

UNIVERSIDADE FEDERAL DO RIO GRANDE DO SUL
INSTITUTO DE QUÍMICA

KARINA AVILA DOS SANTOS

**IMPLANTAÇÃO DE MÉTODO ANALÍTICO PARA DETERMINAÇÃO DE
DIETANOLAMINA (DEA) E METILDIETANOLAMINA (MDEA) EM EFLUENTES
INDUSTRIAIS POR CROMATOGRÁFIA IÔNICA**

Porto Alegre

2018

UNIVERSIDADE FEDERAL DO RIO GRANDE DO SUL
INSTITUTO DE QUÍMICA

KARINA AVILA DOS SANTOS

**IMPLANTAÇÃO DE MÉTODO ANALÍTICO PARA DETERMINAÇÃO DE
DIETANOLAMINA (DEA) E METILDIETANOLAMINA (MDEA) EM EFLUENTES
INDUSTRIAIS POR CROMATOGRAFIA IÔNICA**

Trabalho de conclusão apresentado
junto à atividade de ensino “Projeto
Tecnológico” do curso de Química Industrial,
como requisito parcial para a obtenção de
grau de Bacharel em Química Industrial.

Prof (a). Dr (a): Tânia Mara Pizzolato
Orientadora

Porto Alegre
2018

Dedico este trabalho em primeiro lugar a Deus e a todos que de alguma forma colaboraram para a construção deste trabalho.

AGRADECIMENTOS

Agradeço primeiramente aos meus pais, Sônia Maria Avila dos Santos e Airton Machado dos Santos por todo amor e incentivo para seguir meus objetivos. Aos meus irmãos, Felipe Avila dos Santos e Eduardo Avila dos Santos, por sempre me darem força em todas as etapas desse processo.

Ao meu companheiro de vida, Leandro Lenzi, por estar comigo desde o início dessa jornada, pelo apoio em todos esses anos de estudo, sendo melhor parceiro que eu poderia ter.

Aos meus colegas do trabalho que contribuíram para construção do conhecimento para meu trabalho de conclusão, em especial ao Leonardo Lermen, que foi fundamental para concretização desse trabalho. Obrigada!

À professora Tânia Mara Pizzolato por todo ensinamento, dedicação e oportunidade de orientação para meu trabalho.

Agradeço à minha colega e amiga Jamila Sales, com quem dividi os anseios desses anos de graduação. À minha amiga Paula Tassoni, por sempre acreditar na minha capacidade e me dar forças para seguir.

“Na vida, não existe nada a temer, mas a entender”.

Marie Curie

RESUMO

O controle do lançamento de efluentes líquidos é uma tarefa importante para as indústrias de todos os ramos de atividades, pois a legislação ambiental tem sido bastante rigorosa neste aspecto. Um dos contaminantes mais preocupantes é o nitrogênio, pois ele promove a eutrofização dos corpos receptores, alterando as condições do meio. O nitrogênio contido nas correntes aquosas é tratado em unidade de tratamento de efluentes, onde existem processos de natureza biológica específicos para sua remoção. Na indústria do ramo petroquímico onde foi realizado esse trabalho, além do nitrogênio convencional, também há o adicional das etanolaminas (dietanolamina e metildietanolamina) que são utilizadas nos processos de purificação de gases, cuja presença em grandes quantidades no tratamento de efluentes pode causar uma diminuição da capacidade de tratamento dessa unidade. Portanto a determinação das etanolaminas em efluentes é um processo importante nas indústrias do ramo petroquímico a fim de identificar a presença destes componentes. Neste trabalho foi utilizada a Cromatografia iônica para a determinação de etanolaminas em água ultrapura e no efluente. A metodologia proposta foi validada de acordo com os seguintes parâmetros: seletividade, linearidade, exatidão, estabilidade, sensibilidade e precisão. Os resultados da validação mostraram-se satisfatórios de acordo com as normas adotadas. O ganho obtido com a implantação do método é ter disponível uma ferramenta para localizar a fonte do lançamento dessas etanolaminas, sendo possível a correção do problema, de forma preventiva.

Palavras-chave: cromatografia iônica, efluentes líquidos industriais, etanolaminas.

ABSTRACT

The control of the flow of liquid effluents is an important task to industries for all branches of activities, because environmental legislation has been highly rigorous in this respect. Nitrogen is one of most worrying contaminants, because it promotes eutrophication of the water body, making changes of the environmental conditions. The nitrogen contained in aqueous effluents is treated in an effluent treatment unit, that exist specific process of biological nature to remove it. In industry of petrochemical branch, where this monograph was developed, in addition the conventional nitrogen, also ethanolamines are used in gas purification process, whose presence in large quantities into effluent treatment can cause capacity reduction of treatment of that unit. Therefore, determination of ethanolamines in effluents is an important process present in petrochemical branch industries in order to identify the presence of these components. In this survey, ionic Chromatography was used to determinate ethanolamines in ultra-pure water and in the effluent. The methodology proposed was validated according to the following parameters: selectivity, linearity, accuracy, stability, sensitivity and precision. The results obtained were satisfactory in accordance with rules adopted. Thus, the gain obtained in the implementation of the method is to make available a tool to localize the amines emission source, being possible to correct the problem preventively.

Keywords: Ion chromatography, industrial effluents, ethanolamines.

LISTA DE FIGURAS

| | |
|--|----|
| Figura 1 - Estrutura química das principais aminas utilizadas nos processos de tratamento de gases..... | 14 |
| Figura 2 – Esquema de uma unidade de tratamento de gás combustível com a utilização de solução de DEA..... | 15 |
| Figura 3 - Fluxograma geral do tratamento de efluentes..... | 17 |
| Figura 4 – Variação de DBO e de diferentes formas nitrogenadas com relação o tempo para o processo de remoção de matéria orgânica e nitrificação | 20 |
| Figura 5 - Cromatógrafo iônico Metrohm utilizado para os experimentos | 24 |
| Figura 6 – Cromatograma ampliado do padrão de 5,0 mg/L de DEA e MDEA na matriz efluente..... | 27 |
| Figura 7 – Região ampliada do cromatograma do pico de DEA de concentração 5,0 mg/L na matriz efluente | 28 |
| Figura 8 – Distribuição de resíduos da curva analítica para o componente DEA..... | 30 |
| Figura 9 – Distribuição de resíduos da curva analítica para o componente MDEA... | 30 |
| Figura 10 – Resultados de área obtida para cada concentração em triplicata no decorrer de sete dias consecutivos para DEA..... | 32 |
| Figura 11 – Resultados de área obtida para cada concentração em triplicata no decorrer de sete dias consecutivos para MDEA..... | 32 |
| Figura 12 – Ampliação de cromatograma para cálculo de LD e LQ | 34 |

LISTA DE TABELAS

| | |
|---|----|
| Tabela 1 - Condições de análise por cromatografia iônica para cátions com detector condutométrico..... | 25 |
| Tabela 2 – Dados de recuperação do método para os analitos DEA e MDEA | 29 |
| Tabela 3 – Coeficientes de regressão linear das curvas de calibração para avaliação da faixa linear..... | 30 |
| Tabela 4 – Coeficiente de variação das determinações em triplicata de sete dias consecutivos para os analitos DEA e MDEA..... | 33 |
| Tabela 5 - Limite de detecção e limite de quantificação dos analitos..... | 34 |
| Tabela 6 – Resultados obtidos para o parâmetro repetibilidade do método | 35 |
| Tabela 7 – Resultados da análise das aminas DEA e MDEA em água residuais retificadas e amostras do tratamento de efluentes..... | 36 |
| Tabela 8 – Custos envolvidos para realização das análises | 37 |

LISTA DE SIGLAS

ANP - Agência Nacional do Petróleo

AOAC – do inglês, *Association of Official Analytical Chemists*

API - do inglês, *American Petroleum Institute*

ASTM - do inglês, *American Society for Testing and Materials*

CONSEMA - Conselho Estadual do Meio Ambiente

CV – Coeficiente de variação

DBO - Demanda Bioquímica de Oxigênio

DEA - Dietanolamina

GLP - Gás Liquefeito de Petróleo

ISO - do inglês, *International Organization for Standardization*

LD - Limite de Detecção

LQ - Limite de Quantificação

MDEA - Metildietanolamina

MEA – Monoetanolamina

PDCA - do inglês, *2,6-pyridinedicarboxylic acid*

PPI - do inglês, *Parallel Plate Interceptor*

RBC - do inglês, *Rotating Biological Contactor*

SUMÁRIO

| | |
|---|-----------|
| 1. INTRODUÇÃO | 11 |
| 2. OBJETIVOS | 12 |
| 2.1 OBJETIVO GERAL | 12 |
| 2.2 OBJETIVOS ESPECÍFICOS | 12 |
| 3. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA | 13 |
| 3.1 TRATAMENTO DE GASES COM AMINAS | 13 |
| 3.2 TRATAMENTO DE EFLUENTES INDUSTRIAIS | 16 |
| 3.2.1 Tratamento primário | 18 |
| 3.2.2 Tratamento secundário | 18 |
| 3.3 CROMATOGRAFIA IÔNICA | 21 |
| 4. MATERIAIS E MÉTODOS | 24 |
| 4.1 MATERIAIS | 24 |
| 4.1.1 Equipamento | 24 |
| 4.1.2 Reagentes e Soluções | 25 |
| 4.2 MÉTODOS | 26 |
| 4.2.1 Validação | 26 |
| 4.2.2 Análise de amostras do processo | 26 |
| 5. RESULTADOS E DISCUSSÕES | 26 |
| 5.1 VALIDAÇÃO | 26 |
| 5.1.1 Seletividade | 26 |
| 5.1.2 Exatidão | 28 |
| 5.1.3 Linearidade | 29 |
| 5.1.4 Estabilidade dos analitos | 31 |
| 5.1.5 Sensibilidade | 33 |
| 5.1.6 Precisão | 34 |
| 5.2 ANÁLISE DE AMOSTRAS DO PROCESSO | 35 |
| 6. ANÁLISE DOS CUSTOS | 37 |
| 7. IMPACTO AMBIENTAL | 39 |
| 8. CONCLUSÕES | 40 |
| REFERÊNCIAS | 41 |

1. INTRODUÇÃO

O tratamento de gases com etanolaminas faz parte do grupo de tratamentos convencionais de derivados de petróleo e é utilizado para remoção dos contaminantes como sulfeto de hidrogênio (H_2S) e dióxido de carbono (CO_2) de misturas gasosas. Para remoção desses compostos ácidos é utilizada uma solução básica de etanolamina, como a dietanolamina (DEA) ou metildietanolamina (MDEA). Esse processo tem como vantagem a regeneração dessas soluções de aminas, diminuindo a necessidade de reposição contínua desses produtos químicos. Devido a problemas operacionais, quantidades significativas dessas aminas podem ser perdidas no processo e podem ser arrastadas para o tratamento de efluentes.

