



Aplicação do processo de eletrodialise ao tratamento de efluentes de uma indústria petroquímica

Carla Denize Venzke¹, Alexandre Giacobbo², Luciana Ely Bacher³, Júlia Striving⁴, Marco Antônio Siqueira Rodrigues⁵

¹ Universidade Feevale (carladenize@gmail.com)

² Universidade Feevale (alexandre_giacobbo@yahoo.com.br)

³ Universidade Feevale (luciana_bacher@yahoo.com.br)

⁴ Universidade Feevale (juliastriving@yahoo.com.br)

⁵ Universidade Feevale (marcoantonio.marco@gmail.com)

Resumo

A escassez de água vem sendo discutida em vários setores. Entretanto, o setor industrial é o que vem buscando tecnologias que possibilitem o reuso do efluente industrial tratado no processo produtivo. Dessa forma, o objetivo deste trabalho é aplicar a eletrodialise reversa ao tratamento de efluentes de uma indústria petroquímica, visando o reuso desse efluente em torres de resfriamento. O efluente foi coletado após o tratamento terciário realizado na indústria petroquímica e, antes de ser tratado por eletrodialise reversa (EDR) foi submetido a um pré-tratamento com filtros de areia e carvão ativado. Os experimentos com EDR foram realizados em um equipamento piloto, fabricado pela Hidrodex, modelo EDR 2,0 – 300 1E 1s 2e. Os ensaios foram realizados com dois *stacks* em série (300 membranas íons-seletivas). Aplicou-se um potencial elétrico de 150 V para tratar o efluente pós-filtro. Após 4 horas de experimento, análises físico-químicas foram realizadas no efluente pós-filtro e no tratado pela EDR. A vazão do diluído foi de 600 L.h⁻¹ e a vazão de concentrado 200 L.h⁻¹, sendo que o percentual de recirculação de rejeito foi fixado em 25%. Os resultados indicaram um ótimo desempenho da EDR, pois se obteve uma extração acima de 85% para os compostos presentes no efluente industrial. Conclui-se que o processo é viável para reutilizar o efluente em torres de resfriamento.

Palavras-chave: Efluente petroquímico. Eletrodialise reversa. Reuso

Área temática: Águas residuárias

Application of electrodialysis process to treat wastewater from a petrochemical industry

Abstract

Water scarcity has been discussed in a large number of sectors. However, the industrial sector is the one which has searched technologies that allow the wastewater reuse in the industrial process. In this sense, this study aims to apply the reverse electrodialysis (RED) to the treatment of a petrochemical wastewater for its reuse in cooling towers. The wastewater was collected after tertiary treatment carried out in the petrochemical industry and, before being treated by reverse electrodialysis (RED) was subjected to a pretreatment with sand and activated carbon filters. The experiments were performed with EDR in a pilot equipment, manufactured by Hidrodex, EDR 2.0 model - 300 1E 1s 2e. Assays were performed with two stacks in series (300 ion-selective membranes). An electrical potential of 150 V was applied to treat the wastewater from post-filters. After 4 hours of experiment, physical and chemical analyzes were performed in the wastewater post-filter and in the wastewater treated by RED. The flow rate of the diluted was 600 L.h⁻¹, and the concentrate flow rate was 200 L.h⁻¹, while the reject recirculation percentage was set at 25%. The results indicated a optimum RED performance since more than 85% extraction of the compounds present in the industrial wastewater was obtained. It was concluded that the process is viable for reusing wastewater in cooling towers.

