



UNIVERSIDADE FEDERAL DO RIO GRANDE DO SUL  
ESCOLA DE ENGENHARIA  
DEPARTAMENTO DE ENGENHARIA QUÍMICA  
ENG07053 - TRABALHO DE DIPLOMAÇÃO EM ENGENHARIA  
QUÍMICA



# **Caracterização da purga da torre de resfriamento de uma indústria petroquímica e propostas de tratamento**

*Autor: Barbara Potrich Zen*

*Orientador: Prof.ª Liliana Amaral Féris*

Porto Alegre, janeiro de 13



## Sumário

Agradecimentos	v
Resumo	vi
Lista de Figuras	vii
Lista de Tabelas	viii
Lista de Símbolos	ix
Lista de Abreviaturas e Siglas	x
1 Introdução	1
2 Revisão Bibliográfica	2
2.1 Indústria Petroquímica (1 <sup>a</sup> ,2 <sup>a</sup> ,3 <sup>a</sup> )	2
2.2 Polo Petroquímico de Triunfo	4
2.2.1 Licenciamento ambiental	5
2.2.2 Emissão de Efluentes Líquidos	5
2.3 Torre de resfriamento	7
2.3.1 Qualidade e tratamento da Água de Resfriamento	9
2.4 Tratamento de efluentes	10
2.4.1 Técnicas de Sorção	10
2.4.2 Técnicas de separação por membranas	11
3 Materiais e Métodos	14
3.1 Investigação dos parâmetros	14
3.2 Pontos de geração de efluente	14
3.3 Amostragem	15
3.4 Análises químicas	16
3.5 Análise dos resultados	17
3.6 Qualidade da água e tratamento da purga	17
4 Resultados	18
4.1 Investigação dos parâmetros	18
4.2 Análises químicas – primeira coleta de amostras	20
4.2.1 Estudos de concentração	20
4.2.2 Estudos de carga	21
4.2.3 Estudos de contribuição de carga no efluente	224
4.3 Análises químicas – segunda coleta de amostras	224
4.3.1 Estudos de concentração	224
4.3.2 Estudos de carga	26
4.3.3 Estudos de contribuição de carga no efluente	29
4.4 Outras considerações	29
4.5 Propostas de tratamento	30
4.5.1 Adsorção por carvão ativado quimicamente tratado	31

---

4.5.2	Separação por membranas	32
4.5.3	Configurações de processo	33
5	Conclusões e Trabalhos Futuros	35
6	Referências	36
	Anexo A	39
	Anexo B	44
	Apêndice A	45
	Apêndice B	46
	Apêndice C	47

---

## **Agradecimentos**

Agradeço a todos que contribuíram com a minha formação, apoiando, aconselhando e me guiando pelos caminhos certos.

Agradeço a engenheira Patrícia Araujo Corrêa que como amiga e supervisora me passou conhecimentos técnicos e me orientou com muito carinho nas minhas escolhas e decisões.

Por fim, agradeço especialmente as pessoas mais importantes da minha vida, meus pais e minha irmã, por serem os pilares da minha existência e por todo amor e apoio que me dedicaram em todos esses anos.

## Resumo

As Licenças Ambientais de Operação das empresas possuem condicionante para os Padrões de Emissão de efluente, estabelecendo limites de carga e concentração, os quais devem ser atendidos, sendo o seu descumprimento sujeito a penalidades. Nesse contexto, observa-se a dificuldade que algumas empresas do Polo Petroquímico de Triunfo têm para atingir os limites de alguns parâmetros do efluente. A fim de conhecer a origem do problema, estudos estão sendo realizados no sentido de verificar se os parâmetros excedentes são ocasionados pela alta concentração dos compostos na água captada do Rio Caí. No presente trabalho, a empresa em estudo, localizada no Polo de Triunfo, encaminha a purga da torre de resfriamento para ser tratada como efluente orgânico devido a condições próprias de processo. Assim, o objetivo deste trabalho consiste em estudar as correntes que alimentam a torre de resfriamento, caracterizar a corrente de purga da torre, buscando compreender de que forma ela contribui para os excedentes dos parâmetros do efluente orgânico. Ainda, com base nos dados analisados, técnicas alternativas de tratamento são propostas visando enquadrar os limites de carga da licença de operação. Com essa finalidade foram realizadas avaliações dos laudos de monitoramento diário de efluentes da empresa e selecionados os parâmetros problema: nitrato, nitrogênio amoniacal, nitrogênio total Kjeldhal, sulfato, cloreto, fosfato, cianeto e sólidos dissolvidos totais. Amostras do efluente e das correntes relacionadas à torre de resfriamento foram coletadas e encaminhadas para análises laboratoriais. A partir dos resultados calculou-se a carga diária dos poluentes estudados em cada corrente, a fim de verificar a sua contribuição para a composição do efluente. Verificou-se que a contribuição da purga para carga de efluente é alta, ficando em 83 % para o nitrato e variando de 39% a 62% para os demais parâmetros. Os resultados para nitrogênio amoniacal e cianeto não permitiram chegar a uma conclusão dos comportamentos dos mesmos. Realizou-se também uma análise que relaciona os dias de alta vazão de efluente, considerada acima de 350 m<sup>3</sup>/dia, com as ocorrências de excedentes de limites, buscando verificar se os volumes de chuva podem ocasionar falhas na determinação da carga de poluentes no efluente. Os índices obtidos mostraram que 73% dos dias que apresentaram ocorrências foram dias com vazões elevadas, indicando a possibilidade de a hipótese ser verdadeira. Entretanto, como os registros de precipitações pluviométricas não foram considerados na análise, torna-se necessários monitoramentos mais detalhados para confirmar os resultados. As técnicas propostas para tratamento da purga foram adsorção em carvão ativado com superfície quimicamente tratada e ultra/nanofiltração utilizando membranas novas ou membranas descartadas do processo de desmineralização de água por osmose inversa. Estas técnicas são apontadas nas literaturas como grande potencial para remoção dos contaminantes estudados neste trabalho.

Palavras-chave: caracterização de efluentes; licença de operação; tratamento de água de purga.

## Lista de Figuras

<b>Figura 2.1:</b> Matérias primas utilizadas e produtos gerados por cada setor na indústria petroquímica. ....	3
<b>Figura 2.2:</b> Vista aérea do Polo Petroquímico de Triunfo. ....	4
<b>Figura 2.3:</b> Torre de resfriamento localizada na indústria em estudo. ....	8
<b>Figura 2.4:</b> Representação esquemática de uma torre de resfriamento de tiragem induzida .....	8
<b>Figura 3.1:</b> Coleta de amostras realizadas no dia 20 de novembro de 2012. ....	16
<b>Figura 4.1:</b> Médias mensais de emissão de carga dos parâmetros selecionados, e seus respectivos limites de emissão. ....	19
<b>Figura 4.2:</b> Gráficos com os resultados de concentração dos parâmetros em investigação para cada corrente em estudo. ....	20
<b>Figura 4.3:</b> Análise do comportamento da emissão de carga dos parâmetros SDT, $\text{SO}_4^{2-}$ , $\text{Cl}^-$ e PT nas diferentes correntes estudadas. ....	23
<b>Figura 4.4:</b> Análise do comportamento da emissão de carga dos parâmetros nitrogenados nas diferentes correntes estudadas. ....	23
<b>Figura 4.5:</b> Razão entre carga da purga e carga do efluente final para os parâmetros estudados. ....	24
<b>Figura 4.6:</b> Comparação entre as amostras das coletas 1 e 2 referentes as concentrações dos parâmetros sólidos dissolvidos totais, sulfato, nitrogênio total Kjeldhal e cianeto. ....	25
<b>Figura 4.7:</b> Comparação entre as amostras das coletas 1 e 2 referentes as cargas dos parâmetros sólidos dissolvidos totais, sulfato, nitrogênio total Kjeldhal e cianeto. ....	28
<b>Figura 4.8:</b> Comparação entre as coletas 1 e 2 para a razão carga da purga/carga do efluente final para os parâmetros estudados. ....	29
<b>Figura 4.9:</b> Diferentes configurações de processo para tratamento da purga da torre de resfriamento. ....	34

## Lista de Tabelas

<b>Tabela 2.1:</b> Classificação das membranas quanto ao tamanho dos poros.....	12
<b>Tabela 3.1:</b> Parâmetros e metodologias de análise utilizada pelo Laboratório de Análises Ambientais do SITEL. ....	16
<b>Tabela 4.1:</b> Parâmetros que excederam os limites de emissão de carga e a frequência de excessos no período analisado.....	18
<b>Tabela 4.2:</b> Resultados das análises químicas das amostras de corrente do processo, em mg/L, coletadas no dia 16/10/2012 .....	20
<b>Tabela 4.3:</b> Vazão diária relativa as últimas 24 horas que antecederam a coleta do dia 16/10/2012.....	22
<b>Tabela 4.4:</b> Carga diária dos parâmetros analisados em cada corrente em estudo, em kg/dia, referente a coleta realizada no dia 16/10/2012. ....	22
<b>Tabela 4.5:</b> Resultados das análises químicas das amostras de corrente do processo, em mg/L, coletadas no dia 20/11/2012. ....	26
<b>Tabela 4.6:</b> Vazão diária relativa as últimas 24 horas que antecederam a coleta do dia 20/11/2012.....	27
<b>Tabela 4.7:</b> Carga diária dos parâmetros analisados em cada corrente em estudo, em kg/dia, referente a coleta realizada no dia 20/11/2012.. ....	27
<b>Tabela 4.8:</b> Ocorrência de excedente no efluente dos limites de carga dos parâmetros estudados, no período de Janeiro de 2011 a Agosto de 2012. ....	30



**Lista de Símbolos**

**μ** - Prefixo de unidades denotando um fator de  $10^{-6}$

**Da** - Unidade de massa atômica (Dalton)

## **Lista de Abreviaturas e Siglas**

**FEPAM** - Fundação Estadual de Proteção Ambiental Henrique Luiz Roessler

**SITEL** - Sistema Integrado de Tratamento de Efluentes Líquidos do Polo

**SICECORS** - Sistema Centralizado de Controle de Resíduos Sólidos do Polo

**CORSAN** - Companhia Riograndense de Saneamento

**LO** - Licença Ambiental de Operação

**SDT** - Sólidos Dissolvidos Totais

**NO<sub>3</sub><sup>-</sup>** - Nitrato

**NH<sub>3</sub>** - Nitrogênio Amoniacal

**TKN** - Nitrogênio Total Kjeldhal

**PT** - Fósforo Total

**Cl<sup>-</sup>** - Cloreto

**CN<sup>-</sup>** - Cianeto

**SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>** - Sulfato

**HCl** – Ácido clorídrico

**CaCl<sub>2</sub>** – Cloreto de cálcio

**MF** - Microfiltração

**UF** - Ultrafiltração

**NF** - Nanofiltração

**OI** – Osmose Inversa

## 1 Introdução

Indústrias petroquímicas, caracterizadas por serem indústrias químicas que geram produtos orgânicos a partir de frações de petróleo e gás natural, representam um papel importante no desenvolvimento do país e do mundo através do fornecimento em larga escala de diversos produtos de bens de consumo duráveis e não duráveis utilizados sociedade.

As indústrias petroquímicas de 1ª e 2ª geração normalmente organizam-se em complexos, conformação que possibilita a integração energética, facilita o transporte dos produtos e utilidades, e viabiliza a formação de sistemas compartilhados ou em condomínio que reduzem os custos operacionais envolvendo, como por exemplo, o tratamento integrado de efluentes líquidos e gestão de resíduos sólidos.

Tal característica é observada especialmente no Polo Petroquímico de Triunfo, onde através das tubovias os efluentes líquidos orgânicos e inorgânicos das empresas do complexo básico são enviados para o tratamento conjunto no Sistema Integrado de Tratamento de Efluentes Líquidos do Polo (SITEL). Os efluentes sofrem tratamento completo (físico-químico e biológico) e após atingirem os parâmetros adequados, são aspergidos no solo das áreas de reservas do Polo.

Todas as petroquímicas do complexo de Triunfo possuem Licença Ambiental de Operação (LO) emitida pela FEPAM onde, entre outras condicionantes, existem Padrões de emissão de efluentes. Os padrões mencionados incluem faixas de temperatura, faixas de pH e limites de carga e concentração para diversos parâmetros que o efluente deve cumprir antes de ser enviado para tratamento. O SITEL por sua vez também deve atender as condicionantes da sua própria LO que estabelece os padrões para o efluente tratado. O descumprimento das condicionantes das LO's está sujeito a penalidades.

O presente trabalho tem como objetivo estudar a contribuição da corrente de purga da torre de resfriamento para o efluente de uma indústria petroquímica localizada no complexo de Triunfo, pois se verificou que alguns parâmetros do efluente da empresa, antes de ser enviado para tratamento, têm excedido os limites de carga estabelecidos pela licença. Na empresa em estudo, a corrente de purga é misturada ao efluente orgânico devido a condições de processo da empresa e representa aproximadamente 50% do volume total de emissão.

Também serão desenvolvidas propostas de tratamento da corrente de purga visando adequar os parâmetros do efluente aos limites de carga da LO, evitando assim a ocorrência de descumprimentos. É importante destacar que, se na prática, as técnicas propostas apresentarem eficiências elevadas de remoção dos poluentes, a purga tratada poderá servir como água de reuso para torre de resfriamento trazendo benefícios ambientais e possivelmente econômicos.

## 2 Revisão Bibliográfica

Nesse capítulo serão abordados assuntos relativos à classificação das indústrias petroquímicas e a estrutura dos polos petroquímicos no Brasil, com atenção especial ao Polo Petroquímico de Triunfo. Também serão discutidos assuntos sobre o cumprimento de condicionantes de Licenças Ambientais de Operação das indústrias petroquímicas do Polo de Triunfo, relativas a emissões de efluentes e possíveis tratamentos das correntes que o compõe, visando adequação dos parâmetros estabelecidos nas licenças.

### 2.1 Indústria Petroquímica (1<sup>a</sup>,2<sup>a</sup>,3<sup>a</sup>)

O ramo petroquímico representa um papel muito importante no desenvolvimento do país e do mundo, dando origem a diversos produtos de bens de consumo duráveis e não duráveis utilizados em larga escala pela sociedade atual (Siqueira, 2002).

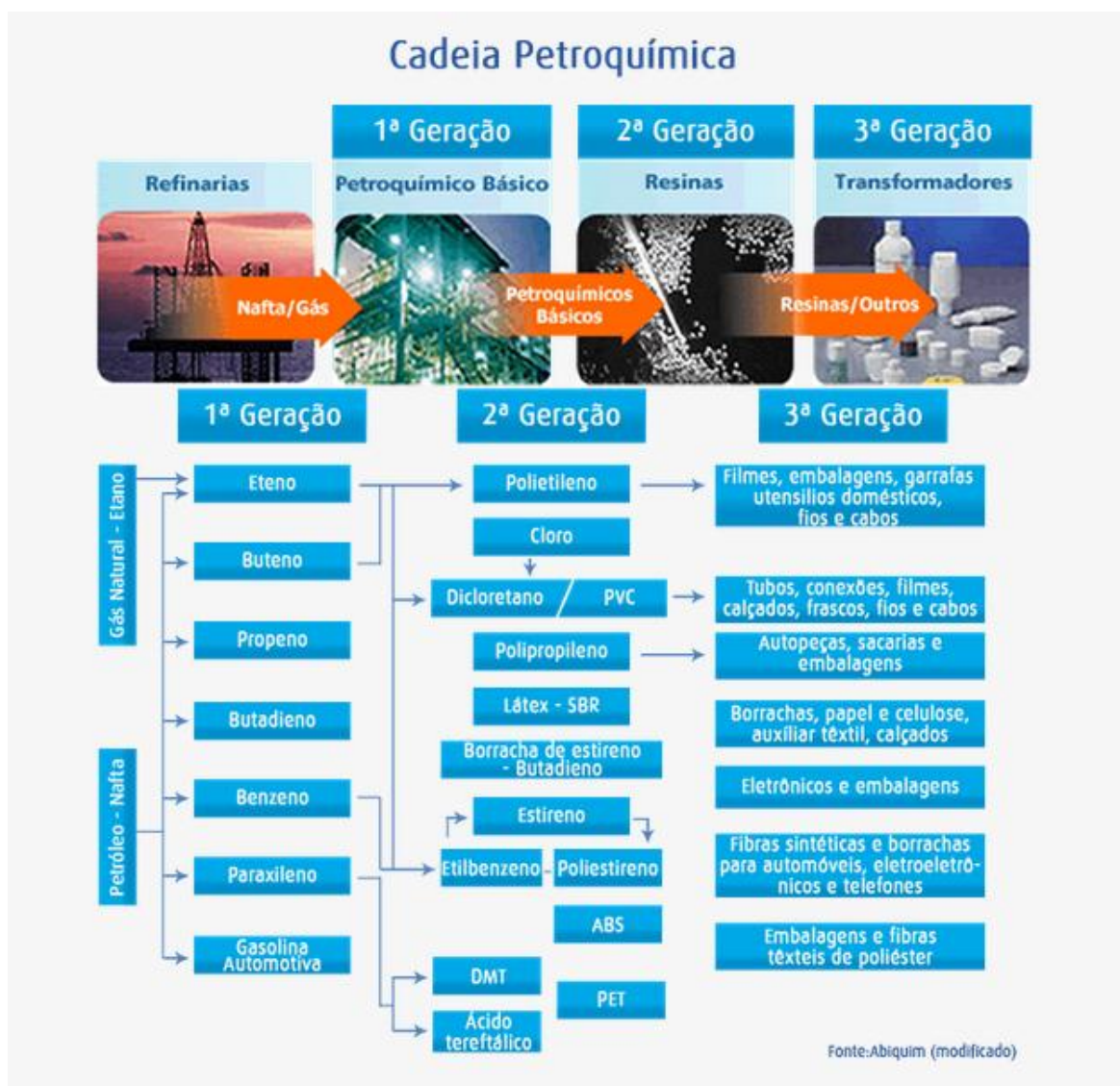
A indústria petroquímica é definida como a indústria química que gera produtos orgânicos a partir de frações de petróleo e de gás natural e pode ser classificada como indústrias de 1<sup>a</sup>, 2<sup>a</sup> ou 3<sup>a</sup> geração.