O controle do lançamento de efluentes é um ponto crítico das indústrias do ramo petroquímico. O tratamento secundário de efluentes, que é de natureza biológica, tem um papel importante para enquadramento desse efluente na legislação vigente. As etapas específicas para remoção de nitrogênio, nitrificação e desnitrificação, foram projetadas para operar em uma faixa de concentração de nitrogênio de acordo com a produção da indústria. Quantidades maiores de compostos nitrogenados presentes no efluente, como as etanolaminas, podem causar um desbalanceamento desse tratamento, podendo ocasionar em perda de eficiência e dificuldades para enquadramento do efluente final no parâmetro de nitrogênio amoniacal conforme legislação ambiental vigente.

2. OBJETIVOS

2.1 OBJETIVO GERAL

Estabelecer sistemática para detecção e quantificação de etanolaminas utilizadas em processos de tratamento de gases, em efluentes provenientes de indústria do ramo petroquímico.

2.2 OBJETIVOS ESPECÍFICOS

- a) Implantar método analítico que permita a identificação de DEA e MDEA em efluentes por cromatografia de iônica com detector de condutividade;
- b) Validar o método proposto com relação aos parâmetros de seletividade, exatidão, linearidade, estabilidade, sensibilidade e precisão;
- c) Analisar amostras do processo, verificando a aplicabilidade do método;
- d) Avaliar os custos envolvidos e estimar o ganho para indústria.

3. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

3.1 TRATAMENTO DE GASES COM AMINAS

Os processos de refino do petróleo são classificados por grupos, conforme o tipo de transformação realizada, de acordo com Brasil, Araújo e Sousa:¹

- a) Processos de separação: processos físicos com objetivo de fracionar a corrente desejada.
- b) Processos de conversão: processos químicos que visam à obtenção de misturas de hidrocarbonetos com maior interesse econômico.
- c) Processos de tratamento: processos químicos utilizados para melhorar a qualidade dos derivados, eliminando os contaminantes presentes. Dividem-se em convencionais, utilizados para frações mais leves e em processos de hidrotratamento utilizados para as frações médias e pesadas, onde são aplicadas condições mais severas de operação.

Ainda existem os chamados Processos auxiliares que tem objetivo de tratar efluentes das operações industriais e/ou fornecerem insumos para outros processos.¹

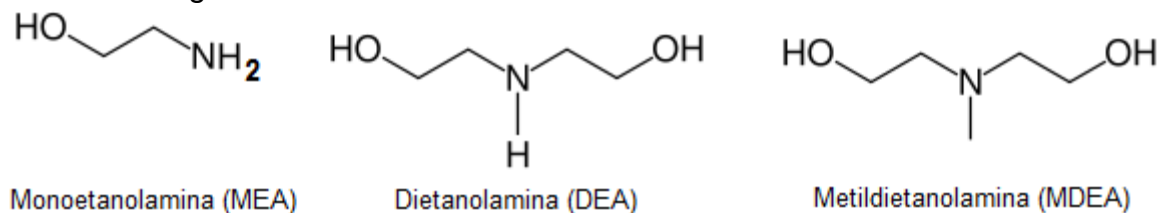
O processo de tratamento de gases com etanolaminas - ou simplesmente tratamento de gases com aminas, como é mais conhecido - está no grupo dos processos de tratamento convencionais e é utilizado para purificação de correntes como gás liquefeito de petróleo (GLP), gás de reciclo rico em hidrogênio da unidade de hidrotratamento e gás combustível.¹ Até os anos 70, era prática comum a queima de impurezas de caráter ácido junto com o gás combustível, mas na atualidade, com o aumento da preocupação com a poluição atmosférica, faz-se necessária a remoção desses contaminantes.²

O tratamento com aminas é utilizado para remoção dos compostos de caráter ácido, como o sulfeto de hidrogênio (H_2S) e dióxido de carbono (CO_2) presentes em gases do processo, sendo também conhecido como processo de adoçamento de gases. Utiliza-se solução aquosa de amina, que possui caráter básico, para se ligar ao contaminante ácido e removê-lo.¹ A grande vantagem do tratamento é a capacidade de regeneração da amina, que retorna ao processo.³

As etanolaminas mais utilizadas no tratamento são a amina primária monoetanolamina (MEA), a amina secundária dietanolamina (DEA) e a amina

terciária metildietanolamina (MDEA). As etanolaminas são compostos orgânicos derivados da amônia em que a cadeia carbônica está ligada aos grupos funcionais amino ($-\text{NH}_2$, $-\text{NHR}$, $-\text{NR}_2$) e hidroxila ($-\text{OH}$).⁴ Uma unidade de purificação de gases trabalha com um tipo de amina escolhida. A concentração da solução varia de acordo com a força básica da amina empregada que é função do número e do tamanho dos radicais orgânicos substituintes. Ocorre uma diminuição da força básica das aminas primárias para as terciárias, necessitando de soluções mais concentradas para aminas terciárias.¹ As concentrações típicas das soluções de aminas utilizadas nos processos são de 15 a 20% para MEA, 20 a 35% para DEA e 40 a 55% para MDEA.⁵ As fórmulas estruturais das aminas estão ilustradas na Figura 1.

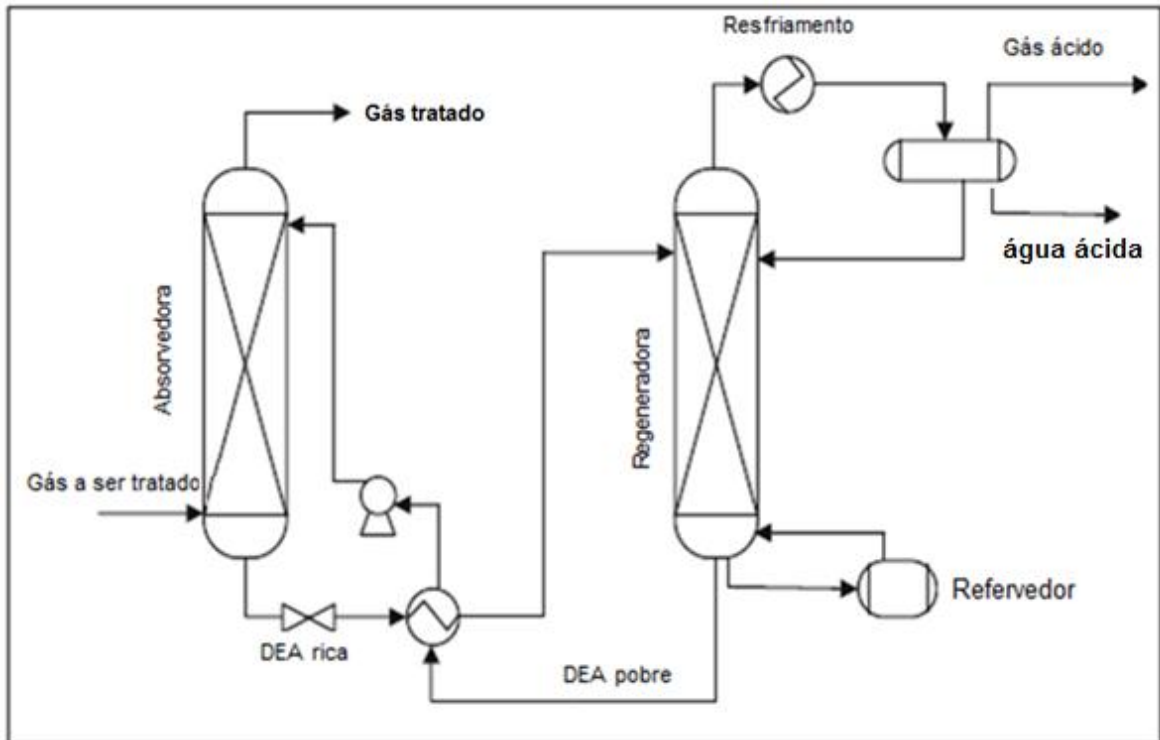
Figura 1 - Estrutura química das principais aminas utilizadas nos processos de tratamento de gases



A escolha de qual amina será utilizada depende do gás a ser tratado e do resultado esperado. A MEA é muito eficiente, mas costuma ter maior custo que as demais. Tem como característica de reagir irreversivelmente com outros compostos de caráter ácido, como o sulfeto de carbonila (COS) e o dissulfeto de carbono (CS₂), não sendo interessante para cargas que possuem altos teores desses compostos, pois essa amina terá uma menor capacidade de regeneração. A DEA tem eficiência semelhante à MEA, mas tem menor poder corrosivo, sendo utilizada na maior parte das aplicações. A MDEA é a amina menos reativa, utilizada somente para remoção de H₂S, sofre menor degradação química e sua regeneração é mais fácil.¹

Na indústria em estudo, existem sete unidades de tratamento de gases com aminas: cinco que utilizam DEA e duas que utilizam MDEA. Na Figura 2 está ilustrado esquema de uma unidade de tratamento de gás combustível com a utilização de solução de DEA, que é uma das aminas mais utilizadas.¹

Figura 2 – Esquema de uma unidade de tratamento de gás combustível com a utilização de solução de DEA



Fonte: FAHIM, M. A.; AL-SAHHAF, T. A.; ELKILANI, A. S 2010. (adaptado)

O gás a ser tratado alimenta a torre absorvedora pela parte inferior e pelo topo é injetada solução de DEA regenerada, também chamada de DEA pobre, que tem essa nomenclatura devido a ser pobre em H_2S . Devido ao escoamento em contracorrente, ocorre a absorção do H_2S e do CO_2 pela solução de DEA. Essa torre opera em altas pressões e baixas temperaturas (em torno de $37\text{ }^\circ\text{C}$), que favorecem a absorção, conforme reações químicas:^{1,3}

Reação com H_2S :



Reações com CO_2 :



O gás tratado sai pelo topo da torre absorvedora. A solução de DEA rica (em H_2S e CO_2) deixa o fundo da absorvedora, sendo reaquecida no trocador amina pobre x amina rica e segue para a torre regeneradora, que opera em pressões mais baixas e temperaturas mais altas (em torno de $135\text{ }^\circ\text{C}$) para favorecer a dessorção.^{1,3,6} O calor necessário para a regeneração é cedido por um refervedor

localizado próximo ao fundo da regeneradora que utiliza vapor d'água como fluido quente.

