



REMOÇÃO DE HIDROCARBONETOS DO EFLUENTE DE UMA INDÚSTRIA PETROQUÍMICA ATRAVÉS DA TÉCNICA DE OSMOSE INVERSA

Carla Denize Venzke - carladenize@gmail.com
Universidade Feevale
Endereço - ERS 239, nº 2755, bairro Vila Nova
CEP - 93525-075 - Novo Hamburgo- Rio Grande do Sul

Luciana Ely Bacher - Luciana_bacher@yahoo.com.br
Universidade Feevale

Alexandre Giacobbo - alexandre_giacobbo@yahoo.com.br
Universidade Feevale

Shaiane Tasquetto Pozzebon - shaiane.pozzebon@hotmail.com
Universidade Feevale

Marco Antônio Siqueira Rodrigues - marcoantonio.marco@gmail.com
Universidade Feevale

Resumo: O cenário atual de poluição dos corpos hídricos traz preocupação a diversos setores industriais que necessitam gerenciar os efluentes para atender a legislação ambiental e proporcionar o descarte correto. Dessa forma, o objetivo deste trabalho é aplicar a tecnologia de Osmose Inversa (OI) na remoção de hidrocarbonetos presentes na água residual da indústria petroquímica. O efluente utilizado nos experimentos foi coletado em uma indústria petroquímica, situada no Sul do Brasil, após o tratamento terciário, que, antes de ser tratada pelo processo de OI, foi submetida a um pré-tratamento com filtros de areia e de carvão ativado. Os ensaios com a OI foram realizados em um equipamento piloto, com capacidade produtiva de 250 L.h^{-1} , composto por um módulo de membrana espiral, modelo BW 30 (4040) de poliamida (Filmtec, Dow Chemical), com uma área de membrana equivalente a $7,2 \text{ m}^2$. Os ensaios foram realizados com uma pressão de 8 bar, sendo que a vazão do rejeito foi mantida constante em 300 L.h^{-1} . Os resultados demonstraram que, após o tratamento realizado pela OI, nenhum composto foi identificado na amostra, evidenciando que a tecnologia removeu os hidrocarbonetos presentes no efluente da indústria petroquímica.

Palavras-chave: Indústria petroquímica, Efluente, Hidrocarbonetos, Osmose inversa.

REMOVING HYDROCARBONS FROM EFFLUENT OF A PETROCHEMICAL INDUSTRY THROUGH REVERSE OSMOSIS TECHNIQUE

Abstract: *The current scenario of water bodies pollution worries many industrial sectors that need to manage effluents both to provide the correct disposal and to obey the environmental laws. Therefore, the objective of this work is to apply the Reverse Osmosis (RO) technology to treat a petrochemical wastewater, especially in order to remove the hydrocarbons. To achieve this, the experiments used effluent samples from a petrochemical industry located in southern Brazil, where they were collected after the tertiary treatment. Then, before being processed by RO, the wastewater was subjected to a pretreatment with sand and activated carbon filters. The assays with RO were performed in a pilot equipment, which has a production capacity of 250 L.h⁻¹ and is comprised of a spiral membrane module, in this case, a BW 30 (4040) model made of polyamide (Filmtec, Dow Chemical), with a membrane area of 7,2 m². These assays were carried out at a pressure of 8 bar, while the reject flow was constantly held at 300 L.h⁻¹. After the RO treatment, no hydrocarbon type has been identified in the samples, showing the technology could remove such compounds from the tested effluent.*

Keywords: *Petrochemical industry, Effluent, Hydrocarbons, Reverse osmosis.*

1. INTRODUÇÃO

Com a crescente demanda por petróleo e seus derivados, é cada vez maior a produção de efluentes na indústria petroquímica. Logo, esse efluente necessita de um gerenciamento adequado antes de seu descarte, atendendo requisitos legais da legislação vigente (PASINI, 2014).