As indústrias de primeira geração, através da pirólise de derivados do petróleo, sendo a nafta sua principal matéria-prima, produzem os petroquímicos básicos, como etileno, propileno, butadieno, benzeno, metanol entre outros. Essas indústrias são caracterizadas como âncoras dos complexos petroquímicos, pois além de fornecerem matérias primas para indústria de segunda geração, também produzem e fornecem utilidades para todo o complexo (Weber, 2012; Braghirolli, 1999).

As indústrias de segunda geração processam os petroquímicos básicos para produzir os petroquímicos intermediários como o polietileno, poliestireno, PVC, polipropileno, elastômeros, resinas poliéster entre outros. Esses produtos vêm substituindo os materiais convencionais de engenharia (metais, vidro, madeira, cimento, couro) por serem mais versáteis e resistentes, muitos deles possuindo melhores propriedades mecânicas a temperaturas elevadas. O Rio Grande do Sul possui oito petroquímicas de segunda geração que situam-se no Polo Petroquímico de Triunfo (Braghirolli, 1999).

No que se refere às indústrias de terceira geração, através de operações como extrusão, sopro, injeção, termoformagem entre outras, ocorre o processamento dos petroquímicos intermediários em bens de consumo que abastecem o mercado em geral. Esses produtos transformados são embalagens, utilidades domésticas, brinquedos, componentes eletroeletrônicos, componentes da indústria automobilística, produtos para calçados e etc (Braghirolli, 1999). Além dos plásticos, a terceira geração também produz detergentes, fertilizantes, borrachas, fibras sintéticas e poliuretanos (Weber, 2012).

O esquema simplificado da classificação das indústrias petroquímicas e os seus principais produtos pode ser visualizada na **Figura 2.1**.



**Figura 2.1:** Matérias primas utilizadas e produtos gerados por cada setor na indústria petroquímica (Fonte: Braskem, 2012).

As petroquímicas normalmente organizam-se em complexos que englobam essencialmente as indústrias de 1ª e 2ª geração. Essa conformação possibilita a integração energética, facilidades com logística e infraestrutura, devido à redução de custos com transmissão de energia (eletricidade e vapor) e envio de matérias-primas e outras utilidades. No Brasil existem quatro polos em operação: Capuava em São Paulo; Camaçari na Bahia; Triunfo no Rio Grande do Sul e Rio-Polímeros em Duque de Caxias/RJ (Weber, 2012).

A formação de complexos petroquímicos, além de facilitar o transporte dos produtos, também viabiliza a formação de sistemas compartilhados ou em condomínio que reduzem os custos operacionais envolvendo, como por exemplo, o tratamento integrado de efluentes líquidos e gestão de resíduos sólidos, característica observada especialmente no Polo Petroquímico de Triunfo (Weber, 2012).

## 2.2 Polo Petroquímico de Triunfo

Também chamado de III Polo Petroquímico ou Polo Petroquímico do Sul, o Polo Petroquímico de Triunfo situa-se entre os municípios de Canoas, Montenegro e Triunfo conta com uma completa infraestrutura de escoamento de produção e acesso a insumos através de rodovias, ferrovias e hidrovias. O empreendimento (**Figuras 2.2**) está localizado distante dos centros urbanos, rodeado por um cinturão verde que simboliza a preocupação e respeito com o meio ambiente, e posicionado adequadamente em relação à orientação dos ventos, reduzindo o impacto sobre as comunidades próximas (Braghirolli, 1999).



**Figura 2.2:** Vista aérea do Polo Petroquímico de Triunfo (Fonte: Portoimagem, 2012).

O complexo industrial está distribuído de forma radial em torno da central de matérias primas (Braskem UNIB - RS) que distribui produtos químicos, vapor, água potável e de serviços e etc, às empresas através de tubovias (Weber, 2012). A água para geração de vapor e para o abastecimento do Polo é captada do Rio Caí, pela Braskem UNIB - RS. As empresas também contam com o apoio do Sistema Centralizado de Controle de Resíduos Sólidos do Polo (SICECORS), administrado pela Companhia Riograndense de Saneamento (CORSAN), que possui infraestrutura adequada para disposição de resíduos Classe II em aterro sanitário e aterro da construção civil, Valas de Tratamento e Deposição (VTD) (Braghirolli, 1999) e gestão de envio para correto tratamento de alguns resíduos Classe I, como pilhas, baterias e lâmpadas.

Também através das tubovias, os efluentes líquidos orgânicos e inorgânicos das empresas do complexo básico são enviados para o tratamento conjunto no Sistema Integrado de Tratamento de Efluentes Líquidos do Polo (SITEL), gerenciado pela CORSAN. Nesse sistema, as empresas realizam um pré-tratamento dos seus efluentes antes de enviá-los para o SITEL, a fim de atingir a especificação necessária, onde eles sofrerão tratamento completo (físico-químico e biológico). Após atingirem os parâmetros adequados, os efluentes tratados são aspergidos no solo das áreas de reservas do Polo (Weber, 2012).

### 2.2.1 *Licenciamento ambiental*

Segundo o órgão ambiental do Rio Grande do Sul, a Fundação Estadual de Proteção Ambiental Henrique Luiz Roessler (FEPAM), “A licença ambiental é o procedimento administrativo realizado pelo órgão ambiental competente, que pode ser federal, estadual ou municipal, para licenciar a instalação, ampliação, modificação e operação de atividades e empreendimentos que utilizam recursos naturais, ou que sejam potencialmente poluidores ou que possam causar degradação ambiental”.

O órgão ambiental responsável pelo licenciamento de um determinado empreendimento emite uma Licença de Operação (LO) que permite que a empresa exerça suas atividades, e estabelece condições e restrições quanto ao espaço físico do empreendimento, quanto a emissão de efluentes líquidos, emissões atmosféricas, e geração e destinação de resíduos sólidos.

Em busca de garantir a preservação do meio ambiente e a redução do impacto ambiental, a estruturação do Polo foi acompanhada pela criação de norma técnica específica da FEPAM que dispõe sobre o tratamento dos efluentes líquidos, sólidos e gasosos, para a área do polo petroquímico (Braghirolli, 1999). Para melhor fiscalizar as atividades e estreitar os laços entre o órgão ambiental e as empresas, foi criado no Polo Petroquímico de Triunfo um posto da FEPAM que auxilia principalmente nas questões de licenciamento e cumprimento de LO. Segundo Weber, “O Polo foi construído e sua Licença de Operação foi emitida pelos órgãos ambientais para operar sob condicionantes ambientais rígidas, algumas inéditas”.

### 2.2.2 *Emissão de Efluentes Líquidos*

De acordo com a Norma Brasileira — NBR 9800/1987, efluente líquido industrial é o despejo líquido proveniente do estabelecimento industrial, compreendendo emanações de processo industrial, águas de refrigeração poluídas, águas pluviais poluídas e esgoto doméstico. As características físicas, químicas e biológicas do efluente industrial são dependentes do tipo de indústria, com o período de operação, com a matéria-prima utilizada entre outros fatores.

De acordo com a Portaria SSMA Nº 4 de 27 de Janeiro de 1995 (**Anexo A**), que aprova a Norma Técnica nº 001/95 – FEPAM que dispõe sobre os critério e Padrões de Emissão para o lançamento de efluentes no Polo Petroquímico do Sul, os efluentes podem ser classificados como:

#### **Efluentes Líquidos Orgânicos**

Integram os efluentes líquidos orgânicos os despejos originados nos processos industriais que se caracterizam por sua natureza tipicamente orgânica. Nas indústrias petroquímicas são compostos por:

- Águas residuais contendo a matéria-prima principal ou produto, rejeitos de processo;

- águas provenientes de derrames, vazamentos, transbordamento, lavagem de equipamentos e de áreas em geral, que se caracterizem por ser de natureza orgânica;
- águas contaminadas de drenagem pluvial, que se caracterizem por ser de natureza orgânica;
- esgoto sanitário e
- purgas que se caracterizem por ser de natureza orgânica.

### **Efluentes Líquidos Inorgânicos**

Efluentes líquidos inorgânicos são despejos que se caracterizem por sua natureza tipicamente inorgânica que não tenham origem orgânica. Nas petroquímicas são correntes mais limpas que exigem apenas pequenas correções e um polimento final. Compreendem:

- Purgas das torres de resfriamento;
- águas provenientes da condensação de vapor;
- água de lavagem de tanques e preparo de reagentes e
- água de drenagem pluvial contaminado que se caracterize por ser de natureza inorgânica.

As indústrias petroquímicas usam grandes quantidades de água, gerando efluentes que dependem fortemente da configuração do processo. A maior demanda de uso da água nesse ramo é para resfriamento de correntes do processo.

A Portaria SSMA Nº 4 (27/01/1995), estabelece que os efluentes líquidos gerados no Polo devem ser enviados ao SITEL segregados em três linhas distintas: efluente líquido orgânico, efluente líquido inorgânico e águas pluviais não contaminadas. Os efluentes orgânicos e inorgânicos serão separadamente tratados e então dispostos em solo dentro da área do Polo, enquanto que as águas pluviais não contaminadas serão enviadas às Bacias de Acumulação e Segurança no Parque de Proteção Ambiental da Braskem – RS. Os efluentes orgânicos e inorgânicos para serem enviados devem atender aos Padrões de emissão para pH e temperatura, como consta na Portaria SSMA Nº 4 (27/01/1995). Devido às características específicas de processo, algumas empresas fazem um pré-tratamento de seus efluentes para adequar aos padrões condicionados pelo órgão ambiental.

No processo de licenciamento ambiental de cada indústria, além dos padrões de emissões, a FEPAM também estabelece os Parâmetros de Emissão de Carga e Concentração que os efluentes líquidos orgânicos e inorgânicos devem atender, sendo que o padrão de carga corresponde ao limite máximo de emissão de um poluente expresso em massa do poluente por dia e o padrão de concentração refere-se à massa máxima de poluentes permitida por volume de efluente líquido (Portaria SSMA Nº 4 de 27/01/1995). Os limites dos parâmetros são estabelecidos de acordo com Normas Técnicas dos órgãos ambientais e considerando também a capacidade da estação de tratamento (SITEL).

As empresas do Polo Petroquímico do Sul estão condicionadas, conforme estabelecido em portaria e descrito nas Licenças de Operação, a realizar o automonitoramento diário dos seus efluentes. Na LO também constam os parâmetros



que devem ser monitorados, seus respectivos limites e a frequência de análises e medição. Mensalmente as empresas devem enviar ao órgão ambiental relatórios de suas atividades contendo os laudos do automonitoramento.

Os efluentes líquidos tratados também são submetidos ao automonitoramento, realizado pelo SITEL, e mesmo que dispostos em solo, devem obedecer aos Padrões de Emissão estabelecidos na Portaria Nº 4 e não conferir às águas superficiais características em desacordo com os padrões de qualidade estabelecidos pela FEPAM. Os Padrões de Emissão para o efluente tratado encontram-se no **Anexo A**.

O cumprimento dos padrões de emissão de efluente tratado garante que não haverá contaminação do solo por disposição indevida de efluente, mesmo que eventualmente alguma empresa exceda o limite de algum parâmetro no seu efluente. O descumprimento das condicionantes da LO das empresas, seja ele relativo à emissão de efluentes ou relativo a qualquer outra atividade, está sujeito a penalizações.

Apesar dos efluentes passarem por tratamento completo antes de serem aspergidos no solo, ainda há a possibilidade de contaminação ambiental através de alguns componentes tóxicos que podem ser liberados. Para evitar problemas dessa natureza, são realizados monitoramentos periódicos da qualidade das águas superficiais e subterrâneas através de amostragem e análise de alguns pontos. Essas análises incluem parâmetros físico-químicos, biológicos, tóxicos e mutagênicos (Amaral, 2001).

### 2.3 Torre de resfriamento

Torres de resfriamento (**Figura 2.3**) são equipamentos utilizados para o resfriamento de água industrial, que após passar por trocadores de calor necessita de redução da temperatura para retornar ao processo. As torres de resfriamento podem ser de contato direto (circuito aberto) ou indireto (circuito fechado), sendo que o último não envolve contato entre o ar e a água de resfriamento. As torres de circuito aberto promovem o contato íntimo entre a água e o ar, podendo ser classificadas como de tiragem mecânica ou natural, de acordo com o processo de fornecimento de ar. As torres de tiragem mecânica podem ser de dois tipos: tiragem forçada, quando os ventiladores encontram-se na parte inferior da torre; ou tiragem induzida, quando os ventiladores situam-se no topo, sendo que a última pode apresentar fluxo de ar em contracorrente ou fluxo cruzado (Kraemer, 2009; KERN, 1980).

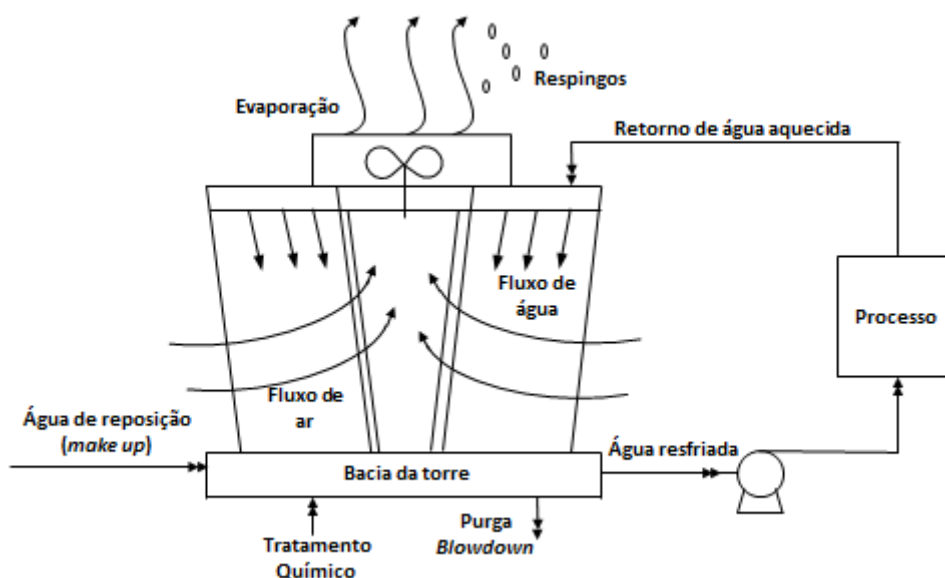
Na torre, a água quente proveniente dos trocadores de calor cai sobre o recheio e encontra com o ar que passa por toda extensão do recheio e carrega consigo o vapor de água. O resfriamento acontece devido à evaporação de uma fração da água recirculante e pela transferência de calor sensível para a fase gasosa. A água resfriada é armazenada na bacia de resfriamento de onde retorna para o processo. Para manter o nível de água na bacia, há uma corrente de reposição que repõe a quantidade de água perdida por evaporação, purga e respingos. Essa corrente é chamada de *make up* da torre de resfriamento e é composta pela “água limpa” incorporada às correntes que retornam do processo.

Devido as perdas por evaporação da água de resfriamento em sistema de circulação semi-aberta, ocorre um efeito de aumento de concentração de alguns sais na água de

recirculação. Com o aumento da concentração de íons dissolvidos (carbonatos, silicatos, sulfatos de cálcio, cloretos entre outros), pode ocorrer a precipitação de sais possibilitando a corrosão das partes metálicas e formação de incrustações nos equipamento, o que reduz a área de troca térmica dos permutadores e pode restringir a passagem de água no trocador. Para minimizar o efeito da grande concentração de sais e outras impurezas na água de recirculação, uma quantidade de água precisa ser retirada do sistema. Essa corrente de retirada é conhecida como purga ou *blowdown*. Os sais existentes no sistema são provenientes dos insumos utilizados no tratamento da água de resfriamento, visando controlar corrosão, incrustação e crescimento biológico. As águas de purga representam as maiores vazões de efluentes nas indústrias petroquímicas (Kraemer, 2009; Pollo, 2004). Um esquema ilustrativo de uma torre de resfriamento pode ser visualizado na **Figura 2.4**.



**Figura 2.3:** Torre de resfriamento localizada na indústria em estudo.



**Figura 2.4:** Representação esquemática de uma torre de resfriamento de tiragem induzida, com as correntes de entrada (água de reposição e tratamento químico) e de saída (evaporação, respingos e purga) do processo (Fonte: Kraemer, 2009).

### 2.3.1 Qualidade e tratamento da Água de Resfriamento

Para alcançar as características adequadas da água para uso industrial, é necessário um sistema de tratamento da água bruta. Cada atividade requer uma qualidade diferente da água, por exemplo, para geração de vapor a água deve passar por um sistema de abrandamento ou desmineralização, aumentando assim a vida útil dos equipamentos e facilitando a operação (Kraemer, 2009).

Os sistemas de resfriamento demandam um tratamento mais simples que consiste em clarificar, filtrar e ajustar a alcalinidade da água. Os objetivos desse tratamento são fundamentalmente evitar a formação de incrustações, minimizar e inibir processos corrosivos, controlar o desenvolvimento microbiológico e remover contaminantes de origem orgânica e inorgânica.

As etapas de tratamento para a produção de água clarificada para resfriamento são:

- **Tratamento preliminar:** age na retirada de impurezas mais grosseiras como turbidez, sólidos suspensos e matéria orgânica;
- **Clarificação:** tratamentos que visam à redução de turbidez, cor e carga orgânica através da remoção de matéria finamente dividida e em suspensão;
- **Coagulação e floculação:** adição de agentes coagulantes que aglutinam as impurezas da água por meio de interações eletrostáticas e adsorção física. Os agentes coagulantes, que normalmente são sais inorgânicos como sulfato de alumínio e cloreto férrico, são adicionados na água e então a solução é agitada para promover a aproximação das partículas e formação do coágulo. Os agentes floculantes neutralizam os coágulos permitindo que se aproximem e formem flocos sedimentáveis;
- **Sedimentação:** Nesse processo, a sedimentação por gravidade dos flocos formados na etapa anterior resultará na água clarificada. Os flocos formam o lodo que posteriormente passam por um processo de adensamento. Essa etapa não é 100% eficiente, portanto utiliza um último sistema para remoção de alguma matéria suspensa que pode ter restado na água.
- **Filtração:** Processo de separação mecânica que consiste na passagem de uma solução sólido-líquido por um meio poroso que retém os sólidos e permite a passagem do líquido. Esse processo pode ocorrer por gravidade ou por pressão.
- **Desinfecção:** Tratamento complementar cuja finalidade é destruir bactérias patogênicas e outros microrganismos, deixando também um residual de desinfetante para prevenir outras proliferações de microrganismos. Os desinfetantes mais utilizados no tratamento da água são cloro, ozônio, ultravioleta e dióxido de cloro. Entre eles o cloro é o mais comum, pois além de deixar um residual na água e oxidar a matéria orgânica, ainda atua na coagulação, destruindo os microrganismos que inibem a formação de floco.

