

5º CONGRESSO BRASILEIRO DE PESQUISA E DESENVOLVIMENTO EM PETRÓLEO E GÁS



TÍTULO DO TRABALHO:

Remoção de Contaminantes Presentes em Efluentes Petroquímicos pelo Processo de Separação por Membranas com Auxílio de Surfactante Não-Iônico

AUTORES:

Vanessa Betania Kuglin

Heloísa Lima Brandão

Antônio Augusto Ulson de Souza

Selene Maria Arruda Guelli Ulson de Souza

INSTITUIÇÃO:

Universidade Federal de Santa Catarina

REMOÇÃO DE CONTAMINANTES PRESENTES EM EFLUENTES PETROQUÍMICOS PELO PROCESSO DE SEPARAÇÃO POR MEMBRANAS COM AUXÍLIO DE SURFACTANTE NÃO-IÔNICO

Abstract

The petroleum exploration and refining consume large quantities of water, so there is the need for its treatment to reuse the water in the petrochemical industry or to regenerate the aqueous effluent. The membrane separation processes are being increasingly used for treatment of wastewater due to the high efficiency. Solutions containing organic compounds derived from petroleum such as heptane, toluene, cyclohexane, cyclohexene and gasoline were analyzed. For the study it was used a membrane for nanofiltration (DK of GE Osmonics®) and a membrane of ultrafiltration (GK of GE Osmonics®). It was used a nonionic surfactant Triton X-305 (70%) to increase retention of contaminants and allow the reuse of effluent within the petrochemical industrial process. The results show a higher permeate flux of ultrafiltration membrane and a higher contaminant removal rate using the nanofiltration membrane.

Keywords: petrochemical contaminant, membrane filtration, nonionic surfactant.

Introdução

A exploração e o refino de petróleo são uma das mais importantes atividades industriais da sociedade moderna, e seus derivados são empregados em vários destinos (OLIVEIRA *et al.*, 2005). Estes processos consomem grande quantidade de água havendo assim, a necessidade de seu tratamento para sua regeneração ou mesmo descarte.

Processos de separação por membranas incluindo ultrafiltração (UF), nanofiltração (NF), e osmose reversa (OR) estão sendo amplamente utilizados para tratamento de água e águas residuárias e estão sendo aplicados em escala industrial no mundo todo (KERTÉSZ *et al.*, 2008). Eles são mais rápidos, mais eficientes e mais econômicos, e sua operação é mais fácil de controlar e manter do que outras técnicas convencionais separação (TURAN, 2004; YAMAGISHI *et al.*, 2001; BÉLAFI-BAKO e GUBICZA, 2000).

A literatura aponta a filtração com membranas como um processo de elevado potencial de aplicação, nas indústrias química e petroquímica, para a separação de misturas orgânicas. Dentre os estudos realizados, pode-se citar a separação de benzeno/ciclohexano utilizando membranas híbridas de poliuretano (KUSAKABE *et al.*, 1998), a separação de benzeno/ciclohexano e benzeno/n-hexano usando membranas hidrofílicas com base em poli (álcool vinílico) (PVA) (YAMASAKI *et al.*, 1997) e a utilização de membranas de poliuretano (CUNHA *et al.*, 1999).

As propriedades que determinam o desempenho ou a eficiência de uma membrana são a seletividade e fluxo permeado; a estabilidade mecânica, térmica e química sob as condições de operação; a tendência à formação de incrustações e a compatibilidade com o ambiente de operação (STRATHMANN, 2001).

No presente trabalho foi aplicado o processo de separação por membranas para o tratamento dos efluentes das indústrias petroquímicas, com a finalidade de regenerar a água industrial. Para isto fez-se uso de um surfactante não-iônico para aumentar o grau de retenção do contaminante.

Metodologia

Materiais

Membranas

Utilizou-se nos experimentos as seguintes membranas comerciais: DK, membrana de nanofiltração; e GK, membrana de ultrafiltração, ambas adquiridas através da Osmonics®.

Reagentes

Durante os testes laboratoriais foi utilizado como aditivo o Triton X-305 (70%), e contaminantes como: ciclohexano, ciclohexeno, heptano e tolueno.

Efluentes

Os efluentes utilizados neste trabalho foram efluentes sintéticos, obtendo-se assim, alto grau de repetibilidade durante os ensaios. As concentrações em cada ensaio experimental variaram até a máxima em que os contaminantes petroquímicos fossem miscíveis em água destilada.

