



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



Avaliação do Potencial de Reuso do Efluente Gerado na Refap

Autor: Alice Menezes D'Almeida

Orientador: Liliana Amaral Féris

Porto Alegre, dezembro de 11

Sumário

Sumário	ii
Agradecimentos	iii
Resumo	iv
Lista de Figuras	v
Lista de Tabelas	vi
Lista de Abreviaturas e Siglas	vii
1 Introdução	1
2 Revisão Bibliográfica	2
2.1 Reuso de água na indústria	2
2.2 Caracterização de águas e efluentes	6
2.3 Processo de refino	9
3 Caracterização da área de estudo	14
4 Metodologia	20
5 Resultados	22
6 Conclusões e Trabalhos Futuros	34
7 Referências	35
Anexos	37

Agradecimentos

Primeiramente, agradeço aos meus pais, Antônio e Zaíra, por todo o amor e incentivo, sempre me mostrando que, com esforço, tudo é possível.

Ao Rafael, pelo carinho e pela compreensão.

À Adriana, por todos os conselhos, sempre muito úteis.

À Ana, minha grande amiga e conselheira espiritual.

Ao Carlo, com quem dividi madrugadas de estudo e as melhores festas.

Aos meus queridos amigos “antigos”, Cauã, Matheus e Renan, pelas conversas nos corredores do DEQUI.

Aos meus “novos” amigos, Giulia, Gabi, Nati, Laís, Lúcio e Yana, por todos os momentos de descontração.

À minha orientadora, Prof^a Liliana Amaral Féris, por toda a dedicação e auxílio na elaboração deste trabalho.

Por fim, à todas as pessoas que de alguma forma me apoiaram durante esta jornada.

Resumo

A utilização correta dos recursos hídricos é uma preocupação de ordem mundial e cada vez mais presente. O reuso de efluentes industriais, quando aplicado corretamente, é uma forma de reduzir a captação de águas feita pelas indústrias e reduzir os efluentes por elas gerados. O presente trabalho foi desenvolvido na Refinaria Alberto Pasqualini – Refap S/A e teve como objetivo a identificação dos efluentes gerados na empresa e a avaliação da possibilidade de reuso do seu efluente como água de reposição para as Torres de Resfriamento. A Refap capta uma vazão de 1300 m³/h de água bruta, da qual 45% é utilizada para a alimentação das torres de resfriamento. O efluente gerado na Refap possui uma vazão média de 400 m³/h, que representa cerca de 65% da água necessária para as torres de resfriamento. Foi feita uma avaliação dos parâmetros do efluente tratado, para averiguar se ele está dentro das especificações exigidas para a água das torres. Dentre os onze parâmetros avaliados, apenas três (zinco, fósforo e DQO) apresentaram valores fora da faixa de concentração estipulada para as torres de resfriamento. Considerando que o efluente da Refap teve grande parte dos parâmetros de acordo com as especificações das torres, tal fato indica que ele poderia ser utilizado como água de reposição para as mesmas, necessitando, porém, de tratamento complementar para garantir que todos os parâmetros estejam dentro das especificações.

Lista de Figuras

Figura 2.1: Usos típicos de água na indústria de processos químicos (MANN, 1999 apud SMITH, 1995b)	3
Figura 2.2: Esquema de reuso e reciclo para uma planta industrial (SENEVIRATNE, 2007).....	4
Figura 3.1: Fluxograma da captação de água bruta na Refap	14
Figura 3.2: Distribuição do consumo de água na Refap	16
Figura 3.3: Estação de tratamento de despejos industriais (ETDI) da Refap.....	167
Figura 3.4: Área das diferentes redes de efluentes da Refap	19
Figura 5.1: Fluxograma simplificado da geração de efluentes na Refap	22
Figura 5.2: Análise da concentração de sulfetos no efluente final.....	225
Figura 5.3: Análise da concentração de sólidos suspensos no efluente final.....	26
Figura 5.4: Análise da concentração de zinco no efluente final.....	26
Figura 5.5: Análise do pH do efluente final	27
Figura 5.6: Análise da concentração de DQO no efluente final.....	28
Figura 5.7: Análise da concentração de fósforo no efluente final.....	29
Figura 5.8: Análise da concentração de CaCO ₃ no efluente final.....	30

Lista de Tabelas

Tabela 3.1: Distribuição da água bruta captada na Refap	15
Tabela 4.1: Controle de Parâmetros físico-químicos das Torres de Resfriamento	21
Tabela 5.1: Contaminantes e vazões dos efluentes gerados na Refap.....	24
Tabela 5.2: Análises da concentração de cloretos no período de Março/09 a Julho/11	31
Tabela 5.3: Análises da concentração de Ferro total no período de Março/09 a Março/11	32

Lista de Abreviaturas e Siglas

API – American Petroleum Institute

BAE – Bacia de Aeração

CONAMA – Conselho Nacional do Meio Ambiente

COT – Carbono Orgânico Total

DBO – Demanda Bioquímica de Oxigênio

DQO – Demanda Química de Oxigênio

ETA – Estação de Tratamento de Água

ETDI – Estação de Tratamento de Despejos Industriais

FCC – Craqueamento Catalítico em Leito Fluidizado

FEPAM – Fundação Estadual de Proteção Ambiental Henrique Luis Roessler

GLP – Gás Liquefeito de Petróleo

HDT – Hidrotratamento

ILAB – Sistema Informatizado de dados de resultados e análises laboratoriais da PETROBRAS

LO - Licença de Operação

MBR – Biorreator à Membrana

PPI – Parallel Plate Interceptor

SISAUTO – Sistema de Automonitoramento

RAT – Resíduo de Fundo da Destilação Atmosférica

TAC – Tanque de Contaminados

TAO – Tanque de Oleosos

UAR – Unidade de Águas Residuais

UCR – Unidade de Coqueamento Retardado

URE – Unidade de Remoção de Enxofre

1 Introdução

A escassez de água está se tornando uma preocupação mundial. Com o crescimento populacional, também aumenta o consumo dos recursos hídricos e a geração de efluentes. Segundo estudos, se o crescimento populacional e o aumento do consumo de recursos hídricos continuarem no ritmo atual, a perspectiva é de que aproximadamente metade da população irá sofrer com a escassez de água em 2025 (KULSHRESHTHA, 1997).

Para evitar esta situação, é de extrema importância o gerenciamento correto de recursos hídricos e do despejo de efluentes. Aplicando técnicas de reuso e o tratamento correto, é possível utilizar melhor os efluentes gerados, diminuindo a necessidade de captação de água bruta.

A indústria é o segundo maior consumidor de recursos hídricos, tendo a média de consumo mundial de 21%. Em primeiro lugar está a agricultura, que utiliza aproximadamente 63% dos recursos hídricos mundiais (Planeta Orgânico, 2003). As refinarias estão entre os tipos de indústria que mais consomem água, pois a necessitam em praticamente todos os seus processos.

A Refinaria Alberto Pasqualini – Refap S/A é uma refinaria de petróleo situada em Canoas (RS). A Refap capta, em média, 1300 m³/h de água bruta. Desta água captada, aproximadamente 45% é destinada para a alimentação das torres de resfriamento. O reuso do efluente da Refap como alimentação das torres de resfriamento se torna interessante, pois significa reduzir a captação de água quase que pela metade.

O presente trabalho tem como objetivo a identificação do efluente gerado na Refinaria Alberto Pasqualini – Refap S/A e a avaliação da possibilidade de reuso deste como água de reposição para as torres de resfriamento.

Os objetivos específicos consistem em:

- Estudo do processo industrial, identificando os pontos de geração de efluentes;
- Caracterização dos efluentes gerados e tratados;
- Avaliação da viabilidade técnica de reuso das águas tratadas como reposição das torres de resfriamento.

2 Revisão Bibliográfica

Este capítulo aborda assuntos importantes relativos ao tema estudado, que servem de subsídios à compreensão do trabalho. A pesquisa realizada sobre reuso industrial foi realizada utilizando os livros *Industrial Water Reuse and Wastewater Minimization* (Mann, 1999), *Reuso da Água: conceitos, teorias e práticas* (Costa, 2007) e *A Practical Approach to Water Conservation* (Seneviratne, 2007), além de artigos científicos citados no texto. Foi feita revisão sobre caracterização de águas e efluentes, onde foram utilizados os livros *Physical-chemical Treatment of Water and Wastewater* (Sincero, 2003), *Introdução à qualidade das águas e ao tratamento de esgotos* (Sperling, 2005) e *Caderno universitário 257* (Féris, 2007). Por fim, uma revisão sobre o refino de petróleo utilizando o livro *Processamento de Petróleo e Gás* (Índio, 2011) e a apostila do *Curso de Formação de Operadores de Refinaria: Processo de Refino* (Petrobrás, 2002).

2.1 Reuso de água na indústria

O setor industrial é um grande consumidor de recursos hídricos. Esse consumo varia de acordo com a tipologia e porte de cada indústria. Dentro da indústria, as unidades de processos e as utilidades estão entre os usos mais frequentes, como mostra a Figura 2.1.