Os vapores que deixam o topo da torre regeneradora passam para um condensador, para separação do vapor e do líquido. O vapor, rico em H_2S e CO_2 , chamado gás ácido, é enviado para processo onde o H_2S é convertido em enxofre elementar pelo processo Claus. A fase líquida é bombeada de volta para a torre, constituindo um refluxo de topo.^{1,2} Uma parte desse condensado, que é mais conhecido como água ácida, é retirada e enviada para um processo auxiliar para tratamento de águas residuais. Essa água ácida pode conter arraste de amina. A solução de DEA regenerada, conhecida como DEA pobre, deixa o fundo da torre regeneradora, passando por resfriamento e retorna ao início do processo.

O processo utilizando MDEA é semelhante ao descrito para DEA, mas devido a menor reatividade com CO_2 , sua aplicação é mais restrita e é utilizada para remoção seletiva do contaminante H_2S .^{1,7} O processo para tratamento de GLP conta com uma torre extratora no lugar da torre absorvedora, devido as duas fases em contato serem líquidas. O GLP após passar pelo tratamento com amina ainda segue para o tratamento cáustico para remoção do H_2S residual e mercaptanos visando melhor estabilidade do produto armazenado e enquadramento da legislação vigente, conforme RESOLUÇÃO ANP 18 DE 2.9.2004 - DOU 6.9.2004.^{1,8}

Um arraste significativo de amina para o tratamento de efluentes pode ocorrer devido a problemas operacionais, como furos em permutadores ou durante a lavagem de vasos de armazenamento, podendo interferir na qualidade do tratamento de efluentes. Um aumento do arraste de amina pode ser percebido por anormalidades dos parâmetros operacionais e analíticos do tratamento de efluentes ou por uma necessidade de reposição maior da solução de amina no processo.

3.2 TRATAMENTO DE EFLUENTES INDUSTRIAIS

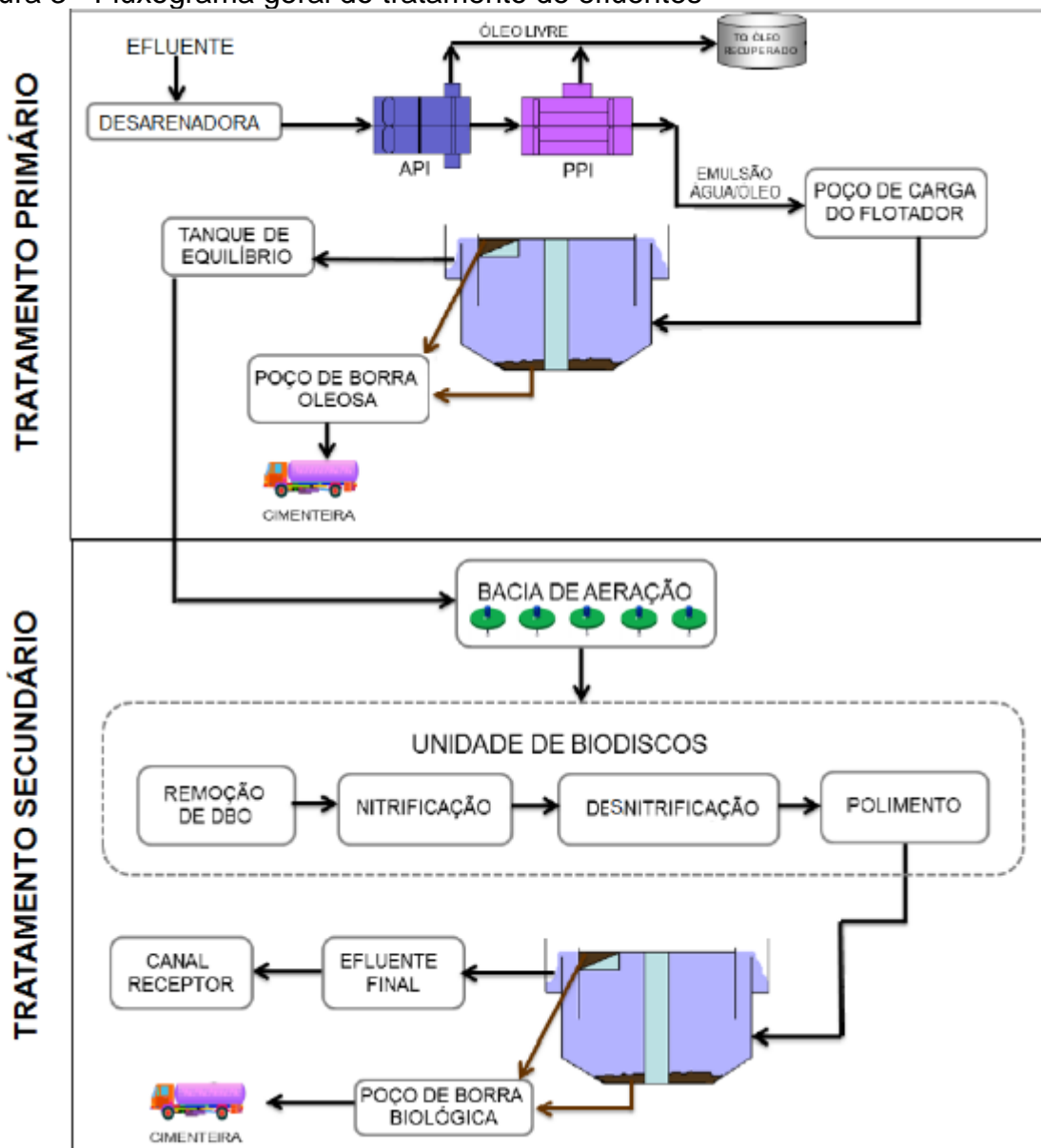
Dentre os efluentes gerados nas indústrias do ramo petroquímico estão às águas de processos provenientes de injeções de vapor (que são as águas ácidas que são previamente tratadas por processo de retificação com vapor d'água), águas de lavagem de hidrocarbonetos, água da chuva, purga da água de resfriamento, de lastros de tanques. Os contaminantes mais comuns presentes são óleo, sulfeto de hidrogênio, amônia, fenóis, benzeno, cianetos, metais, entre outros.¹

O tratamento de efluentes industriais, também denominados águas residuais ou despejos industriais, consiste em alterações físicas, químicas e biológicas das correntes aquosas, para viabilização do descarte em consonância com a legislação ambiental ou ainda, para reuso dentro dos processos industriais.^{1,9}

Atualmente, na indústria estudada, são utilizados dois estágios de tratamento: o tratamento primário que consiste de tratamentos mecânicos e físico-químicos para remoção de sólidos suspensos e óleo e o tratamento secundário que é de natureza biológica, que visa à redução do conteúdo orgânico biodegradável.^{1,9,10}

Um esquema do tratamento de efluentes da indústria segue na Figura 3.

Figura 3 - Fluxograma geral do tratamento de efluentes



Fonte: KNORST, A. J, 2012 (adaptado).

Para melhor explicação do esquema da Figura 3, foi dividido em dois tópicos: o tratamento primário e o tratamento secundário, que seguem descritos no itens 3.2.1 e 3.2.2, respectivamente.

3.2.1 Tratamento primário

O tratamento primário é dividido basicamente em dois estágios:

- a) O primeiro estágio consiste na eliminação dos compostos heterogêneos. Inicialmente, o efluente passa por uma desarenadora que possui gradeamento para remoção de sólidos grosseiros. A separação da água e do óleo é feita no separador API (do inglês, *American Petroleum Institute*) que consiste em tanque de decantação cujo processo de separação é baseado na diferença de densidade das fases e no separador PPI (do inglês, *Parallel Plate Interceptor*) que é um tanque de decantação com placas paralelas construídas em material lipofílico para acelerar a coalescência das partículas de óleo.^{3,10,11}
- b) O segundo estágio utiliza princípios físico-químicos para remoção de metais pesados e sólidos em suspensão. Os contaminantes passam pelos processos de coagulação, floculação, seguido da flotação a ar dissolvido. O resíduo de borra oleosa dessa etapa é enviado para cimenteira e o efluente segue para um tanque de equilíbrio para ajuste de pH para seguir para o tratamento secundário.^{10,11}

3.2.2 Tratamento secundário

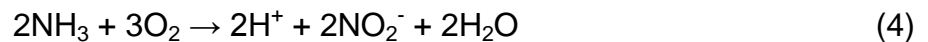
O efluente é direcionado do tanque de equilíbrio para a bacia de aeração onde é realizada a digestão aeróbica pelo contato do efluente com micro-organismos agregados em um lodo ativado. Após, o efluente ingressa na sequência de contactores biológicos rotativos (do inglês, *Rotating Biological Contactor*, RBC), comumente chamados de biodiscos, que são constituídos de discos horizontais construídos de polímeros de baixo peso molecular, que giram lentamente no tanque com efluente. Pelo movimento de rotação, em cada instante cerca de metade do disco metaboliza o efluente líquido e a outra metade tem contato com o ar atmosférico.^{9,11,12} Os biodiscos também podem atuar como reatores anóxicos, quando inteiramente mergulhados no efluente.

Esse tratamento inicia com os biodiscos que tem a finalidade de metabolizar da matéria orgânica presente no efluente, que é representada pelo parâmetro de Demanda Bioquímica de Oxigênio (DBO).