Keywords: Petrochemical wastewater. Electrodialysis reverse. Reuse

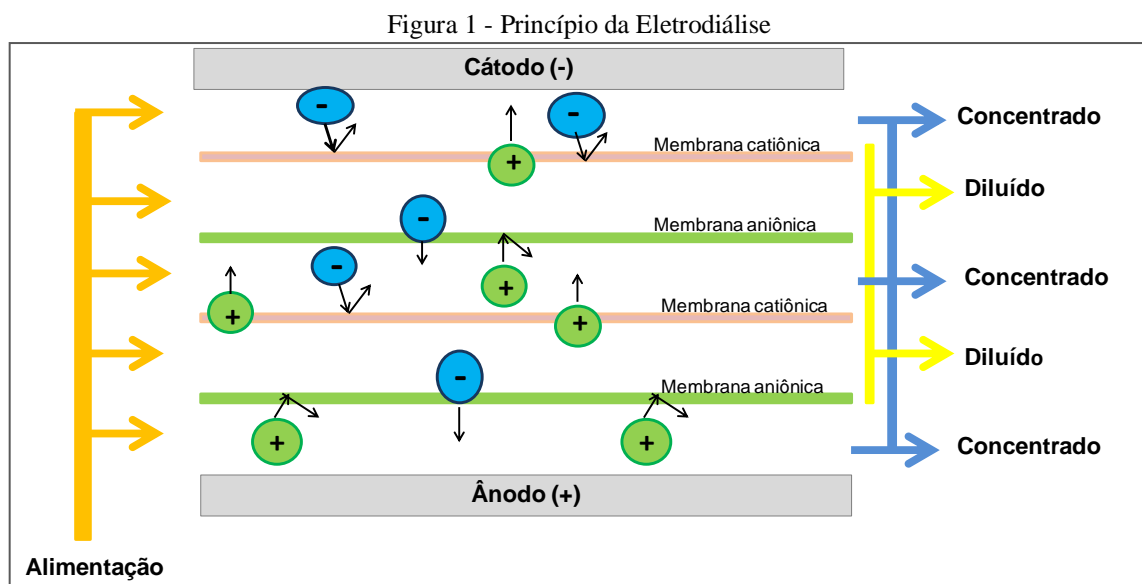
Thematic area: residuary waters



1. Introdução

A constante escassez da água potável tem sido motivo de preocupação para todos, inclusive para grande parte das empresas, que passaram a procurar alternativas capazes de permitir que, mesmo futuramente, com a redução das reservas, continuem a produzir (SHENVI et al., 2015). Dessa maneira, as buscas por novas tecnologias além dos tratamentos de efluentes convencionais ganham relevância em diversos segmentos da indústria. Por isso, processos de separação por membranas, como a Eletrodialise (ED), surgem como uma proposta para tratamento e recuperação do efluente, pois esta tecnologia remove substâncias iônicas com tamanho entre 0,0004 a 0,1 μm , tornando o efluente livre de sais dissolvidos (ARSAND, 2005; STRATHMANN, 1995; RODRIGUES et al., 2008), possibilitando o reuso da água, diminuindo, assim, o volume de água captada dos mananciais bem como o lançamento de efluente nos corpos hídricos (SCHATZMANN, 2009).

Este processo emprega membranas íon-seletivas, (catiônicas e aniônicas) que são dispostas alternadamente entre os eletrodos (cátodo e ânodo) situados nas extremidades do *stack*. Com a aplicação de um campo elétrico, as partículas carregadas negativamente seguem em direção ao ânodo do sistema, enquanto que as partículas positivas são atraídas para o cátodo. Este sistema proporciona a formação de duas correntes paralelas: a corrente do concentrado de íons e a corrente do diluído (desmineralizado), ou seja, com uma concentração inferior de íons (SOLT, 1971; TANAKA, 2009; BARAKAT, 2011; PAWLOWSKI et al., 2014; GURRERI et al., 2014). Na Figura 1, observa-se uma representação de um *stack* com membranas catiônicas e aniônicas e a representação das correntes de alimentação, diluído e concentrado.



Fonte: elaborado pela autora

Wang et al. (2014) relatam em seu trabalho que, as indústrias petroquímicas consomem grandes quantidades de água nas torres de resfriamento e nas caldeiras, gerando grandes quantidades de efluentes. No entanto, esses efluentes são caracterizados por conter uma elevada salinidade, o que impossibilita seu reuso. De acordo com Rodrigues et al. (2008), tratamentos convencionais são ineficientes para remover o alto teor de sais presentes nesses efluentes, portanto novas tecnologias estão sendo estudadas a fim de resolver este problema. Nesse sentido, o objetivo deste trabalho é aplicar o processo de eletrodialise ao tratamento de efluentes da indústria petroquímica, visando o reuso de água no processo produtivo.



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, composto por gradeamento, caixa separadora água e óleo e um tanque de homogeneização; tratamento secundário, com lodos ativados; e tratamento terciário, através de 8 lagoas de estabilização em série.