Equipamentos e dispositivos usados nos experimentos

A célula de filtração de fluxo perpendicular foi projetada para os experimentos de bancada; possui volume interno de 387 cm³ e uma área filtrante de 22,14 cm². A unidade apresenta um sistema de agitação magnética desenvolvido para mantê-la suspensa no meio do líquido, proporcionando uma agitação uniforme. A pressão do sistema foi exercida pela introdução de nitrogênio comercial, regulada através de um manômetro.

Métodos

Condicionamento da membrana

O condicionamento da membrana é uma etapa importante no processo de filtração, pois durante o condicionamento, a membrana sofre o efeito da compactação, que consiste em um “esmagamento” da região esponjosa da mesma, assim provocando uma queda significativa no fluxo nos primeiros instantes.

A compactação de uma membrana é feita variando-se a pressão em intervalos regulares de tempo. Neste trabalho, a cada hora de compactação, variou-se em 5 bar a pressão. Após 4 horas de compactação (sendo a pressão final na última hora de 20 bar), a membrana estava apta ao uso.

Limpeza das membranas

A limpeza das membranas é de fundamental importância, tendo como objetivo eliminar a camada de gel e o *fouling*, restaurando, parcial ou totalmente, o fluxo permeado original.

Ao fim do ensaio retira-se o concentrado e recarrega-se novamente a célula com água destilada, pressuriza-se o sistema até 20 bar durante meia hora, com a finalidade de restaurar o fluxo original da membrana, reduzindo assim o “fouling”.

Determinação da concentração micelar crítica

Observa-se que a concentração micelar crítica (CMC) é definida na concentração do surfactante correspondente à repentina mudança do perfil de condutividade específica.

A CMC pode ser influenciada pela temperatura, a estrutura dos surfactantes investigados, bem como a quantidade de aditivos orgânicos na solução (FORSTMEIER *et al.*, 2002).

Em virtude disso, para se determinar a CMC, foi realizada uma curva para cada composto químico. A condutividade foi lida diretamente em um condutivímetro.

Preparo do efluente

O efluente foi preparado em um balão de meio litro contendo água destilada na temperatura ambiente, adicionou-se o tensoativo e por fim, o contaminante propriamente dito em quantidade bem superior a de saturação; com isto garantiu-se a total saturação da solução.

Após a adição do contaminante petroquímico, foi feita a homogeneização da mistura e, com o auxílio de um funil de decantação, separaram-se as fases.

Determinação espectrofotométrica

A concentração do contaminante foi determinada por espectrofotometria em um espectrofotômetro UV mini 1240 Shimadzu. Os resultados de reduções dos compostos indesejáveis foram calculados em função da absorbância inicial do efluente e a absorbância da amostra após a filtração.

Utilizou-se o método denominado “Método da Área”, em que uma varredura da amostra em uma faixa espectral de 190 a 450 nm é realizada e calcula-se a área abaixo da curva para efluentes com mistura de vários compostos e picos não muito bem definidos.

Determinação das curvas da calibração

Foi preparada uma solução com concentração conhecida de cada composto e adicionou-se a quantidade de surfactante micelar determinada pelas curvas da CMC. Com esta solução de concentração conhecida, diluições sucessivas foram feitas e conseguiu-se obter várias amostras de concentrações conhecidas. Estas amostras foram analisadas no espectrofotômetro e cada concentração apresentou um valor de área característico. Uma curva de “área medida por concentração” foi traçada e verificou-se a linearidade da mesma.

Formulação da gasolina sintética

A gasolina sintética utilizada durante os experimentos tem a formulação apresentada na Tabela 1.

Tabela 1 – Formulação da gasolina sintética utilizada durante os experimentos, apresentando o composto, reagente e fração mássica utilizada.

Composto	Reagente	Fração Mássica (%)
Parafínico	Heptano	50
Naftênico	Ciclohexano	10
Aromático	Tolueno	20
Olefínico	Ciclohexeno	20

Resultados e Discussão

Determinação da Concentração Micelar Crítica (CMC) do Triton X-305 (70%)

CMC do heptano

A curva de CMC foi feita novamente com 80 ppm de heptano. Os dados são apresentados na Figura 1. Nota-se que o ponto da CMC do heptano está em 7 mM de Triton X-305 (70%) .

CMC do ciclohexeno

Foi utilizada uma solução contendo 84 ppm de contaminante. Os dados são apresentados na Figura 2. Através do gráfico pode-se observar que a CMC do ciclohexeno fica em torno de 7 mM de Triton X-305.