Na sequência, o efluente passa pelas etapas de nitrificação e desnitrificação, que tem objetivo principal a remoção da forma mais abundante de nitrogênio presente no efluente, o amoniacal, que tem efeitos ambientais nocivos aos corpos receptores, provocando o crescimento abundante de algas e plantas aquáticas, fenômeno chamado de eutrofização, diminuindo a disponibilidade do oxigênio dissolvido e apresentando toxicidade às formas de vida aquática.¹³

O processo de nitrificação promove a oxidação biológica da amônia para nitrato, realizada em duas etapas: a nitritação, onde a amônia é oxidada a nitrito (NO_2^-) por bactérias autotróficas do gênero *nitrosomonas* e a nitratação, segunda etapa onde o nitrito é oxidado a nitrato (NO_3^-) por ação de bactérias autotróficas do gênero *nitrobacter*, conforme reações globais abaixo:^{9,11}

Equação de nitritação

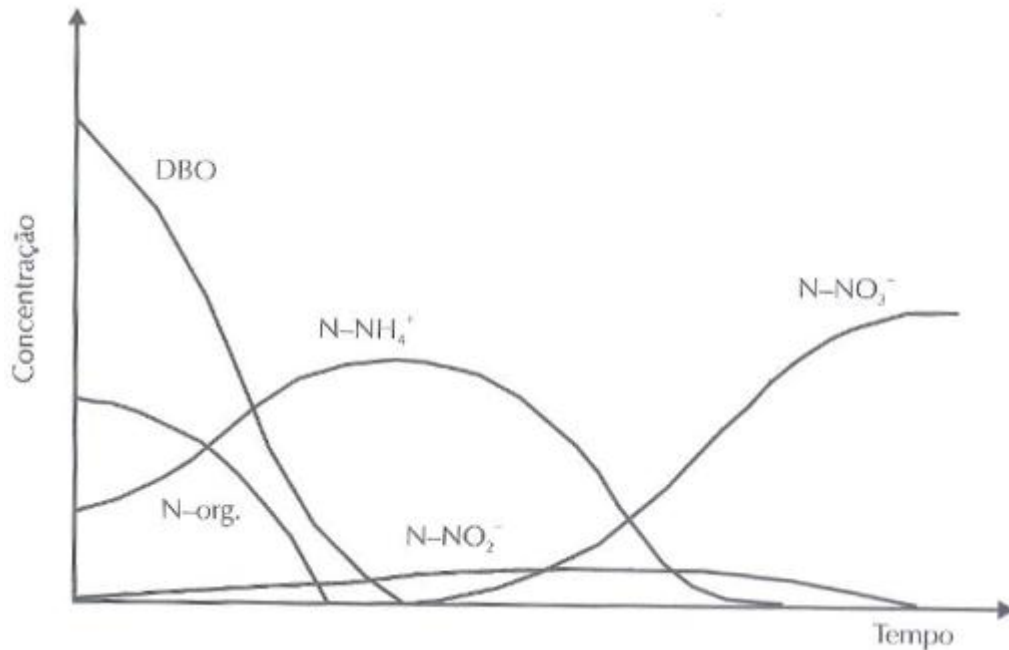


Equação de nitratação



A presença de matéria orgânica pode afetar a nitrificação, pois favorece a proliferação de bactérias heterotróficas que reduzem o espaço disponível para a fixação das autotróficas nos biodiscos. A Figura 4 ilustra a variação do parâmetro de DBO e das diversas formas nitrogenadas para os processos biológicos descritos até o momento.

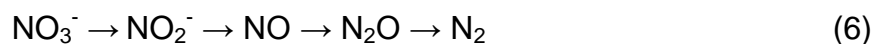
Figura 4 – Variação de DBO e de diferentes formas nitrogenadas com relação o tempo para o processo de remoção de matéria orgânica e nitrificação



Fonte: SANT'ANNA JR, G. L., 2010.

Como pode ser observado na Figura 4, a matéria orgânica (representada pelo DBO) é consumida em pouco tempo da reação devido a maior taxa de crescimento das bactérias heterotróficas. O nitrogênio orgânico também é consumido de maneira rápida por biotransformações, pelo processo conhecido como amonificação, aumentando o teor de nitrogênio amoniacal. A taxa de crescimento das bactérias heterotróficas cai e as bactérias autotróficas nitrificantes realizam os processos de nitrificação e nitratação descritos pelas reações (4) e (5).¹³

A desnitrificação corresponde ao processo de conversão do nitrato em nitrogênio gasoso. Abaixo, segue equação que ilustra o processo.¹³



A conversão do nitrato em nitrogênio gasoso se dá por diversos tipos de microorganismos, dentre os mais comuns estão: *Aerobacter*, *Bacillus*, *Pseudomonas*, que são bactérias heterotróficas que utilizam o nitrato como aceptor de elétrons e necessitam de algum material orgânico como doador de elétrons, como etanol ou metanol.^{13,14} Nessa etapa, há uma diminuição do DBO em razão da utilização do oxigênio dos nitratos, devido às condições anóxicas do processo.⁹

Os biodiscos de polimento tem ação semelhante aos biodiscos de remoção de DBO, que visam remoção da matéria orgânica presente. Na saída da unidade de biodiscos, o efluente é encaminhado para clarificação, tendo recebido adição de polieletrólito para floculação de materiais particulados, constituídos basicamente de biomassa morta. O lodo removido por raspagem é enviado para cimenteiras e o efluente final passa por uma série de análises para comprovar a adequação à especificação determinada pela Resolução CONSEMA nº 355 de 13/07/2017, e é enviado ao canal receptor.¹⁵

3.3 CROMATOGRAFIA IÔNICA

A cromatografia é um método físico-químico de separação que tem aplicação em diversos ramos da ciência, compreendendo um grupo de diversos métodos que permitem a separação, identificação e determinação de componentes semelhantes de misturas complexas. Essa separação consiste em a amostra ser carregada por uma fase móvel (gás, líquido ou fluido supercrítico), que é forçada a passar por uma coluna com uma fase estacionária. Os componentes da amostra então, se distribuem entre as duas fases, ocorrendo a separação.¹⁶

A cromatografia de íons é uma versão de alto desempenho da cromatografia por troca iônica, que está baseada em equilíbrios de troca entre íons de mesmo sinal na superfície de um sólido de alta massa molar. Os sítios ativos mais utilizados nas resinas trocadoras de cátions são o ácido forte grupo sulfônico ($-\text{SO}_3\text{-H}^+$) e o ácido fraco grupo carboxílico ($-\text{COO-H}^+$).^{16,17}

Um detector amplamente utilizado é de condutividade. Ele está na classe dos detectores com princípio de detecção eletroquímica, juntamente com o amperométrico. Esse tipo de detector pode ser altamente sensível, é universal para espécies carregadas e responde linearmente às variações de concentração, além de ser de operação simples, apresentando custos baixos de construção e manutenção.¹⁸

Os recheios das colunas de uso mais comuns são os constituídos por esferas poliméricas ou de micropartículas porosas de sílica, com diâmetros das partículas entre 3-10 μm . Os recheios baseados em polímeros podem ser usados em um intervalo mais amplo de pH. Os recheios baseados em sílica são estáveis em um intervalo limitado de pH, porém possuem maiores eficiências.¹⁶

A utilização de trocadores iônicos a base de sílica é incompatível com detecção a base de supressor. A supressão também é dispensada para os casos em que capacidade de troca iônica da coluna de separação é baixa e na utilização de um eluente com pequena força iônica. Para cromatografia catiônica sem supressão, a eluição é realizada com HNO_3 diluído para íons monovalentes e com sais de etilenodiamônio ($^+\text{H}_2\text{NCH}_2\text{CH}_2\text{NH}_2^+$) para íons divalentes.^{16,17}

Dois metodologias de referência podem ser citadas para determinações de cátions por cromatografia iônica com detector condutométrico: a norma ASTM D6919 *Standard Test Method for Determination of Dissolved Alkali and Alkaline Earth Cations and Ammonium in Water and Wastewater by Ion Chromatography* recomenda o uso de eluente a base de ácido metanossulfônico para detecções com uso de supressão ou solução de EDTA e ácido nítrico para sistemas sem supressão.¹⁹ A norma ISO 14911 *Water quality — Determination of dissolved Li^+ , Na^+ , NH_4^+ , K^+ , Mn^{2+} , Ca^{2+} , Mg^{2+} , Sr^{2+} and Ba^{2+} using ion chromatography — Method for water and waste water* traz uma lista de exemplos de eluentes: para o caso de uso de supressão utilizar soluções de ácidos fortes como ácido clorídrico e ácido metanossulfônico e para sistemas sem supressão utilizar soluções de ácidos como o nítrico e o tartárico juntamente com agente complexante forte, como o ácido piridino-2,6-dicarboxílico (PDCA, do inglês *2,6-pyridinedicarboxylic acid*) a fim de evitar interferências cruzadas com outros cátions.²⁰

A determinação de etanolaminas por cromatografia iônica com detecção condutométrica foi descrita por Fytianos *et al.* que utilizaram como eluente solução de ácido metanossulfônico diluído em coluna com grupos carboxilato, com uso de supressor, onde foram testados métodos isocráticos e gradientes, variando a concentração do ácido metanossulfônico. Apresentando para o método gradiente o ruído da linha base mais baixo do que os métodos isocráticos, mas com a desvantagem do método gradiente ter um tempo de análise superior.²¹ Em trabalho realizado por Saari-Nordhaus *et al.*, foram realizados testes de colunas de separação com trocadores catiônicos de sílica com grupo carboxilato em conjunto com trocador contendo o agente complexante éter de coroa (éter 18-coroa-6) com objetivo de obter melhor separação entre aminas de cátions alcalinos e alcalino-terrosos.²²

O trabalho proposto utiliza coluna de sílica com grupos carboxílicos. O eluente é preparado com os ácidos nítrico e PDCA. A composição do eluente foi recomendada pelo fabricante do equipamento, que usualmente recomendava o uso

de ácido tartárico, um ácido orgânico, mas devido ser caracterizado como promovedor de crescimento bacteriano, foi substituído por ácido nítrico visando prolongar a vida das colunas. O uso do agente complexante PDCA é utilizado visando alteração da seletividade, influenciando nos tempos de análise dos cátions, devido a formação de complexos com os íons metálicos divalentes, que tem a saída antecipada na coluna cromatográfica.²³