## 2.4 Tratamento de efluentes

A maior parte dos despejos industriais é de composição complexa e a análise química de cada componente seria demorada e de alto custo. As técnicas de tratamento de efluente variam de acordo com a qualidade da corrente a ser tratada e pode ser definida de acordo com alguns parâmetros físicos, químicos e biológicos (Féris, 2008).

Os parâmetros físicos incluem cor, odor, temperatura, sólidos, turbidez, óleos e graxas. Parâmetros químicos relacionados à matéria orgânica são demanda química de oxigênio (DQO), demanda bioquímica de oxigênio (DBO) e carbono orgânico total (COT). Dentre os parâmetros químicos inorgânicos estão: salinidade, dureza, alcalinidade, ferro manganês, cloretos, sulfato, nitrogênio (orgânico, amônio, nitrito, nitrato), fósforo e metais pesados. O pH é uma parâmetro físico-químico. Os parâmetros biológicos incluem coliformes, coliformes fecais, patogênicos específicos e vírus (Féris, 2008).

Quando o efluente é caracterizado como orgânico, o tratamento principal visa a degradação da matéria via ação microbiológica. Sendo o efluente de característica inorgânica, outras técnicas são adotadas, tais como coagulação/floculação química, precipitação química, neutralização. O tipo de tratamento (primário, secundário ou terciário) irá depender da qualidade do efluente bruto e da qualidade requerida para o efluente tratado.

Dentre as técnicas utilizadas no tratamento de efluentes, no presente trabalho serão abordadas a sorção e filtração por membranas, técnicas também utilizadas no tratamento de águas e que podem ser aplicadas ao tratamento da purga da torre de resfriamento.

### 2.4.1 Técnicas de Sorção

Sorção é um termo genérico que abrange os processos de adsorção e absorção. A adsorção consiste na concentração de um soluto na superfície ou interface de um sorvente, enquanto que na absorção acontece a interpenetração do soluto no sorvente (PERRY *et al.*, 1984). Esse processo pode ocorrer devido à presença de forças hidrofóbicas, atração elétrica entre soluto e sorvente, forças de van Der Waals ou resultado de uma reação química (Féris, 2008). As interações podem ocorrer entre as interfaces líquido-líquido, gás-líquido, gás-sólido ou sólido-líquido (Haro, 2011).

Neste processo, o sorvato é a espécie química no estado sorvido, enquanto que a espécie química a ser sorvida é chamada de soluto. O material sobre o qual a sorção ocorre é chamado de sorvente.

A adsorção em sólidos sorventes tem grande aceitação na área ambiental, uma vez que essa técnica permite remover de forma efetiva poluentes de correntes líquidas e gasosas (Féris, 2008). A tecnologia de sorção aplicada para o controle da poluição envolve sorção tanto de compostos inorgânicos (metais pesados, nitrato, fosfato, sulfato, flúor e cloro) quanto orgânicos.

Os mecanismos de adsorção podem ser divididos em adsorção física e química, sendo a primeira resultante da formação de forças de London e van Der Waals e caracterizada por uma baixa energia de adsorção. Devido à baixa energia envolvida, a molécula sorvida pode mover-se livremente na superfície do sólido adsorvente, não ficando fixa em um

sítio específico. Na adsorção química, ou quimiossorção, alta energia de adsorção está envolvida e fortes ligações são formadas entre o adsorvato e os centros ativos do adsorvente (Féris, 2008).

Materiais sorventes são partículas sólidas, porosas e insolúveis utilizadas no processo de sorção como fase estacionária (Zanella, 2012). Podem ser de origem natural ou sintética, e em geral são amorfos, pouco cristalinos e com estrutura porosa e pouco regular (Haro, 2011).

Os sorventes comerciais encontrados são basicamente carvão ativado, alumina ativada, sílica gel e zeólitas. Entretanto, materiais alternativos vêm sendo utilizados como sorventes, sendo esses provenientes de resíduos ou rejeitos industriais. Montanher (2009) realizou estudos e mostrou eficiência na utilização de biomassa do bagaço de laranja para remoção de íons metálicos de soluções aquosas. Borges (2002) utilizou resíduo do processamento de camarão (quitina) para realizar adsorção de íons sulfatos de efluentes, obtendo resultados positivos nos estudos. A aplicação dessa técnica visa à redução de custos aliada à alta eficiência de operação. Estes sólidos podem ser utilizados uma única vez e descartados, ou utilizados, de forma regenerativa em vários ciclos, tornando a técnica atraente e de baixo custo.

Segundo Zanella (2012), as principais características que influenciam no processo de sorção, além da área superficial específica do adsorvente e tamanho de poros, são o tamanho das partículas do soluto e principalmente a afinidade dos grupos funcionais do sorvato e sorvente, promovendo as interações entre as fases.

A fim de aumentar a eficiência de remoção de poluente pela técnica de sorção, muitos pesquisadores tem promovido a modificação da superfície do sorvente, aumentando a afinidade e seletividade dos poluentes com a superfície. Como já mencionado anteriormente, Montanher (2009) utilizou bagaço de laranja como adsorvente de íons metálicos e verificou que realizando um tratamento com NaOH a eficiência de sorção aumentou principalmente para os íons Zn(II) e Ni(II). Koenig (2007) estudou a modificação química do carvão ativado com  $\text{CaCl}_2$  e constatou que a técnica é satisfatória para a remoção de íons sulfato em solução. Já Haro (2011) através da mesma técnica promoveu a modificação do carvão ativado utilizando, além de  $\text{CaCl}_2$ , KCl e  $\text{MgCl}_2$  visando a remoção de íons nitrato em solução. Os resultados mostraram que as técnicas são eficientes, e com algum ajustes poderiam ser utilizados em escala industrial.

#### 2.4.2 *Técnicas de separação por membranas*

Uma membrana pode ser definida como um filme fino sólido que separa duas soluções e que atua como barreira para o transporte de componentes dessas soluções (Kraemer, 2009). Quando uma membrana semipermeável é usada para separação de soluções em água, esse solvente passa através de seus poros em decorrência de uma força motriz, que comanda o processo, separando parte de suas impurezas originais na forma de um concentrado (Koenig, 2007).

Segundo Streit (2011), nos últimos cinquenta anos o conceito de utilização de membranas em processos de separação evoluiu muito, deixando de ser visto como uma simples filtração. As membranas constituem-se de barreiras altamente seletivas com

estruturas microscópicas que podem determinar diferentes interações entre membrana/solvente/soluto realizando também transporte preferencial dos componentes de uma solução.

O processo de separação por membranas acontece através da utilização de uma força motriz, podendo ser ela a pressão (nano/micro/ultrafiltração e osmose inversa), gradiente de concentração (diálise) ou potencial elétrico (eletrodialise). A seletividade é ocasionada pelo tamanho de poros e características físico-químicas da membrana (Féris, 2008; Almeida, 2002).

As membranas se dividem entre densas e porosas. Nas estruturas porosas, a seletividade ocorre através da exclusão de partículas com diâmetro maior que o diâmetro do poro e o transporte ocorre por difusão, quando a força motriz for o gradiente de concentração. Se a força motriz for diferença de pressão o transporte ocorre por convecção. Para as membranas densas, a seletividade depende somente da afinidade das espécies com o material da membrana, e o transporte ocorre unicamente por difusão (Almeida, 2002).

Quanto à natureza química, as membranas podem ser orgânicas ou inorgânicas. As orgânicas são compostas por materiais poliméricos enquanto as inorgânicas podem ser produzidas através de metais e materiais cerâmicos. As membranas inorgânicas apresentam-se mais duráveis e com maior estabilidade térmica (Sousa, 2008).

O processo de separação por membranas tem recebido notável atenção nos últimos tempos pela sua versatilidade, eficiência e possibilidade, cada vez maior, de competir economicamente com processos clássicos de tratamento de água. Segundo Ribeiro (2002), as características de automação, os curtos tempos de retenção e a ausência de produtos químicos tornarão essa tecnologia a ser cada vez mais utilizada na indústria.

Dos processos de separação por membranas, os mais utilizados em escala industrial são aqueles cuja força motriz é a diferença de pressão. Na **Tabela 2.1**, apresentam-se as classificações de membranas mais utilizadas na área de saneamento básico.

**Tabela 2.1:** Classificação das membranas quanto ao tamanho dos poros. (Fonte: Schneider e Tsutiya, 2001, apud, Giacobbo, 2010)

Membrana	Porosidade	Material retido
Microfiltração (MF)	0,1 µm – 0,2 µm	Protozoários, bactérias, maioria dos vírus, partículas.
Ultrafiltração (UF)	1.000 – 100.000 Da	Material removido na MF, mais coloides e a totalidade dos vírus.
Nanofiltração (NF)	200 – 1.000 Da	Íons divalentes e trivalentes. Moléculas orgânicas com tamanho maior que a porosidade média da membrana.
Osmose reversa (OI)	< 200 Da	Íons, praticamente toda a matéria orgânica.

Entre as três primeiras técnicas citadas na **Tabela 2.1**, a diferença está no tamanho dos poros da membrana. Já a osmose inversa caracteriza-se por ser um processo em geral mais eficiente, porém um pouco mais complexo.

O processo de osmose inversa consiste na passagem das moléculas de água através de uma membrana semipermeável sob a aplicação de uma pressão maior do que a pressão osmótica dos componentes dissolvidos na solução. Pressão osmótica de uma solução é a pressão excedente que deve ser aplicada para impedir a passagem de solvente. Essa tecnologia é muito utilizada no tratamento de efluente contendo óleos e graxas e nos processos de remoção de sais e matéria orgânica dissolvida na água. Apesar do alto custo de investimento e operação, e da necessidade de pré-tratamento para evitar a obstrução precoce da membrana, a osmose inversa é a tecnologia de membranas mais utilizada industrialmente (Féris, 2008; Kraemer, 2009).

Outra tecnologia de destaque pela eficiência de remoção de poluentes através de membranas é a eletrodialise. Esse processo consiste na separação parcial dos componentes eletrolíticos de uma solução iônica induzida por uma corrente elétrica. A solução contendo os íons é bombeada através de células compostas por uma série de membranas aniônicas e catiônicas intercaladas entre um cátodo e um ânodo. O potencial elétrico estabelecido entre os eletrodos faz com que os cátions e os ânions migrem para o cátodo e o ânodo, respectivamente. As membranas de troca iônica catiônicas, carregadas negativamente, permitem a passagem dos cátions e retêm os ânions. Da mesma forma os ânions passam pela membrana aniônica, carregada positivamente, que retêm os cátions (Tchobanoglous, *et al.* 2003). Esse processo é aplicado no tratamento de efluente com metais pesados, retirada de sal da água do mar e de ionização de água de consumo.

### 3 Materiais e Métodos

#### 3.1 Investigação dos parâmetros

Para o início desse trabalho, foram coletados e analisados os laudos de monitoramento diário de efluentes da empresa em estudo, relativos ao período de Janeiro de 2011 a Agosto de 2012. As coletas de amostras de efluentes, as análises dos parâmetros e a emissão dos laudos são realizadas pelo laboratório do SITEL, cadastrado na FEPAM. Os parâmetros que apresentaram médias mensais de carga excedentes aos limites de carga estabelecidos na LO nesse período foram objeto de estudo na investigação dos pontos de processo que podem contribuir com o descumprimento dos limites do efluente. As médias mensais de carga constam nos laudos de monitoramentos e são obtidas a partir das médias aritméticas dos valores encontrados nas análises diárias dos parâmetros.

#### 3.2 Pontos de geração de efluente

O processo produtivo foi avaliado buscando relacionar os pontos de geração de efluente, que compõe o efluente orgânico, com a qualidade do seu rejeito, afim de que se pudesse determinar quais as correntes que contribuem fortemente com os excedentes dos parâmetros.

Dentre os pontos listados, encontram-se as seguintes correntes de efluentes geradas na empresa:

- ***Esgoto doméstico***
- ***Água de chuva contaminada***
- ***Drenagem de equipamentos***
- ***Águas de lavagem de áreas e equipamentos***
- ***Purga da torre de resfriamento***

Os pontos de geração de efluentes que são passíveis de apresentar altas concentrações dos parâmetros observados na avaliação dos laudos são o esgoto doméstico e a purga da torre de resfriamento. Entretanto, foram avaliadas somente as correntes relacionadas a purga da torre de resfriamento, visto que a vazão de esgoto doméstico é pouco significativa no montante do efluente final.

Neste trabalho foram consideradas informações de composição dos insumos utilizados no tratamento da água da torre de resfriamento, cedidas pela empresa responsável por esse serviço.



### 3.3 Amostragem

Através de estudos do processo industrial e análise dos consumos de água na indústria em estudo, observou-se que cerca de 50% do volume de efluente final é composto pela purga da torre de resfriamento. Com base nisso, foram escolhidas como correntes de análise aquelas que alimentam a torre, bem como a sua purga. Amostras do efluente final também foram coletadas para fins de comparação.

As correntes amostradas foram:

- **Água Clarificada (AC)** - Corrente de água que compõe a corrente de retorno (*make up*) da torre de resfriamento. A água clarificada é fornecida pela Braskem UNIB – RS, após captação e tratamento da água do Rio Caí.
- **Condensado de processo** - Corrente de vapor condensado que teve contato com os produtos ao longo das reações. É gerado em uma das unidades produtivas da indústria em questão, onde o vapor utilizado tem entre outras funções, a de aquecer a carga de alimentação para os reatores até a temperatura da reação. A corrente efluente dos reatores, é resfriada através de permutadores de calor e então coletada em vaso separador de água/mistura reacional. A fase aquosa após ser separada da fase orgânica, é enviada a outro vaso de separação e então para uma torre de separação, onde os orgânicos ainda dissolvidos na água são recuperados. O condensado que deixa o fundo da torre passa por um filtro de antracita removendo os finos do catalisador e polímero e é utilizado como água de reposição da torre de resfriamento.
- **Corrente de água de retorno** - Corrente de água proveniente dos trocadores de calor que é encaminhada para a torre de resfriamento para redução de temperatura antes de retornar ao processo. Na bacia da torre, a água clarificada e os condensados de processo se juntam a água de retorno.
- **Purga da torre** - Corrente proveniente da bacia de refrigeração que contém alta concentração de químicos inorgânicos. A purga é encaminhada como efluente orgânico devido à presença de traços de hidrocarbonetos no condensado de processo.
- **Efluente orgânico** - Composto basicamente pelo efluente sanitário, águas pluviais contaminadas, drenagens de processo, águas de lavagem e purga da torre de resfriamento. Esse efluente é encaminhado ao SITEL para tratamento.

A primeira coleta de amostras aconteceu no dia 16/10/2012 às 13h30min com o auxílio de funcionário da empresa terceirizada responsável pelo tratamento da água da torre de resfriamento. A amostra de efluente orgânico coletada nessa data foi a mesma amostra que o laboratório do SITEL utilizou para a realização do monitoramento diário do efluente. Foi realizada amostragem composta, formada pela captação de alíquotas do efluente por um amostrador a cada hora e armazenada em uma bombona plástica em ambiente refrigerado. A amostra é diariamente coletada pelo SITEL às 9h.

Da mesma forma, a segunda coleta aconteceu no dia 20/11/2012 às 9h30min (**Figura 3.1**). A amostra de efluente orgânico analisada foi a mesma utilizada para a realização do monitoramento diário do efluente, coletada pelo SITEL às 9h no mesmo dia.

Foram coletados 2 L de cada amostra, armazenadas em frascos de vidro âmbar com capacidade de 1 L. Os frascos foram ambientados e as medidas de temperatura foram realizadas no momento da coleta por termômetro graduado.



**Figura 3.1:** Coleta de amostras realizadas no dia 20 de novembro de 2012. 1) Condensado de Processo, 2) Purga da Torre de Resfriamento, 3) Água de Retorno e 4) Água clarificada.

### 3.4 Análises químicas

As amostras coletadas foram analisadas pelo Laboratório de Análises Ambientais do SITEL, laboratório cadastrado na FEPAM. A metodologia de análise utilizada pelo laboratório para cada parâmetro foi retirada do livro STANDARD METHODS FOR THE EXAMINATION OF WATER AND WASTEWATER (2005), conforme mostra a **Tabela 3.1**.

**Tabela 3.1:** Parâmetros e metodologias de análise utilizada pelo Laboratório de Análises Ambientais do SITEL.

Parâmetro	Metodologia	Unidade
Sólidos Dissolvidos Totais (SDT)	SM- 2540 (C)	mg/L
Nitrogênio Amoniacal (NH <sub>3</sub> )	SM- 4500 -NH <sub>3</sub> (C)	mg/L
Cianeto (CN <sup>-</sup> )	SM- 4500 CN <sup>-</sup> (B)(C)(E)	mg/L
Cloreto (Cl <sup>-</sup> )	SM- 4500 Cl <sup>-</sup> (B)	mg/L
Fósforo Total (PT)	SM- 4500 P (B) (E)	mg/L
Nitrato (NO <sub>3</sub> <sup>-</sup> )	SM- 4500 NO <sub>3</sub> <sup>-</sup> (B)	mg/L
Nitrogênio Total Kjeldhal (TKN)	SM- 4500 Norg (C)	mg/L
Sulfato	SM- 4500 SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup>	mg/L

### **3.5 Análise dos resultados**

Os resultados de concentração foram avaliados, levando-se em consideração a origem de cada corrente e sua caracterização. Gráficos com os valores de concentração de cada parâmetro para todas as correntes foram utilizados na avaliação.

Os resultados de carga foram obtidos através da multiplicação da concentração de cada corrente por sua respectiva vazão. A vazão considerada foi a das 24 horas que antecederam a coleta. Gráficos com os valores de carga de cada parâmetro para todas as correntes foram utilizados na avaliação.

Para estimar a contribuição dos compostos da purga para o efluente, foram elaborados gráficos com a razão carga da purga/carga do efluente para cada um dos parâmetros estudados.

Os resultados de caracterização das amostras da segunda coleta foram analisados comparativamente à primeira coleta.

### **3.6 Qualidade da água e tratamento da purga**

As propostas de tratamento da água da purga para adequar a carga dos parâmetros no efluente orgânico foram elaboradas com base na qualidade dessa corrente e técnicas disponíveis na literatura.