CMC do tolueno

A solução preparada para determinar a CMC do ciclohexano continha 75 ppm de contaminante. Os resultados são apresentados na Figura 3. O ponto relativo a 4 mM indica o valor da CMC do ciclohexano.

CMC da gasolina sintética

Para a obtenção dos dados apresentados na Figura 4, foi utilizada uma solução com concentração de contaminante na ordem de 80 ppm. Observa-se que o ponto de inflexão da curva do gráfico anterior está em torno do ponto 6 mM.

CMC da gasolina sintética

A gasolina sintética apresenta todos os contaminantes acima descritos, sendo assim, a concentração de tensoativo utilizada durante os experimentos não poderia ser superior a nenhuma CMC dos componentes individuais. Portanto, foi escolhida a concentração de 4 mM de Triton X-305 (70%).

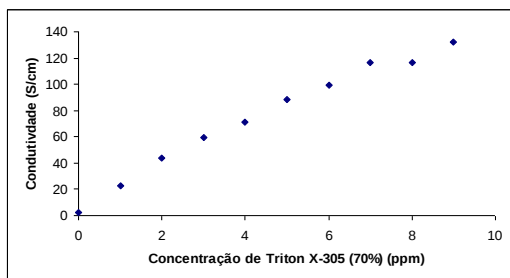


Figura 1 – Determinação da CMC do heptano com Triton X-305 (70%).

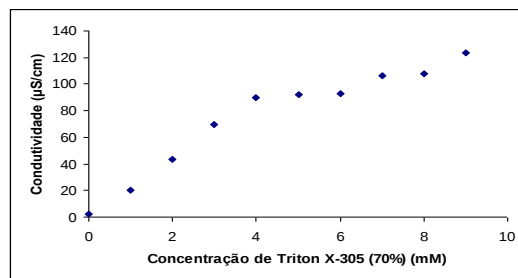


Figura 3 – Determinação da CMC do ciclohexano com Triton X-305 (70%).

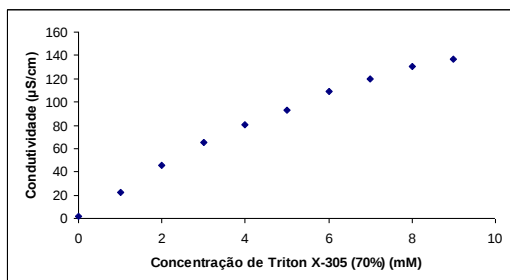


Figura 2 – Determinação da CMC do ciclohexeno com Triton X-305 (70%).

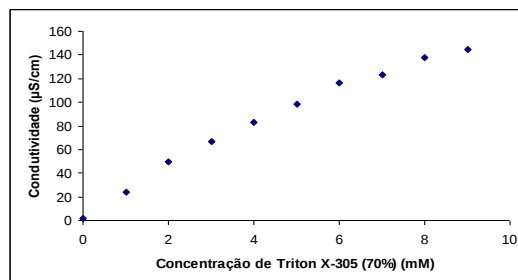


Figura 4 – Determinação da CMC do tolueno com Triton X-305 (70%).

Curva de Calibração com Triton X-305

Calibração do heptano

Para a curva de calibração do heptano, utilizou-se por base uma concentração de 80 ppm e 7mM de surfactante. Os dados coletados estão apresentados na Figura 5.

A curva *Calibração do ciclohexeno*

Os dados apresentados na Figura 6, referente à curva de calibração do ciclohexeno, foram obtidos utilizando-se uma solução inicial contendo 84 ppm de contaminante e 6mM de surfactante.

Calibração do ciclohexano

Para fazer de calibração do ciclohexano preparou-se uma solução contendo 75 ppm de contaminante e 4 mM de surfactante. Os dados obtidos estão apresentados na Figura 7.

Calibração do tolueno

Na Figura 8, em que uma solução de 80 ppm de contaminante e 6 mM de surfactante foi utilizada, pode-se observar a curva de calibração do tolueno com Triton X-305

Calibração da gasolina sintética

A solução utilizada para produzir a curva da Figura 9 continha 75 ppm e 4 mM de surfactante.

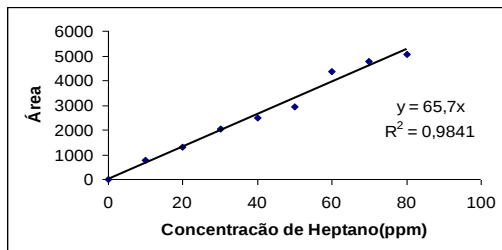


Figura 5 – Curva de calibração do heptano com Triton X-305.

