

II-569 - AVALIAÇÃO DO EFEITO DE CARBONO ORGÂNICO CONTIDO EM ÁGUAS DE REÚSO EM RESINAS TROCADORAS DE ÍONS

Mariana Santos Lemos⁽¹⁾

Engenheira Química pela Escola de Química da Universidade Federal do Rio de Janeiro (EQ/UFRJ). Especialista em Engenharia de Processamento Petroquímico pela Escola de Engenharia da Universidade Federal Fluminense (UFF). Mestre em Engenharia de Biocombustíveis e Petroquímica (EQ/UFRJ). Doutoranda em Tecnologia de Processos Químicos e Bioquímicos TPQB/UFRJ.

Lidia Yokoyama⁽²⁾

Professora da Escola de Química da Universidade Federal do Rio de Janeiro (EQ/UFRJ).

Endereço⁽¹⁾: Rua Engenheiro Coelho Cintra, 195 casa 102 – Portuguesa – Rio de Janeiro - RJ - CEP: 21920-420 - Brasil - Tel: (21) 987893334 - e-mail: marianasantoslemos@yahoo.com.br

RESUMO

Os sistemas de resfriamento e produção de vapor para a geração de energia térmica de uma indústria são os maiores consumidores de água. Considerando a escassez de água, legislações cada vez mais restritivas e o novo cenário mundial de sustentabilidade e de preservação dos recursos hídricos, estudos alternativos para o reúso de água para esses sistemas são necessários. Dentre os tratamentos de água visando ao reúso, a troca iônica é considerada uma tecnologia de polimento para a remoção de sais. Entretanto, durante a operação, as resinas de troca iônica podem sofrer envenenamento ou contaminação por carbono orgânico reduzindo e/ou perdendo a capacidade de remoção iônica e consequentemente reduzindo o seu ciclo de vida útil. Sendo assim, este trabalho tem como objetivo avaliar o envenenamento da resina aniônica por Carbono Orgânico Total (COT) nas correntes de reúso, para o sistema de caldeiras. Para tal, foram realizados experimentos de saturação usando resinas comerciais. Amostras de águas com diferentes concentrações de COT, após tratamento por filtro de areia, foram avaliadas passando-as no sistema de troca iônica para verificar o efeito do envenenamento nas resinas aniônicas. Foram acompanhados os parâmetros COT, COT volátil e sílica que são prejudiciais ao sistema de caldeira. Os resultados mostraram que: a adsorção de compostos orgânicos nas resinas aniônicas diminui a eficiência das mesmas em relação à adsorção de sílica reativa; a matéria orgânica encontrada nessas correntes não é volátil, ou seja, não há o perigo de volatilização nos sistemas de geração de vapor prejudicando o funcionamento da turbina, entretanto, a concentração de sílica superior ao permitido para reúso em caldeiras de alta pressão, inviabiliza a utilização desta água para este sistema de geração de vapor, embora possa ser utilizada para caldeiras de baixa e média pressão, desde que a alimentação possua um COT de até 10 mg/L.

PALAVRAS-CHAVE: Resinas, troca iônica, reúso.

INTRODUÇÃO

Segundo Sautchúk *et al* [1], 95% do consumo de água em uma refinaria de petróleo é destinado ao resfriamento. Kraemer [2] e Scarlati [3] afirmam que os dois sistemas que apresentam consumo intensivo de água em uma indústria petroquímica são o de resfriamento e o de produção de vapor para a geração de energia térmica (caldeira).

Neste contexto, e considerando ainda as legislações cada vez mais restritivas (CONAMA, 2011, lei 9433/97) e o novo cenário mundial de sustentabilidade e de preservação dos recursos hídricos, se faz necessário o estudo de alternativas para o reúso da água utilizada nos processos industriais. Costa e Barros [4], Hespanhol [5] e Pombo [6] apontam o sistema de resfriamento e de geração de vapor como principais destinos da água de reúso.

É importante salientar que para cada aplicação da água de reúso é exigido um grau de qualidade. Assim, os requisitos exigidos para a água de reúso em caldeiras são bem mais restritivos que os de torres de resfriamento [3]. A água aplicada para caldeiras deve ser previamente submetida a um rigoroso tratamento para remoção de sais dissolvidos, geralmente por meio de processo de desmineralização (troca iônica). Já a água para torres de


resfriamento requer tratamento mais simples, composto normalmente por etapas de clarificação, de filtração e de ajuste de alcalinidade.