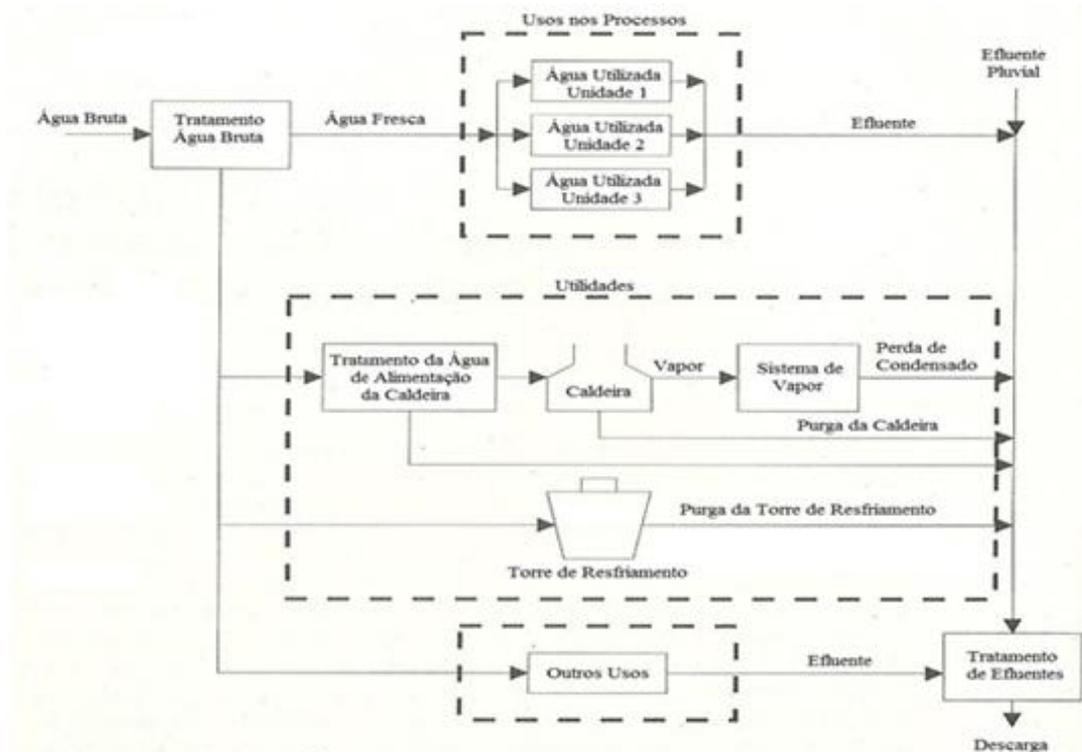


Figura 2.1: Usos típicos de água na indústria de processos químicos (MANN, 1999 *apud* SMITH, 1995b)

A Figura 2.1 também mostra as fontes de efluente típicas em uma indústria, que incluem as unidades de processos, purgas das torres e caldeiras, sanitários e água das chuvas. Desta forma, quanto maior a quantidade necessária de água, maior a geração de efluentes. Com a crescente preocupação com o esgotamento dos recursos hídricos, é de interesse geral a diminuição do consumo de água e a redução de despejos industriais.

Existem diversas maneiras para reduzir a quantidade de água consumida e a geração de efluentes na indústria, como regeneração, mudanças no processo, reciclo e reuso. O reuso de água normalmente objetiva três metas distintas (Mann, 1999 *apud* Rosain, 199). A primeira é tentar reduzir o consumo de água fresca, normalmente se utilizando o efluente de outro processo. A segunda meta é minimizar os despejos de efluentes, reduzindo o volume de águas residuais. A redução da vazão de uma corrente de água residual aumenta a concentração de contaminantes no efluente. Por último, ao se aplicar o reuso, espera-se por total eliminação do despejo, o que aconteceria se todo o efluente gerado de um processo pudesse ser reutilizado continuamente até não haver mais despejos líquidos. Apesar do alto custo para atingir estas metas, ao atingi-las elimina-se a necessidade de uma

permissão ambiental (licença de operação) para efluentes gerados no processo e custos associados a ele.

Segundo Ulson de Souza *et al.* (2008), algumas possibilidades de reuso e reciclo são:

- *Reuso sem regeneração*, onde a corrente de efluente de um determinado processo é utilizada como insumo para outro processo;
- *Reuso com regeneração*, onde este mesmo efluente advindo do primeiro processo passa por um pré-tratamento, antes de ser utilizado como insumo no segundo processo;
- *Reciclo*, que ocorre quando o efluente de um processo é utilizado como insumo no mesmo processo, possivelmente utilizando um pré-tratamento.

Através destas possibilidades, é possível montar estratégias de reuso e reciclo que melhor se adequem ao tipo de processo e efluente. Na Figura 2.2, tem-se um esquema de reuso e reciclo para uma determinada planta industrial.

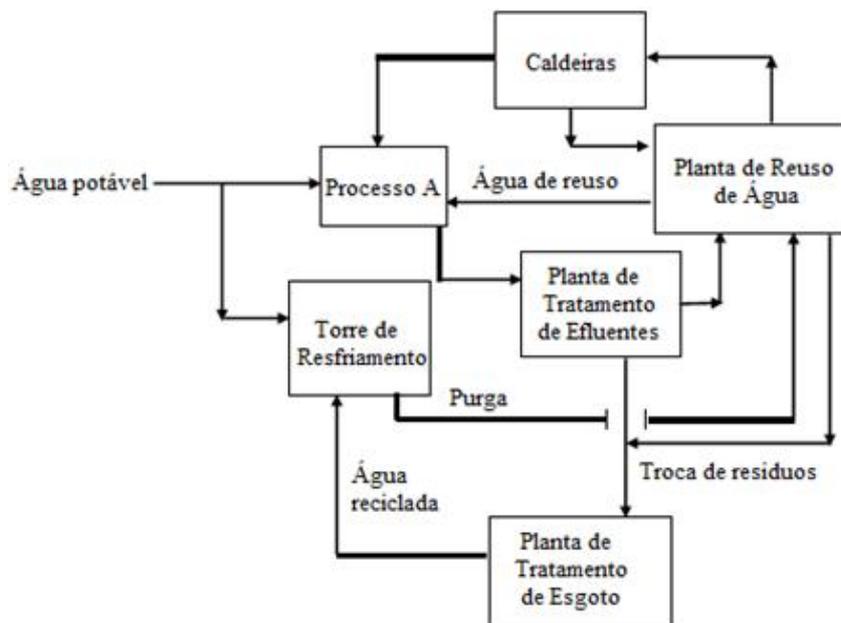


Figura 2.2: Esquema de reuso e reciclo para uma planta industrial (SENEVIRATNE, 2007)

Wang (1993) realizou um estudo em uma refinaria de petróleo, utilizando três correntes de efluentes, provenientes de processos de destilação, hidrodessulfurização (remoção de enxofre) e dessalgação (remoção de sais). Ele utilizou três sistemas para este caso de estudo: sem reuso, considerando o uso de água fresca em cada processo; reuso sem

regeneração; e reuso com regeneração. O reuso sem regeneração apresentou uma diminuição de 20% na geração de efluentes em relação ao não reuso, enquanto o reuso com regeneração apresentou uma redução de 58%. Além disso, houve uma redução de custos anuais de 20% e 26%, respectivamente.

O reuso de efluentes industriais inclui uma grande variedade de aplicações tais como resfriamento, sistema de produção de água quente ou vapor, alimentação de caldeiras, águas de processo, lavagem de tanques etc. É necessária a avaliação da qualidade do efluente em questão, pois, sabendo-se características químicas e físico-químicas deste efluente, é possível determinar em qual processo ele pode ser reutilizado, ou se há a necessidade de um pré-tratamento. Através destas características, também é possível avaliar os possíveis danos que este efluente pode causar em tubulações e outros equipamentos, tais como corrosão e incrustações.

Pode-se entender o reuso como o aproveitamento do efluente após uma extensão do seu tratamento, com ou sem investimentos adicionais. Nem todo o volume de esgoto gerado precisa ser tratado para ser reutilizado, porém existem casos em que estes efluentes exigem um processo bastante específico de purificação. Essas especificações devem sempre respeitar o princípio de adequação da qualidade da água à sua utilização, devendo-se sempre observar uma série de providências e cuidados.

No caso de efluentes tratados que possuam características que os tornam impróprios para o reuso, há a possibilidade de tratamentos complementares, a fim de enquadrarem este efluente para o uso desejado. Efluentes com alto teor de cloretos, por exemplo, apresentam potencial corrosivo para as tubulações e equipamentos. Combinando estratégias de reuso de efluentes e técnicas de dessalinização, é possível converter o efluente em água de alta qualidade, que poderá suprir inúmeras aplicações industriais (MADWAR, 2002).

Analisando as práticas de reuso utilizadas ao redor do mundo, percebe-se que alguns países têm alcançado um significativo progresso no que diz a respeito do reuso de efluentes industriais, criando leis, regulamentando e investindo em projetos estratégicos, enquanto outros países ainda necessitam de planejamento adequado e regulamentação (MADWAR, 2002). Nos EUA, o reuso de águas cresce, aproximadamente, 15% ao ano. Da mesma forma, na Austrália e em países da União Europeia, a prática do reuso se encontra em expansão (MILLER, 2006).