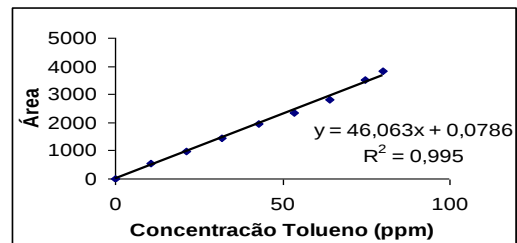


Figura 8 – Curva de calibração do tolueno com Triton X-305.

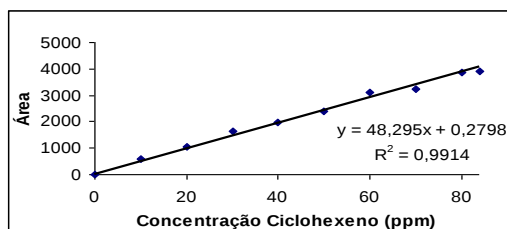


Figura 6 – Curva de calibração do ciclohexeno com Triton X-305.

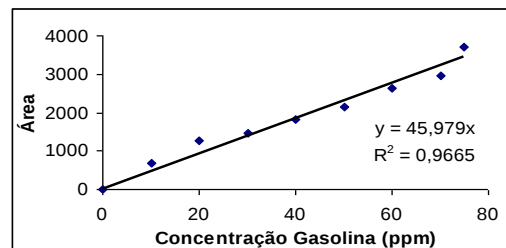


Figura 9 – Curva de calibração da gasolina sintética com Triton X-305.

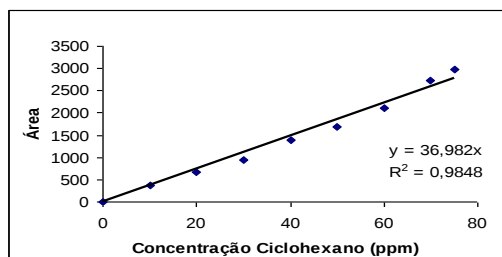


Figura 7 – Curva de calibração do ciclohexano com Triton X-305.

Ensaio com equipamento de filtração

A Tabela 2 mostra dados referentes às filtrações realizadas utilizando o Triton X-305 nas membranas de nanofiltração e ultrafiltração. Todos os ensaios foram realizados à temperatura ambiente, agitação magnética de 5,5 rpm. Os ensaios com a membrana de NF foram realizados à pressão de 20 bar, e os ensaios com a membrana de UF, à pressão de 10 bar. O efluente estava saturado com o contaminante e com tensoativo na CMC.

O objetivo da utilização de surfactantes é aumentar a retenção do contaminante, já que o tamanho das micelas é maior que o poro das membranas e estas podem ser facilmente retidas pela membrana; os compostos associados às micelas são então facilmente retidos. O permeado obtido possui assim, baixa concentração de contaminante e baixa concentração de surfactante (KARATE e MARATHE, 2008). A tendência é aumentar o grau de retenção com o aumento da concentração de surfactante, porém como pode ser observado na Tabela 2, isto não ocorre. A não diminuição do contaminante no permeado com o aumento da concentração de surfactante pode ser explicada pelo tamanho da molécula de surfactante. O Triton X-305 é um octilfenoletoxilato de fórmula $C_{74}H_{141}O_{31}$; logo o surfactante na sua forma simples, não-micelar, já é grande o suficiente para ficar retido pela membrana.

Através da Tabela 2, pode-se também observar que houve um maior fluxo permeado utilizando a membrana de ultrafiltração, mesmo operando numa pressão menor a da membrana de nanofiltração. Este comportamento pode ser explicado pelo maior tamanho dos poros da membrana de ultrafiltração, ocasionando uma maior remoção de contaminante pela membrana de nanofiltração.