Como exemplo, desse alto grau de qualidade da água para sistemas de geração de vapor, pode-se citar o controle da concentração de sais nesta água. A concentração máxima permitida de sais na água da caldeira depende diretamente da classe de pressão e da temperatura de operação da caldeira. Estes sais podem comprometer a integridade física dos equipamentos e das tubulações, uma vez que favorecem a ocorrência de processos corrosivos e a formação de depósitos, especialmente em superfícies onde há troca térmica, provocando incrustações. Estas, por sua vez, formam uma película de baixa condutividade térmica nas paredes das tubulações de caldeiras e de outros tipos de trocador de calor, prejudicando a eficiência de troca térmica. A presença de alguns sais como sais de cálcio e de sílica requerem cuidados especiais visto que causam incrustações de difícil remoção.

A matéria orgânica degradável pode gerar problemas como crescimento biológico, formação de espuma, odores e incrustações. Em sistemas de resfriamento, o crescimento de algas e de microrganismos pode provocar o surgimento de depósitos, entupindo linhas, válvulas e trocadores de calor [3, 7]. Em caldeiras, a matéria orgânica provoca a formação de espumas, o que facilita o arraste de sólidos dissolvidos para o vapor. Já em sistemas de desmineralização, a matéria orgânica causa o envenenamento das resinas de troca iônica. É importante salientar também que compostos orgânicos voláteis podem causar graves danos às turbinas [8, 1998).

A sílica é outro componente que pode ocasionar danos à caldeira e que tem que ser monitorado. O silicato (SiO_3^{2-}) ao se associar com os íons Ca^{2+} , Mg^{2+} e Al^{3+} formam silicatos insolúveis que são incrustações de difícil remoção em superfícies de trocadores de calor e, especialmente, em caldeiras. O teor de sílica é expresso pela concentração de dióxido de silício (SiO_2) e sua solubilidade depende da temperatura e do pH do meio aquoso [2,9].

Dentre os tratamentos de água visando o reúso, a troca iônica é considerada uma tecnologia de polimento para a remoção de sais. A troca iônica é um processo para remoção de compostos dissolvidos, mais precisamente de sais, através de resinas. Estas resinas são constituídas de uma base, um copolímero de estireno e divinilbenzeno, e grupos funcionais ativos que adsorvem íons de uma solução e os substituem por íons de mesma carga de acordo com uma escala de seletividade. Assim, os íons catiônicos (Ca^{+2} , Mg^{+2} , Na^+) são substituídos por íons de hidrogênio e os íons aniônicos (Cloratos, Sulfatos, Carbonatos, Silicatos, Bicarbonatos e Nitratos) por íons hidroxila, nos casos em que a resina esteja carregada com íons de hidrogênio e hidroxila respectivamente [10,11,12]. A seletividade ocorre em função da carga iônica e da distribuição eletrônica. Quanto maior a valência e mais elétrons na última camada, mais seletivo é o elemento [12]. Figura 1 ilustra melhor o grau de seletividade dos principais íons envolvidos na água a ser tratada.



Catiônicas	Aniônicas
Ca^{2+}	SO_4^{2-}
Mg^{2+}	Cl^-
Na^+	HCO_3^-
H^+	HSiO_3^-
	OH^-

Figura 1 : Grau de seletividade dos íons na troca iônica

As resinas podem ser classificadas de acordo com o grupo funcional que possuem em: catiônica fracamente ácida, catiônica fortemente ácida, aniônica fracamente básica e aniônica fortemente básica.

As resinas catiônicas fortemente ácidas são formadas a partir da reação de um copolímero de estireno ou de ácido acrílico, polimerizado com diferentes quantidades de divinilbenzeno (4 a 20%). O grupo ativo é um radical sulfona, $-SO_3H$, que se liga aos núcleos de benzeno dos copolímeros e que tem afinidade com todos os cátions presentes na água. Os cátions monovalentes, sódio e potássio são menos fortemente ligados ao grupo ativo, sendo assim os primeiros a apresentarem escape quando a resina está chegando próximo a saturação. Possui baixa eficiência de regeneração (consome de 2 a 3 vezes a quantidade estequiométrica de sais removidos) [11,12,13,14].