## 4 Resultados

Neste capítulo serão apresentados os resultados da investigação dos parâmetros que excedem as licenças e das análises químicas realizadas nas correntes em estudo. Também serão mostrados os dados de carga de cada corrente e a avaliação da contribuição da corrente de purga na carga do efluente orgânico. Ao final do capítulo serão propostas técnicas de tratamento da corrente de purga visando adequação dos parâmetros de efluente nos limites estabelecidos em licença.

### 4.1 Investigação dos parâmetros

Após a análise dos laudos de monitoramento diário do efluente da empresa em estudo do período de Janeiro de 2011 a Agosto de 2012, verificou-se a existência de parâmetros cujas médias mensais de carga excederam o limite de carga dos padrões de emissão estabelecidos na LO. Esses limites se referem à carga diária de cada composto que a empresa tem permissão para enviar ao SITEL.

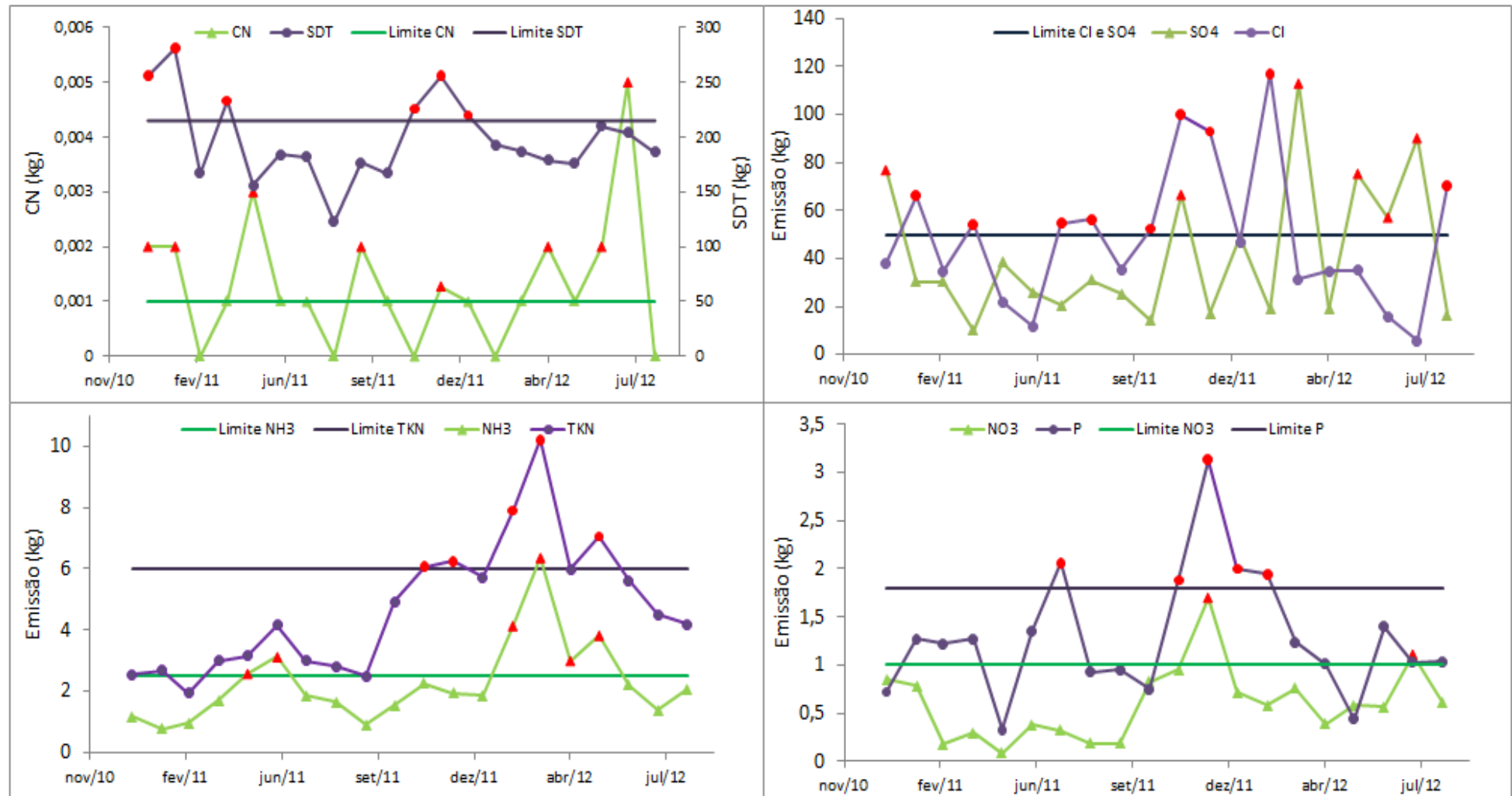
A **Tabela 4.1** apresenta os parâmetros que excederam os limites de carga no período estudado. No **Anexo B** e **Apêndice A** encontram-se os Padrões de Emissão para o efluente da empresa e os valores coletados de médias mensais de carga, respectivamente.

**Tabela 4.1:** Parâmetros que excederam os limites de emissão de carga e a frequência de excessos no período analisado.

Parâmetro	Limites de carga (kg)	Número de ocorrências
SDT	215	6
SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup>	50	6
CN <sup>-</sup>	0,001	8
Cl <sup>-</sup>	50	9
NH <sub>3</sub>	2,5	6
PT	1,8	5
TKN	6	5
NO <sub>3</sub> <sup>-</sup>	1	2

A **Figura 4.1**, apresenta os parâmetros e os valores de carga atingidos ao longo do período analisado. Pode-se observar que alguns deles apresentam o dobro dos valores de carga diária permitida, como é o caso das análises de sulfato, cianeto e amônia.

Com base nas verificações realizadas, investigaram-se os pontos do processo produtivo da indústria em estudo em busca de avaliar que procedimentos devem ser tomados ou quais correntes de processo necessitam de tratamento para que os parâmetros problema possam ser enquadrados aos padrões estabelecidos pelo órgão ambiental. Das correntes que compõem o efluente, como já mencionado anteriormente, o esgoto doméstico e a purga da torre de resfriamento apresentam maior contribuição para os parâmetros investigados. Entretanto, em função da maior vazão, as correntes selecionadas para o estudo foram a purga e aquelas que alimentam a torre de resfriamento. Observa-se que a purga da torre de resfriamento contribui com aproximadamente 50% da vazão do efluente.



**Figura 4.1:** Médias mensais de emissão de carga dos parâmetros selecionados, e seus respectivos limites de emissão, no período de Janeiro de 2011 a Agosto de 2012.

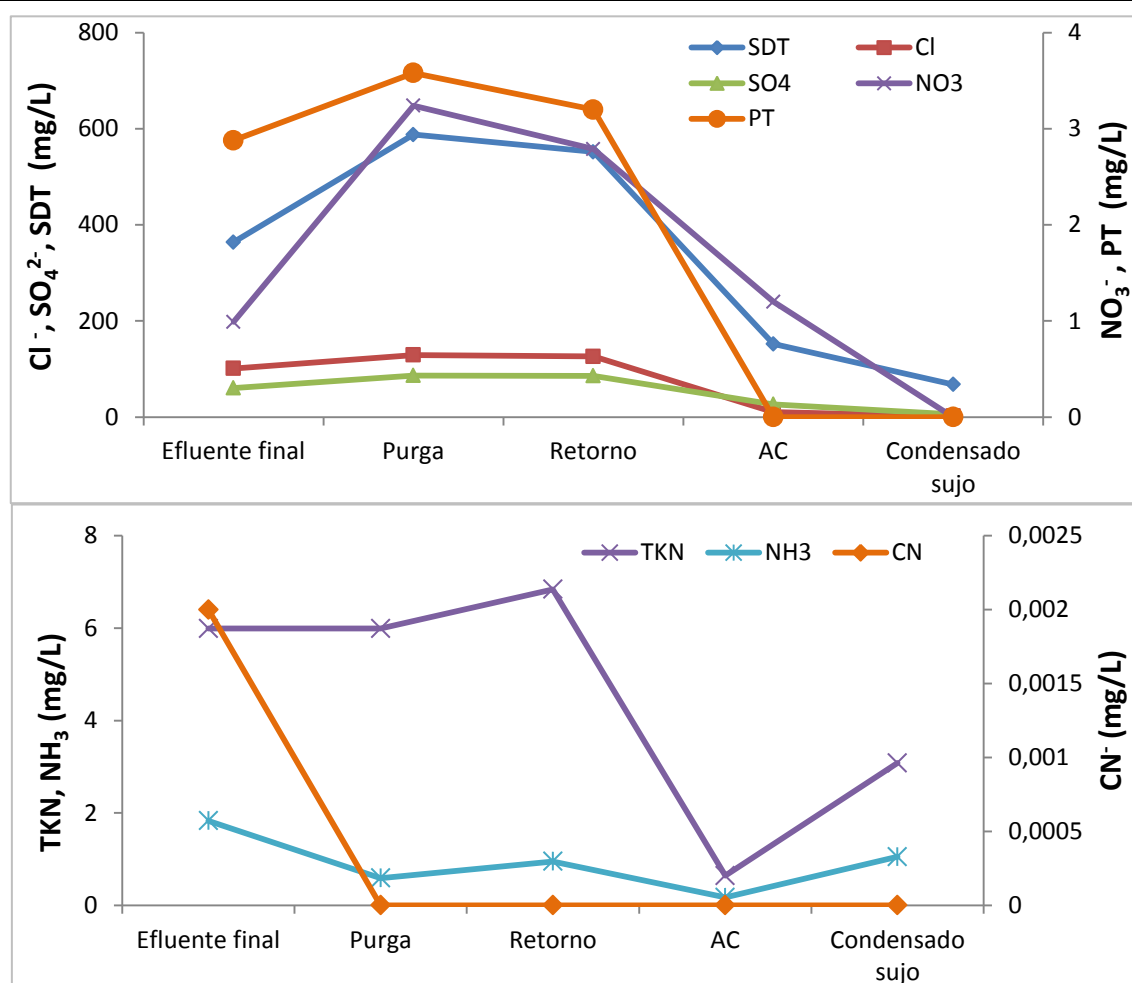
## 4.2 Análises químicas – primeira coleta de amostras

### 4.2.1 Estudos de concentração

As amostras das correntes relacionadas com a alimentação e purga da torre de resfriamento, bem como amostra do efluente final, foram coletadas e enviadas para análise química no SITEL. Na **Tabela 4.2** são apresentadas as análises da primeira coleta dos parâmetros investigados (vide também **Figura 4.2**).

**Tabela 4.2:** Resultados das análises químicas das amostras de corrente do processo, em mg/L, coletadas no dia 16/10/2012. As análises foram realizadas pelo laboratório do SITEL.

Parâmetro	Efluente final	Purga da torre	Água de Retorno	Água Clarificada	Condensado de processo
SDT	364	588	552	152	68
CN <sup>-</sup>	0,002	0	0	0	0
Cl <sup>-</sup>	101	129	126	10,5	2
NO <sub>3</sub> <sup>-</sup>	0,99	3,24	2,79	1,2	0
PT	2,88	3,58	3,2	0	0
SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup>	60,6	86,6	85,8	26,7	5,6
TKN	5,99	5,99	6,84	0,64	3,08
NH <sub>3</sub> <sup>-</sup>	1,83	0,59	0,95	0,17	1,05



**Figura 4.2:** Gráficos com os resultados de concentração dos parâmetros em investigação para cada corrente em estudo.

Através da **Figura 4.2** verifica-se que, de forma geral, a concentração dos parâmetros é mais elevada nas correntes de água de retorno e purga da torre. Esse resultado pode ser justificado pela adição de insumos de tratamento na bacia da torre de resfriamento, o que aumenta significativamente a concentração de alguns compostos nessas correntes. Segundo a empresa fabricante dos referidos insumos, dentre os parâmetros analisados somente cianeto não está presente nas composições.

A concentração da corrente de retorno e purga são semelhantes para todos os parâmetros, o que corresponde ao esperado já que ambas provem da água da bacia da torre. As diferenças na concentração podem ocorrer devido ao tempo em que cada uma dessas correntes deixou a bacia.

Observa-se que a corrente de efluente contém menores concentrações devido à diluição com outras correntes que a compõem. Sendo mais limpas as correntes de água clarificada e condensado de processo, no sentido de não entrarem em contato com insumos até a chegada à bacia, os valores menores na concentração dos parâmetros já eram esperados.

Entretanto, o resultado para os parâmetros CN, TKN e  $\text{NH}_3$  diverge do padrão dos demais, visto que apresentam concentrações no efluente maiores ou iguais a corrente de purga. Para TKN e  $\text{NH}_3$ , os valores encontrados no efluente justificam-se devido a características do esgoto doméstico da empresa, corrente que poderia ser analisada e caracterizada para conclusões mais seguras. Sugere-se aqui, estudos futuros a fim de determinar a composição dessa corrente. Em relação à presença de cianeto no efluente, não foi encontrada nenhuma justificativa segura para a existência deste composto. Outras correntes de processo devem ser analisadas em busca de esclarecimentos.

No que se refere à corrente de condensado de processo, através das análises verificou-se a presença dos parâmetros TKN e  $\text{NH}_3$  em concentrações que não eram esperadas, visto que essa corrente é composta somente de vapor condensado. A concentração desses parâmetros superou os valores da água clarificada. Entretanto avaliando as condições de processo, verificou-se que há adição de inibidores de corrosão a base de amina à corrente de condensado, o que justifica os resultados.

#### 4.2.2 Estudos de carga

Para os estudos de carga dos parâmetros em cada corrente, foram utilizados os valores de vazão diária, relativos às 24 horas que antecederam à coleta. Por exemplo, para o efluente, utilizou-se a vazão do período das 9h do dia 15/10/2012 até o mesmo horário no dia 16/10/2012. As vazões das correntes encontram-se na **Tabela 4.3**.

Vale ressaltar que a vazão do efluente no dia da coleta foi o dobro dos valores médios calculados. As vazões elevadas encontradas no período devem-se, provavelmente, a um problema de energia elétrica no Polo Petroquímico do Sul que aconteceu na semana anterior à coleta. Tal fato pode ter modificado as rotinas do processo, enviando para efluente correntes de condensado que em operação normal são utilizadas para geração de vapor. O último registro de precipitação pluviométrica foi no dia 11/10/2012.

É importante observar que, também nesse período, houve um problema com o medidor de vazão da purga da torre. Assim, os valores considerados para a purga foram

do período das 16h do dia 24/10/2012 até o mesmo horário do dia 25/10/2012. Esse é o primeiro período em que o medidor de vazão voltou a indicar valores.

**Tabela 4.3:** Vazão diária relativa as últimas 24 horas que antecederam a coleta do dia 16/10/2012. A vazão em m<sup>3</sup>/h foi obtida através das médias das vazões de cada hora do período.

Corrente	Vazão (m <sup>3</sup> /h)	Vazão diária (m <sup>3</sup> /d)
Efluente	33,1	794
Purga da torre	8,0	160
Água Clarificada	52,2	1.305
Água de retorno	140	3.500
Condensado de processo	41,8	1.159

Os valores de concentração de cada parâmetro foram multiplicados pela vazão diária das correntes a fim de se obter a carga diária dos compostos em cada corrente. Os resultados obtidos encontram-se na **Tabela 4.4**.

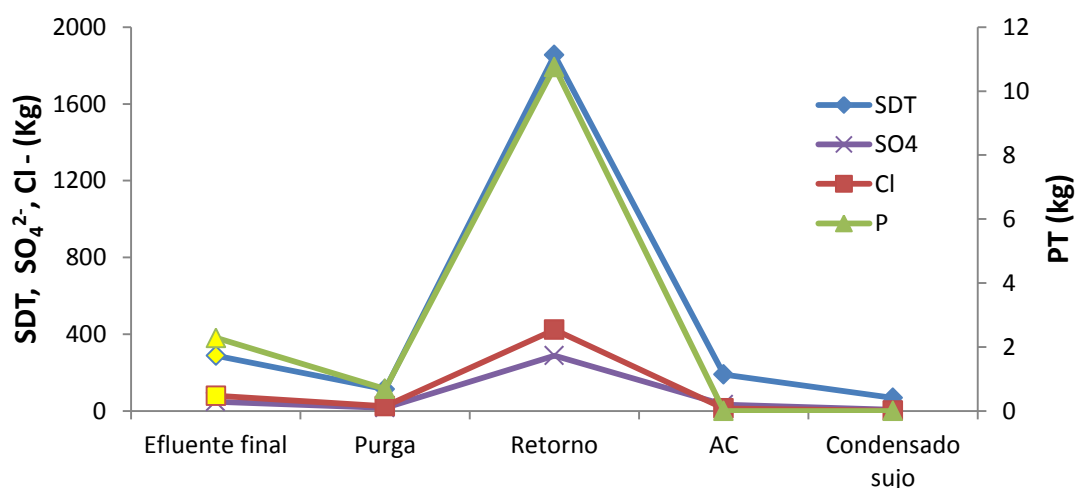
**Tabela 4.4:** Carga diária dos parâmetros analisados em cada corrente em estudo, em kg/dia, referente a coleta realizada no dia 16/10/2012. Os valores foram obtidos através da multiplicação da vazão diária pela concentração do composto.