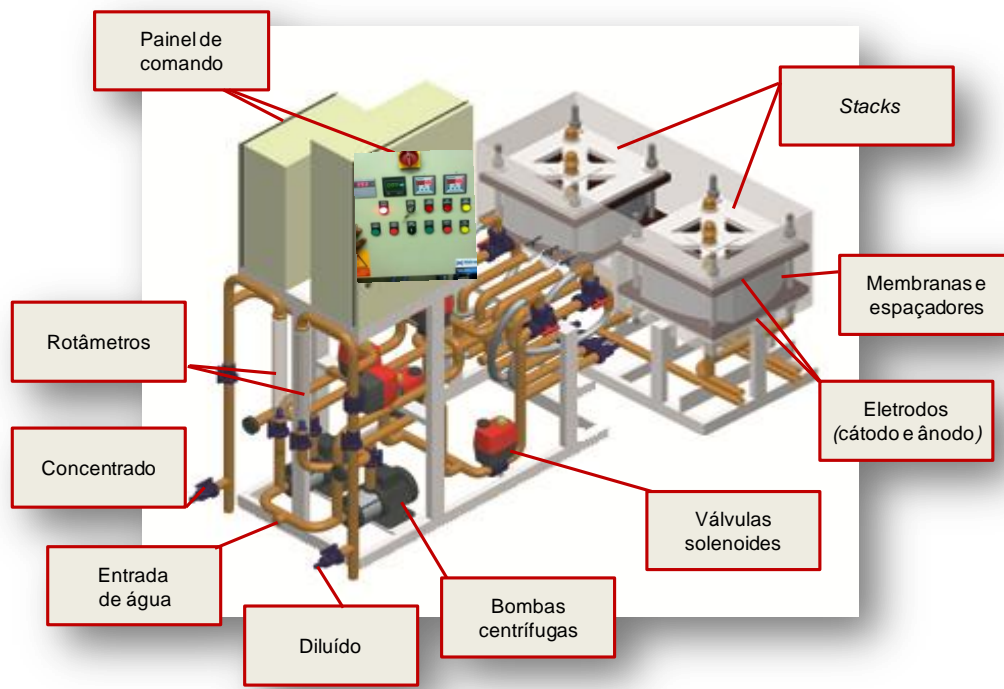
2.2. Pré-tratamento

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 Eletrodiálise Reversa (EDR)

Para a realização dos experimentos foi utilizado um sistema piloto de eletrodiálise reversa, modelo EDR 2,0 – 300 1E 1s 2e, Hidrodex®, que possui dois *stacks*, com um total de 300 membranas eletrodialíticas, posto que cada *stack* é composto por 75 membranas aniônicas, MA 40 Hidrodex®, e 75 membranas catiônicas, MC 40 Hidrodex®, além de 150 espaçadores de polipropileno e dois eletrodos de titânio/platinizado. A Figura 2 apresenta o equipamento piloto de EDR.

Figura 2 - Equipamento piloto de eletrodiálise reversa



Fonte: Própria autora

Os ensaios foram realizados com os dois *stacks* em série (300 membranas íons-seletivas). Aplicou-se um potencial elétrico de 150 V para tratar o efluente do pós-filtros. Após, 4 horas de experimento, análises físico-químicas foram realizadas do pós-filtro e do diluído tratado pela EDR. A vazão do diluído foi de 600 L.h⁻¹ e a vazão de concentrado 200 L.h⁻¹, sendo que o percentual de recirculação do rejeito foi fixado em 25%.



2.4. Métodos analíticos

Os parâmetros avaliados foram: magnésio, ferro, cálcio, sódio, cloretos, sulfatos, nitrato, nitrito e pH. As amostras tratadas foram analisadas por cromatografia iônica em um equipamento Dionex – ICS 5000. Para as quantificações dos metais foi utilizada a técnica de absorção atômica, no equipamento Spectra AA 110, Varian. As análises das amostras foram realizadas em triplicata, seguindo a metodologia descrita no Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater (APHA, 2005).

3. Resultados e Discussões

A Tabela 1 apresenta as características do efluente, após filtração em filtro de areia e carvão ativado, bem como os resultados após o tratamento realizado na EDR, e, ainda, as remoções obtidas nos ensaios, além dos limites estabelecidos para reuso de água industrial.