Em seus processos industriais, bem como na produção de diversos insumos para outras indústrias, o setor petroquímico utiliza gás natural, gases liquefeitos do petróleo, gases residuais de refinaria, naftas, querosene, parafinas, resíduos de refinação de petróleo e o petróleo cru que serão utilizados nas mais diversas aplicações, tais como para combustíveis, lubrificantes, plásticos e fertilizantes (ROSA, 2012; WALKER *et al.*, 2013). O petróleo é um composto constituído por uma mistura de grupos funcionais, sendo eles, em sua maioria, os hidrocarbonetos - estrutura atômica de carbono e hidrogênio. Segundo Gomes (2009), quase todos os tipos de petróleo variam de 82 a 87% de carbono em massa e 12 a 15% de hidrogênio. No entanto, para o máximo aproveitamento do petróleo, ele deve ser submetido a uma série de procedimentos, a fim de obter o maior valor agregado possível. Assim, as unidades de produção e processamento de petróleo utilizam cerca de seis barris de água para cada barril de petróleo processado (TOM, 2005).

Dessa maneira, este processamento é responsável pela geração de grandes volumes de efluentes que se caracterizam por apresentar contaminantes como o ferro, sólidos em suspensão, óleos e gorduras, hidrocarbonetos, entre outros íons inorgânicos (WANG *et al.*, 2014). De acordo com Machado *et al.* (2013), os efluentes derivados do petróleo são poluentes perigosos, e se forem lançados indevidamente ao solo, lençóis freáticos e corpos d'água superficiais, podem provocar riscos ao meio ambiente e à saúde pública, uma vez que apresentam propriedades carcinogênicas. Tendo em vista a sua elevada toxicidade, métodos eficazes de tratamento de efluentes devem ser investigados, a fim de proteger a saúde dos seres humanos e evitar danos aos recursos hídricos (PIEKUTIN & SKOCZKO, 2016).

Dessa forma, no intuito de enquadrar o efluente nos padrões de lançamento, são empregados os tratamentos convencionais, que consistem em tratamento primário (físico-químico), tratamento secundário (biológico – como lodos ativados) e tratamento terciário (polimento final) (HANSEN, 2016). Contudo, segundo Rosa (2012), os tratamentos convencionais não são capazes de remover os hidrocarbonetos presentes, devido ao seu caráter recalcitrante, ou seja, não-biodegradável. Por isso, as buscas por novas tecnologias ganham relevância em diversos segmentos da indústria, destacando-se, entre elas, a Osmose Inversa (OI), que atua na retenção de solutos de baixa massa

molar como sais inorgânicos e pequenas moléculas orgânicas (TANG *et al.*, 2013). De acordo com Padaki *et al.* (2015) a OI é considerada uma tecnologia eficiente para tratar o efluente produzido em uma indústria petroquímica, visto que a membrana de OI apresentou uma rejeição acima de 96% para hidrocarbonetos, benzeno, tolueno e xileno, e para os metais cobre e zinco as rejeições foram de 95%.

Nesse sentido, o presente trabalho tem como objetivo aplicar a tecnologia de OI para remover os hidrocarbonetos presentes no efluente da indústria petroquímica.

2. MATERIAIS E MÉTODOS

2.1. Caracterização do efluente

O efluente utilizado nos experimentos foi coletado em uma indústria petroquímica, situada no Sul do Brasil, após o tratamento terciário. Nesta indústria, a estação de tratamento de efluentes possui tratamento primário (físico-químico), tratamento secundário (biológico - lodos ativados com aeração prolongada) e tratamento terciário (oito lagoas de estabilização em série), sendo que o efluente foi coletado na saída da última lagoa, conforme demonstra a Figura 1.