No Brasil a Lei n.9.433 de 8 de Janeiro de 1997, capítulo II, artigo 20, inciso I, determina, entre os objetivos da Política Nacional de Recursos Hídricos, “assegurar à atual

e às futuras gerações a necessária disponibilidade de água, em padrões de qualidade adequados aos respectivos usos”. Os Planos Diretores de Recursos Hídricos de Bacias Hidrográficas apontam os problemas de saneamento básico, coleta e tratamento de esgotos e fazem propostas para a implementação de saneamento básico. Entretanto, ainda não existe um incentivo para as atividades de reuso de água, utilizando efluentes pós-tratados. Isso se deve, talvez, ao relativo desconhecimento dessa tecnologia e por motivos de ordem sócio-cultural (COSTA, 2007 *apud* SALATI, 1999).

2.2 Caracterização de águas e efluentes

A caracterização de águas e efluentes é de extrema importância. Através da caracterização é possível definir a qualidade da água, ou se o efluente está enquadrado nos requisitos para o despejo no corpo receptor. A caracterização de efluentes é essencial para definir qual o melhor tratamento de determinado efluente, pois é através desta que saberemos as suas características e contaminantes presentes.

A qualidade da água pode ser representada através de diversos parâmetros, que traduzem suas principais características físicas, químicas e biológicas. Da mesma forma, através destes parâmetros, pode-se definir a qualidade de um efluente.

Os parâmetros abordados a seguir podem ser utilizados de maneira geral, tanto para caracterização de águas de abastecimento, águas residuais, mananciais e corpos receptores.

2.2.1. Matéria orgânica e inorgânica

A matéria orgânica presente nos efluentes é uma característica de suma importância para a definição da qualidade do mesmo. Ela é a principal causadora de problema de poluição para os corpos receptores, onde ocorre o consumo do oxigênio dissolvido pelos microrganismos nos seus processos metabólicos de utilização e estabilização da matéria orgânica. Para determinar a matéria orgânica presente podem ser adotados métodos de detecção. Os métodos mais importantes serão detalhados a seguir:

a. Demanda Química de Oxigênio (DQO)

A DQO indica a concentração de matéria orgânica e inorgânica presente. Significa a quantidade de oxigênio quimicamente utilizada para a oxidação da matéria orgânica e inorgânica em uma amostra.

b. Demanda Bioquímica de Oxigênio (DBO)

A DBO indica a concentração de matéria orgânica presente. A matéria orgânica biodegradável pode ter origem natural, matéria orgânica vegetal e animal, e pode estar presente em efluentes domésticos e industriais. Quando lançada em pequenas quantidades, é assimilada pelos organismos vivos dos ecossistemas. Porém, despejos com concentrações excessivas de matéria orgânica podem ser prejudiciais ao corpo receptor.

A decomposição da matéria orgânica é realizada por microrganismos que se reproduzem com rapidez e consomem uma grande quantidade de oxigênio do meio aquático pela sua respiração. Quanto maior a concentração de alimento, maior será a proliferação de bactérias e maior a demanda de oxigênio do meio. O risco aos ecossistemas ocorre quando a quantidade de oxigênio dissolvido no corpo receptor fica muito reduzida, chegando a valores próximos ao zero. Neste caso, todos os organismos aquáticos que dependem do oxigênio não terão como sobreviver.

c. Carbono Orgânico Total (COT)

O potencial poluente de um efluente também pode ser avaliado através da medição do teor de carbono nesse efluente. Como o carbono reage com oxigênio, quanto mais carbono, maior o poder de poluidor. Para medir o teor de carbono, a matéria orgânica é totalmente oxidada e o carbono é convertido em dióxido de carbono (CO_2). O CO_2 produzido é determinado por sensores, frequentemente por infravermelho.

2.2.2. Outros parâmetros

Após a identificação da matéria orgânica e inorgânica presentes, podem-se analisar outros parâmetros, a fim de complementar a caracterização das águas e efluentes. São eles:

a. Cor

A coloração da água varia de acordo com as substâncias nela dissolvidas. Pode ter origem natural ou antropogênica (causada pelo homem). Quando sua origem é natural, não representa risco direto à saúde; a origem industrial, por sua vez, pode apresentar, ou não, toxicidade. O aumento de compostos corados pode dificultar a penetração da radiação solar na água, diminuindo a ação fotossintética e prejudicando o corpo receptor.

b. Turbidez

A turbidez representa o grau de interferência com a passagem da luz através da água, conferindo uma aparência turva. A redução de transparência da água se deve à presença de partículas em suspensão. Algas e argilas podem determinar uma alta turbidez da água, assim como dejetos industriais e esgotos domésticos.

c. Sólidos em suspensão

Os sólidos em suspensão contidos em um despejo tendem a se depositar no fundo e nas margens do corpo receptor. Em consequência da sua decomposição, causam redução do teor de oxigênio dissolvido e inibição da propagação da fauna aquática. Quando há a presença de compostos sulfurados, podem adquirir um odor característico.

d. Temperatura

Variações de temperatura podem ocorrer por transferência de calor no meio ou por despejos industriais. Uma elevação da temperatura do corpo receptor resulta na redução da solubilidade do oxigênio na água.

e. pH

O pH expressa a concentração de íons hidrogênio, indicando a condição de acidez, neutralidade ou alcalinidade da água. Para os organismos aquáticos, o valor adequado do pH é em torno de 7, que representa condição de neutralidade.

f. Dureza

Está associado com a concentração de cátions multimetálicos em solução. Os cátions mais frequentemente associados com a dureza são Ca^{2+} e Mg^{2+} . Em condições de supersaturação, esses cátions reagem com ânions na água, formando precipitados. A dureza correspondente à alcalinidade é chamada dureza carbonato, associada a HCO_3^- e CO_3^{2-} .

g. Oxigênio dissolvido

O oxigênio dissolvido (OD) é altamente necessário para a fauna aquática do corpo receptor. Durante a estabilização da matéria orgânica, as bactérias fazem uso do oxigênio nos seus processos respiratório, o que pode vir a causar uma redução de OD no meio.

h. Cloretos

Todas as águas naturais, em maior ou menor escala, contêm íons resultantes da dissolução de minerais. Os íons cloretos (Cl⁻) são advindos da dissolução de sais, como o cloreto de sódio.

Para um efluente destinado ao reuso, a concentração de cloretos é um parâmetro importante de ser definido. Altas concentrações elevadas de cloretos são prejudiciais, tanto para reuso industrial, quanto no reuso para irrigação.

2.3 Processo de refino

O petróleo, no estado em que é extraído, tem pouquíssimas aplicações, servindo quase que somente como óleo combustível. É uma mistura complexa, composta por moléculas, hidrocarbonetos e impurezas. Refino é composto de uma série de beneficiamentos do petróleo, para que se possam obter os seus derivados e o seu potencial energético seja aproveitado ao máximo. No processo de refino, os hidrocarbonetos são separados e as impurezas são removidas.

Os diversos tipos de processos de refino que constituem uma refinaria de petróleo são comumente classificados de acordo com o tipo de transformação que agregam à corrente de entrada, consistindo em:

- Processos de separação;
- Processos de conversão;
- Processos de tratamento;
- Processos auxiliares.

2.3.1. Processos de separação

Processos de separação têm com objetivo fracionar o petróleo, ou outra corrente intermediária da refinaria, empregando um processo físico de separação. Os processos de separação mais importantes em uma refinaria são a dessalinização e a destilação.

a. Dessalinização

Antes de iniciar o processo de refino, o petróleo cru precisa ser tratado para a remoção de sais corrosivos, através de um processo chamado dessalinização ou dessalgação. Este processo consiste em uma “lavagem” do petróleo, através do seu aquecimento com cerca

de 3-10% do seu volume em água, que dissolve os sais. A água então é separada do petróleo em um vaso de separação.

A água utilizada na dessalinização é parcialmente tratada e proveniente de outras etapas do refino.

b. Destilação

É o processo básico de separação do petróleo. Separa o petróleo em diferentes frações de hidrocarbonetos, com base na diferença de suas temperaturas de ebulição.

Unidade de destilação é o conjunto de operações unitárias que pode englobar diversas operações individuais de destilação que, vistos como um sistema, fracionam uma carga em diversas correntes de saída. Os dois tipos principais de unidades de destilação mais comumente encontrados em refinarias de petróleo são:

- Unidade de destilação atmosférica:

Fraciona o petróleo em correntes de GLP, naftas, querosene gasóleos atmosféricos e resíduos atmosféricos (RAT). Antes de serem encaminhadas para os tanques de armazenamento, essas correntes necessitam passar por processos adicionais.

O petróleo cru dessalinizado é aquecido a uma temperatura de 400° C, que é a máxima temperatura que se pode aquecer o petróleo sem que haja decomposição térmica. A esta temperatura, boa parte do petróleo já está vaporizado e esta carga alimenta uma torre de destilação à pressão atmosférica.

- Unidade de destilação a vácuo:

O resíduo de fundo da unidade de destilação atmosférica (RAT), que não pode ser destilado sob pressão atmosférica sem sofrer decomposição térmica, é encaminhado para a unidade de destilação a vácuo. Esse resíduo é fracionado em correntes de gasóleo de vácuo e resíduo de vácuo, que serão utilizadas como matérias-primas para outras unidades do processo.