As resinas catiônicas fracamente ácidas são produzidas a partir da copolimerização do ácido metacrílico com divinilbenzeno. O grupo ativo presente é o ácido carboxílico ($-COOH$) que se liga aos núcleos do benzeno no copolímero. Este grupo ativo tem afinidade apenas com os cátions ligados a ânions fracos como bicarbonato e nunca aos ânions fortes, como sulfato, cloreto e nitrato, por isso são muito usados em dealcalinização. Possui maior capacidade e eficiência na regeneração quando comparada as resinas catiônicas fortes (consome apenas 1 vez a quantidade estequiométrica de sais removidos). Geralmente, é usada precedendo as resinas catiônicas fortes, para diminuir carga iônicas destas e economizar regenerantes [11,12,13,14].

Quanto às resinas aniônicas fortemente básicas, estas são obtidas a partir da copolimerização do estireno ou do ácido metaacrílico com divinilbenzeno. Os grupos ativos desta resina são radicais amina que tem afinidade com todos os ânions presentes na água. Por causa da carga iônica, os ânions monovalentes, bicarbonato e silicato, são menos fortemente ligados ao grupo ativo, sendo os primeiros a apresentarem escape quando a resina está chegando a saturação. Estas resinas estão sujeitas aos problemas de envenenamento por matéria orgânica [12,14].

Já as resinas aniônicas fracamente básicas são obtidas da copolimerização do estireno e divinilbenzeno. O grupo ativo é uma amina terciária, também ligado ao anel benzênico do copolímero, e sua remoção fica restrita à ânions fortemente ionizados tais como cloretos, sulfatos. Este tipo de resina permite um maior aproveitamento da soda usada como regenerante, sendo a capacidade equivalente a 80% da estequiométrica. Em sistemas de desmineralização, esta resina é colocada à montante da aniônica forte para que os ânions não removidos pela primeira sejam removidos pela segunda [12,14].

Durante a operação, as resinas de troca iônica podem sofrer envenenamento ou contaminação por carbono orgânico reduzindo e/ou perdendo a capacidade de remoção iônica e conseqüentemente reduzindo o seu ciclo de vida útil.

Neste contexto, este trabalho tem como objetivo avaliar o envenenamento da resina aniônica por Carbono Orgânico Total (COT) nas correntes de reuso, para o sistema de caldeiras. Para tal, foram realizados experimentos de saturação usando resinas comerciais. Águas, após tratamento por filtro de areia, com diferentes concentrações de COT foram utilizadas como alimentação do sistema de troca iônica para avaliação do envenenamento das resinas aniônicas por COT e da influência do COT volátil. A sílica também foi acompanhada visto que a adsorção de COT pode concorrer com a adsorção de sílica, ocasionando a presença de maior quantidade de sílica na corrente tratada. A presença de sílica é altamente prejudicial em sistemas de caldeiras que operam sob alta pressão por provocar depósitos na superfície do equipamento, diminuindo a eficiência de troca térmica.

METODOLOGIA

MATERIAIS

Sistemas de troca iônica

O aparato experimental utilizado para os ensaios de adsorção em resinas de troca iônica é mostrado na Figura 2.



Figura 2 : Aparato experimental para os testes de ciclo de saturação das resinas catiônicas e aniônicas.

Para a montagem das colunas e execução dos testes, os seguintes materiais foram utilizados: tubo de vidro de parede resistente, com 12,7 mm de diâmetro externo com 2,4 mm de espessura da parede; esferas de vidro de borossilicato, 3 mm; fritas de vidro (pastilhas de vidro sinterizado), 8 mm; lã de vidro, fibras de 8 μm ; béqueres de vidro e bombonas de plástico; água deionizada livre de COT; tubos Falcon de 50mL.

Resinas

As resinas utilizadas foram: Catiônica - Amberjet 1200Na, Aniônica Fraca - Amberlite IRA 96 RF, Aniônica Forte - Amberjet 4200 Cl

Efluente

O efluente utilizado é proveniente de uma ETE de uma refinaria de petróleo brasileira: corrente produto do filtro de areia.