Figura 1. Vista aérea da Estação de Tratamento de Efluentes



Fonte: Hansen (2016)

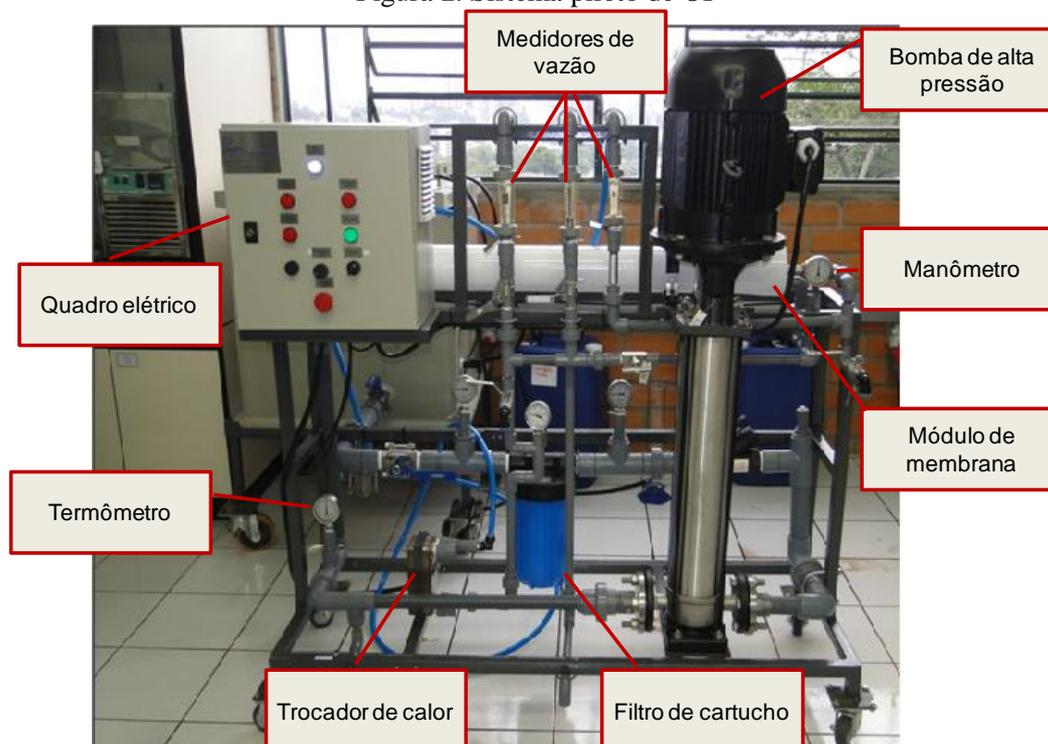
2.2. Pré-tratamento

O efluente, coletado na indústria petroquímica após tratamento terciário, passou por um pré-tratamento com filtros de areia e carvão ativado. O filtro de areia é preenchido com areia com granulometria média de 0,61 a 1,23 mm, enquanto que o filtro de carvão ativado possui granulometria média de 0,71 a 2 mm.

2.3. Sistema piloto de Osmose Inversa

Para a realização dos experimentos foi utilizado um sistema piloto de OI fabricado pela PAM Membranas Seletivas, com capacidade produtiva de 250 L.h⁻¹, composto por um módulo de membrana espiral, modelo BW 30 (4040) de poliamida (Filmtec, Dow Chemical), com uma área de membrana equivalente a 7,2 m². O sistema consiste em um quadro elétrico, medidores de vazão, manômetros, bomba de alta pressão, módulo de membrana, filtro de cartucho e um trocador de calor, como pode ser observado na Figura 2.

Figura 2. Sistema piloto de OI



Os ensaios foram realizados com uma pressão de 8 bar, sendo que a vazão do rejeito foi mantida constante em 300 L.h⁻¹. Os experimentos foram realizados em um período de 3 h, e no final dos testes, amostras foram coletadas para realização da identificação qualitativa dos compostos presentes no efluente, através do equipamento de cromatografia Gasosa Acoplada à Espectrometria de Massas, conforme item 2.4.