A destilação a vácuo ocorre a pressões muito baixas, o que promove uma consequente redução da temperatura de ebulição da carga. Assim, é possível retirar as frações desejadas do RAT sem que ocorra a decomposição térmica que ocorreria no caso de temperaturas mais elevadas.

Não existem refinarias sem unidade de destilação. A maioria utiliza um esquema de refino que contempla ambas as unidades de destilação. Algumas refinarias, devido às características do petróleo utilizado, possuem apenas uma das duas unidades.

2.3.2. Processos de conversão

Os processos de conversão promovem reações químicas com o objetivo de obter misturas de hidrocarbonetos que possuam maior interesse econômico. Tais processos mudam a estrutura das moléculas dos hidrocarbonetos, através da quebra das mesmas em moléculas menores, da sua junção para a formação de moléculas maiores ou do rearranjo delas em moléculas de melhor qualidade. Esses processos podem ser térmicos, como o coqueamento retardado, ou catalíticos, como o craqueamento catalítico em leito fluidizado.

a. Coqueamento Retardado

A unidade de coqueamento retardado (UCR) tem como objetivo converter termicamente resíduos de petróleo em correntes líquidas de maior valor agregado, com destaque para aquelas que irão compor a produção de óleo diesel. Neste processo também é formado o coque, composto por carbono sólido e hidrocarbonetos. Apesar de ter menor valor de mercado em comparação com outros produtos da unidade, o coque encontra mercado no Brasil e no exterior em uma série de aplicações.

Este processo tem como vantagens o aumento da conversão dos petróleos pesados, aumento da produção de óleo diesel, consumo dos resíduos de vácuo, aumento da margem de refino das refinarias, entre outras.

Os produtos da unidade são: gás combustível, GLP, naftas, gasóleos e coque.

b. Craqueamento catalítico em leito fluidizado

O craqueamento catalítico é o processo mais utilizado para converter frações pesadas em derivados mais nobres, como gasolina e GLP, através do aquecimento, da pressão e da ação de um catalisador. Ao entrar em contato com o catalisador em temperatura elevada, a carga do processo se vaporiza e sofre decomposição gerando uma mistura de faixa de destilação muito mais ampla que a carga original e mais rica em componentes leves.

2.3.3. Processos de Tratamento

Processos de tratamento são utilizados para melhorar a qualidade dos derivados, eliminando as impurezas que possam comprometer a sua qualidade final. As quantidades e tipos de impurezas existentes nos produtos variam de acordo com o tipo de petróleo que foi processado. Esses processos são de natureza química, tendo como objetivo eliminar os contaminantes presentes e estabilizar quimicamente o produto acabado, sem provocar profundas modificações nas frações. Pertencem a esse grupo: o hidrotratamento, tratamento Merox e tratamento Bender, entre outros.

a. Hidrotratamento

O processo de hidrotratamento (HDT) tem como objetivo de melhorar as propriedades de um produto sem alterar fortemente a sua faixa de destilação original. É usado para remover impurezas, tais como enxofre, oxigênio, haletos e traços de metais. Pode ser aplicado a quase todas as frações de petróleo, desde a nafta até as frações residuais.

b. Tratamento Bender

Este processo é aplicado às frações intermediárias do petróleo, como nafta, querosene e óleo diesel. Consiste na oxidação catalítica, em leito fixo, de mercaptanas a dissulfetos, utilizando ar e enxofre como agentes oxidantes, em meio alcalino.

Este processo é caracterizado como “adoçamento”, isto é, um processo que tem como objetivo transformar compostos agressivos de enxofre (S, H₂S, RSH) em outros menos prejudiciais (RSSR e dissulfetos) sem, no entanto, retirá-los do produto. O teor total de enxofre não é alterado.

c. Tratamento Merox

É um tratamento mais moderno, podendo ser aplicado tanto em frações mais leves, como GLP e nafta, quanto em frações intermediárias, como querosene e diesel. Baseia-se na extração cáustica de mercaptanas presentes nos derivados, com sua posterior oxidação a dissulfetos, ao mesmo tempo em que a solução cáustica é regenerada.

2.3.4. Processos Auxiliares

Processos auxiliares são aqueles que se destinam a fornecer insumos à operação de outros processos ou aqueles cujo objetivo é o de tratar correntes efluentes das operações

industriais. Incluem-se nesse grupo: geração de hidrogênio, recuperação de enxofre, unidade de águas ácidas e utilidades.

a. Geração de hidrogênio

Esse processo tem se tornado mais presente à medida que cresce a importância do HDT. Tem como objetivo suprir a demanda de hidrogênio dessas unidades. O processo mais usual de geração de hidrogênio consiste na reação química de hidrocarbonetos com vapor d’água, conhecido como reforma a vapor. Esta reação ocorre em elevadas temperatura na presença de um catalisador à base de níquel.

b. Recuperação de enxofre

A unidade de recuperação de enxofre (URE) tem como objetivo produzir enxofre na sua forma elementar (S) a partir de uma corrente de gás ácido rica em gás sulfídrico (H_2S). Ocorre uma oxidação parcial do gás sulfídrico com ar, gerando enxofre e água. A reação é feita em uma etapa térmica, com temperaturas superiores a $1000^\circ C$, e uma catalítica, com temperaturas inferiores a $300^\circ C$.

c. Unidade de águas ácidas

Em uma refinaria, quando a água está contaminada com ácidos tais como H_2S e HCl , ela é denominada “água ácida”. A água ácida também pode conter outros contaminantes, como amônia, fenol e cianeto, pois diversos efluentes podem ter como destino a unidade de águas ácidas.

A carga dessa unidade pode ser proveniente de qualquer unidade de refino que utilize água ou vapor d’água para purificação de alguma corrente. A destilação, o hidrotreatamento (HDT), o craqueamento catalítico fluidizado (FCC) e o coqueamento retardado são exemplos de unidades geradoras de água ácida.

Na unidade de águas ácidas, faz-se a retificação da água com o uso de vapor d’água em diferentes níveis de pressão, produzindo duas correntes gasosas: uma rica em amônia e outra rica em H_2S .

3 Caracterização da área de estudo

O presente trabalho foi realizado na Refinaria Alberto Pasqualini – Refap S/A. A Refap é uma empresa do Sistema Petrobras que atua no negócio de Energia. Situada no município de Canoas (RS), começou a operar em 1968, como uma unidade de operações da Petrobras, chamada de Refinaria Alberto Pasqualini.

Os itens a seguir descrevem o sistema de captação de água na Refap e a estação de tratamento de efluentes.

3.1. Captação de água na Refap

A captação de água bruta na Refap é feita diretamente no rio dos Sinos, que se encontra a, aproximadamente, 10 km de distância da refinaria. A água captada é bombeada até o lago superior, que se encontra nas instalações da refinaria. O lago superior abastece as utilidades e o lago inferior. Este segundo consiste em um reservatório de água para o combate a incêndio. Um esquema da captação de água é representado na Figura 3.1.

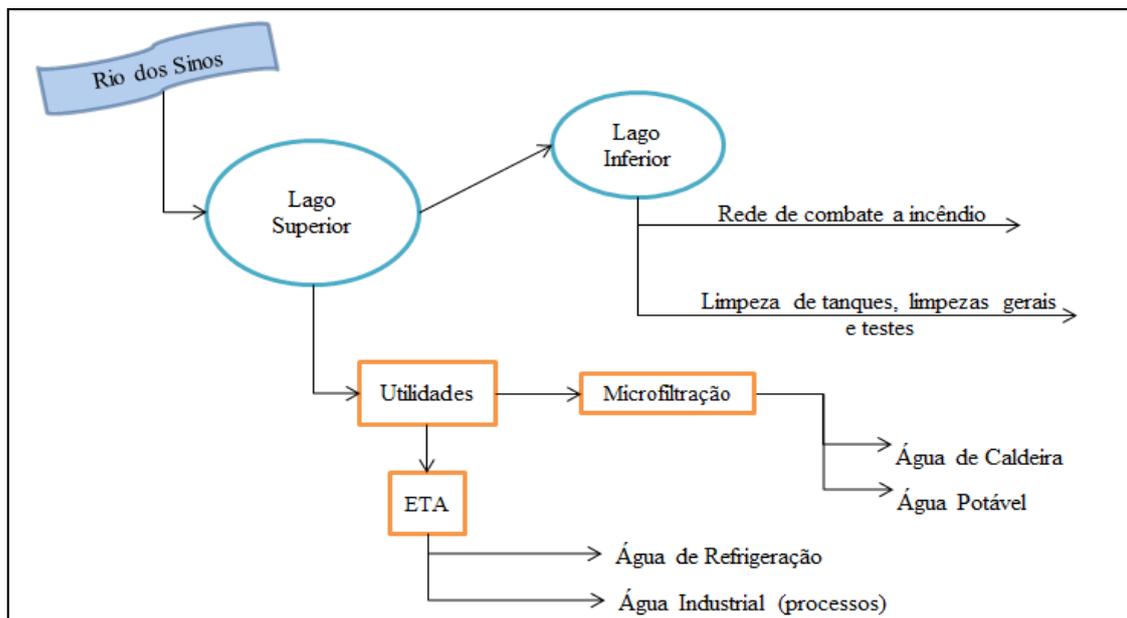


Figura 3.1: Fluxograma da captação de água bruta na Refap

Como pode ser observado na Figura 3.1, o lago inferior não supre apenas a rede de combate a incêndio. Este reservatório também destina água para a limpeza de tanques, limpezas gerais e testes. Um teste pode envolver um tanque que esteve em manutenção: antes de utilizá-lo novamente para armazenamento de óleo cru ou produtos, enche-se ele

com água para testá-lo. Esta água proveniente do lago inferior não possui nenhum tratamento.