Tabela 1. Monitoramento analítico dos parâmetros. Condições de operação na EDR: dois *stacks* (com 300 membranas), potencial elétrico de 150 V, vazão do diluído 600 L.h⁻¹ e vazão do concentrado a 200 L.h⁻¹.

| Parâmetros | Pós-filtro | EDR | Efic. (%) | Limite (Torres) |
|--------------------------------|------------|-------|-----------|-----------------|
| Magnésio (mg.L ⁻¹) | 8,60 | 0,50 | 94,18 | 0,5 |
| Ferro (mg.L ⁻¹) | 1,43 | 0,10 | 93,00 | 0,1 |
| Cálcio (mg.L ⁻¹) | 35,17 | 3,6 | 90,19 | 30 |
| Sódio (mg.L ⁻¹) | 227 | 23,98 | 89,44 | + |
| Cloretos (mg.L ⁻¹) | 81,29 | 7,52 | 90,74 | 44 |
| Sulfato (mg.L ⁻¹) | 421 | 56,98 | 86,47 | 44 |
| Nitrato (mg.L ⁻¹) | 0,59 | 0,08 | 86,44 | + |
| Nitrito (mg.L ⁻¹) | 0,08 | 0,01 | 87,50 | + |
| pH | 7,40 | 5,55 | - | 7,0-8,0 |

Fonte: própria autora

(+) aceito, caso sejam atendidos outros limites.

Limite para torres de resfriamento. Fonte: (WPCF, 1989; METCALF e EDDY 2003).

Como visto na tabela 1, os resultados indicaram um ótimo desempenho da EDR, pois se obteve uma extração acima de 85% para os compostos iônicos presentes no efluente industrial pesquisado. De acordo com os experimentos efetuados, e considerando-se, que a proposta desta pesquisa foi analisar a viabilidade de reutilizar-se o efluente tratado em processos produtivos, resta evidenciado que a técnica aplicada é indicada para a remoção de íons inorgânicos. De acordo com WPCF (1989) e Metcalf e Eddy (2003), isto se sustenta à medida que os resultados encontrados estão dentro do limite dos critérios de qualidade estabelecidos para as torres de resfriamento.

Dessa maneira, observa-se, nitidamente, que as concentrações de cátions e ânions, durante o tratamento realizado pela EDR, apresentaram uma redução bastante significativa. Nota-se, inclusive, que foram encontradas diferentes taxas de remoção para cada íon. Assim, considerando os Raios Iônicos (RI) e as cargas dos cátions Mg²⁺ (RI = 0,71 Å), Fe²⁺ (RI = 0,78 Å), Ca²⁺ (RI = 0,99 Å), Na⁺ (RI = 1,13 Å) o íon Mg²⁺ apresentou a maior migração entre os cátions – percebe-se, nessas circunstâncias, que o íon Mg²⁺ possui o menor raio iônico, o que possibilita mais mobilidade, ao passo que também apresenta a maior carga, o que permite uma ampla ação no campo elétrico, proporcionando, com isso, uma maior migração. Já em



relação aos ânions, o íon Cl^- foi o que apresentou a maior migração. Destarte, apesar do íon SO_4^{2-} ter a maior carga, seu raio iônico ($\text{RI} = 2,4 \text{ \AA}$) é maior do que o raio iônico do Cl^- ($\text{RI} = 1,67 \text{ \AA}$), fazendo com que o íon SO_4^{2-} apresente menor mobilidade e, consequentemente, menor migração.

Goodman et al. (2013) e Valero et al. (2014) aplicaram ED e EDR para tratar águas residuais, sendo que também observaram, em suas respectivas pesquisas, que o íon cloreto possui a maior mobilidade quando comparado com o íon sulfato, à medida que este anion apresenta uma menor mobilidade devido ao seu maior tamanho molecular. Nessas diretrizes, evidencia-se, portanto, que as eficiências de remoção de cátions e ânions pelo tratamento com EDR podem ser influenciadas pela carga dos íons e pelo raio iônico, além das condições operacionais, como o potencial elétrico aplicado, por exemplo. Não obstante, os apontamentos de Rodrigues et al. (2008), por sua vez, também demonstraram que a velocidade de migração de cada íon depende da sua carga e do potencial elétrico aplicado.

As eficiências de remoção obtidas no presente trabalho foram semelhantes aos resultados alcançados por Machado (2008), que também aplicou a EDR ao tratamento de efluentes, obtendo uma eficiência de remoção de 90% para os cloretos, 92% de cálcio e 85% para o sulfato. Dessa forma, conforme os resultados obtidos, pode-se afirmar que seria viável reutilizar o efluente tratado na reposição de torres de resfriamento. Em seguida, lembra-se que Goodman et al. (2013) aplicaram a EDR em águas residuais, com uma redução de 84% de cálcio, 76% de cloreto, 64% de sódio e 89% de magnésio.