2.4. Métodos analíticos

A identificação qualitativa dos compostos presentes no efluente foi realizada através da técnica de cromatografia gasosa acoplada à espectrometria de massas com confirmação por comparação com a biblioteca NISTMS-2008. As análises foram realizadas em um cromatógrafo gasoso, modelo GCxGC TOFMS LECO 7890A, nas condições: modo scan, faixa de varredura 35 a 400 u e coluna Rxi-5 SiMS (30 m x 0,25 mm x 0,25 µm). A Tabela 1 indica as condições de operação do cromatógrafo.

Tabela 1- Condições de operação do cromatógrafo gasoso acoplado à espectrometria de massas

Volume de Injeção	1 µL
Temperatura do Injetor	280 °C
Modo de Injeção	Split pulsado
Injeção	Automática
Temperatura Inicial	60 °C
Taxa de Aquecimento 1	18 °C/min
Temperatura Final 1	200 °C por 6 min
Taxa de Aquecimento 2	6 °C/min
Temperatura Final 2	280 °C por 15 min
Temperatura da Interface	250 °C
Temperatura da Fonte de Íons	200 °C

3. RESULTADOS E DISCUSSÃO

A Tabela 2 apresenta os resultados qualitativos dos compostos que foram identificados no efluente, após o tratamento com filtros de areia e carvão ativado, no permeado da OI e no rejeito da OI, destacando, ainda, o tempo de retenção em que cada composto foi observado.

Tabela 2 - Resultados qualitativos dos compostos presentes no efluente

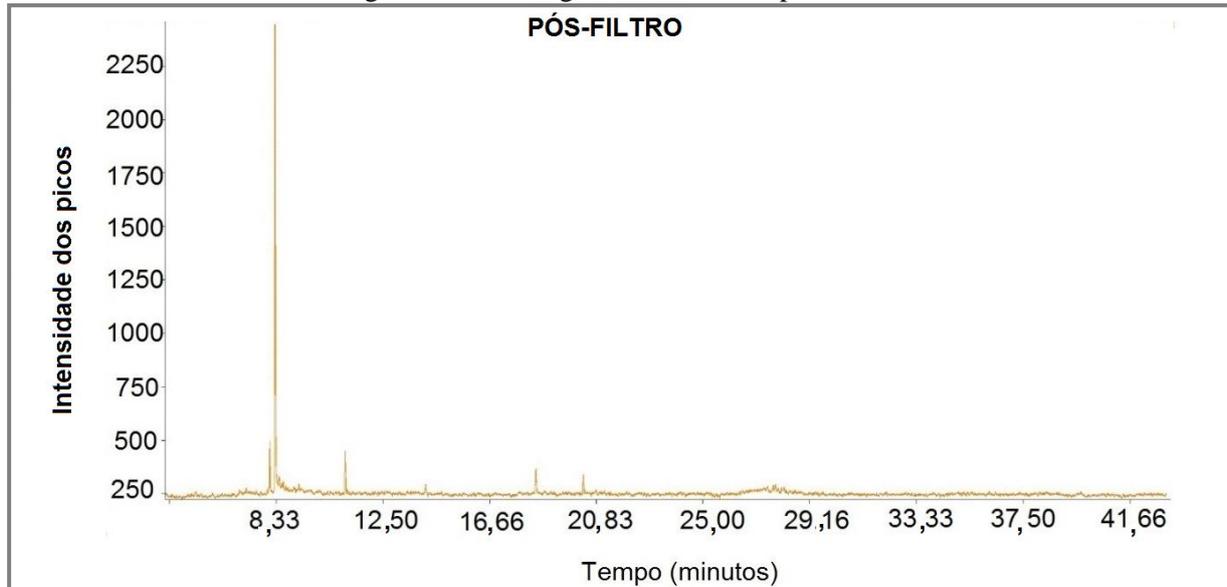
Tempo de Retenção (min)	Identificação dos compostos		
	Efluente (pós-filtro)	Permeado da OI	Rejeito da OI
8,26	3-pente-2-ona	n.d	3-pente-2-ona
8,33	2,3 dimetil-2- buteno	n.d	2,3 dimetil-2- buteno
11,03	4-metil-2-penteno (Z)	n.d	4-metil-2-penteno (Z)
18,04	Éter, bis (2-metóxi)etil	n.d	Éter, bis (2-metóxi)etil
19,08	8-metil-1-deceno	n.d	8-metil-1-deceno