Tabela 2 – Ensaio com as membranas

Membrana	Composto	CMC (mM)	Contaminante	Sem Filtrar	Permeado	Retenção(%)
NF	Ciclo Hexano	4	9,55	83,49	16,13	80,68
	Ciclo Hexeno	6	8,94	103,5	24,6	76,23
	Heptano	7	8,45	79,14	9,59	87,88
	Tolueno	6	7,85	100,42	5,33	94,69
	Gasolina	4	9,28	65,61	5,71	91,3
UF	Ciclo Hexano	4	13,22	80,78	23,47	70,95
	Ciclo Hexeno	6	10,34	83,41	18,12	78,28
	Heptano	7	10,41	77,22	21,52	72,13
	Tolueno	6	10,78	145,05	16,76	88,45
	Gasolina	4	12,3	66,92	16,91	74,73
UF	Ciclo Hexano	12	11,87	-	16,03	-
	Ciclo Hexeno	18	14,3	-	19,63	-
	Heptano	21	12,52	-	23,65	-
	Tolueno	18	13,49	-	29,45	-
	Gasolina	12	13,64	-	17,12	-

Conclusões

A escolha do melhor surfactante é de extrema importância, pois fatores como massa molecular, carga iônica influenciam de maneira significativa os processos de separação por membranas, além da quantidade adequada de surfactante a ser adicionada.

No estudo realizado pode-se verificar que, em relação ao fluxo permeado, a membrana de ultrafiltração apresentou melhores resultados; já em relação à taxa de remoção do contaminante, a membrana de nanofiltração teve maior êxito, obtendo permeado com menor concentração de contaminante.

Quanto à concentração de surfactante, pode-se verificar, em testes na membrana de ultrafiltração, que a utilização do surfactante acima da CMC não acarretou em permeado com menor concentração de contaminante. Este comportamento se deve ao tamanho da molécula do surfactante utilizado.

Assim, com estudos adequados, pode-se obter uma alta eficiência utilizando membranas, possibilitando o reúso de água nas unidades de processo dos produtos petroquímicos.

Agradecimentos

Os autores agradecem à Universidade Federal de Santa Catarina (UFSC), ao LABMASSA – Laboratório de Transferência de Massa e à ANP, através do Programa MECPETRO PRH – 09 – Recursos Humanos para Engenharia Mecânica e Química para Petróleo e Gás.

Referências Bibliográficas

BÉLAFI-BAKO, K.; GUBICZA, L. Biocatalysts and membranes: Integration of Membrane Processes into Bioconversions. **Kluwer Academic**. Londres, p.131–140, 2000.

CUNHA, V. S.; NOBREGA, R.; HABERT, A. C. Fractionation of benzene/n-hexane mixtures by pervaporation using polyurethane membranes. **Brazilian Journal of Chemical Engineering**, v.16 p.297-308, 1999.

FORSTMEIER, M.; GOERS, B.; WOZNY, G. UF/NF treatment of rinsing waters in a liquid detergent production plant. **Desalination**, v.149, p.175–177, 2002.

KARATE, V.; MARATHE, K.V.; Simultaneous removal of nickel and cobalt from aqueous stream by cross flow micellar enhanced ultrafiltration. **Journal of Hazardous Materials**, v.157 p.464–471, 2008.

KERTÉSZ, Sz.; LÁSZLÓB, Zs.; HORVÁTHB, Zs.H.; HODÚRB, C. Analysis of nanofiltration parameters of removal of an anionic detergent. **Desalination**, v. 221, p.303–311, 2008.

KUSAKABE, K.; YONESHIGE, S.; MOROOKA, S. Separation of benzene/cyclohexane mixtures using polyurethane –silica hybrid membranes. **Journal of Membrane Science**, v.149 p.29-37, 1998.

OLIVEIRA, E.P.; SANTELLI, R.E.; CASSELA, R.J. Direct determination of lead in produced waters from petroleum exploration by eletrothermal atomic absorption spectrometry x-ray fluorescence using Ir-W permanent modifier combined with hydrofluoric acid. **Analytica Chimica Acta**, v. 545, p. 85-91, 2005.

STRATHMANN, A. Membrane Separation Processes: Current Relevance and Future Opportunities. **AIChE Journal**, v.47, p.1077-1087, 2001.

TURAN, M. Influence of filtration conditions on the performance of nanofiltration and reverse osmosis membranes in dairy wastewater treatment. **Desalination**, v.170, p.83–90, 2004.

YAMAGISHI, T.; LEITE, J.; UEDA, S.; YAMAGUCHI, F.; SAWA, Y. Simultaneous removal of phenol and ammonia by an activated sludge process with crossflow filtration. **Water Res.**, v.35, p.3089–3096, 2001.

YAMASAKI, A.; SHINBO, T.; MIZOGUCHI, K. Pervaporation of benzene/cyclohexane and benzene/n-hexane mixtures through PVA membranes. **J. Appl. Polymer Sci.**, v.64 p.1061-1065, 1997.