A água encaminhada para as utilidades se divide em duas correntes, como mostra a Figura 3.1. A primeira corrente é destinada para a microfiltração, onde a corrente de saída será utilizada como água potável e água para a caldeira. A segunda corrente é encaminhada para a estação de tratamento de água (ETA). Ela passa por um processo de clarificação. Após a clarificação, parte desta corrente é encaminhada para as torres de resfriamento como água de reposição. A corrente que resta passa por uma filtração e se torna água industrial, que vai ser utilizada nos processos da refinaria.

A vazão de água bruta captada tem como vazão média 1300 m³/h. A distribuição desta água captada é mostrada na Tabela 3.1.

Tabela 3.1: Distribuição da água bruta captada na Refap

	Lago superior	Lago Inferior	ETA		Microfiltração	
	Captação	Incêndio	Industrial	Reposição torres	Caldeira	Potável
Vazão (m³/h)	1300	185	110	609	200	237

Analisando a Tabela 3.1, pode-se perceber que a reposição de água de refrigeração para as torres representa quase 50% da captação total de água na refinaria. A distribuição do consumo de água na Refap está representada na Figura 3.2.

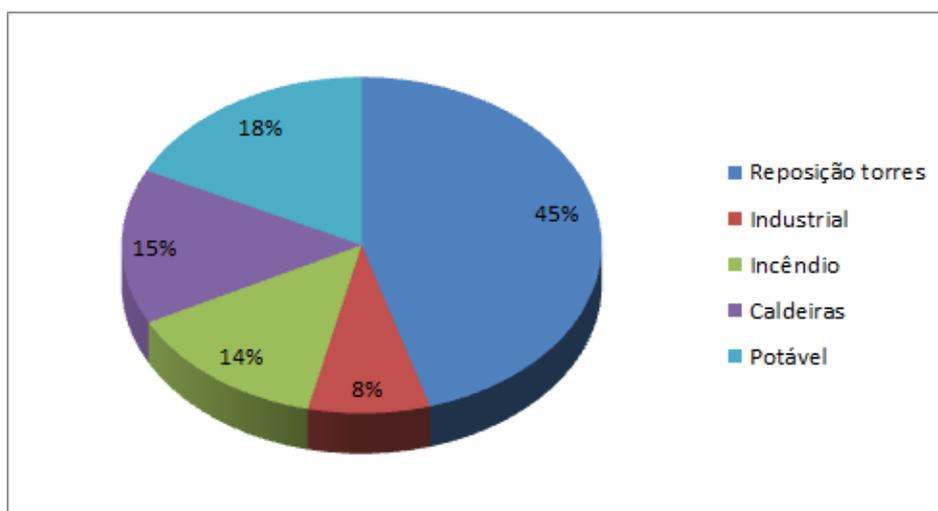


Figura 3.2: Distribuição do consumo de água na Refap

3.2. Estação de Tratamento de Despejos Industriais (ETDI)

Os efluentes da Refap se dividem em quatro tipos: efluente oleoso, efluente contaminado, efluente pluvial e efluente cloacal. O oleoso é a fração do efluente com alta concentração de contaminantes, como hidrocarbonetos e fenóis. A sua vazão varia entre 190 m³/h, com tempo seco, e 450 m³/h, em épocas de chuva. O efluente contaminado possui uma baixa concentração de contaminantes, com sua vazão variando entre 70 e 500 m³/h. O efluente cloacal é composto pelo despejo de todos os sanitários da Refap. É livre de contaminantes químicos, tendo somente contaminantes biopatológicos, e possui uma vazão em torno de 10 m³/h. O efluente pluvial não possui contaminantes. Sua rede de captação se encontra nas ruas, estacionamentos internos e telhados dos prédios administrativos. Não possui medição de vazão.

Com exceção ao efluente pluvial, o restante dos efluentes é encaminhado para a estação de tratamento de despejos industriais (ETDI). A ETDI é composta por um tratamento primário, que visa remover o óleo livre, e consiste em desarenadoras, separadores de água e óleo e uma flotadora; e um tratamento secundário para a remoção de carga orgânica e inorgânica, que consiste em uma bacia de aeração (BAE), quatro conjuntos de biodiscos e uma etapa de clarificação. A Figura 3.3 mostra o fluxograma da ETDI.

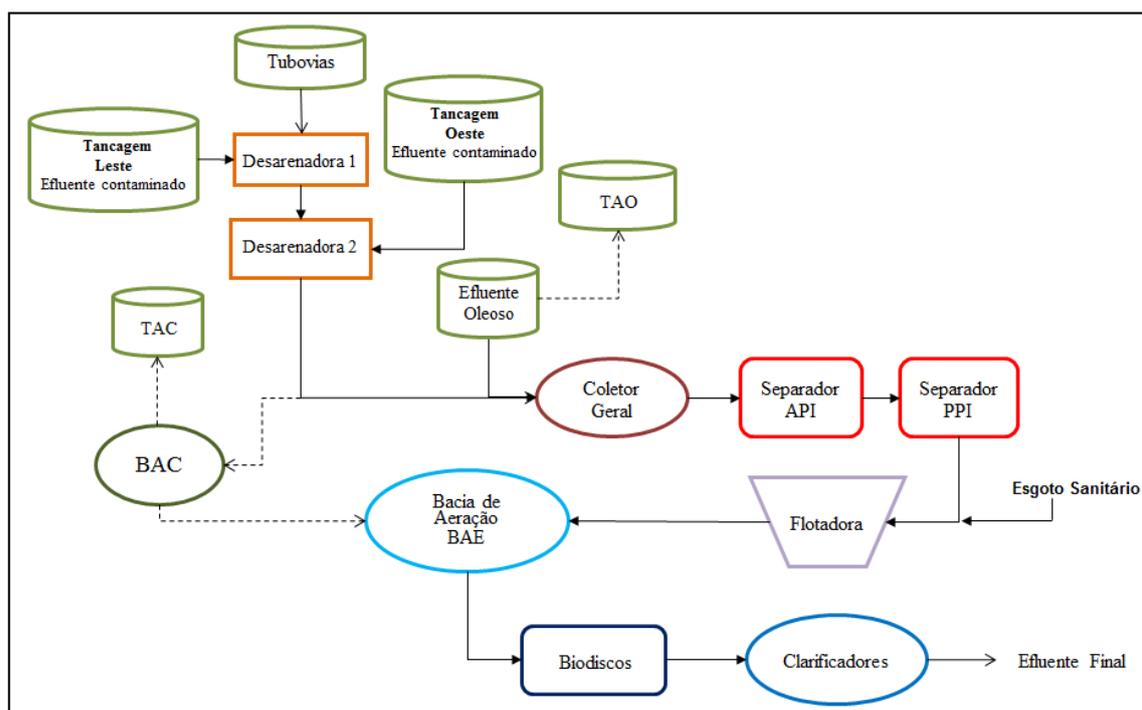


Figura 3.3: Fluxograma da estação de tratamento de despejos industriais (ETDI) da Refap

Como se pode observar na Figura 3.3, a primeira etapa do processo de tratamento é a desarenação. Apenas o efluente contaminado é submetido a esta etapa do tratamento. O efluente contaminado chega à ETDI através das tancagens oeste, leste e tubovias. O efluente das tubovias é proveniente da água da chuva que de alguma forma sofreu contaminação, por exemplo, ao entrar em contato com equipamentos na área industrial. O efluente da tancagem leste e o efluente das tubovias entram na desarenadora 1. Em seguida, o efluente que sai da desarenadora 1 é encaminhado para a desarenadora 2, onde se junta com o contaminado oeste.

As linhas pontilhadas representam “rotas alternativas” para este efluente, durante o período de chuvas, quando a vazão é maior. Como pode ser visto na Figura 3.3, uma linha pontilhada leva o efluente que sai da etapa de desarenação para a bacia de águas contaminadas (BAC). Se o volume da BAC não for suficiente para o efluente, o mesmo pode ser escoado para um tanque de águas contaminadas (TAC). Quando o período de chuvas é muito intenso e a vazão se torna muito elevada, há a possibilidade de escoar o efluente da BAC diretamente para a bacia de aeração (BAE).