Parâmetros	Limite carga diária	Efluente final	Purga	Retorno	Água Clarificada	Condensado sujo
SDT	215	289,0	113,4	1854,9	190,5	68,3
CN <sup>-</sup>	0,001	0,0016	0,000	0,000	0,000	0,000
Cl <sup>-</sup>	50	80,2	24,9	423,4	13,2	2,0
NO <sub>3</sub> <sup>-</sup>	1	0,79	0,62	9,38	1,50	0,00
PT	1,8	2,29	0,69	10,75	0,00	0,00
SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup>	50	48,1	16,7	288,3	33,5	5,6
TKN	6	4,76	1,15	22,98	0,80	3,09
NH <sub>3</sub> <sup>-</sup>	2,5	1,45	0,11	3,19	0,21	1,05

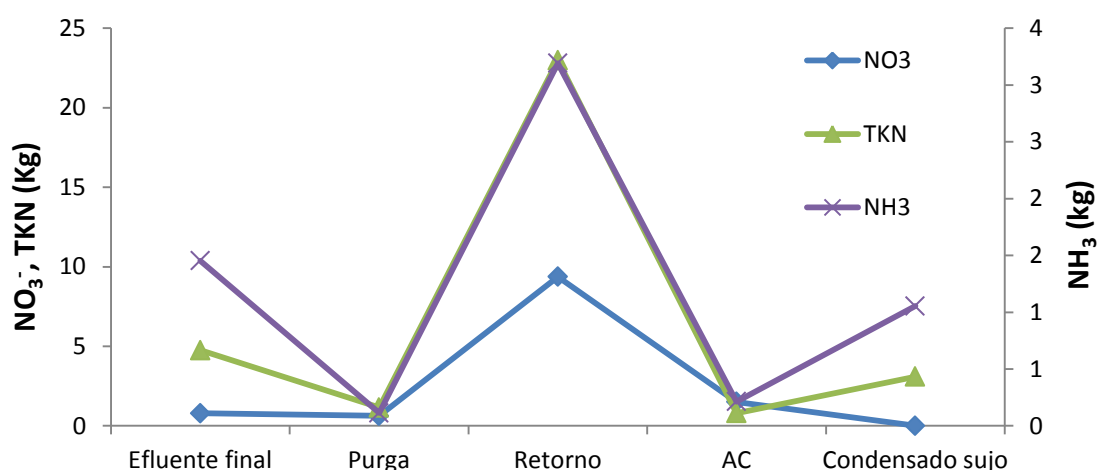
Através da **Tabela 4.4**, pode-se verificar que os parâmetros SDT, Cl<sup>-</sup> e PT excederam os limites de carga do efluente. Sendo a carga o resultado da multiplicação da concentração da corrente pela sua vazão, as correntes com vazão bastante elevadas apresentaram cargas muito elevadas. Esse comportamento é verificado para todos os parâmetros na corrente de água de retorno, independente da concentração, e pode ser visualizado nas **Figuras 4.3 e 4.4**. Analisando graficamente os valores de carga, verifica-se que, a menos que a concentração seja muito baixa ou nula, os parâmetros se comportaram de forma similar nas diferentes correntes.

Exceto pela corrente de água de retorno, o efluente apresenta maior carga dos compostos que as demais correntes, pois, apesar da vazão reduzida contém concentrações altas de todos os parâmetros analisados. Somente para o parâmetro nitrato o efluente obteve menor carga que a corrente de água clarificada, por exemplo. As correntes de purga e água clarificada possuem cargas semelhantes entre elas para todos os compostos, a primeira em função da alta concentração e a segunda devido à vazão.





**Figura 4.3:** Análise do comportamento da emissão de carga dos parâmetros SDT,  $\text{SO}_4^{2-}$ ,  $\text{Cl}^-$  e PT nas diferentes correntes estudadas. Os pontos destacados em amarelo referem-se aqueles que excedem o limite de carga diária do efluente.



**Figura 4.4:** Análise do comportamento da emissão de carga dos parâmetros nitrogenados nas diferentes correntes estudadas.

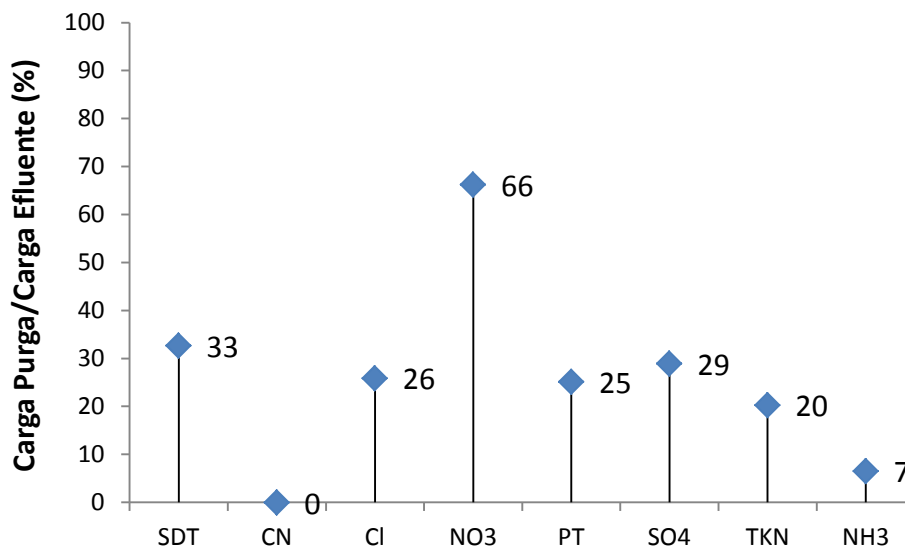
Os resultados de cargas para os sólidos dissolvidos totais, sulfato, cloreto, nitrato e fosfato apresentaram comportamentos similares. Para água clarificada e condensado de processo, não há emissão de fosfato, pois as fontes desses compostos estão nos insumos de tratamento da bacia da torre e no esgoto doméstico.

As curvas de carga dos parâmetros nitrogênio total Kjeldahl e nitrogênio amoniacal (Figura 4.4) comportaram-se de forma diferente quando se trata da corrente de condensado de processo, apresentando cargas desses compostos comparáveis as cargas do efluente final. A justificativa desse fenômeno (elevadas concentrações e elevadas cargas) já foi discutida no item anterior.

A carga de cianeto não foi analisada em virtude da ausência desse parâmetro nas correntes, exceto no efluente.

### 4.2.3 Estudos de contribuição de carga no efluente

A forma mais adequada para avaliar a contribuição da purga para a carga dos parâmetros no efluente final nesse estudo foi através de gráficos relacionando a razão de carga das duas correntes. A **Figura 4.5** apresenta os resultados obtidos.



**Figura 4.5:** Razão entre carga da purga e carga do efluente para os parâmetros estudados.

Observa-se que, exceto para cianeto e nitrogênio amoniacal, a contribuição da corrente de purga mostrou-se significativa. O parâmetro nitrato apresentou a maior contribuição de carga.

Esperava-se que a purga, de uma forma geral, contribuísse mais com as cargas do efluente. Assim, levando-se em consideração as vazões anormais do efluente e os problemas com a medição da vazão da purga, realizou-se comparação com os resultados de uma segunda coleta de amostras.

## 4.3 Análises químicas – segunda coleta de amostras

### 4.3.1 Estudos de concentração

A segunda coleta de amostras ocorreu da mesma forma que a primeira, no entanto as amostras das correntes relacionadas com a alimentação e purga da torre de resfriamento, bem como amostra do efluente final foram coletadas entre 9h e 9h30min, do dia 20 de novembro de 2012.

A **Figura 4.6** apresenta gráficos com a comparação da concentração de alguns parâmetros das duas amostragens realizadas. Os gráficos dos demais parâmetros encontram-se no **Apêndice B**. Os resultados das análises realizadas na segunda coleta encontram na **Tabela 4.5**.

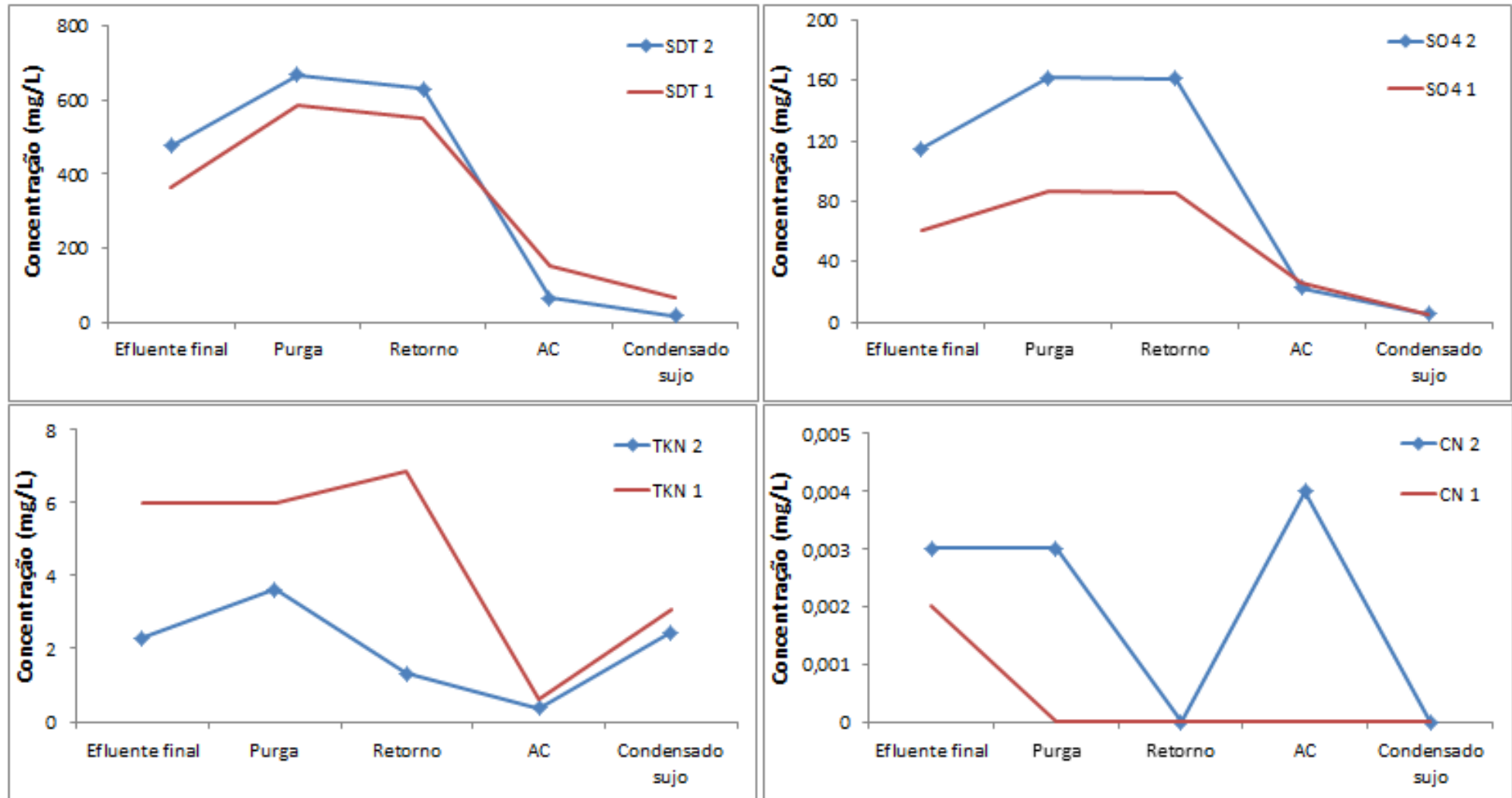


Figura 4.6: Comparação entre as amostras das coletas 1 e 2 referentes as concentrações dos parâmetros sólidos dissolvidos totais, sulfato, nitrogênio total Kjeldhal e cianeto.

**Tabela 4.5:** Resultados das análises químicas das amostras de corrente do processo, em mg/L, coletadas no dia 20/11/2012. As análises foram realizadas pelo laboratório do SITEL.

Parâmetro	Efluente final	Purga da torre	Água de Retorno	Água Clarificada	Condensado de processo
SDT	476	668	632	64	16
CN <sup>-</sup>	0,003	0,003	0	0,004	-
Cl <sup>-</sup>	124	149	165	14,2	2
NO <sub>3</sub> <sup>-</sup>	2,56	5,4	4,46	1,22	0,17
PT	3,34	5,03	4,61	0	0
SO <sub>4</sub> <sup>-</sup>	115	162	161	22,7	5,3
TKN	2,3	3,63	1,32	0,37	2,46

Através dos gráficos da **Figura 4.6** verifica-se que, para os parâmetros SDT e SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>, as concentrações nas correntes de efluente, purga e retorno foram maiores, o que possivelmente decorre de uma maior adição de insumos, talvez não usual, na bacia da torre no dia dessa coleta. Os gráficos dos parâmetros NO<sub>3</sub><sup>-</sup>, TKN, PT e Cl<sup>-</sup> apresentaram o mesmo comportamento. Para o cloreto, a hipótese de adição extra de insumos foi confirmada pelos funcionários da empresa, que afirmam ter havido um tratamento de choque com hipoclorito contra contaminação microbológica. Entretanto, tal fato não justifica os valores dos outros parâmetros. Em relação ao parâmetro SDT, a água clarificada apresentou-se com uma qualidade melhor.

Diferentemente, para TKN, os resultados de concentração foram menores para a segunda coleta. Isso pode ser decorrência da maior vazão da corrente de condensado de processo (**Tabela 4.6**) em relação ao dia da coleta anterior, com menor concentração. A consideração feita anteriormente de que o condensado de processo apresentou valores altos de TKN devido aos insumos contendo amina foi confirmada pela segunda amostra.

A presença de CN, entretanto, além do efluente como aconteceu na primeira coleta, foi também detectada nas correntes de purga e água clarificada. Esses resultados, embora diferentes dos obtidos anteriormente, já eram esperados, pois o grupo dos gestores ambientais das empresas do Polo Petroquímico do Sul vem desenvolvendo um estudo para comprovar que as altas cargas de cianeto nos seus efluentes são decorrentes da existência desse composto, em concentrações consideráveis, na água do Rio Caí e as empresas o recebem através da água clarificada. O parâmetro cianeto não foi analisado pelo laboratório na corrente de condensado de processo e não houve tempo de solicitar nova análise.

Os resultados para amônia não serão apresentados devido a possíveis erros realizados nas análises químicas.

#### 4.3.2 Estudos de carga

Para os estudos de carga dos parâmetros em cada corrente, foram utilizados os valores de vazão diária, relativos às 24 horas que antecederam a coleta. As vazões das correntes encontram-se na **Tabela 4.6** e os valores de carga na **Tabela 4.7**.

**Tabela 4.6:** Vazão diária relativa as últimas 24 horas que antecederam a coleta do dia 20/11/2012. A vazão em m<sup>3</sup>/h foi obtida através das médias das vazões de cada hora do período.

Corrente	Vazão (m <sup>3</sup> /h)	Vazão diária (m <sup>3</sup> /d)
Efluente	15,9	382
Purga da torre	6,0	149
Água Clarificada	50,7	1.267
Água de retorno	143	3.575
Condensado de processo	49,2	1.232

**Tabela 4.7:** Carga diária dos parâmetros analisados em cada corrente em estudo, em kg/dia, referente a coleta realizada no dia 20/11/2012. Os valores foram obtidos através da multiplicação da vazão diária pela concentração do composto.

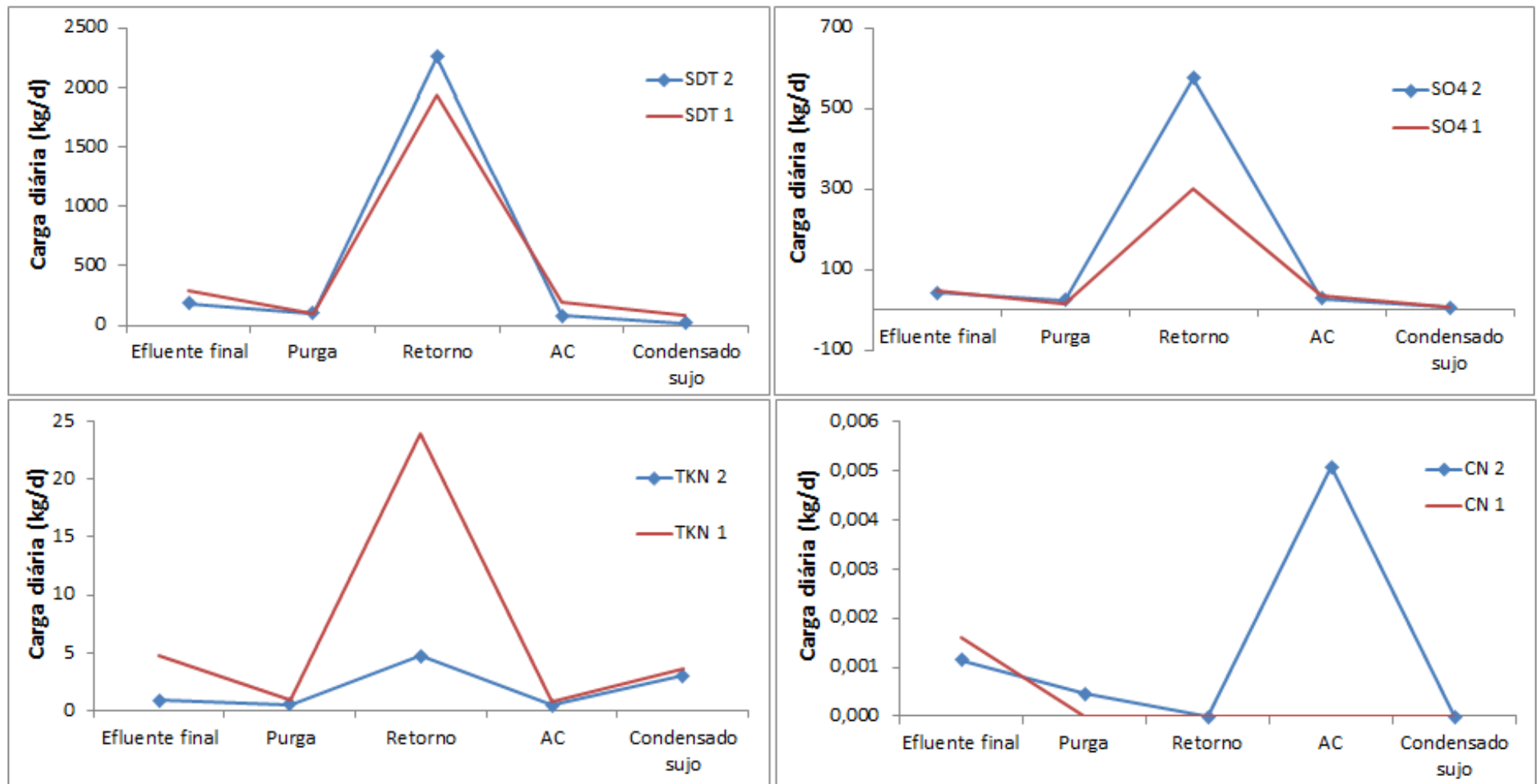
Parâmetros	Limite carga diária	Efluente final	Purga	Retorno	Água Clarificada	Condensado sujo
SDT	215	181,83	100,11	2259,40	81,10	19,72
CN	0,001	0,0011	0,0004	0,000	0,0051	-
Cl	50	47,37	22,33	589,87	17,99	2,46
NO <sub>3</sub>	1	0,98	0,81	15,94	1,55	0,21
PT	1,8	1,28	0,75	16,48	0,00	0,00
SO <sub>4</sub>	50	43,93	24,28	575,57	28,77	6,53
TKN	6	0,88	0,54	4,72	0,47	3,03

A **Figura 4.7** apresenta gráficos com a comparação das cargas das correntes nas duas amostragens realizadas para os parâmetros SDT, SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>, TKN e CN<sup>-</sup>, os demais encontram-se no **Apêndice C**.