n.d: composto não detectado

De acordo com a Tabela 2 os compostos detectados no efluente (pós-filtro) foram o 3-pente-2-ona, 2,3-dimetil-2-buteno, 4-metil-2-penteno (Z), Éter, bis (2-metóxi)etil e o 8-metil-1-deceno – segundo Ravanchi *et al.* (2009), em águas residuais oriundas de indústrias petroquímicas, esses compostos, derivados do petróleo, são os que geralmente vem a ser encontrados. Após o tratamento realizado pela OI, nenhum composto foi detectado no permeado, demonstrando que o processo removeu os hidrocarbonetos presentes no efluente. Já no rejeito da OI, conforme o esperado, foram identificados os mesmos compostos do pós-filtro.

A seguir, são apresentados os cromatogramas dos resultados qualitativos, evidenciando a intensidade dos respectivos picos. Assim, a Figura 2 apresenta o cromatograma do efluente pós-filtro, onde foram identificados os compostos de 3-pente-2-ona, 2,3-dimetil-2-buteno, 4-metil-2-penteno (Z), Éter, bis (2-metóxi)etil e o 8-metil-1-deceno. Dentre os picos identificados, o que mais se destacou por intensidade foi o composto 2,3-dimetil-2-buteno no tempo de retenção 8,33 min. Logo, os demais compostos apresentaram picos com uma intensidade menor.

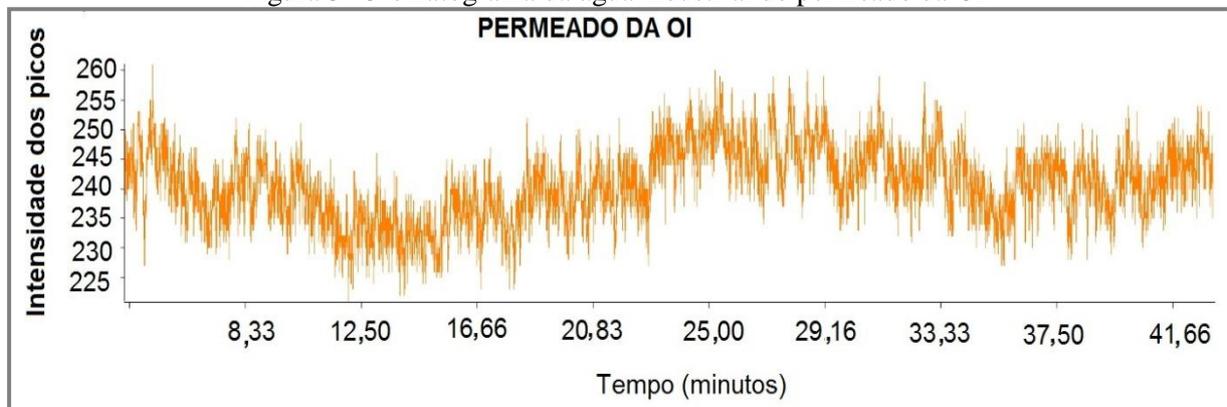
Figura 2- Cromatograma do efluente pós-filtro



A Figura 3 expõe o cromatograma referente ao permeado da OI, onde não foram observados picos. Assim, constatou-se que nenhum composto foi detectado quando comparada com a biblioteca utilizada, demonstrando que o tratamento realizado pelo processo de OI foi eficiente na remoção dos hidrocarbonetos.