Considerando que não haja a necessidade de escoá-lo para a BAC, o efluente que sai da desarenadora é encaminhado para o coletor geral, como pode ser observado na Figura 3.3. No coletor geral, o efluente contaminado e o efluente oleoso se misturam. Nota-se que o

efluente oleoso também possui um tanque de águas oleosas (TAO) para quando a sua vazão é elevada, e esse efluente não pode ser totalmente enviado para o coletor geral. Ao saírem do coletor geral, os efluentes são encaminhados para a etapa de remoção de óleo, que é constituída por dois separadores de óleo: um separador API (American Petroleum Institute) e um separador de placas paralelas (PPI).

O princípio de funcionamento do separador API é a diferenças de densidades. O óleo, por ser mais leve, flutua sobre a água, enquanto os sólidos se depositam no fundo, por serem mais densos. O separador API faz uma raspagem do óleo da superfície e dos sólidos do fundo. O funcionamento do separador PPI é diferente. Ele é composto por um recheio de placas planas, por onde a água escoar em regime laminar, e onde o óleo se deposita.

Após a etapa de separação do óleo, o efluente é encaminhado para a flotadora, aonde vai se juntar a ele o efluente sanitário (cloacal). Antes da etapa de flotação, é adicionado ao efluente coagulantes à base de tanino e polieletrólitos para a flotação. Posteriormente à flotação, começa o tratamento secundário. O efluente saído da flotadora é encaminhado para a bacia de aeração (BAE). Em seguida, o efluente é enviado para uma sequência de quatro conjuntos de biodiscos: o primeiro destinado à remoção de carga orgânica residual do sistema existente; o segundo destinado à remoção de nitrogênio amoniacal; o terceiro à remoção de nitrato; e o quarto como polimento final. Após estes conjuntos de biodiscos, o efluente passa por uma clarificação, que é a última etapa do tratamento. Após esta etapa, o efluente tratado é devolvido à natureza.

A Figura 3.4 mostra uma imagem aérea da Refap, identificando a localização dos efluentes contaminados e oleosos, e a localização da estação de tratamento.



Figura 3.4: Área das diferentes redes de efluentes da Refap

4 Metodologia

O presente trabalho foi realizado na Refinaria Alberto Pasqualini – Refap S/A. Os efluentes gerados no processo da Refap foram indentificados, bem como a origem de cada um e suas características. Também foi feita uma análise preliminar em relação à vazão total deste efluente.

As características físico-químicas do efluente tratado foram obtidas através do Sistema de Automonitoramento (SISAUTO) da Refap. As planilhas do SISAUTO constam nos relatórios enviados mensalmente à Fundação Estadual de Proteção Ambiental Henrique Luis Roessler (FEPAM).

Algumas características necessárias para a análise não possuem um padrão de emissão estipulado na Licença de Operação, logo, não fazem parte dos relatórios do SISAUTO. Assim, elas foram obtidas através de um banco de dados da Refap, chamado ILAB, que armazena todas as análises existentes.

Os dados utilizados para as análises de sulfetos, sólidos suspensos, zinco, pH, DQO e fósforo são referentes ao período de Janeiro/11 a Julho/11. Devido à baixa frequência de algumas análises pela empresa, os dados de alguns parâmetros (alcalinidade total, dureza, cloretos, ferro total e turbidez) foram coletados em períodos diferentes, de acordo com as informações disponíveis na empresa.

A fim de avaliar o potencial de reuso do efluente final tratado como água para alimentação de torres de resfriamento, dados de caracterização deste efluente foram comparados com os parâmetros requisitados para a água utilizada para a reposição nas Torres de Resfriamento e Licença de Operação (LO) da empresa. Para os parâmetros que não possuem padrão de emissão na LO, utilizou-se o padrão de emissão para lançamento de efluentes da Resolução CONAMA nº357.

Na Tabela 4.1 estão listados todos os parâmetros de controle das Torres e suas faixas de controle.

Tabela 4.1: Controle de Parâmetros físico-químicos das Torres de Resfriamento

Itens	Unidade	Faixa de Controle
pH	-	7,00 a 8,20
Dureza	mg/l CaCO ₃	< 500
Alcalinidade Total	mg/l CaCO ₃	< 40
Cloretos	mg/l Cl ⁻	< 900
Sílica	mg/l SiO ₂	< 180
Ferro Total	mg/l Fe ⁻	< 3,0
Sólidos Suspensos	mg/l	< 45
Fosfato Total	mg/l PO ₄ ⁻³	8,0 a 10,0
Zinco Total	mg/l Zn ⁻	1,5 a 2,5
Residual de Polímero Ativo	mg/l	> 5,0
Cloro Livre	mg/l Cl ₂	0,3 a 0,5
Bactérias Sésseis	mg/dm ² /dia	<10
Óleos e Graxas	mg/l O.G.	<10
Bactérias Aeróbias Totais	UFC/mL	<10.000
Sulfetos	mg/l S ²⁻	<1,0
DQO	mg/l	<50
Turbidez	NTU	<45

A avaliação do potencial de reuso do efluente consistiu em comparar cada parâmetro analisado do efluente com a sua faixa de controle no equipamento. Através desta comparação, foi possível avaliar o potencial de reuso deste. Estando enquadrado nas requisições do equipamento, o efluente possui um alto potencial de reuso. Se um número elevado de parâmetros desse efluente estiver fora da faixa de controle do equipamento analisado, o reuso deste efluente nesta operação específica pode não ser o mais recomendado.

Para melhor visualizar esta comparação, foram elaborados gráficos para cada um dos parâmetros analisados. Em cada gráfico constam as médias mensais e os desvios padrões do parâmetro do efluente, a faixa de controle da Torre de Resfriamento e o padrão de emissão deste parâmetro para efluentes, este último podendo ser advindo da LO ou da Res. CONAMA nº357. Através da análise desses gráficos, pôde-se avaliar o potencial de reuso do efluente tratado da Refap como água de reposição para as torres de resfriamento.

5 Resultados

5.1. Identificação dos efluentes gerados na Refap

Refinarias são grandes consumidoras de água e, conseqüentemente, grandes geradoras de efluentes, que contêm hidrocarbonetos e outros contaminantes. Os efluentes hídricos gerados em refinarias podem variar em quantidade e qualidade, dependendo do tipo de petróleo processado.

Na Refap, os efluentes são gerados, principalmente, em:

- Unidades de processos;
- Drenagem de tanques;
- Lavagem de equipamentos e de áreas de processo;
- Purga das torres de resfriamento e caldeiras.

Na Figura 5.1, tem-se um fluxograma simplificado da geração de efluentes na Refap.

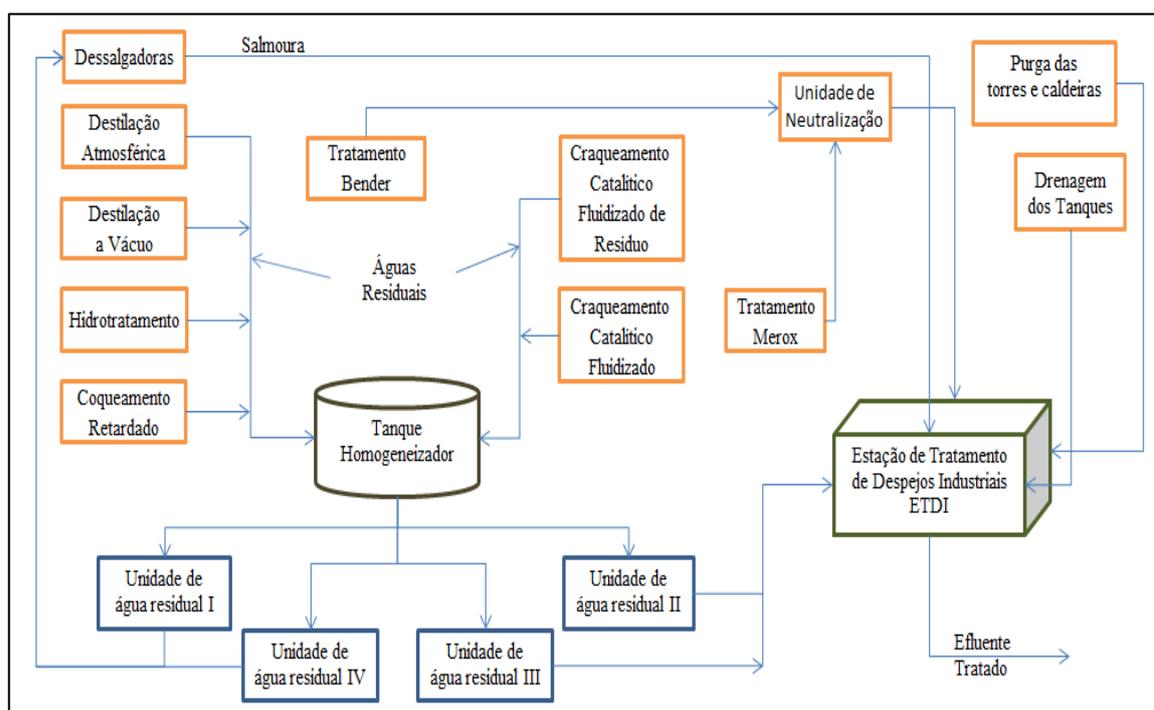


Figura 5.1: Fluxograma simplificado da geração de efluentes na Refap

Os efluentes gerados nas unidades de processo (destilação, craqueamento, coqueamento etc.) são chamados na empresa de águas residuais. Todas as correntes são encaminhadas para um tanque de homogeneização. Em seguida, essa água residual é

dividida entre quatro unidades de águas residuais (UAR). As unidades de águas residuais são o equivalente às “unidades de águas ácidas” (descritas no item 2.3.4.c), que normalmente recebem esta denominação devido à concentração de H_2S no efluente que chega a elas. No caso da Refap, esses efluentes são denominados “águas residuais” ao invés de “águas ácidas”, pois possuem concentração elevada de NH_3 , além de H_2S . As unidades de águas residuais objetivam retirar sulfeto e amônia das águas residuais.