MÉTODOS

Caracterização

O efluente estudado foi caracterizado quanto ao pH, condutividade, cloreto, dureza total, COT, sílica reativa e alcalinidade total:

- a) pH. Foi utilizado o aparelho de phmetro modelo mPA-210 da MS Tecnopon
- b) Condutividade. Foi utilizado aparelho de condutivímetro Quimis modelo Q405M.
- c) Cloreto. O método utilizado para a determinação de cloreto foi o potenciométrico baseado na norma ASTM 4500-Cl-D[15].
- d) Alcalinidade Total. A alcalinidade Total foi determinada através do método ASTM 2320 B [15].
- e) COT. As análises de COT foram feitas no aparelho Hipertoc modelo da Termo. Utilizou-se gás oxigênio a uma vazão de 10 mL/min e o método utilizado foi UV. O aparelho fez medidas de carbono total e carbono inorgânico, o COT foi obtido pela diferença entre essas duas medidas.
- f) Sílica reativa. O método de determinação de sílica seguiu norma 1457 Petrobras [16], Água – Determinação de sílica por espectrofotometria de absorção molecular.
- g) Dureza Total. A análise de dureza total seguiu norma ASTM 2340B[15].

Ensaio de troca iônica

Para os ensaios de troca iônica foram utilizadas quatro colunas conforme Figura 2. Estas foram conectadas em série sendo que as duas primeiras continham resinas catiônicas e as subsequentes resinas aniônicas fraca e forte sendo a fraca localizada à montante da forte. As resinas passavam pelas etapas de contralavagem, regeneração e enxague baseadas nas normas ASTM 1782 e 3087 [17,18] até ficarem prontas para o ciclo de saturação.

Neste ciclo, a amostra a ser estudada era então posta como alimentação da coluna catiônica e acompanhava-se por meio de medidas pontuais de pH e condutividade, a saturação da resina. Quando o pH aumentava e a condutividade diminuía, estava atingido o ponto de saturação e todo volume coletado até este ponto era armazenado em uma bombona onde era nomeado de água decationizada.

A água decationizada era colocada como alimentação das colunas aniônicas e o ciclo de saturação acompanhado por pH e condutividade até atingir o ponto de saturação (pH diminuir e condutividade aumentar). Da mesma forma, volume também era coletado até a saturação e armazenado em um bombona nomeada de água desmineralizada e quando necessárias as análises de COT e sílica eram realizadas.

a) Avaliação da saturação da resina aniônica a partir de diferentes concentrações de COT de alimentação

Nesta etapa, avaliou-se o efeito do COT na eficiência da resina aniônica a partir de concentrações crescentes de COT do efluente estudado (corrente produto do filtro de areia).

Para obter estas amostras com concentrações diferentes de COT, pegou-se amostra produto do filtro de areia removeu-se o COT com carvão Norit obtendo uma amostra sem COT. Foram feitas composições com a amostra sem COT e com a amostra produto. Posteriormente, estas amostras serviram de alimentação das colunas de troca iônica e por meio das medidas de tempo de saturação, COT e sílica da água desmineralizada acompanhou-se o efeito do COT na eficiência das resinas.

b) Avaliação do COT volátil

Segundo a norma ASME [8], um dos grandes perigos para a caldeira são os compostos orgânicos voláteis. Assim, esse teste consistiu em determinar se os compostos orgânicos presentes na água após desmineralização são voláteis. Para isso, foram realizados testes por aquecimento e por arraste seguindo a mesma norma. As amostras de alimentação com COTs diferentes juntamente com suas respectivas águas desmineralizadas foram submetidas aos testes de aquecimento e por arraste sendo medido COT para acompanhamento. No teste de aquecimento, as amostras foram submetidos a aquecimento a temperatura de 100°C por 1h, já no teste com arraste ar foi injetado na amostra.

RESULTADOS

AVALIAÇÃO DA SATURAÇÃO DA RESINA ANIÔNICA A PARTIR DE DIFERENTES CONCENTRAÇÕES DE COT DE ALIMENTAÇÃO

Caracterização

A caracterização da amostra produto do filtro de areia é apresentada na Tabela 1.

Tabela 1 : Caracterização da amostra produto do filtro de areia

Ph	7,9
Condutividade ($\mu\text{S}/\text{cm}$)	1690
Cloreto (mg/L)	364,6
Alcalinidade Total (mg/L)	117,8
COT (mg/L)	14,4
Sílica (mg/L)	9,8
Dureza total (mg/L)	160

Teste de saturação

Conforme já dito anteriormente, foram preparadas 3 amostras com composições de COT diferentes. Essas amostras denominadas 1,2 e 3 apresentaram as seguintes concentrações de COT, conforme Tabela 2.