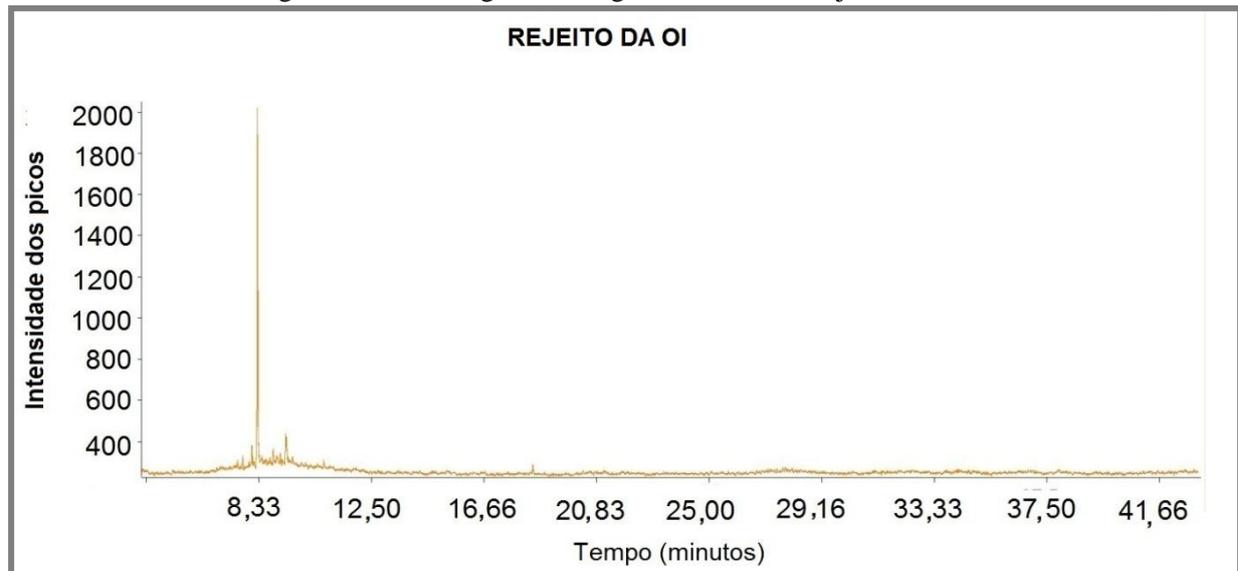
Já os autores Piekutin e Skoczko (2016) avaliaram uma solução sintética (com água destilada e adição de óleo diesel e petróleo) para avaliar a remoção de hidrocarbonetos nas frações de C7 a C35. O ensaio foi realizado em um equipamento piloto de OI, e uma pressão de 11 bar foi aplicada. Os resultados evidenciaram que a tecnologia removeu 80% dos hidrocarbonetos.

Figura 3- Cromatograma da água industrial do permeado da OI



Na Figura 4, é apresentado o cromatograma do rejeito da OI. Foram identificados o 3-pente-2-ona, 2,3-dimetil-2-buteno, 4-metil-2-penteno (Z), Éter, bis (2-metóxi)etil e o 8-metil-1-deceno. Dentre os picos apontados, o pico referente ao tempo de retenção 8,33 min. (2,3-dimetil-2-buteno) apresentou a maior intensidade. Os demais compostos, conforme já mencionados, apresentaram picos com uma menor intensidade.

Figura 4 - Cromatograma da água industrial do rejeito da OI



Entretanto, foi observado que ao mesmo tempo em que a OI proporciona um permeado sem a presença de hidrocarbonetos, o rejeito gerado, apresentou os mesmos picos identificados no efluente. Zhang *et al.* (2012) salientam que esse rejeito não pode ser lançado em um corpo d' água, pois podem prejudicar o ecossistema. Assim sendo, Jin *et al.* (2013) consideram um fator importante na instalação de um sistema de OI o destino final do rejeito, uma vez que, não pode ser descartado diretamente na natureza. Diante de tal problema, recentemente, surgiram novos estudos no sentido de recuperar o rejeito gerado durante o processo de OI, muitos dos quais tendo por base a cristalização, que, à sua vez, apresentou-se como método eficiente para tratar o rejeito da OI (GHYSELBRECHT *et al.*, 2012).