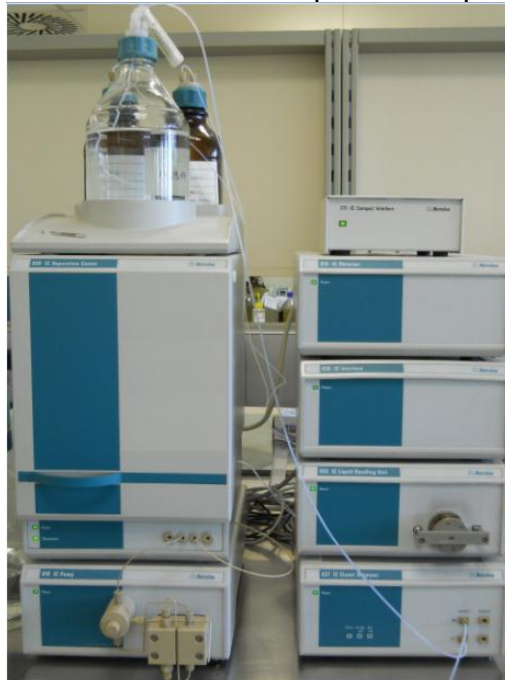
4. MATERIAIS E MÉTODOS

4.1 MATERIAIS

4.1.1 Equipamento

Para implantação do método foi utilizado cromatógrafo iônico com detector de condutividade configurado para determinação de cátions da marca Metrohm, constituído dos módulos: 820 *IC Separation Center*: acomoda o injetor, supressor e coluna; 818 *IC Pump*: bomba de pistão duplo em série; 771 *IC Compact Interface*: conversor analógico-digital para transmissão de dados ao computador; 819 *IC Detector*: detector de condutividade; 830 *IC Interface*: realiza a conexão dos módulos com o computador; 833 *IC Liquid Handling Unit*: possui bomba peristáltica de dois canais que controla o sistema de supressão (não utilizado para o método desse trabalho) e 837 *IC Eluente Degasser*: para desgaseificação do eluente. O equipamento ainda conta com um módulo 838 *Advanced Sample Processor* que faz a amostragem e as diluições das amostras. O controle do equipamento é realizado pelos programas *IC Net 2.3* e *Magic IC 2.1*. Na Figura 5 está uma foto do equipamento disponibilizado para indústria para o presente trabalho.

Figura 5 - Cromatógrafo iônico Metrohm utilizado para os experimentos



Fonte: o autor

As condições do cromatógrafo iônico para análise das etanolaminas em efluentes são mostradas na Tabela 1.

Tabela 1 - Condições de análise por cromatografia iônica para cátions com detector condutométrico

| Parâmetro | Valores |
|-------------------|--|
| Coluna | Metrosep C4-250 - 4,0 x 250 mm |
| Temperatura | Ambiente |
| Volume de injeção | 100 µL |
| Eluente | 1,7 mmol/L de ácido nítrico + 0,7 mmol/L de ácido 2,6 piridinocarboxílico (PDCA) |
| Fluxo do eluente | 1 mL/min |
| Tempo de análise | 40 min |

Fonte: o autor

4.1.2 Reagentes e Soluções

O eluente foi preparado com ácido nítrico com pureza de 65% e PDCA com pureza de 99%, ambos da marca Sigma Aldrich.

Para preparo das soluções padrão foram utilizadas as mesmas aminas que são compradas para utilização nos processos da indústria: dietanolamina (DEA) marca Oxiteno com pureza de 85% e metildietanolamina (MDEA) marca Dow com pureza de 99% e foi utilizado o ácido acético glacial com pureza de 99,8%, marca Sigma Aldrich, como conservante.

Foram preparadas soluções padrão para uma curva de calibração com cinco níveis de concentração na faixa de 0,5 mg/L a 20,0 mg/L de DEA e MDEA em água ultrapura purificada por sistema Millipore Academic A-10. Soluções padrão nos mesmos níveis de concentração foram preparadas na matriz, sendo utilizado o efluente final do tratamento de efluentes devido a estar isento dos analitos de interesse.

Partiu-se de solução mãe com concentração de 1000 mg/L de DEA e MDEA. A solução mãe foi diluída em balões volumétricos com a utilização de micropipetas marca Brand.

4.2 MÉTODOS

4.2.1 Validação

Os parâmetros que foram avaliados para a metodologia em estudo foram: seletividade, linearidade, exatidão, estabilidade, sensibilidade e precisão baseados em diretrizes da Rede Metrológica, INMETRO, AOAC (do inglês, *Association of Official Analytical Chemists*) e outras bibliografias especializadas.

4.2.2 Análise de amostras do processo

As amostras foram acidificadas com ácido nítrico com objetivo de protonar as etanolaminas para determinação da forma de seus derivados de amônio²³. Em seguida, as amostras foram filtradas em membrana com porosidade de 0,45 µm e analisadas em triplicata.

5. RESULTADOS E DISCUSSÕES

5.1 VALIDAÇÃO

As amostras utilizadas para validação foram as soluções padrão preparadas em cinco níveis de concentração: 0,5 mg/L, 2,5 mg/L, 5,0 mg/L, 10 mg/L e 20,0 mg/L de DEA e MDEA em água ultrapura e as soluções padrão preparadas nas mesmas concentrações na matriz efluente, visando a avaliação de interferentes na quantificação dos analitos. Após avaliação dos parâmetros de seletividade e exatidão que indicaram que a matriz efluente não causa interferência na quantificação dos analitos, os demais testes foram realizados com as soluções padrão em água ultrapura, seguindo a validação dos parâmetros de linearidade, estabilidade e precisão.

5.1.1 Seletividade

A seletividade é o primeiro passo para o desenvolvimento e validação de um método e é definida como a capacidade de quantificar o analito na presença de

outros interferentes, como outros analitos ou matrizes. É um parâmetro específico para determinadas técnicas analíticas.^{24,25,26}

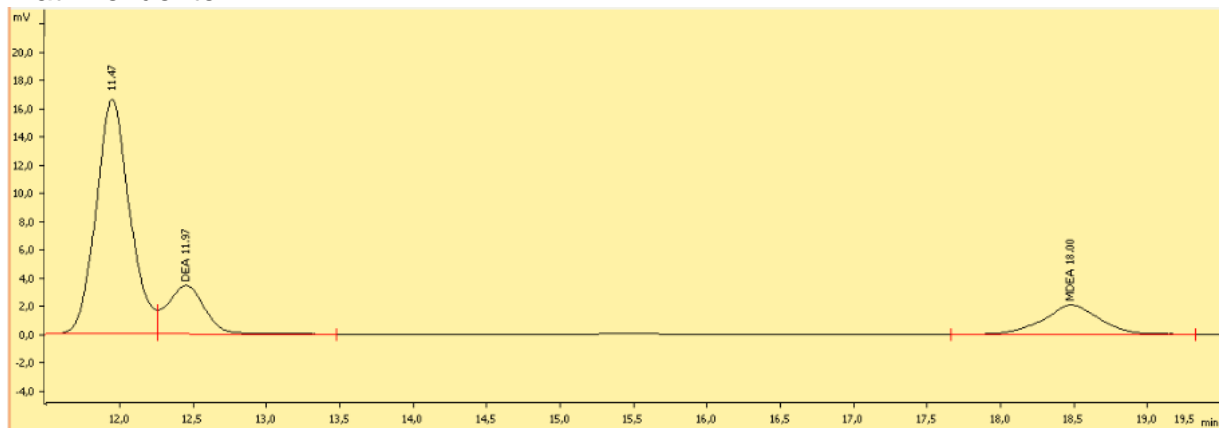
Em cromatografia, a seletividade pode ser determinada pelo coeficiente de seletividade (α) também conhecido como fator de separação que permite a determinação de α a partir de um cromatograma experimental.^{18,23}

$$\alpha = \frac{(t_R)_B - t_M}{(t_R)_A - t_M} \quad (7)$$

Onde o t_R é o tempo de retenção para a substância B ou A e t_M o tempo morto.

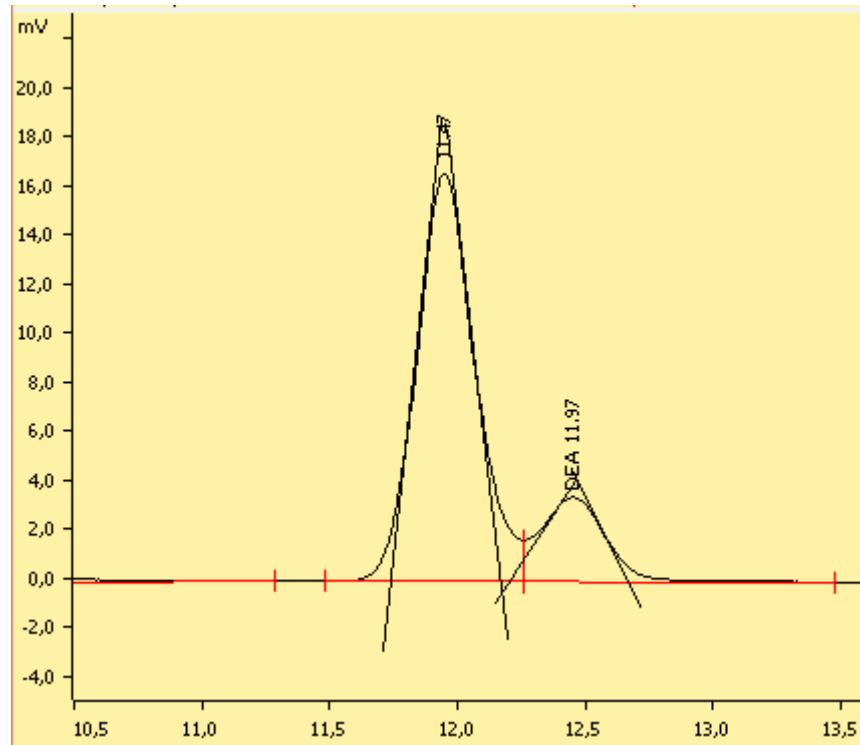
Foram adicionadas as substâncias de interesse em matriz isenta de DEA e MDEA, sendo escolhida a amostra do efluente final do tratamento de efluentes. Observando o cromatograma de solução padrão de 5,0 mg/L dos analitos nas Figuras 6 e 7, vemos que a DEA elui próxima a um pico e a MDEA não possui nenhum interferente.

Figura 6 – Cromatograma ampliado do padrão de 5,0 mg/L de DEA e MDEA na matriz efluente



Fonte: o autor

Figura 7 – Região ampliada do cromatograma do pico de DEA de concentração 5,0 mg/L na matriz efluente



Fonte: o autor

O fator de separação deve ser maior que uma unidade para ocorrer separação, ou seja, quanto maior o valor de α , maior a separação.^{18,23} Aplicando o fator de separação, obtemos o valor de $\alpha = 1,04$, indicando que há separação entre os componentes.