Tabela 2 : Composições de COT para teste de saturação

Amostra	COT (mg/L)
1	1,11
2	10,55
3	14,42

A Figura 3 apresenta o resultado do teste de saturação da resina aniônica utilizando estas amostras como alimentação, onde é possível notar o comportamento das medidas de pH e condutividade com o tempo. Nota-se que, para todas as amostras a curva de pH e/ou a de condutividade não é linear até o ponto de saturação, há desvios que podem indicar caminhos preferenciais no leito da resina.

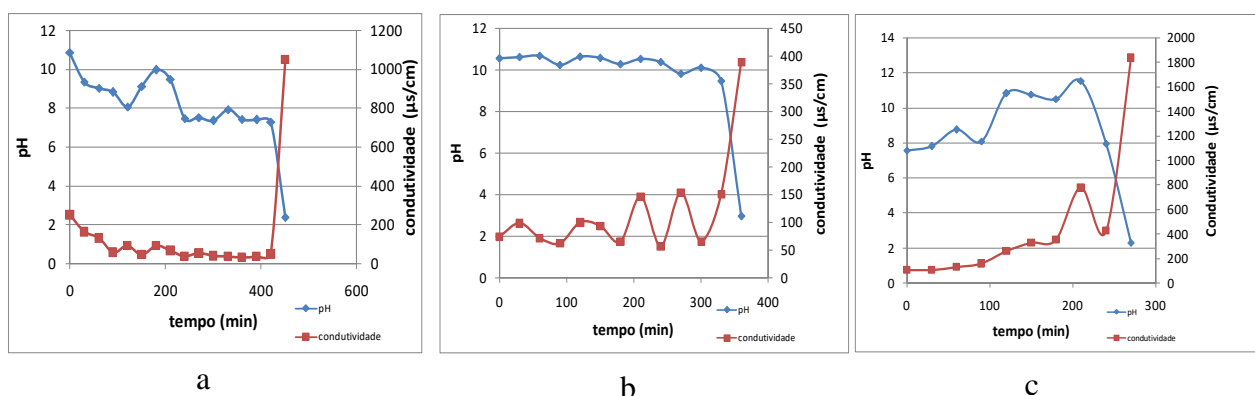


Figura 3 : Curva de saturação da resina aniônica para amostra produto do filtro de areia com COT inicial igual a: a - 1,11; b - 10,55; c - 14,42 mg/L.

A Tabela 3 apresenta de forma mais completa o tempo de saturação da resina aniônica e as concentrações de COT e sílica da água desmineralizada para cada amostra.

Tabela 3 : Comparação dos resultados de tempo de saturação, COT e sílica da água desmineralizada a partir de diferentes concentrações de COT de alimentação

COT alimentação (mg/L)	Vazão (mL/min)	Tempo de Saturação (min)	COT água desmineralizada (mg/L)	*Sílica água desmineralizada (mg/L)
1,11	1	420	1,10	1,0
10,55	1	330	0,37	1,10
14,42	1	240	8,37	4,28

* Para concentração de sílica inicial de 9,8 mg/L

Analisando a Tabela 3, observa-se que a presença de carbono orgânico na alimentação diminui a eficiência da resina, uma vez que, ao aumentar a concentração inicial de COT na alimentação diminuiu o tempo de saturação. Também é possível perceber que para uma concentração mais alta de COT na alimentação ocorreu a diminuição da adsorção de sílica no trocador aniônico. Estes valores de sílica na água após desmineralização inviabilizam o reúso em caldeiras a alta pressão, de acordo com os requisitos de qualidade exigidos para reúso em caldeiras, Tabela 4; entretanto em relação aos compostos orgânicos poderia ser reusada para todos os tipos de caldeiras desde que a alimentação tivesse um COT de até 10 mg/L, já que até essa concentração o COT da água desmineralizada encontra-se dentro dos requisitos de qualidade estipulados por Sautchúk [1].

Tabela 4 : Padrão de Qualidade para Geração de vapor

Parâmetros	Geração de vapor		
	Caldeira de Baixa Pressão (< 10bar)	Caldeira de Média Pressão (10 a 50bar)	Caldeira de Alta Pressão (> 50bar)
Compostos Orgânicos (mg/L)	1,0	1,0	0,5
Sílica (mg/L)	30	10	0,7

Fonte: Adaptado de Sautchúk [1]

AVALIAÇÃO DO COT VOLÁTIL

As Tabelas 5 e 6 apresentam os resultados dos ensaios de COT volátil com aquecimento, e arraste. Constata-se por ambos os testes que tanto o COT da alimentação quanto o da água desmineralizada não são voláteis, pois a perda por volatilização foi muito pequena.