4. CONSIDERAÇÕES FINAIS

Em suma, ressalta-se que o permeado do sistema de osmose inversa figura como tecnologia deveras promissora na produção de água industrial, posto que o processo é viável na remoção dos contaminantes, pois removeu todos os hidrocarbonetos presentes no efluente petroquímico estudado.

Percebe-se, desta forma, que a aplicação da tecnologia de OI traz ganhos importantes ao meio ambiente, uma vez que reduz as cargas poluentes lançadas nos corpos receptores, prevenindo danos ao ecossistema e à saúde pública.

Agradecimentos

Os autores agradecem às agências de fomento (FINEP, CAPES, CNPq, SCIT/RS e FAPERGS) pelo apoio financeiro.

5. REFERÊNCIAS

GHYSELBRECHT, K. et al. Treatment of RO concentrate by means of a combination of a willow field and electro dialysis. **Resources, Conservation and Recycling**, v. 65, p. 116-123, 2012.

GOMES, E. A. **Tratamento combinado da água produzida de petróleo por eletroflotação e processo fenton**. Aracaju, 96p., 2009. Dissertação (Mestrado) - Universidade Tiradentes.

HANSEN, E. **Balanço hídrico, caracterização e reuso de água do setor petroquímico**. Novo Hamburgo, 90p., 2016. Dissertação. (Mestrado) - Universidade Feevale.



JIN, X. et al. Coking wastewater treatment for industrial reuse purpose: Combining biological processes with ultrafiltration, nanofiltration and reverse osmosis. **Journal of Environmental Sciences**, v. 25, n. 8, p.1565-1574, 2013.

MACHADO, C. J. S. et al. Legislação ambiental e degradação ambiental do solo pela atividade petrolífera no Brasil. **Desenvolvimento e Meio Ambiente**, v. 28, p. 41-55, 2013.

PADAKI, M. et al. Membrane technology enhancement in oil–water separation. A review. **Desalination**, v. 357, p. 197-207, 2015.

PASINI, M.S. **Remoção de hidrocarboneto de água produzida sintética utilizando tensoativo e membranas**. Florianópolis, 131p., 2014. Dissertação. (Mestrado) Universidade Federal de Santa Catarina.

PIEKUTIN, J; SKOCZKO, I. Removal of petroleum compounds from aqueous solutions in the aeration and reverse osmosis system. **Desalination and Water Treatment**, v. 57, p. 12135-12140, 2016.

RAVANCHI, T.M; KAGHAZCHI, T; KARGARI, A. Application of membrane separation processes in petrochemical industry: a review. **Desalination**, v.235, p. 199-244, 2009.

ROSA, D. F. da. **Aproveitamento de membranas de osmose inversa descartadas da indústria para o reuso da purga de torres de resfriamento**. Porto Alegre, 134p., 2012. Dissertação (Mestrado) - Universidade Federal do Rio Grande do Sul.

TANG, F. et al. Effects of chemical agent injections on genotoxicity of wastewater in microfiltration-reverse osmosis membrane process for wastewater reuse. **Journal of Hazardous Materials**, v.260, p. 231-237, 2013.

TOM, Schultz. Water management in the petroleum industry. **Pollution Engineering**, 2005.

WALKER, W. S.; KIM, Y.; LAWLER, D. F. Treatment of model inland brackish groundwater reverse osmosis concentrate with electro dialysis - Part II: Sensitivity to voltage application and membranes. **Desalination**, v. 345, p. 128-135, 2014.

WANG, F. et al. Bench-scale and pilot-scale evaluation of coagulation pre-treatment for wastewater reused by reverse osmosis in a petrochemical circulating cooling water system. **Desalination**, v. 335, p. 64-69, 2014.

ZHANG, Y. et al. RO concentrate minimization by electro dialysis: Techno-economic analysis and environmental concerns. **Journal of Environmental Management**, v. 107, p. 28-36, 2012.