5.1.2 Exatidão

A exatidão expressa a concordância entre o resultado de um ensaio e o valor de referência aceito como verdadeiro.^{24,28} Dentre os métodos para avaliação da exatidão estão os ensaios de recuperação, que são expressos com termos da diferença percentual da quantidade medida com relação à quantidade adicionada na matriz. A recuperação deve ser avaliada em três níveis diferentes de concentrações (baixa, intermediária e alta) da faixa de uso do método, em triplicata.^{27,29}

A recuperação foi avaliada em curva analítica preparada na matriz do efluente e comparada com dados da curva analítica em água ultrapura, utilizando a equação 8:

$$\text{Recuperação}(\%) = \frac{\text{concentração observada}}{\text{concentração esperada}} \times 100 \quad (8)$$

Na Tabela 2, estão os valores encontrados de recuperação para os níveis baixo, intermediário e alto da curva de calibração.

Tabela 2 – Dados de recuperação do método para os analitos DEA e MDEA

| | | DEA | | | MDEA | | | |
|------------------------|---|---------------------------------|----------------------------------|--------------------|------|---------------------------------|----------------------------------|--------------------|
| | | C _{esperada} (mg/L) | C _{observada} (mg/L) | Recuperação (%) | | C _{esperada} (mg/L) | C _{observada} (mg/L) | Recuperação (%) |
| Nível baixo | 1 | 0,517 | 0,543 | 105,0 | 1 | 0,556 | 0,555 | 99,8 |
| | 2 | 0,517 | 0,550 | 106,4 | 2 | 0,556 | 0,572 | 102,9 |
| | 3 | 0,517 | 0,523 | 101,2 | 3 | 0,556 | 0,549 | 98,7 |
| Nível intermediário | 1 | 5,170 | 5,119 | 99,0 | 1 | 5,560 | 5,468 | 98,3 |
| | 2 | 5,170 | 5,124 | 99,1 | 2 | 5,560 | 5,560 | 100,0 |
| | 3 | 5,170 | 5,150 | 99,6 | 3 | 5,560 | 5,428 | 97,6 |
| Nível alto | 1 | 20,680 | 21,102 | 102,0 | 1 | 22,240 | 22,368 | 100,6 |
| | 2 | 20,680 | 20,906 | 101,1 | 2 | 22,240 | 22,282 | 100,2 |
| | 3 | 20,680 | 20,603 | 99,6 | 3 | 22,240 | 22,150 | 99,6 |

C=concentração

Fonte: o autor

Os valores encontrados de recuperação demonstrados na Tabela 2 estão dentro das faixas esperadas segundo dados do manual AOAC que apresenta dados de recuperação esperados para faixas de concentração: de 100 ppb a 10 ppm de 80 a 110% e para concentrações de até 100 ppm de 90 a 107%.²⁹

5.1.3 Linearidade

A linearidade é capacidade do método em fornecer resultados proporcionais de concentração, dentro de uma faixa determinada.^{26,27} O teste de linearidade usado foi pela comparação dos resíduos para ajuste linear e para ajuste quadrático utilizando o teste F de significância que é definido como a razão entre duas variâncias das amostras.^{18,26}

Os dados obtidos para as curvas analíticas para os dois componentes encontram-se na Tabela 3.

Tabela 3 – Coeficientes de regressão linear das curvas de calibração para avaliação da faixa linear

| Componente | Coeficiente linear | Coeficiente angular | R | Faixa linear (mg/L) |
|------------|--------------------|---------------------|--------|---------------------|
| DEA | 0,0187 | 0,2001 | 0,9999 | 0,5-20,0 |
| MDEA | -0,0051 | 0,1760 | 0,9999 | 0,5-20,0 |

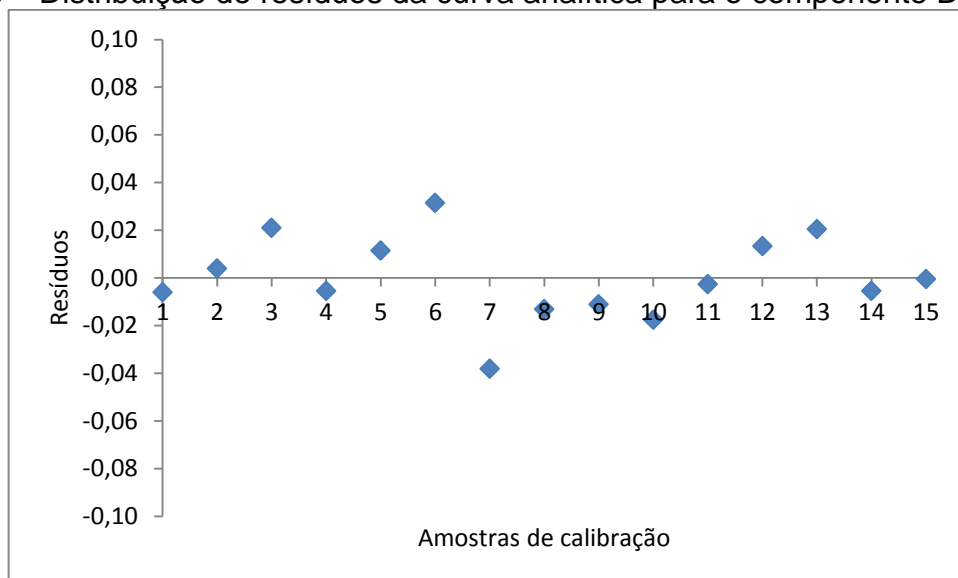
R = coeficiente de regressão linear

Fonte: o autor

Pelos resultados da tabela 3, podemos observar que as curvas analíticas apresentaram linearidade por toda faixa avaliada para os dois analitos e o que o coeficiente de regressão linear é maior que 0,999 para as duas curvas, sendo uma evidência de ajuste linear dos dados.²⁷

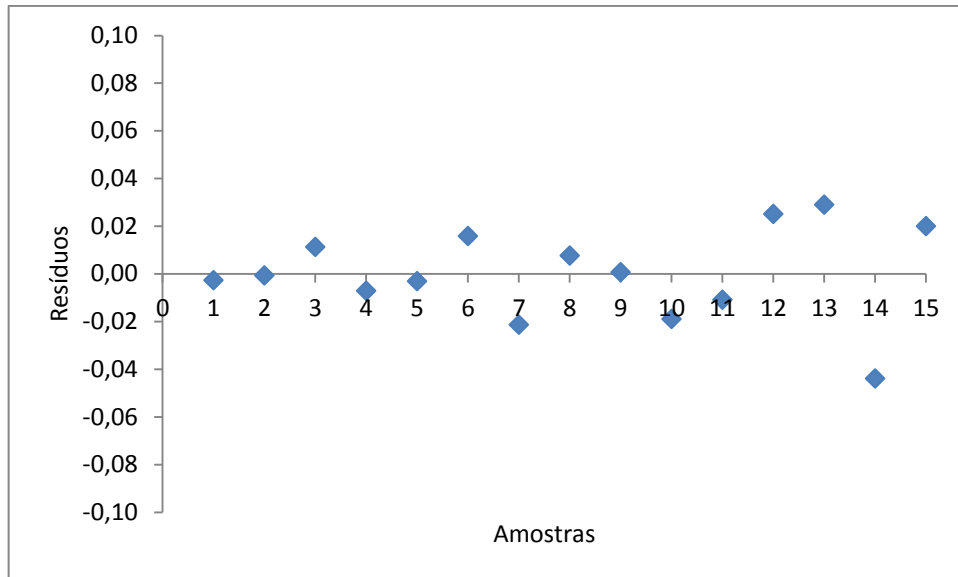
Outro parâmetro que pode ser avaliado para afirmação do ajuste linear das curvas é a distribuição dos resíduos da curva analítica. Os resíduos são a diferença entre os valores medidos pela curva analítica e os valores esperados.^{24,26} A distribuição dos resíduos para a curva analítica de DEA e MDEA pode ser vista nas Figuras 8 e 9.

Figura 8 – Distribuição de resíduos da curva analítica para o componente DEA



Fonte: o autor

Figura 9 – Distribuição de resíduos da curva analítica para o componente MDEA



Fonte: o autor

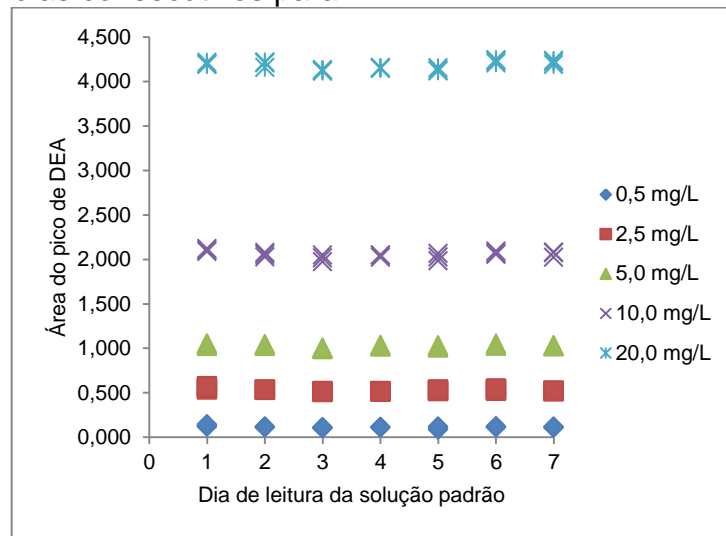
Pela análise dos gráficos das Figuras 8 e 9, foi possível observar que os resíduos do sinal analítico estão aleatoriamente distribuídos ao redor do zero, apresentando confirmação da linearidade das duas curvas para a faixa avaliada.

5.1.4 Estabilidade dos analitos

A estabilidade está relacionada à variação de certa característica em determinado período de tempo.²⁴ Para avaliação da estabilidade dos analitos, foram analisados os cinco níveis de concentração da curva de calibração preparada em água ultrapura em triplicata, sendo armazenadas em refrigeração à temperatura abaixo de 10 °C. Foi escolhido o período de sete dias para avaliação da estabilidade, devido às amostras ser analisadas no máximo em uma semana após a coleta.