Tabela 5 : Resultados de COT antes do teste com aquecimento

	Antes do teste		Depois do teste	
	Alimentação Catiônica (mg/L)	Saída Aniônica (mg/L)	Alimentação Catiônica (mg/L)	Saída Aniônica (mg/L)
COT (mg/L)	1,11	1,10	1,05	0,67
	10,55	0,37	9,44	0,33
	14,42	8,73	13,46	5,39

Tabela 6 : Resultado de COT após teste com arraste

	Antes	Depois
COT (mg/L)	14,3	13,2

CONCLUSÃO

A adsorção de compostos orgânicos nas resinas aniônicas diminui a eficiência das mesmas em relação à adsorção de sílica reativa. Quanto maior a concentração de composto orgânico maior esse efeito.

A matéria orgânica encontrada nessas correntes não é volátil, ou seja, não há o perigo de volatilização nos sistemas de geração de vapor prejudicando a turbina.

A concentração de sílica superior ao permitido para reúso em caldeiras de alta pressão, inviabiliza a utilização desta água para este sistema de geração de vapor, embora possa ser utilizada para caldeiras de baixa e média pressão, desde que a alimentação possua um COT de até 10 mg/L.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- SAUTCHÚK C.A, LANDI F.D.N, MIERZWA J.C, SILVA M.C.C, LANDI P.D.N, SCHMIDT W. Conservação e Reúso de Água – Manual de Orientações para o Setor Empresarial. v. 1. Federação e Centro das Indústrias do Estado de São Paulo – FIESP/CIESP. Acesso em: mar. 2017.
- KRAEMER, C.F. Construção e Pré-Operação de uma Planta Piloto de Osmose Inversa e Nanofiltração na Indústria. Porto Alegre, 2009. 169 f. Dissertação (Mestrado em Engenharia Química) – Departamento de Engenharia Química, Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Porto Alegre, 2009.
- SCARLATI, P.R.S. Redução do consumo de água na indústria petroquímica. Rio de Janeiro, 2013. 207f. Dissertação (Mestrado em Engenharia Química) – Escola de Química, Universidade Federal do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro, 2013.
- COSTA E BARROS JÚNIOR. Avaliação da Necessidade do reúso de águas residuais. Holos, setembro, 2005.

5. HESPANHOL, I. Potencial de Reúso de Água no Brasil: Agricultura, Indústria, Municípios, Recarga de Aquíferos. *Bahia Análise & Dados*, v. 13, n. especial, p. 411-437, 2003.
6. POMBO, F.R. Gestão da demanda de água na indústria de refino de petróleo: Desafios e Oportunidades de racionalização. Rio de Janeiro, 2011. Tese – (Doutorado em Planejamento Energético). Coppe. Universidade Federal do Rio de Janeiro. Rio de Janeiro, 2011. Disponível em: <http://www.ppe.ufrj.br/pppe/production/tesis/felipe_pombo.pdf>. Acesso em: 04abr.2017.
7. ELKIND, R. Utilidades – Sistema de Águas. Curso de Formação de Operadores de Refinaria, Petrobras, Curitiba, 2002.
8. ASME. Consensus on Operating Practices for the Control of Feedwater and Boiler Water Chemistry in Modern Industrial Boilers. v. 34.1998.
9. TOMAR, M. Quality assessment of water and wastewater. Boca Raton, Florida: CRC Press, 1999.
10. DANTAS, E.V. Tratamento de água de refrigeração e caldeiras. Rio de Janeiro.1988.
11. PETROBRAS. Curso de Reciclagem em Tratamento de Água. Jun 92.
12. PETROBRAS. Unidade de Desmineralização. Manual de Operação. 2013.
13. DANTAS. Geração de Vapor e Água de Refrigeração. Rio de Janeiro.1992.
14. IBP. Tratamento D'água para Fins Industriais. Apostila. 1984.
15. APHA,AWWA,WEF. 2005. Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater. 21ªed. Washington: American Public Health Association.
16. PETROBRAS. Água-Determinação de Silica por Espectrofotometria de Absorção Molecular 2006.
17. ASTM D1782. Standard Test Methods for Operating Performance of Particulate Cation-Exchange Materials.2009.
18. ASTM D3087. Standard Test Method for Operating Performance of Anion-Exchange Materials for Strong Acid Removal. 2009.