed concentration, pressure, and cross-flow velocity. *Desalination* 227 (2008) 253–263.

MOURA, M. C. P. A. *Otimização do processo de recuperação do cromo de efluentes de curtumes por microemulsões no extrator Morris*. Natal: UFRN, 1997. 154 p. Dissertação (Mestrado) - Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química, Universidade Federal do Rio Grande do Norte, Natal, 1997.

POWER, P.P.; WOODS , W.G. The chemistry of boron and its speciation in plants, *Plant Soil* 193 (1997) 1–13.

ROSA, A. J.; CARVALHO, R. S.; XAVIER, J. A. D. *Engenharia de reservatórios de petróleo*. Rio de Janeiro: Editora Interciência, 2006.

ROSSI, C. G. F. T.; DANTAS, T. N. C.; DANTAS NETO, A. A.; MACIEL, M. A. M. Microemulsões – uma abordagem básica e perspectivas para aplicabilidade industrial. *Rev. Univ. Rural. EDUR*, Rio de Janeiro, v. 26, n. 1-2, p. 45-66, janeiro/dezembro, 2007.

SILVA, C. R. R. (2000), “*Água Produzida na Extração de Petróleo*”, Curso de Especialização em Gerenciamento e Tecnologias Ambientais nas Indústrias. Departamento de Hidráulica e Saneamento – Escola Politécnica.

SM 4500-B. Boro. Métodos normatizados para el análisis de aguas potables y residuales. 17. ed. Madrid: Díaz de Santos, S. A., 1992. *APHA – American Public Health Association*. *AWWA – American Water Works Association*. *WPCF – Water Pollution Control Federation*.