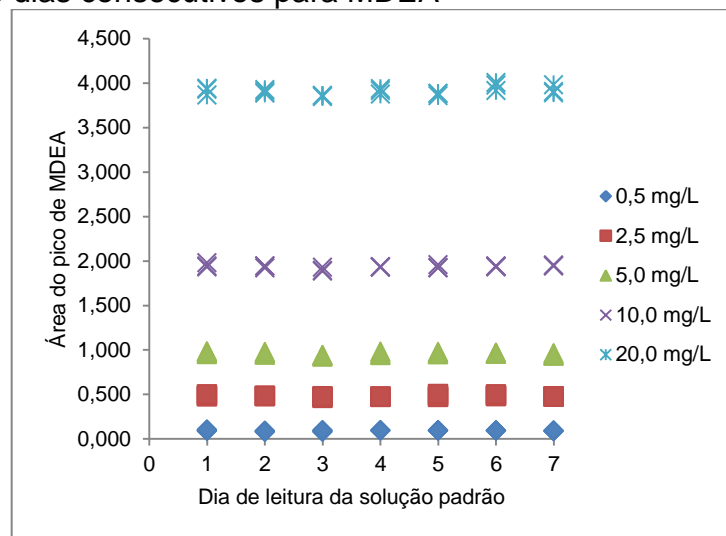
Os gráficos das Figuras 10 e 11 mostram o comportamento dos resultados obtidos para cada concentração da curva analítica no decorrer dos sete dias consecutivos.

Figura 10 – Resultados de área obtida para cada concentração em triplicata no decorrer de sete dias consecutivos para DEA



Fonte: o autor

Figura 11 – Resultados de área obtida para cada concentração em triplicata no decorrer de sete dias consecutivos para MDEA



Fonte: o autor

Analisando as Figuras 10 e 11 em cada nível de concentração da curva analítica, não foi observada uma diminuição da área dos picos no decorrer dos sete dias de teste para DEA e MDEA. Os valores de coeficiente de variação (CV) referente às áreas dos picos para DEA e MDEA das análises dos sete dias encontram-se na Tabela 4.

Tabela 4 – Coeficiente de variação das determinações em triplicata de sete dias consecutivos para os analitos DEA e MDEA

| Nível de concentração (mg/L) | CV (%) | |
|---------------------------------|--------|------|
| | DEA | MDEA |
| 0,5 | 9,83 | 6,43 |
| 2,5 | 2,96 | 2,08 |
| 5,0 | 1,60 | 1,60 |
| 10,0 | 1,83 | 1,03 |
| 20,0 | 1,01 | 1,12 |

Fonte: o autor

Avaliando o coeficiente de variação, observamos que a solução padrão de menor concentração (0,5 mg/L) para os dois analitos apresentaram um CV maior entre as medidas e para concentrações maiores, o CV foi menor.

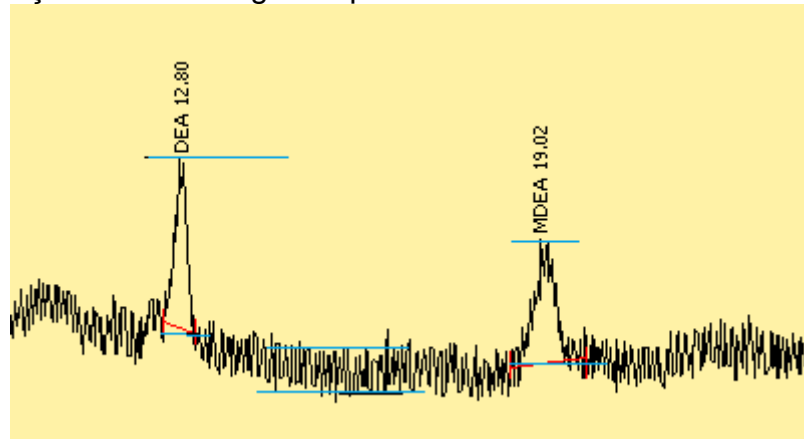
Considerando um percentual máximo de variação de 10%, pela avaliação dos dados obtidos, os analitos apresentaram estabilidade adequada para caso necessite de armazenamento das amostras em refrigeração pelo período de uma semana para posterior análise.

5.1.5 Sensibilidade

A sensibilidade do método é definida pelos limites de detecção (LD) e de quantificação (LQ). O LD do método representa a menor concentração detectável, e o LQ representa a menor concentração que pode ser quantificada. Foi utilizado o método sinal-ruído, considerando para o LD a razão de 3:1 e para o LQ a razão de 10:1.²⁶

Foram realizadas 10 determinações de solução padrão preparada em água ultrapura de concentração próxima ao ruído para obtenção da relação sinal-ruído. Na Figura 12, segue exemplo de um cromatograma utilizado, com os locais onde foram realizadas as medidas de altura dos sinais.

Figura 12 – Ampliação de cromatograma para cálculo de LD e LQ



Fonte: o autor

Na Tabela 5 encontram-se os valores calculados de LD e LQ para os analitos DEA e MDEA.

Tabela 5 - Limite de detecção e limite de quantificação dos analitos

| Componente | LD (mg/L) | LQ (mg/L) |
|------------|--------------|--------------|
| DEA | 0,0558 | 0,186 |
| MDEA | 0,0873 | 0,291 |

Fonte: o autor

Como o método não utiliza supressão para o sinal do eluente, são esperados valores maiores para limites de detecção e quantificação quando comparados com métodos que utilizam a supressão. Mesmo com essa condição, foram encontrados valores semelhantes de LD e LQ quando comparados com o trabalho realizado por Fytianos *et al.* que utilizou supressão e obteve limites de detecção de 0,05 mg/kg para DEA e 0,1 mg/kg para MDEA e limites de quantificação de 0,1 mg/kg e 0,3 mg/kg para MDEA para DEA para eluente com concentração de 20 mmol/L de ácido metanosulfônico.²¹

Os valores obtidos de LD e LQ do método analítico estão adequados a necessidade da indústria.

5.1.6 Precisão

Como estimativa da precisão do método, foi avaliada a repetibilidade do método, que é o grau de concordância entre os resultados de sucessivas medições,

efetuadas sob as mesmas condições.²⁴ É importante realizar o teste em toda faixa de trabalho, abrangendo as faixas baixa, média e alta de trabalho.²⁵

O limite de variação máximo foi obtido pelo coeficiente de variação (CV) DE Horwitz.²⁴

$$CV_{\text{máximo}} = 2^{(1-0,5\log C)} \quad (9)$$

Os resultados de média, coeficiente de variação para DEA e MDEA nas concentrações baixa, média e alta da curva analítica, respectivamente 0,5 mg/L, 5,0 mg/L e 20,0 mg/L, encontram-se na Tabela 6.

Tabela 6 – Resultados obtidos para o parâmetro repetibilidade do método

| Amostra | DEA | | | MDEA | | |
|--------------------------------|--------------|--------------|--------------|--------------|--------------|--------------|
| | Faixa baixa | Faixa média | Faixa alta | Faixa baixa | Faixa média | Faixa alta |
| 1 | 0,471 | 5,119 | 20,986 | 0,478 | 5,557 | 22,103 |
| 2 | 0,451 | 4,854 | 20,526 | 0,540 | 5,290 | 22,336 |
| 3 | 0,496 | 5,034 | 20,681 | 0,523 | 5,410 | 22,353 |
| 4 | 0,411 | 4,924 | 20,456 | 0,472 | 5,370 | 21,949 |
| 5 | 0,456 | 4,924 | 20,551 | 0,574 | 5,364 | 21,876 |
| 6 | 0,481 | 5,109 | 20,926 | 0,540 | 5,484 | 22,205 |
| Média (mg/L) | 0,461 | 4,994 | 20,688 | 0,521 | 5,413 | 22,137 |
| Faixa (g/g) | 4,6127E-07 | 4,994E-06 | 2,07E-05 | 5,214E-07 | 5,413E-06 | 2,214E-05 |
| Desvio padrão | 0,029 | 0,109 | 0,221 | 0,040 | 0,095 | 0,198 |
| CV (%) | 6,39 | 2,19 | 1,07 | 7,60 | 1,76 | 0,89 |
| CV_{máximo} (%) | 17,97 | 12,56 | 10,14 | 17,64 | 12,40 | 10,04 |

Fonte: o autor

Como os coeficientes de variação obtidos são menores que os coeficientes de variação máximos calculados pela equação de Horwitz, a repetibilidade obtida para o método foi satisfatória.

5.2 ANÁLISE DE AMOSTRAS DO PROCESSO

Como forma de verificar a aplicabilidade do método, foram analisadas amostras da rotina analítica da indústria. As amostras escolhidas foram as águas tratadas em unidades de águas residuais que podem conter os compostos DEA e

MDEA, devido a carga dessas unidades receber a água ácida proveniente do tratamento com aminas. Também foram analisadas amostras de etapas do tratamento de efluentes: entrada do tanque de equilíbrio, poço de carga dos biodiscos, entrada dos biodiscos de polimento e efluente final, todas amostradas na mesma data. Os resultados encontram-se na Tabela 7.

Tabela 7 – Resultados da análise das aminas DEA e MDEA em água residuais retificadas e amostras do tratamento de efluentes

| Amostra | DEA (mg/L) | MDEA (mg/L) |
|------------------------------------|------------|-------------|
| Água retificada - unidade 2 | 0,92 | nd |
| Água retificada - unidade 3 | 1,78 | nd |
| Água retificada - unidade 4 | 3,11 | 3,04 |
| Água retificada - unidade 5 | 2,73 | 2,70 |
| Água retificada - unidade 6 | nd | 25,45 |
| Entrada tanque de equilibrio | nd | nd |
| Poço de carga dos biodiscos | nd | nd |
| Entrada dos biodiscos de polimento | nd | nd |
| Efluente final | nd | nd |

nd = não detectado

Fonte: o autor

As amostras da saída das unidades de tratamento de águas residuais apresentaram DEA e MDEA e a presença das aminas não foi detectada nas amostras do tratamento de efluentes. A amostra de água retificada da unidade 6 apresentou valor acima da curva e necessitou de diluição de duas vezes para que fosse contemplada dentro da faixa de calibração.