Avaliando graficamente as curvas dos parâmetros nas diferentes correntes observa-se o mesmo comportamento das amostras da coleta 1, entretanto é fácil perceber a diferença para a corrente de retorno. Isso ocorre em função da maior concentração em relação as amostras da primeira coleta aliado a alta carga que essa corrente possui. Comparando as **Tabelas 4.7** e **4.5** percebe-se que para a maior parte dos pontos, a segunda coleta apresentou cargas mais elevadas, entretanto a diferença é pouco significativa não ficando evidente nos gráficos. Um aumento de escala possibilitaria a visualização.

O comportamento descrito no parágrafo anterior não se encaixa totalmente para os parâmetros CN<sup>-</sup> e TKN (**Figura 4.7**). A carga de TKN na corrente de retorno na segunda amostragem foi menor que na primeira. Lembrando que essa corrente é oriunda da bacia da torre de resfriamento, possivelmente o fenômeno ocorreu devido a maior vazão de condensado de processo com uma concentração menor de nitrogenados, quando comparadas à primeira coleta, sendo despejada na mesma bacia e resultando numa carga menor desse parâmetro.

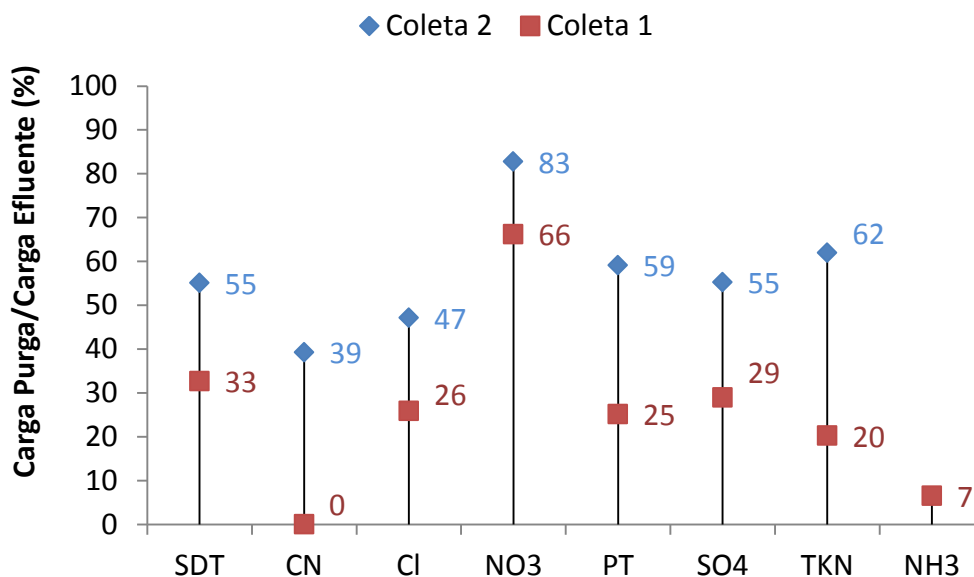
A justificativa para o comportamento do gráfico do parâmetro cianeto é a mesma mencionada no **item 4.3.2**.



**Figura 4.7:** Comparação entre as amostras das coletas 1 e 2 referentes as cargas dos parâmetros sólidos dissolvidos totais, sulfato, nitrogênio total Kjeldhal e cianeto.

#### 4.3.3 Estudos de contribuição de carga no efluente

As contribuições da purga para a carga do efluente para as amostras da segunda coleta apresentaram valores maiores que os avaliados no **item 4.2.3** e mais próximos ao esperado. Acredita-se que as amostras da segunda coleta correspondem ao efluente em condições normais de operação, diferente do que ocorreu com as amostras do dia 16/10/2012, entretanto uma terceira coleta de amostras seria o ideal para confirmar a suposição. A **Figura 4.8** ilustra a contribuição da corrente de purga para o efluente em ambas as amostras.



**Figura 4.8:** Comparação entre as coletas 1 e 2 para a razão carga da purga/carga do efluente para os parâmetros estudados.

#### 4.4 Outras considerações

As amostras das correntes estudadas foram todas coletadas no mesmo dia. Entretanto, caso a coleta de efluente fosse realizada horas depois das demais, possibilitaria um melhor entendimento de quanto a corrente de purga contribuiu para sua composição. Isso acontece porque a amostra de efluente é uma amostra composta, formada por alíquotas do efluente amostradas a cada hora. Assim, a água da purga que estava sendo enviada para a rede coletora no momento da amostragem, só fez parte do efluente algumas horas depois, e, portanto não contribuiu para a composição da amostra de efluente coletada.

No presente trabalho não foi possível atender a essa consideração, pois os horários de coleta foram adequados à disponibilidade do laboratório para receber e analisar as amostras. Embora haja essa discrepância, desde que a operação da torre aconteça de uma forma contínua e aproximadamente uniforme os resultados não serão fortemente influenciados.

A forma como é realizada a amostragem do efluente levanta uma questão que considera a influência dos volumes de chuva nos resultados de carga do monitoramento diário. A amostra de efluente presente no coletor tem uma determinada concentração,

entretanto se, por exemplo, 20 horas após a coleta de efluente inicia-se um período de chuva que se estende a algumas horas, haverá uma pequena diluição da amostra composta e o volume de efluente registrado no medidor será alto. O cálculo de carga irá apresentar um valor maior que o real, visto que o efeito do volume nesse caso será mais acentuado que o efeito da concentração, podendo resultar em um falso descumprimento de limites.

Na tentativa de verificar esse fenômeno, fez-se a relação entre os dias com volumes altos de efluente (considerados acima de 350 m<sup>3</sup>/dia) e a ocorrência de cargas excedentes no período estudado. Os resultados obtidos encontram-se na **Tabela 4.8** e mostram que dos dias em que houve análises dos parâmetros nesse trabalho, 29% dos excedentes de limite ocorreram em dias com vazão acima de 350 m<sup>3</sup> e somente 16% ocorreram em dias com vazões menores. Do número de dias que apresentaram parâmetros com descumprimento de limites, 73% ocorreram com altas vazões. Considerando os valores apresentados e que somente 42% dos dias do período analisado tiveram vazões altas, verifica-se a relação entre o descumprimento dos limites de carga e as altas vazões de efluente. Entretanto, os dados dessa análise não foram cruzados com os dias em que houve ocorrência de precipitação pluviométrica, ou seja, a causa dos elevados volumes de efluente pode ser decorrentes de outros descartes do processo.

Verificou-se que os excedentes de limite de concentração são atípicos, limitando-se a 9 ocorrências no período analisado.

Para garantir conclusões seguras, sugere-se a realização de um acompanhamento diário dos volumes de efluente, das manobras não rotineiras realizadas no processo e realizar registros detalhados dos horários e volumes de precipitação pluviométrica. Também é importante garantir que não haja problemas com o medidor de vazão, comprometendo assim a análise.

**Tabela 4.8:** Ocorrência de excedente no efluente dos limites de carga dos parâmetros estudados, no período de Janeiro de 2011 a Agosto de 2012.

	Nº de dias	% do total de dias com análise	% do total de dias com ocorrência
<b>Volume alto com ocorrência</b>	75	29%	73%
<b>Volume alto sem ocorrência</b>	28	11%	-
<b>Volume baixo com ocorrência</b>	41	16%	26%
<b>Volume baixo sem ocorrência</b>	117	45%	-
<b>Volume alto sem análise</b>	153	-	-
<b>Volume baixo sem análise</b>	195	-	-

#### 4.5 Propostas de tratamento

Os limites de carga estabelecidos pela LO se referem a carga diária de cada composto que a empresa tem permissão para enviar ao SITEL. Entretanto, conforme o item 6.8 da Portaria SSMA Nº 4 de 27/01/1995, o órgão ambiental avalia em relatório mensal a média de carga dos valores obtidos no mês. Portanto, acredita-se que reduzindo a concentração dos compostos na corrente de purga, haverá uma redução de concentração dos parâmetros no efluente em todos os dias do mês o que pode ser o suficiente para enquadrar os limites para as médias de carga cobradas pela FEPAM.



Para tratar a corrente de purga, sugere-se a utilização de uma técnica que tem levantado atenção dos estudiosos da área, e há muitos trabalhos publicados que tratam do assunto. A técnica a que se refere é a sorção de contaminantes em solução utilizando carvão ativado com superfície quimicamente tratada.

Caso a técnica de sorção não seja eficiente sozinha, ou exista a necessidade, por parte da empresa, de melhorar a qualidade da água visando reuso na própria torre de resfriamento, sugere-se um tratamento adicional com membranas de nanofiltração ou osmose inversa. As técnicas propostas estão descritas nos itens que seguem.

#### 4.5.1 Adsorção por carvão ativado quimicamente tratado

O carvão ativado é um dos sorventes mais utilizados no tratamento de efluentes gasosos e líquidos e é produzido a partir de vários materiais carbonáceos como antracito, lignita, madeira, cascas e caroços de frutos, petróleo e polímeros. Os carvões ativados são materiais constituídos majoritariamente por carbono e pequenas quantidades de heteroátomos tais como hidrogênio, oxigênio, enxofre e nitrogênio. A superfície do carvão ativado comercial em sua forma natural apresenta-se carregada negativamente em um amplo espectro de pH, portanto não é indicado para o emprego em processos de sorção de ânions. Em vista de contornar esse problema, vários autores propuseram a modificação química da superfície do carvão ativado comercial, de forma a torná-lo positivamente carregado e viável para sorção de ânions (Zanella, 2012).

Koenig (2007) utilizou carvão ativado granular comercial tratado com cloreto de sódio hidratado ( $\text{CaCl}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ ) para remover íons sulfato de soluções sintéticas. O preparo do carvão ativado modificado foi realizado da seguinte forma: 10 g de sólido foi mantido sob agitação constante durante 1 hora em 1 L de solução de  $\text{CaCl}_2$  em concentração de  $3000 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ . Então a solução foi filtrada e o carvão retido pelo filtro submetido à processo de secagem por 24 horas em temperatura ambiente. Para os testes de sorção, os melhores resultados foram obtidos com soluções contendo até  $15 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$  de sulfato, concentração de sólido sorvente  $30 \text{ g} \cdot \text{L}^{-1}$ , tempo de residência de 40 minutos e  $\text{pH } 6,5 \pm 0,5$ . Para essas condições, a sorção de sulfato foi completa.

Zanella (2012) realizou estudos similares com carvão ativado modificado, porém visando a remoção de íons nitrato de soluções sintéticas. O tratamento consistiu em promover o contato de 10 g de carvão ativado com 1.000 mL de uma solução de  $2.000 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$  de  $\text{CaCl}_2$  através de agitação por 1 hora (Féris *et al.*, 2005). A solução foi filtrada e o carvão retido pelo filtro submetido a processo de secagem por 24 horas em temperatura ambiente.

Ensaio foram realizados buscando as melhores condições de pH, tempo de residência e concentração de sólido adsorvente. Os melhores resultados obtidos foram utilizando soluções com  $10 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$  de nitrato e  $10 \text{ g} \cdot \text{L}^{-1}$  de carvão ativado, no pH 6 e tempo de residência de 30 min. A eficiência desse processo foi de 71%. Entretanto, o autor considerou dados bibliográficos referentes à concentração de nitrato nas águas subterrâneas, e passou a utilizar solução de  $20 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ , chegando ao melhores resultados com  $20 \text{ g} \cdot \text{L}^{-1}$  de carvão ativado nas mesmas condições de pH e tempo de residência. A remoção foi de 78% do nitrato.

Zanella (2012) também realizou ensaios de regeneração do sólido. Cada ciclo envolvia um processo de sorção seguido de dessorção em algum solvente. Após testar os solventes, concluiu que as melhores regenerações ocorrem com a mesma solução utilizada no tratamento da superfície,  $\text{CaCl}_2$ , ou HCl. Nessa análise verificou um aumento da eficiência do sólido regenerado na remoção de nitrato até o quarto ciclo quando utilizado  $\text{CaCl}_2$ . Após o quarto ciclo a eficiência é gradativamente reduzida, entretanto no 20º ciclo ainda atinge 54,3% de remoção. As condições de sorção foram  $10 \text{ mg.L}^{-1}$  de nitrato e  $10 \text{ g.L}^{-1}$  de carvão ativado, no pH 6 e tempo de residência de 30 min. Na dessorção houve a necessidade de manter constante a concentração de cálcio na solução, adicionando o reagente quando necessário. O aumento na capacidade de sorção torna a técnica eficiente e mais atraente economicamente do ponto de vista das aplicações industriais.

Tendo em vista que as concentrações dos parâmetros na purga da torre de resfriamento considerada no presente trabalho não são uniformes, e que alguns parâmetros como o cloreto possuem uma concentração elevada, propõe-se a realização de experimentos, conforme a metodologia dos autores citados acima, buscando as melhores condições de processo que possam resultar na qualidade requerida para a corrente tratada.

#### 4.5.2 Separação por membranas

O nível de tratamento aplicado a uma solução representa um compromisso entre a natureza, a concentração dos contaminantes e os custos associados ao tratamento requerido. Para remoção de moléculas orgânicas menores e íons multivalentes pode ser utilizado o processo de nanofiltração, ou osmose inversa, processo adequado para a remoção de todas as espécies dissolvidas (Kraemer, 2009).

A separação conta com interações físico-químicas entre os componentes permeados e o material da membrana. Entretanto para melhor controle dos fenômenos como *fouling*, a solução que alimenta os processos de separação por membrana necessita de pré-tratamento apropriado. *Fouling* é qualquer depósito sobre ou no interior da membrana que gera um aumento na resistência à permeação. A queda do fluxo permeado pode ser provocada pela adsorção das moléculas de soluto na superfície da membrana, pelo entupimento dos poros por moléculas em suspensão ou por depósitos de material em suspensão sobre a superfície da membrana (Kraemer, 2009).

Para a proposta do presente trabalho, o processo de sorção pode funcionar como pré-tratamento da corrente de purga. É importante que exista um pré-tratamento no sistema de OI, a fim de remover eventuais sólidos em suspensão, além de evitar a precipitação de sais, desenvolvimento de microorganismos nas membranas e estender o período entre limpezas e entre a troca. O pré-tratamento pode envolver desde sistemas convencionais como coagulação/floculação a sistemas mais caros como a micro/ultra/nanofiltração.

Kraemer (2009) realizou testes de tratamento da água da purga de torre de resfriamento em uma planta piloto utilizando membranas de osmose inversa descartadas do processo de desmineralização de água. As membranas descartadas não servem mais para OI, sendo então utilizadas em processo de nano ou ultrafiltração. Os testes de bancada provaram a integridade da membrana viabilizando a reutilização. O sistema de

pré-tratamento consistia na passagem da purga por um filtro de areia fina, visando a remoção de sólidos em suspensão e impurezas mais grosseiras, seguido pelo tratamento em filtro de cartucho de polipropileno. Na tubulação localizada entre o filtro de areia e o de cartucho, foi adicionado agente redutor e anti-incrustante com o objetivo de preservar a membrana contra oxidações e incrustações. A retenção salina do sistema apresentou resultados satisfatórios nas primeiras horas de operação, entretanto a condutividade do permeado, embora reduzida quando comparado a purga, não atendeu aos padrões de qualidade necessários para reuso na torre de resfriamento. Na etapa da passagem do efluente pela unidade piloto, o autor observou que o sistema apresentava problemas operacionais, logo não foi possível operá-lo de maneira contínua.

Rosa (2012) deu continuidade aos estudos realizados por Kraemer (2009), porém com modificações na metodologia de limpeza das membranas e operações do processo. O autor concluiu que os melhores resultados são obtidos com membranas que foram retiradas do processo de OI na desmineralização de água e imediatamente acopladas à planta piloto para tratamento da purga. Também foi verificado que o pré-tratamento não foi eficiente e propõe-se a modificação dessa etapa em trabalho futuros buscando aumentar o tempo de reuso da membrana. No entanto, a qualidade do permeado obtida foi superior a da água utilizada pela empresa para reposição na torre de resfriamento, o que mostra que a realização de alguns ajustes possibilitaria o sucesso do empreendimento em escala industrial.

Segundo análise técnica e econômica realizada por Vieira (2011), a água descartada nas torres de resfriamento pode ser reaproveitada de forma integral desde que todas as correntes envolvidas sejam caracterizadas e estudadas a fim de garantir o reuso mais adequado. O autor afirma que há também a possibilidade de reaproveitar o concentrado da osmose inversa utilizada no tratamento da purga como água de serviço na unidade industrial, e ressalta a potencialidade da utilização de membranas descartadas da OI do sistema de desmineralização da água. As medidas apresentam-se não só como solução para o consumo de água e tratamento de efluentes, mas também atua na redução da geração de resíduos sólidos.