No processo (vide Figura 5.1), inicialmente a água residual é retificada nas UAR’s, recebendo, então, o nome de “água retificada” na saída. A água retificada é encaminhada parte para as dessalgadoras, servindo como insumo para o processo de dessalinização, e parte para a estação de tratamento de despejos industriais (ETDI). O efluente gerado nas dessalgadoras é encaminhado diretamente para a ETDI.

Na Figura 5.1, podem-se notar mais dois processos: tratamento bender e tratamento mercox, que se encontram, respectivamente, nas unidades de destilação e craqueamento. O efluente gerado nestes processos primeiramente é encaminhado à unidade de neutralização, que está situada na unidade de craqueamento. A unidade de neutralização tem como objetivo transformar os sulfetos presentes nos efluentes em sulfatos. Ao final da neutralização, o efluente é encaminhado para a ETDI. As purgas, ou rejeitos, das torres e a água de drenagem dos tanques também são encaminhadas diretamente para a estação de tratamento.

A Tabela 5.1, a seguir, reúne os efluentes de cada unidade, com seus respectivos contaminantes e vazões.

Tabela 5.1: Contaminantes e vazões dos efluentes gerados na Refap

Unidade	Contaminantes	Vazão (m ³ /h)
UAR I		8
UAR II	Sulfeto de hidrogênio (H ₂ S) e	15
UAR III	amônia (NH ₃)	22
UAR IV		110
Dessalgadora 1	Óleo livre e emulsionado, amônia, fenóis,	26
Dessalgadora 2	sólidos em suspensão e altas concentrações de cloretos	43
Unidade de neutralização	Sulfatos, sulfetos e fenóis	0,33
Drenagem dos tanques	Óleo livre e emulsionado, amônia, fenóis, sólidos em suspensão, hidrocarbonetos	173
Purga das torres e caldeiras	Matéria orgânica, sais	66

A vazão de efluente gerado na unidade de neutralização, como mostra a Tabela 5.1, é consideravelmente inferior à das outras unidades. Torna-se importante observar que o encaminhamento desse efluente para a ETDI não ocorre diariamente. Quando ele ocorre, a vazão é em torno de 12 m³/dia. Para comparar com as vazões dos demais efluentes, foi considerado que o efluente do tanque de neutralização é encaminhado à ETDI por vinte dias ao mês.

A vazão total de efluente na Refap fica em torno de 400 m³/h. Este valor varia durante a época de chuvas, podendo chegar a 600 m³/h. Comparando a vazão de efluente com a vazão necessária para a água de reposição das torres apresentada no item 3.1, observa-se que a vazão do efluente corresponde, em média, a 65% da vazão de água de reposição das torres de resfriamento. Esta avaliação inicial indica que o reuso do efluente gerado como água de reposição para as torres pode ser uma boa alternativa. Este dado deve ser aliado à caracterização do efluente, visto que a torre de resfriamento requer o uso de água com características específicas.

5.2. Avaliação das características químicas e físico-químicas do efluente tratado

Através dos dados obtidos no Sistema de Automonitoramento da REFAP (SISAUTO), foram elaborados gráficos, comparando às características físico-químicas do efluente tratado com os parâmetros físico-químicos de controle das Torres de Resfriamento. As características do efluente também foram avaliadas de acordo com o padrão de emissão do efluente.

As curvas apresentadas nas Figuras 5.2 a 5.8 correspondem à média e desvio padrão mensal. A linha azul corresponde ao limite máximo do parâmetro analisado na torre. A linha vermelha corresponde à Licença de Operação (LO) da REFAP, que consiste no padrão de emissão estipulado pela FEPAM.

Nos casos de parâmetros que não possuem padrão de emissão estipulado pela FEPAM, foi utilizado o limite estipulado pela Resolução CONAMA nº357, de acordo com o padrão de lançamento de efluentes.

Nas Figuras 5.2 e 5.3, podem-se observar os valores de sulfeto e sólidos suspensos, respectivamente.

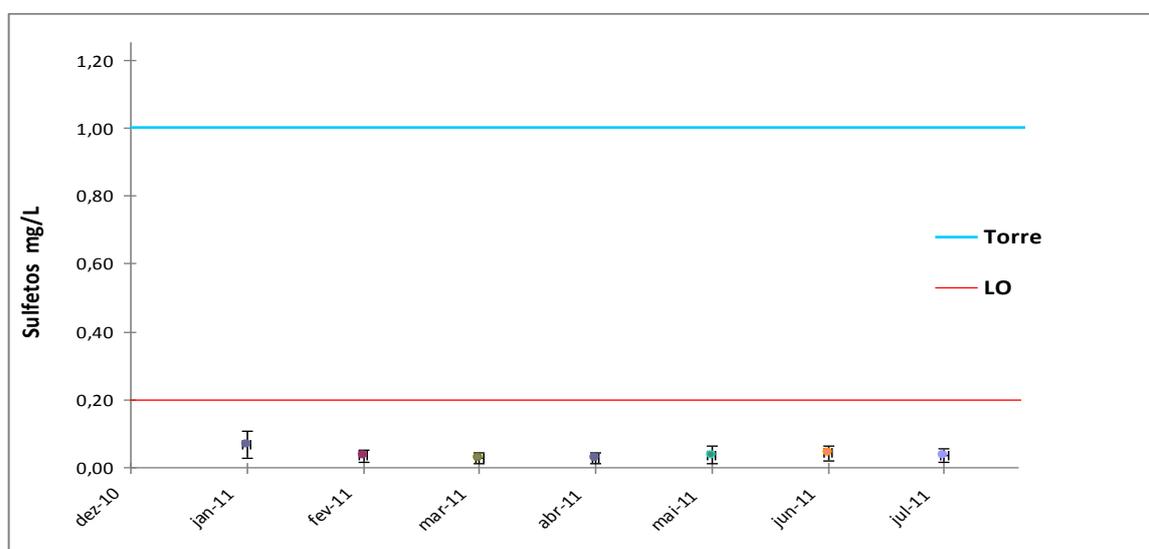


Figura 5.2: Análise da concentração de sulfetos no efluente final

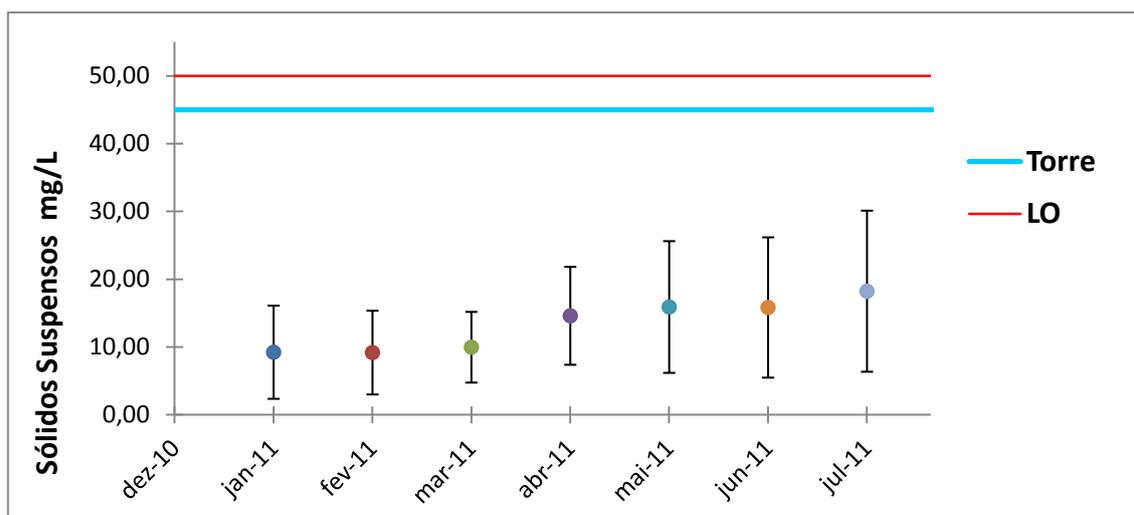


Figura 5.3: Análise da concentração de sólidos suspensos no efluente final

Analisando os gráficos, percebe-se que ambos parâmetros se mantiveram abaixo do limite estipulado, tanto pela LO quanto do controle da Torre.

A Figura 5.4 mostra os dados de concentração de zinco nos meses avaliados. Os valores se mantiveram abaixo da faixa de controle estipulada para a torre, que varia de 1,5 a 2,5 mg/L de zinco. Concentração de zinco abaixo de 1,5 mg/L pode tender à corrosão na torre. Para adequar a concentração do parâmetro à torre, pode-se adicionar sais de zinco ao efluente. Para retardar o processo corrosivo, principalmente em sistemas de resfriamento, os sais de zinco são os mais usuais (SOUZA, 2007).