Quanto ao pH, tal como é indicado na tabela 1, o valor encontrado está abaixo da faixa limite, razão pela qual, antes da água industrial ser reutilizada no processo produtivo, faz-se necessário um ajuste. Em verdade, pelas conclusões de Koo et al. (2011), o controle de pH deve ser bem rigoroso, pois um pH inferior ao recomendado poderá provocar corrosão nas tubulações, enquanto um pH elevado pode aumentar o potencial para a formação de incrustações.

4. Conclusões

Em suma, ressalta-se que a tecnologia de EDR figura como tecnologia deveras promissora na remoção de compostos iônicos presentes no efluente, pois se obteve resultados de remoções superiores a 85%, enquadrando praticamente todos os parâmetros dentro da qualidade de água para reuso em torres de resfriamento, com exceção do pH, que deverá passar por um ajuste antes da água industrial ser reutilizada.

Agradecimentos

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

Referências

AMERICAN PUBLIC HEALTH ASSOCIATION. **Standard methods for the examination of water and wastewater**, 21th Edition. Washington, 2005.

ANZE, Michele. **Otimização do uso de água em refinarias de petróleo**. Tese (Doutorado) - Curso de Engenharia Química, Escola Politécnica da Universidade de São Paulo, 178 f. 2013.
ARSAND D. **Eletrodialise: Uma Tecnologia Limpa no Tratamento de Efluentes**, Unicruz, Centro Gráfico, 2005. 93 p.



BARAKAT, M. A. New trends in removing heavy metals from industrial wastewater. **Journal of Chemistry**, v. 4, p. 361-377, 2011.

GOODMAN, N. B. et al. A feasibility study of municipal wastewater desalination using electrodialysis reversal to provide recycled water for horticultural irrigation. **Desalination**, v. 317, p. 77-83, 2013.

GURRERI, L. et al. CFD prediction of concentration polarization phenomena in spacer-filled channels for electrodialysis. **Journal of Membrane Science**, v. 468, p. 133-148, 2014.

KOO, C.H.; MOHAMMAD, A.W.; SUJÁ, F.; Recycling of oleochemical wastewater for boiler feed water using reverse osmosis membranes – A case study. **Desalination**, v. 271, p. 178-186, 2011.

MACHADO, M.B. **Avaliação do processo de eletrodialise reversa no tratamento de efluentes de refinaria de petróleo**. Dissertação. Universidade Federal do Rio Grande do Sul – UFRGS. Programa de Pós-Graduação em Engenharia de Minas, Metalúrgica e de Materiais-PPGE3M. Porto Alegre, 2008.

METCALF e EDDY. **Wastewater engineering: treatment, disposal and reuse**. 4. ed. New York. Ed. McGraw-Hill Book, 1815p. (2003).

PAWLOWSKI, S.; CRESPO, J. G.; VELIZAROV, S. Pressure drop in reverse electrodialysis: Experimental and modeling studies for stacks with variable number of cell pairs. **Journal of Membrane Science**, v. 462, p. 96-111, 2014.

RODRIGUES, M. A. S. et al. Application of photoelectronchemical - electrodialysis treatment for the recovery and reuse of water from tannery effluents. **Journal of Cleaner Production**, v. 16, p. 605-611, 2008.

SCHATZMANN, H. C. **Tratamento avançado de efluentes de frigorífico de aves e o reuso da água**. 2009. 110f. Dissertação (Mestrado) - Curso de Engenharia de Química, Universidade Federal de Santa Catarina, Florianópolis, 2009.

SHENVI, S. S.; ISLOOR, A. M.; ISMAIL, A. F. A review on RO membrane technology: Developments and challenges. **Desalination**, v. xxx p. xxx-xxx, 2015.

SOLT, G. S. **Electrodialysis**. In: **Industrial Electrochemical Processes**. Amsterdam: Elsevier, p. 467-496, 1971.

STRATHMANN, H.; 1995. Electrodialysis and related process. In: **Membrane Science and Technology**. v. 2, Cap. 6. p. 213-381.

TANAKA, Y. A computer simulation of continuous ion exchange membrane electrodialysis for desalination of saline water. **Desalination**, v. 215, p. 809-821, 2009.

VALERO, D. et al. Application of electrodialysis for the treatment of almond industry wastewater. **Journal of Membrane Science**, v. xxx, p. xxx, 2014.



WANG, Feng-he 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, China, USA, v. 335, p.64-69, 2014.

WPCF, Water Pollution Control Federation. Water Reuse – Manual of practice. 2 ed. Alexandria, USA, 1989.