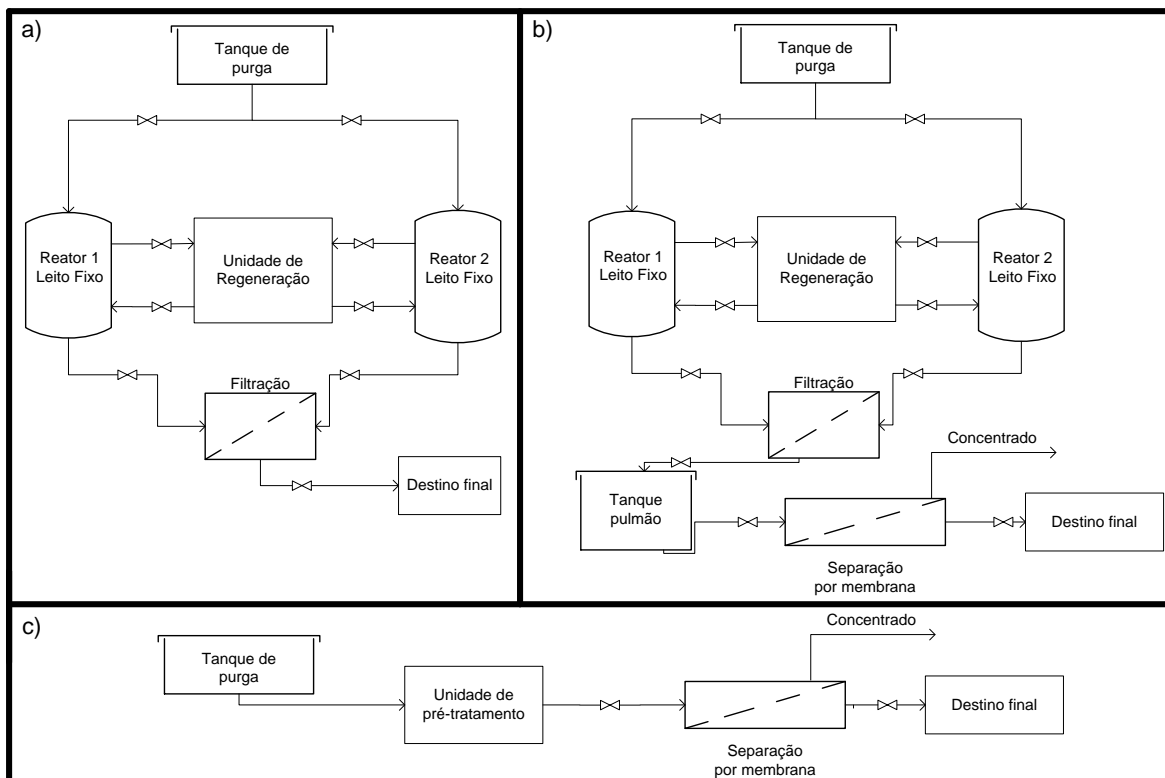
Os estudos apresentados acima tinham como um dos objetivos a reutilização de membranas descartadas, buscando assim reaproveitamento de material e menor geração de resíduos. Essa seria uma alternativa para esse trabalho, entretanto visto que a empresa aqui em estudo ainda não possui um sistema de OI operante, a experiência dos pesquisadores pode ser aplicada para estudos de ultra/nanofiltração com membranas novas. Apesar dos custos envolvidos, a difusão da técnica no mercado industrial oferece confiabilidade de eficiência de processo.

#### 4.5.3 Configurações de processo

Nesse item algumas configurações de processo envolvendo as técnicas estudadas foram propostas, ficando a critério da empresa avaliar o que é mais interessante e adequado para os seus objetivos. As técnicas foram propostas visando à adequação dos parâmetros do efluente, entretanto sugere-se também considerar a possibilidade de reuso da corrente tratada como *make up* da torre de resfriamento, já que a eficiência do processo poderá resultar em uma corrente com a qualidade necessária. É importante destacar que o carvão ativado foi sugerido como material sorvente em virtude dos custos

e facilidades de aplicação, no entanto outros materiais também poderão ser empregados, desde que tenham as características adequadas. As configurações de processo estão ilustradas na **Figura 4.9**.

A configuração “a” consiste na utilização da técnica de sorção operando continuamente com dois reatores de leito fixo. O sistema também engloba uma unidade de regeneração do adsorvente, dessa forma enquanto um reator está operando na adsorção de poluentes, o sorvente do outro estará sendo regenerado. Após a sorção, a corrente deve passar por filtração para remoção de sólidos finos que possam ter sido carregados pela corrente. Na configuração “b”, um sistema de separação por membranas foi acoplado ao processo de sorção para garantir melhor qualidade da corrente tratada. É indicado o uso de membranas de nanofiltração, visto que atuará como um sistema de polimento. E por último, na configuração “c”, propõe-se a utilização de uma unidade de separação por membranas antecedida por uma unidade de pré-tratamento que deverá ser definida de acordo com testes em laboratório e as necessidades da empresa.



**Figura 4.9:** Diferentes configurações de processo para tratamento da purga da torre de resfriamento. a) adsorção, b) adsorção e separação por membranas e c) pré-tratamento e separação por membranas.

## 5 Conclusões e Trabalhos Futuros

Nesse trabalho foram realizadas amostragens de correntes de processo que alimentam a torre de resfriamento e também a purga do mesmo equipamento e efluente orgânico. Com os resultados calculou-se a carga diária dos poluentes estudados em cada corrente a fim de verificar a sua contribuição para a composição do efluente.

Das correntes estudadas, a purga da torre apresentou maiores concentrações dos parâmetros analisados (TKN,  $\text{NH}_3$ ,  $\text{NO}_3^-$ ,  $\text{Cl}^-$ , PT,  $\text{SO}_4^{2-}$ ,  $\text{CN}^-$  e SDT) que as demais correntes. Esse comportamento não se aplica aos parâmetros  $\text{NH}_3$  e  $\text{CN}^-$ , pois os resultados para tais parâmetros foram inconclusos. Verificou-se que, nas duas amostragens realizadas, a qualidade da corrente de água clarificada e condensado de processo foi constante. As demais correntes apresentaram maiores concentrações dos parâmetros na segunda amostragem.

Evidenciou-se que as altas cargas das correntes estudadas estão relacionadas às elevadas vazões dessas correntes. Sendo assim, a carga da corrente da purga é menor que a de retorno, mesmo apresentando maiores concentrações dos parâmetros.

As avaliações da relação entre o volume de efluente e a ocorrência de excedentes de limites de carga apontaram a possibilidade de o procedimento de análise das cargas dos parâmetros de efluente ter sido falho para 73% dos dias que apresentaram ocorrência de descumprimento dos limites. Para afirmar essa hipótese é necessária a realização de um monitoramento minucioso no comportamento do efluente.

Verifica-se através dos resultados da segunda amostragem que a contribuição da purga para carga de efluente é alta, ficando em 83 % para o  $\text{NO}_3$  e variando de 39% a 62% para os demais parâmetros. O  $\text{NH}_3$  e  $\text{CN}^-$  não são considerados nessa afirmação. A primeira amostragem também não foi considerada devido à possibilidade de comprometer os resultados em função da elevada vazão de efluente na data da coleta.

As técnicas propostas para tratamento da purga são atraentes em termos de versatilidade na remoção de poluentes, entretanto é necessária a execução de ensaios de bancada e em plantas piloto para encontrar as condições de operação adequadas, garantir a eficiência do sistema e fundamentar uma análise econômica do processo.

Para trabalhos futuro, sugere-se:

- Realizar nova coleta de amostras das correntes para validar os resultados obtidos.
- Monitorar os parâmetros estudados na corrente de purga e efluente ao longo de um ano, para verificar se as contribuições de carga se mantêm constante ao longo ciclo.
- Acompanhar diariamente os volumes de efluente da empresa e investigar os fatores que provocam alteração no seu curso normal, realizando também registros detalhados dos horários e volumes de precipitação pluviométrica.
- Investigar a origem do cianeto.
- Realizar testes de sorção com carvão ativado tratado (e não tratado) e filtração com membranas para tratamento da purga da torre de resfriamento nas diferentes configurações propostas.
- Realizar estudos a cerca da disposição da corrente de concentrado, caso utilize-se separação por membranas, e dos resíduos gerados no tratamento da purga.

## 6 Referências

Almeida, K. M. D. *Tratamento do efluente alcalino do branqueamento da polpa de celulose pelo processo de separação por membranas*. (Dissertação de mestrado). Departamento de Engenharia Química, Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Porto Alegre, 2002.

Amaral, V. S. D. *Monitoramento do impacto de dejetos industriais em amostras de água do Rio Caí através do teste SMART em Drosophila melanogaster*. (Dissertação de mestrado). Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Porto Alegre, 2001.

Bignetti, L. P. *A gestão da tecnologia nas empresas do Polo Petroquímico do Sul*. (Dissertação de mestrado). Escola de Administração, Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Porto Alegre, 1992.

Borges, A. M. *Utilização do resíduo do processamento de camarão na adsorção de ânions*. (Dissertação de mestrado). Escola de Engenharia, Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Porto Alegre, 2002.

Braghirolli, M. L. S. *Capacidade e aprendizagem tecnológica na terceira geração da indústria petroquímica do RS*. (Dissertação de mestrado). Escola de Administração, Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Porto Alegre, 1999.

Braskem. <[braskem.riweb.com.br/show.aspx?idCanal=YlvXIS7BgoLxL7WvVwvP5A==#02](http://braskem.riweb.com.br/show.aspx?idCanal=YlvXIS7BgoLxL7WvVwvP5A==#02)> Acesso em 27/12/2012.

Eaton, A. D.; Franson, M. A. H. *Standard methods for the examination of water & wastewater*. 21st. ed. Washington: American Public Health Association, 2005.

FEPAM. <[http://www.fepam.rs.gov.br/licenciamento/area4/15\\_pop.asp?id=24&pergunta=0%20Que%20C9%20Licenciamento%20Ambiental](http://www.fepam.rs.gov.br/licenciamento/area4/15_pop.asp?id=24&pergunta=0%20Que%20C9%20Licenciamento%20Ambiental)> Acesso em 27/12/2012.

Féris, L. A. *Aproveitamento de subprodutos do beneficiamento de carvão mineral na remoção de poluentes por sorção-flotação FAD*. (Tese de doutorado). Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Porto Alegre, 2001.

Féris, L. A.; Misra, M.; Smith, R. W. *Removal of nitrate using modified activated carbon – part I*. Brazilian Journal of Material Science and Engineering, v. 7, p. 61-69, 2005.

Féris, L. A. *Caderno Universitário 257: Efluentes Líquidos Industriais*. Canoas: ULBRA. 2008

Giacobbo, A. *Biorreator à membrana aplicado ao tratamento de efluentes*. (Dissertação de mestrado). Escola de Engenharia, Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Porto Alegre, 2010.

Haro, N. K. *Avaliação da remoção de íons nitrato utilizando carvão ativado modificado com diferentes reagentes como sólido sorvente*. (Trabalho de conclusão de curso). Departamento de Engenharia Química, Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Porto Alegre, 2011.

Kern, D. Q. *Processos de Transmissão de Calor*. Rio de Janeiro: Guanabara Dois, 1980.

Koenig, V. *Estudo da eficiência de remoção de sulfato por sorção com o uso de carvão ativado modificado*. (Dissertação de mestrado). Universidade Luterana do Brasil, Canoas, 2007.

Kraemer, C. F. *Construção e Pré-Operação de uma Planta Piloto de Osmose Inversa e Nanofiltração na Indústria*. (Dissertação de mestrado). Departamento de Engenharia Química, Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Porto Alegre, 2009.

Licença de Operação SITEL Nº 1198/2010 - DL.

< <http://www.fepam.rs.gov.br/licenciamento/Area1/default.asp> >

Acessado em 27/12/2012

Montanher, S. F. *Utilização de biomassa de bagaço de laranja como material sorvente de íons metálicos presentes em soluções aquosas*. (Dissertação de doutorado). Departamento de Química, Universidade Estadual de Maringá, Maringá, 2009.

NBR 9800/1987. *Critérios para lançamento de efluentes líquidos industriais no sistema coletor público de esgoto sanitário*.

Perry, R. H.; Green, D. W.; Maloney, J. O. *Chemical Engineer's Handbook*. 6<sup>th</sup> ed. New York: McGraw-Hill, 1984.

Pollo, L. D. *Reaproveitamento de Águas e Efluentes Inorgânicos de uma Indústria Petroquímica*. (Dissertação de mestrado). Departamento de Engenharia Química, Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Porto Alegre, 2004.

Portoimagem. <<http://www.portoimagem.com/rmpa.html>> Acesso em 27/12/2012.

Ribeiro, M. L. *Remoção de compostos orgânicos de águas por ultra e nanofiltração em membranas poliméricas*. (Tese de doutorado). Instituto de Pesquisas Hidráulicas, Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Porto Alegre, 2002.

Rosa, D. F. *Aproveitamento de membranas de osmose inversa descartadas da indústria para reuso da purga de torres de resfriamento*. (Dissertação de mestrado). Departamento de Engenharia Química, Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Porto Alegre, 2012.

Schneider, R. P. & Tsutiya, M. T. *Membranas Filtrantes para o tratamento de água, esgoto e água de reuso*. 1 ed. São Paulo: ABES. 2001

Siqueira, M. D. S. *Contabilidade ambiental - impacto da cobrança pela captação de água bruta no custo de produção de água da Copesul - Companhia Petroquímica do Sul*. (Dissertação de mestrado). Faculdade de Ciências Econômicas, Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Porto Alegre, 2002.

Sousa, C. A. D. *Tratamento termofílico aeróbio de efluente de máquina de papel utilizando biorreator a membranas*. (Tese de doutorado). Universidade Federal de Viçosa, Viçosa, 2008.

SSMA PORTARIA Nº 4, DE 27/01/1995 - *Critérios e Padrões de Emissão para o lançamento de efluentes líquidos do Polo Petroquímico do Sul*.

Streit, K. F. *Estudo da aplicação de processos de separação com membranas no tratamento de efluentes de curtume: nanofiltração e eletrodialise*. (Tese de doutorado). Escola de Engenharia, Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Porto Alegre, 2011.

Tchobanoglous, G.; Burton, F. L.; Stensel, H. D. *Wastewater Engineering, Treatment and Reuse*. 4<sup>th</sup> ed. New York: McGraw-Hill, 2003.

Vieira, F. C. *Viabilidade Técnica e Econômica do Reaproveitamento de Efluentes de Torres de Resfriamento*. (Trabalho de conclusão de curso). Departamento de Engenharia Química, Universidade do Rio Grande do Sul, Porto Alegre, 2009.

Weber, T. *Gestão da saúde e segurança do trabalho na indústria petroquímica: um estudo de caso*. (Dissertação de mestrado). Escola de Administração, Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Porto Alegre, 2012.

Zanella, O. *Sorção de Nitrato em Carvão Ativado Tratado com CaCl<sub>2</sub>: Estudo de Ciclos de Sorção/Regeneração*. (Dissertação de mestrado). Departamento de Engenharia Química, Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Porto Alegre, 2012.



## **Anexo A**

### **PORTARIA SSMA Nº 4, DE 27 DE JANEIRO DE 1995**

Aprova a Norma Técnica nº 001/95-FEPAM, que dispõe sobre os Critérios e Padrões de Emissão para o lançamento de efluentes líquidos do Pólo Petroquímico do Sul.

O SECRETÁRIO DA SAÚDE E DO MEIO AMBIENTE, no uso de suas atribuições que lhe confere os incisos II e III do art. 90 da Constituição do Estado, de 03 de outubro de 1989, o art. 59 da Lei Estadual nº 6.503, de 22 de dezembro de 1972, combinado com os art. 26, inciso II, da Lei Estadual nº 7.488, de 14 de janeiro de 1981, e 841, do Decreto Estadual nº 23.430, de 24 de outubro de 1974, e de acordo com as Leis Estaduais nº 7.691, de 14 de janeiro de 1982, e nº 9.077, de 04 de junho de 1990, e com Decreto Estadual nº 27.043, de 24 de maio de 1978, e art. 2º do Decreto Estadual nº 33.765, de 28 de dezembro de 1990, e art. 15 da Resolução do Conselho Nacional do Meio Ambiente - CONAMA nº 20, de 18 de junho de 1986.

Resolve:

Art. 1º - Fica aprovada a Norma Técnica nº 001/95 - FEPAM, integrante desta Portaria, que determina os critérios e os padrões de emissão para o lançamento para efluentes líquidos do Pólo Petroquímico do Sul.

Art. 2º - Revogadas as disposições em contrário, esta Portaria entrará em vigor na data de sua publicação.

Porto Alegre, 27 de janeiro de 1995

Dr. Marinon Porto  
Secretário de Estado da Saúde e do Meio Ambiente

---

#### **DIRETRIZES E PADRÕES DE EMISSÃO PARA O DESCARTE DE EFLUENTES LÍQUIDOS DO PÓLO PETROQUÍMICO DO SUL**

1. APRESENTAÇÃO: A presente Norma Técnica estabelece Diretrizes e Padrões de Emissão para o lançamento dos efluentes líquidos do Pólo Petroquímico do Sul, de acordo com o que dispõe o inciso II do Artigo 26º da Lei nº 7.488, de 14 de janeiro de 1981, o Artigo 15º da Resolução do CONAMA nº 20, de 18 de junho de 1986 e o inciso V do Artigo 2º do Estatuto da FEPAM, aprovado pelo Decreto Estadual nº 33.765, de 28 de dezembro de 1990.

2. OBJETIVO: Esta Norma visa disciplinar a disposição de efluentes líquidos na área do Pólo Petroquímico do Sul, de modo a cumprir a Lei nº 7.691, de 14 de janeiro de 1982 e a Resolução do CONAMA nº 20, de 18 de junho de 1986, possibilitando o controle da poluição hídrica e preservando assim, a qualidade ambiental no interesse da saúde e da proteção à fauna, flora e outros recursos naturais.

#### **3. DEFINIÇÕES**

3.1 Fontes de Poluição do Pólo Petroquímico do Sul: São as indústrias localizadas no Complexo Básico do Pólo Petroquímico do Sul e o Sistema Integrado de Tratamento de Efluentes Líquidos - SITEL.

3.2. Efluente Líquido Orgânico: São os despejos originados nos processos industriais, esgotos sanitários, águas pluviais contaminadas ou passíveis de contaminação e outros que se caracterizem por sua natureza tipicamente orgânica, de acordo com os critérios estabelecidos pela

FEPAM e/ou que tenham origem petroquímica.

3.3. Efluente Líquido Inorgânico: São os despejos originados nas purgas de água de refrigeração, águas pluviais contaminadas ou passíveis de contaminação e outros que se caracterizem por sua natureza tipicamente inorgânica de acordo com critérios estabelecidos pela FEPAM e que não tenham origem petroquímica.

3.4 - Águas Pluviais Não Contaminadas: São as águas pluviais não passíveis de contaminação e que atendam aos limites e/ou condições e estabelecidos para a qualidade de águas de classe II, conforme Resolução do CONAMA nº 20, de 18 de junho de 1986;

3.5. Padrão de Emissão de Carga: É o limite máximo de emissão de um poluente expresso em massa do poluente por dia.

3.6. Padrão de Emissão de Concentração: É o limite máximo de emissão de um poluente expresso em massa do poluente por volume de efluente líquido.

3.7. Média Mensal Legal de Carga: É a média aritmética dos valores de carga obtidos no mês de um parâmetro, considerando o resultado "Não Detectado" (ND) igual à metade do "Limite de Detecção" do método de análise do parâmetro.