Mesmo com a presença desse valor acima da curva de calibração, os valores encontrados de DEA e MDEA nas amostras não apresentam risco para a unidade de tratamento de efluentes quanto ao atendimento do parâmetro de nitrogênio amoniacal de no máximo 20,0 mg/L conforme resolução do CONSEMA nº 355 de 13/07/2017¹⁵, devido que essas águas retificadas são diluídas com os demais efluentes do processo, como água da chuva, purga da água de resfriamento, de lastros de tanque que são tratados antes do lançamento no corpo receptor.

6. ANÁLISE DOS CUSTOS

Na Tabela 8, seguem os custos para implementação da metodologia na indústria em questão.³⁰

Tabela 8 – Custos envolvidos para realização das análises

| Material | Valor |
|--------------------------------|---------------|
| Coluna Metrosep C4-250 (un) | R\$ 12.500,00 |
| DEA 85% (1L) | R\$ 4,80 |
| MDEA 99% (1L) | R\$ 16,20 |
| PDCA 99% (25g) | R\$ 237,00 |
| Ácido nítrico 65% (1L) | R\$ 51,00 |
| Frascos para cromatógrafo (un) | R\$ 4,00 |

Fonte: o autor

Os custos com aquisição de equipamento não estão contabilizados, pois o equipamento já estava disponível na empresa, sendo utilizado para outra metodologia. O custo dos reagentes DEA e MDEA tem um valor baixo devido serem utilizadas as aminas que são dosadas no processo que são compradas em grandes volumes, não sendo necessária a aquisição de reagentes específicos para o fim.

Para o preparo de padrões, usa-se em torno de 1,0 g de cada amina para solução mãe, que somadas com R\$ 20,00 em frascos (5 unidades), o custo total é de R\$ 20,02.

Para preparo de 2,0 L de eluente, usa-se em torno de 0,2 g de PDCA e 0,2 mL de ácido nítrico, com custo de R\$ 2,25.

Estimando-se que uma coluna tenha vida útil de um ano (365 dias), sendo utilizada por oito horas diárias teríamos um gasto por hora de R\$ 4,28.

O custo por análise de cada amostra, considerando o preparo dos padrões (R\$ 20,02), utilização da coluna analítica, consumo de eluente para estabilização do equipamento (80min), para análise dos padrões (200 min) e análise das amostras em triplicata (120min) é de R\$ 61,15.

Como atualmente não existe rotina pré-estabelecida de análise, o custo estimado foi com base no preparo de equipamento de uma única amostra.

Os maiores ganhos para a indústria são com relação como a uma ferramenta para que auxilia na detecção de vazamentos desses produtos químicos, que são uma fonte de custo para a indústria, que garante o funcionamento do sistema de tratamento de efluentes nas condições de operação, eliminando a interferência que essas aminas poderiam causar se presentes em grandes quantidades.

7. IMPACTO AMBIENTAL

O resíduo gerado proveniente do descarte do cromatógrafo (em torno de 400 mL por análise) é tratado na unidade de tratamento de efluentes da indústria, passando por todos os processos de tratamento que visam o lançamento do efluente dentro das especificações exigidas por legislação ambiental.

8. CONCLUSÕES

O desenvolvimento do método analítico veio ao encontro com as necessidades da indústria do ramo petroquímico, devido à necessidade de possuir uma ferramenta para detecção e quantificação das etanolaminas DEA e MDEA que são utilizadas nos processos de tratamento de gases em efluentes industriais. O método proposto foi validado quanto aos parâmetros de seletividade, exatidão, linearidade, estabilidade, sensibilidade e precisão apresentando resultados satisfatórios.

As amostras reais do processo apresentaram níveis baixos de DEA e MDEA, pois a indústria encontrava-se com processo estável, o que não compromete o atendimento à legislação ambiental, que atualmente não possui limite definido para controle de nitrogênio orgânico em efluentes, possuindo apenas para nitrogênio amoniacal, que é de no máximo 20,0 mg/L, segundo Resolução CONSEMA nº 355 de 13/07/2017. O método poderá ser usado quando houver alguma alteração dos parâmetros operacionais da estação de tratamento de efluentes ou através de um aumento do consumo das aminas nos processos, que poderá ser devido a perdas.

O custo estimado para realização das análises foi de R\$ 61,15 por análise. O ganho para a indústria foi muito relevante devido a ter um método que auxilia na identificação dessas etanolaminas em efluentes, que podem ser devido a problemas operacionais. O impacto relativo a um descontrole pela presença alta dessas aminas é relativo ao não atendimento de um requisito legal do parâmetro nitrogênio amoniacal, que pode acarretar em multas ou até interdição da indústria, além do potencial impacto ambiental gerado ao corpo receptor.

REFERÊNCIAS

1. BRASIL, N.I.; ARAÚJO, M. A. S.; SOUZA, E. C. M.. **Processamento de Petróleo e Gás**: petróleo e seus derivados, processamento primário, processos de refino, petroquímica, meio ambiente. Rio de Janeiro: Grupo Gen-LTC, 2011. 266 p.
2. GARY, J. H.; HANDWERK, G. E.; KAISER, M. J. **Petroleum refining: technology and economics**. Boca Raton: 5nd. ed. CRC press, 2007. 465 p.
3. GAUTO, M. **Petróleo e gás**: princípios de exploração, produção e refino. Porto Alegre: Bookman, 2016.
4. CRAIDY, P. S. **Deterioração em unidade de tratamento com dietanolamina**: mecanismos, conseqüências e métodos de controle. 2009. 124 f. Dissertação (Mestrado em Engenharia) – Universidade Federal do Rio Grande do Sul. Porto Alegre, 2009.
5. FAHIM, M. A.; AL-SAHHAF, T. A.; ELKILANI, A. S. **Fundamentals of petroleum refining**. Amsterdam: Elsevier, 2010.
6. ALMEIDA, C. **Influência das variáveis operacionais sobre a corrosão em uma unidade de tratamento de GLP com DEA**. 2012. 47 f. Trabalho de diplomação (Engenharia de Materiais) – Universidade Federal do Rio Grande do Sul. Porto Alegre, 2012.
7. MARTINS, P. R. L. **Avaliação do processo de absorção de CO₂ com aminas utilizando HYSYS®**. 2011. Dissertação (Mestrado em Tecnologia de Processos Químicos e Bioquímicos), Universidade Federal do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro, 2011.
8. RESOLUÇÃO ANP 18 DE 2.9.2004 - DOU 6.9.2004
9. CAVALCANTI, J. E. W. A. **Manual de tratamento de efluentes industriais**. São Paulo: Engenho Editora Técnica LTDA, 2009. 453 p.
10. DIYA'UDDEEN, B. H.; DAUD, W. M. A. W.; AZIZ, A. R. A. Treatment technologies for petroleum refinery effluents: a review. **Process Safety and Environmental Protection**, Kuala Lumpur, v. 89, n. 2, p. 95-105, 2011.

11. KNORST, A. J. **Estudo da eficiência de coagulação-floculação na remoção de óleo do efluente gerado em uma empresa do ramo petroquímico**. 2012. 47 f. Trabalho de diplomação (Engenharia Química) – Universidade Federal do Rio Grande do Sul. Porto Alegre, 2012.
12. REBOUÇAS, A. C.; BRAGA, B. P. F.; TUNDISI, J. G. **Águas doces no Brasil: capital ecológico, uso e conservação**. 3. Ed. São Paulo: Escrituras, 2006. 749 p.
13. SANT'ANNA JR, G. L. **Tratamento biológico de efluentes: fundamentos e aplicações**. Rio de Janeiro: Interciência, 2010. 398 p.
14. ABREU, L. S. **Remoção de nitrogênio de efluentes industriais e novas alternativas de tratamento**. 2013. 48 f. Trabalho de diplomação (Engenharia Química) – Universidade Federal do Rio Grande do Sul. Porto Alegre, 2013.
15. Resolução **CONSEMA nº 355** de 13/07/2017.
16. HOLLER, F. J.; SKOOG, D. A.; CROUCH, S. R.. **Princípios de análise instrumental**. 6. ed. Porto Alegre: Bookman, 2009. 1055 p.
17. HARRIS, D. C.. **Análise química quantitativa**. 8. ed. Rio de Janeiro: LTC, 2012. 898 p.
18. Skoog, D. A *et al.* **Fundamentos de Química Analítica**, 8. ed. São Paulo: Cengage Learning, 2006. 999 p.
19. *American Society for Testing and Materials, ASTM D6919 Standard Test Method for Determination of Dissolved Alkali and Alkaline Earth Cations and Ammonium in Water and Wastewater by Ion Chromatography*, 2017.
20. *International Organization for Standardization, ISO 14911 Water quality — Determination of dissolved Li^+ , Na^+ , NH_4^+ , K^+ , Mn^{2+} , Ca^{2+} , Mg^{2+} , Sr^{2+} and Ba^{2+} using ion chromatography — Method for water and waste water*, 1998.
21. FYTIANOS, G. *et al.* Quantitative determination of amines used in post-combustion CO_2 capture process by ion chromatography. **International Journal of Greenhouse Gas Control**, v. 42, p. 372-378, 2015.

22. SAARI-NORDHAUS, Raaidah; ANDERSON, James M. Alternative approach to enhancing cation selectivity in ion chromatography. **Journal of Chromatography A**, v. 1039, n. 1, p. 123-127, 2004.
23. EITH, C. *et al.* **Práticas em Cromatografia de íons**: uma introdução. Monografia Metrohm. Suíça, 2006.
24. ALBANO, F. M., RAYA-RODRIGUES, M. T. **Validação e garantia da qualidade de ensaios laboratoriais**. Porto Alegre: Rede metrológica, RS, v. 29, p. 39-41, 2009.
25. INMETRO, Orientação sobre validação de métodos analíticos **DOQ-CGCRE-008**, 2016.
26. RIBEIRO, F. A. L. *et al.* Planilha de validação: uma nova ferramenta para estimar figuras de mérito na validação de métodos analíticos univariados. **Química Nova**, v. 31, n. 1, p. 164-171, 2008.
27. RIBANI, *et al.* Validação em métodos cromatográficos e eletroforéticos. **Química Nova**, v. 27, n. 5, p. 771-780, 2004.
28. LANÇAS, F. M., **Validação de métodos cromatográficos de análise**. São Carlos: RiMa, 2004.
29. **AOAC** - Appendix F: Guidelines for Standard Method Performance Requirements, 2016.
30. Valores de reagentes: banco de dados. Disponível em:
<<https://www.sigmaaldrich.com/brazil.html>> Acesso em: 30 de dezembro de 2017.