3.8. Média Mensal Mínima de Carga: É a média aritmética dos valores de carga obtidos no mês de um parâmetro, considerando o resultado "Não Detectado" (ND) igual a zero.

4. CAMPO DE APLICAÇÃO: A presente Norma Técnica aplica-se somente à área do Pólo Petroquímico do Sul, definida pelo Decreto Estadual nº 34.761, de 02 de junho de 1993.

5. ÁREA DE ATUAÇÃO: A presente Norma Técnica destina-se às Fontes de Poluição do Pólo Petroquímico do Sul, instaladas ou que venham a se instalar.

6. DIRETRIZES E PADRÕES DE EMISSÃO PARA OS EFLUENTES LÍQUIDOS DAS INDÚSTRIAS LOCALIZADAS NO COMPLEXO BÁSICO DO PÓLO PETROQUÍMICO DO SUL

6.1. As indústrias devem segregar seus efluentes líquidos em três linhas distintas: efluente líquido orgânico, efluente líquido inorgânico e águas pluviais não contaminadas.

6.2. Os efluentes líquidos orgânicos devem ser encaminhados à Rede Coletora de Efluentes Líquidos Orgânicos, com destino ao SITEL.

6.3. Os efluentes líquidos inorgânicos devem ser encaminhados à Rede Coletora de Efluentes Líquidos Inorgânicos, com destino ao SITEL.

6.4. As águas pluviais não contaminadas devem ser encaminhadas à Rede Coletora de Águas Pluviais Não Contaminadas, com destino às Bacias de Acumulação e Segurança.

6.5. A vazão diária dos efluentes líquidos para o envio à Rede Coletora não pode ser maior que uma vez a meia e média aritmética das vazões diárias do efluente líquido no mês em questão.

6.6. Para o envio à Rede Coletora, os efluentes líquidos orgânicos e inorgânicos devem atender aos seguintes Padrões de emissão para os parâmetros pH e temperatura.

Efluente Líquido Orgânico: pH entre 6,0 e 10,0  
Temperatura até 50°C

Efluente Líquido Inorgânico: pH entre 6,0 e 9,0  
Temperatura até 50°C

6.7. Além destes Padrões de Emissão, os efluentes líquidos orgânicos e inorgânicos devem atender aos Padrões de Emissão de Carga e de Concentração que são estabelecidos pela

FEPAM para cada indústria durante o seu processo de Licenciamento Ambiental, conforme Norma Interna.

6.8. A média aritmética dos valores de carga obtidos no mês de um parâmetro não pode ultrapassar o Padrão de Emissão de Carga estabelecido para este parâmetro. Se houver somente 1 (um) valor de carga obtido no mês, este não pode ultrapassar o Padrão de Emissão de Carga estabelecido.

Cada resultado da análise de um parâmetro não pode ultrapassar o valor de seu Padrão de Emissão de Concentração.

Cada valor medido de pH e temperatura não pode descumprir aos limites estabelecidos.

6.8.1. Caso houver resultado de análise "Não Detectado" (ND), o resultado da média aritmética da média mensal legal de carga e a média mensal mínima de carga não pode ultrapassar o Padrão de Emissão de Carga estabelecido.

6.8.2. No caso de haver um único resultado de análise no mês e este for "Não Detectado: (ND), a quarta parte do produto do "Limite de Detecção" do método de análise pela respectiva vazão diária não pode ultrapassar o Padrão de Emissão de Carga estabelecido.

6.8.3. A indústria pode realizar análise(s) extra(s) de um parâmetro, além da frequência exigida pelo Programa de Automonitoramento, visando cumprir o Padrão de Emissão de Carga, desde que o número de análises no mês totalize no mínimo 4 (quatro). Se a realização da(s) amostragem(ens) extra(s) ocorrer no mês posterior, o(s) resultados(s) da(s) análise(s) será(ão) considerado(s) para o mês em questão.

6.9. Não é permitida a diluição dos efluentes líquidos a fim de cumprir os Padrões de Emissão estabelecidos, exceto nos casos previamente aprovados pela FEPAM.

6.10. Os efluentes líquidos orgânicos e inorgânicos devem ser objeto de automonitoramento. Os parâmetros que devem ser monitorados e as frequências de análise e medição são estabelecidos pela FEPAM através de Portaria própria.

## 7. DIRETRIZES E PADRÕES DE EMISSÃO PARA OS EFLUENTES LÍQUIDOS DO SISTEMA INTEGRADO DE TRATAMENTO DE EFLUENTES LÍQUIDOS - SITEL.

7.1. Os efluentes líquidos orgânicos e inorgânicos das indústrias, após chegarem ao SITEL, devem ser submetidos a tratamento em separado e unificados na entrada da primeira Lagoa de Estabilização.

7.2. O efluente líquido tratado pelo SITEL deve atender na entrada da primeira Lagoa de Estabilização ao Padrão de Emissão de pH entre 6,0 e 9,0.

7.3. O efluente líquido tratado pelo SITEL deve atender na saída da última Lagoa de Estabilização aos Padrões de Emissão listados a seguir:

PARÂMETRO	PADRÃO DE EMISSÃO
Temperatura (T)	40° C
Sólidos Dissolvidos Totais	2000 mg/l
Sólidos Sedimentáveis (SS)	1,0 ml/l
Carbono Orgânico Total (COT)	50 mg/l
Demanda Bioquímica de Oxigênio, em 5 dias, à 20°C (DBO5)	15 mg/l
Demanda Química de Oxigênio	100 mg/l
Óleos & Graxas (Mineral)	10 mg/l
Fenóis	0,05 mg/l
Nitrogênio Amoniacal (NH3 - N)	5,0 mg/l N

Cloretos	700 mg/l Cl-
Sulfetos	0,50 mg/l S-2
Cianetos	0,05 mg/l CN-
Sulfitos	1,0 mg/l SO <sub>3</sub> -2
Fluoretos	10 mg/l F-
Alumínio	5,0 mg/l Al
Arsênio Total	0,50 mg/l As
Bário	5,0 mg/l Ba
Bóro	5,0 mg/l B
Cádmio	0,10 mg/l Cd
Chumbo	0,10 mg/l Pb
Cobre	0,50 mg/l Cu
Cromo Hexavalente	0,05 mg/l Cr+6
Cromo Total	0,40 mg/l Cr
Estanho	4,0 mg/l Sn
Ferro	5,0 mg/l Fe
Manganês	0,50 mg/l Mn
Mercurio	0,005 mg/l Hg
Níquel	2,0 mg/l Ni
Prata	0,10 mg/l Ag
Selênio	0,05 mg/l Se
Titânio	5,0 mg/l Ti
Vanádio	1,0 mg/l V
Zinco	1,0 mg/l Zn

7.3.1. Considerando o contínuo desenvolvimento científico e tecnológico, a FEPAM reserva-se o direito de exigir o cumprimento de outros Padrões de Emissão não contemplados na presente Norma Técnica, bem como exigir a realização de outras análises físico-químicas, ensaios biológicos ou testes de toxicidade.

7.4. Cada resultado da análise, ensaio, teste ou medição de um parâmetro não pode descumprir o Padrão de Emissão estabelecido para este parâmetro.

7.5. O controle do cumprimento dos Padrões de Emissão dos parâmetros DQO e "Óleos e Graxas" é feito pelo resultado das análises após filtragem das amostras.

7.6. Os Padrões de Emissão de Concentração estabelecidos para o efluente líquido, após tratamento pelo SITEL, são válidos para uma vazão de disposição final de efluente líquido tratado de até 30.000 m<sup>3</sup>/dia. Para vazões maiores de disposição os Padrões de Emissão de Concentração ficam reduzidos na mesma proporção de incremento de vazão acima dos 30.000 m<sup>3</sup>/dia. Caso o Padrão de Emissão de Concentração fique menor que o "Limite de Detecção" do método de análise e o resultado da mesma for "Não Detectado" (NB), é considerado como resultado da análise a metade do "Limite de Detecção" do método de análise para fins de comparação com o Padrão de Emissão de Concentração.

7.7. O efluente líquido após tratamento pelo SITEL deve ser disposto no solo dentro da área do Pólo Petroquímico do Sul em conformidade com projetos aprovados ou a serem aprovados pela FEPAM.

7.8. O efluente líquido após tratamento pelo SITEL mesmo que disposto no solo, além de obedecer aos Padrões de Emissão estabelecidos, não deve conferir às águas superficiais e subsuperficiais características em desacordo com os padrões de qualidade estabelecidos pela FEPAM.

7.9 - Os afluentes líquidos orgânicos e inorgânicos ao SITEL, o afluente líquido à primeira Lagoa de Estabilização e o efluentes líquido tratado pelo SITEL devem ser objeto de automonitoramento. Os parâmetros que devem ser monitorados e as frequências de análise e medição são estabelecidos pela FEPAM através de Portaria própria.

8. INFRAÇÕES E PENALIDADES: as infrações às disposições contidas nesta Norma Técnica estão sujeitas às penalidades e procedimentos administrativos estabelecidos na Legislação vigente, destacando-se as penalidades estabelecidas na Lei nº 6.437, de 20 de agosto de 1977.

Porto Alegre, 27 de janeiro de 1995.

Verena Nygaard  
Diretora-Presidente da FEPAM.

## Anexo B

Padrões de emissão para concentração e carga dos efluentes líquidos da empresa em estudo estabelecidos na licença de operação concedida pela FEPAM.

PARÂMETRO	PADRÃO DE CARGA DIÁRIO (LIMITE DE CARGA)	PADRÃO DE CONCENTRAÇÃO
pH		6 a 10
Temperatura (T)		50 °C
Sólidos Sedimentáveis Totais (SST)	-	-
Sólidos Dissolvidos Totais (SDT)	215 kg	2300 ml/L
Demanda Química de Oxigênio (DQO)	-	-
Demanda Bioquímica de Oxigênio (DBO)	-	-
Óleos & Graxas (OG)	-	100mg/L
Fenóis	-	1,0mg/L
Cloretos	50 kg	550 mg/L
Cianetos	1 g	0,05 mg/L
Amônia (NH <sub>3</sub> )	2,5 kg	20 mg/L
Nitrato (NO <sub>3</sub> )	1,0 kg	15 mg/L
Nitrogênio Amoniacal (NH <sub>3</sub> - N)	6,0 kg	50 mg/L
Fósforo	1,8 kg	10 mg/L
Sulfato	50 kg	500 mg/L
Sulfeto	-	5,0 mg/L
Sulfito	-	-
Prata (Ag)	800 mg	0,05 mg/L
Alumínio	500 g	5,0 mg/L
Arsênio	-	0,50 mg/L
Bário	-	5,0 mg/L
Cálcio	-	-
Cádmio	1,0 g	0,05 mg/L
Cromo Total	4,0 g	0,20 mg/L
Cobre	6,0 g	0,20 mg/L
Ferro	1,0 kg	12,0 mg/L
Mercúrio	170 mg	1,0 µg/L
Potássio	-	-
Magnésio	-	-
Manganês	100 g	0,50 mg/L
Sódio	-	-
Níquel	3,0 g	0,10 mg/L
Chumbo	3,0 g	0,20 mg/L
Selênio	-	0,05 mg/L
Titânio	130 g	0,50 mg/L
Zinco	600 g	5,0 mg/L
Vanádio	-	1,0 mg/L
Boro	-	5,0 mg/L
Estanho	-	4,0 mg/L
Fluoreto	-	10 mg/L
Sólidos flutuantes	-	Ausentes
Vazão	-	-

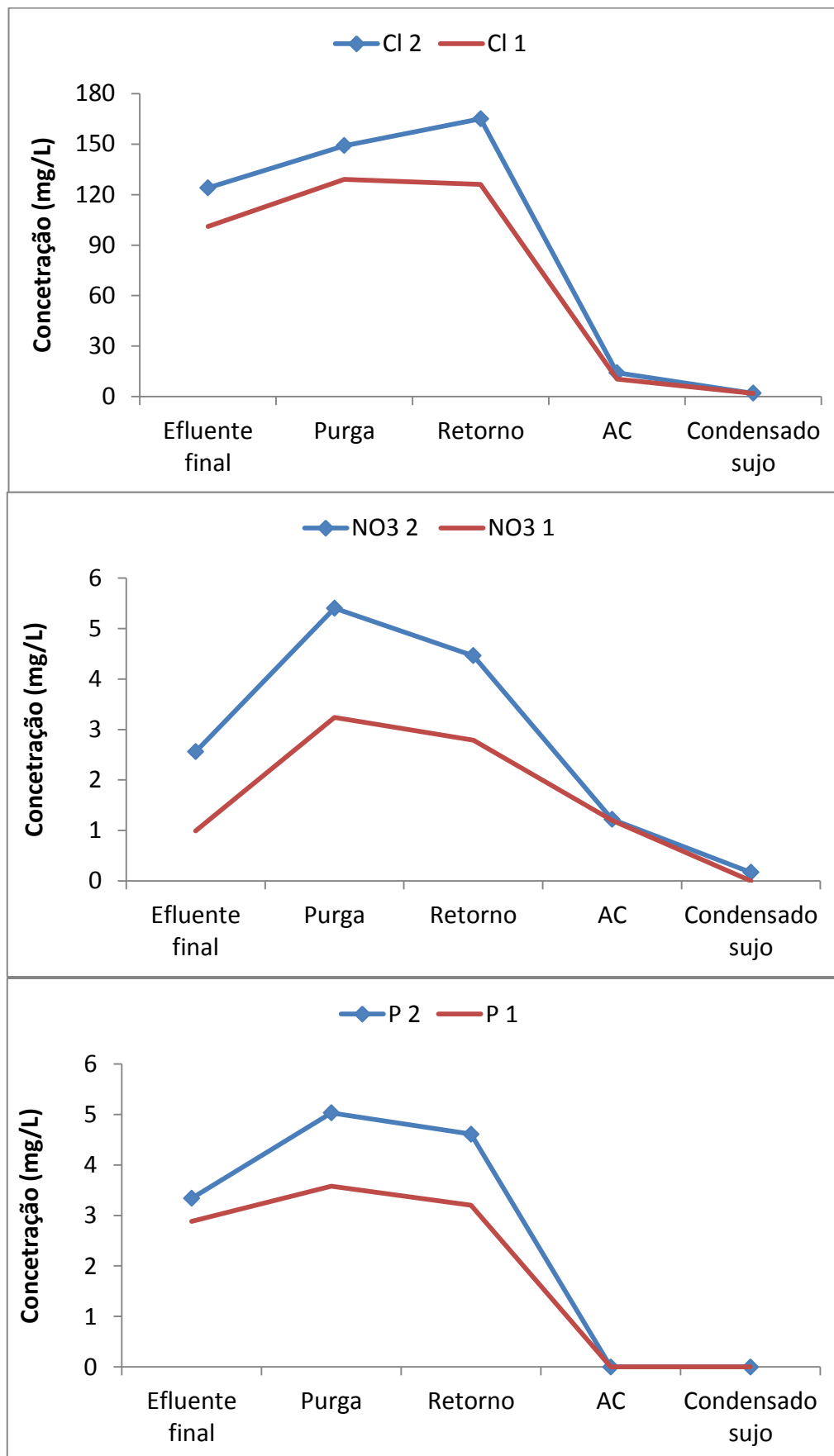
## Apêndice A

Resultados dos parâmetros que excederam os limites de carga do efluente no período de janeiro de 2011 a agosto de 2012. Os limites de carga estabelecidos em licença encontram-se na última coluna. Os valores foram extraídos dos laudos de monitoramento diário de efluentes da empresa.

	SDT	SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup>	CN <sup>-</sup>	Cl <sup>-</sup>	NH <sub>3</sub>	PT	TKN	NO <sub>3</sub> <sup>-</sup>
<b>Limite de carga</b>	<b>215</b>	<b>50</b>	<b>0,001</b>	<b>50</b>	<b>2,5</b>	<b>1,8</b>	<b>6</b>	<b>1</b>
jan/11	<b>256</b>	<b>76,9</b>	<b>0,002</b>	38,1	1,17	0,72	2,54	0,85
fev/11	<b>281</b>	30,5	<b>0,002</b>	<b>66,2</b>	0,77	1,27	2,69	0,78
mar/11	167	30,3	0	34,9	0,97	1,22	1,93	0,18
abr/11	<b>233</b>	10,2	0,001	<b>54,3</b>	1,69	1,27	3,01	0,3
mai/11	156	38,5	<b>0,003</b>	22	<b>2,57</b>	0,33	3,16	0,09
jun/11	184	26,1	0,001	11,9	<b>3,12</b>	1,36	4,15	0,38
jul/11	182	20,7	0,001	<b>54,7</b>	1,85	<b>2,06</b>	3,01	0,32
ago/11	123	31	0	<b>56,4</b>	1,65	0,93	2,82	0,19
set/11	177	25,3	<b>0,002</b>	35,6	0,9	0,95	2,51	0,19
out/11	167	14,2	0,001	<b>52,6</b>	1,54	0,75	4,93	0,83
nov/11	<b>226</b>	<b>66,6</b>	0	<b>100</b>	2,25	<b>1,88</b>	<b>6,07</b>	0,95
dez/11	<b>256</b>	17,4	<b>0,001278</b>	<b>92,9</b>	1,93	<b>3,13</b>	<b>6,24</b>	<b>1,7</b>
jan/12	<b>220</b>	48,9	0,001	46,9	1,87	<b>2</b>	5,72	0,72
fev/12	193	19,1	0	<b>117</b>	<b>4,13</b>	<b>1,94</b>	<b>7,89</b>	0,58
mar/12	187	<b>113</b>	0,001	31,5	<b>6,35</b>	1,24	<b>10,2</b>	0,76
abr/12	179	18,9	<b>0,002</b>	34,8	<b>2,99</b>	1,01	5,97	0,39
mai/12	176	<b>75,4</b>	0,001	35,1	<b>3,82</b>	0,44	<b>7,05</b>	0,58
jun/12	210	<b>57,2</b>	<b>0,002</b>	16,1	2,21	1,4	5,61	0,57
jul/12	204	<b>90,2</b>	<b>0,005</b>	5,7	1,39	1,03	4,5	<b>1,11</b>
ago/12	186	16,6	0	<b>70,6</b>	2,08	1,04	4,19	0,61

## Apêndice B

Gráficos com os resultados de concentração dos parâmetros  $\text{NO}_3^-$ ,  $\text{Cl}^-$  e PT.





## Apêndice C

Gráficos com os resultados de carga dos parâmetros  $\text{NO}_3^-$ ,  $\text{Cl}^-$  e PT.