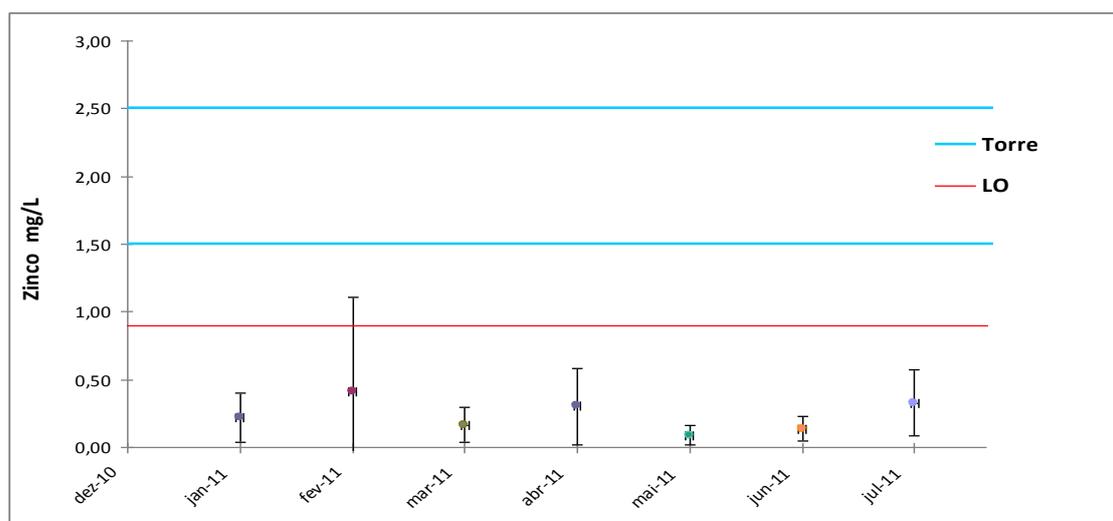


Figura 5.4: Análise da concentração de zinco no efluente final

A corrosão é a destruição ou deterioração de um material devido à reação química ou eletroquímica com seu meio. A reação eletroquímica se caracteriza pela presença de dois eletrodos: o ânodo, onde ocorre a corrosão, com perda de massa, e a oxidação dos ânions; e o cátodo, onde ocorre o depósito e a redução dos cátodos. O zinco atua como um inibidor catódico, reprimindo a reação catódica. O íon Zn^{2+} forma com OH^- , na área catódica, o hidróxido insolúvel $Zn(OH)_2$, formando uma camada protetora e cessando o processo corrosivo.

Em relação ao limite estipulado pela LO para a concentração de zinco, nota-se que no mês de fevereiro a média se manteve abaixo do padrão, porém o desvio padrão mostra que esta concentração ultrapassou o valor estipulado durante o mês. No restante dos meses, a concentração de zinco se manteve dentro da faixa de controle da LO.

A Figura 5.5 apresenta as análises de pH realizadas entre janeiro de 2011 e julho de 2011. A Resolução CONAMA nº357 foi utilizada como referência, pois não havia um padrão de emissão estipulado na LO. O pH apresentou uma média mensal com valores entre 7 e 8, mantendo-se dentro da faixa de controle da torre e da Res. CONAMA nº357.

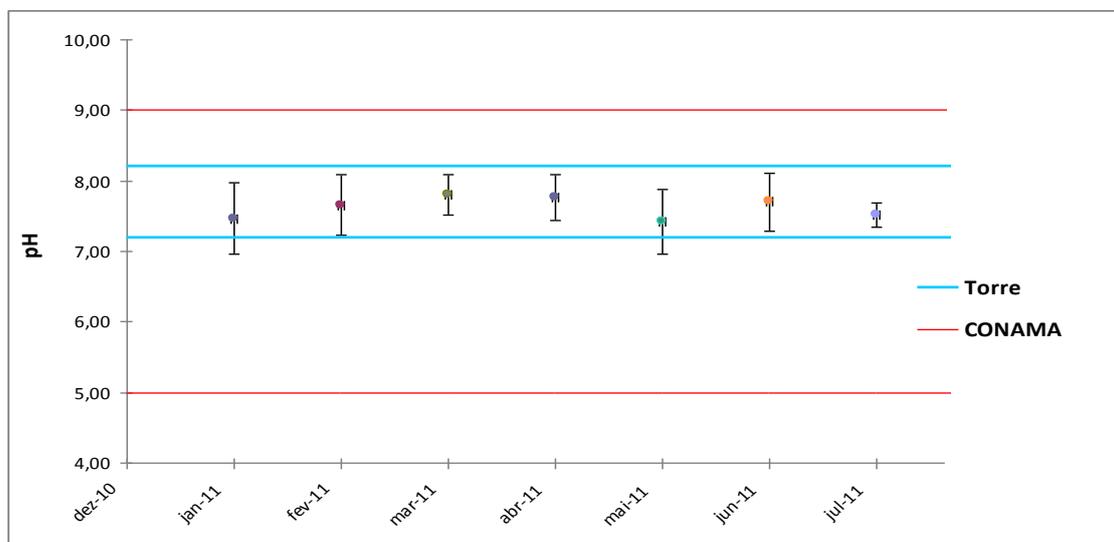


Figura 5.5: Análise do pH do efluente final

Neste gráfico, os valores possuem um limite mínimo, além do máximo. O valor de pH tem que se manter dentro da faixa de controle, não podendo ser demasiadamente básico, nem ácido.

Na Figura 5.6, observam-se os valores da DQO.

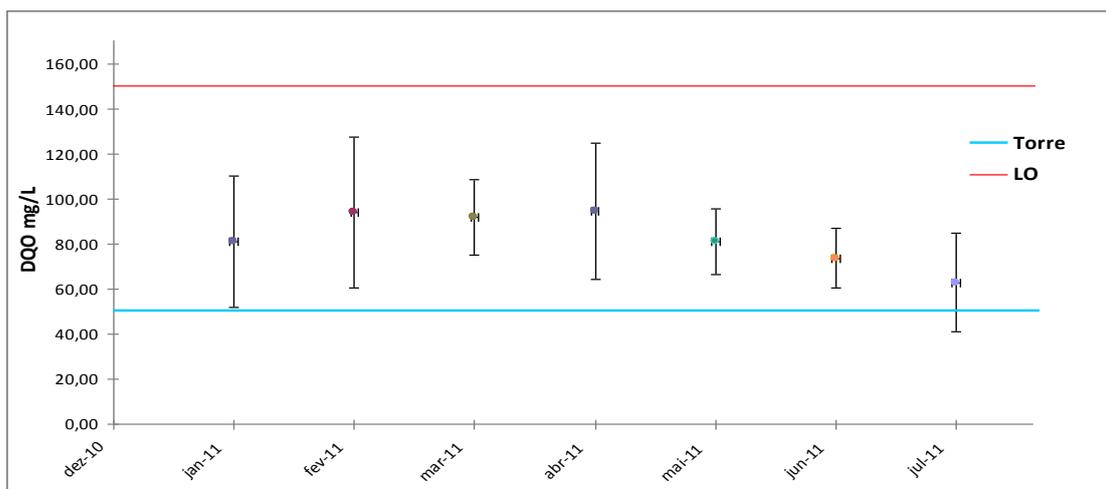


Figura 5.6: Análise da concentração de DQO no efluente final

Pode-se observar que, em relação à LO, os valores de DQO se mantiveram abaixo do padrão de emissão durante todo o período da análise. Em relação à faixa de controle de parâmetro para a Torre, verifica-se que este valor ficou consideravelmente acima do permitido, o que pode resultar no vazamento de hidrocarbonetos.

A DQO é um dos maiores indicadores da presença de poluentes em uma refinaria de petróleo. A remoção de DQO abrange diversas técnicas de tratamento, incluindo filtração, troca iônica, coagulação/floculação, osmose reversa e eletro diálise. Outra opção de tratamento seria a adsorção. A literatura mostra que, utilizando adsorventes não convencionais, e economicamente mais viáveis, a adsorção se torna uma alternativa atrativa para a remoção da DQO. Em seu estudo, El-Naas *et al.* (2010) utilizou carvão ativado de caroço de tâmaras como adsorvente de DQO em efluentes de refinarias de petróleo. O carvão ativado de caroço de tâmaras obteve um rendimento semelhante ao carvão ativado comercializado, além de ter um menor custo.

Uma tecnologia avançada de tratamento de efluentes que tem ganhado destaque é a de biorreator à membrana (MBR). MBR consiste na união de um tratamento biológico, normalmente lodos ativados, a um processo de separação por membranas de micro ou ultrafiltração. Desta forma, o MBR é um processo híbrido que combina processo biológico a um processo físico de filtração por membranas (GIACOBBO; et al 2011).

Giacobbo; *et al* (2011) utilizou MBR para o tratamento de um efluente sintético preparado com DQO teórica = 500 mg O₂/L. Como resultado, obteve alta eficiência de 95% na remoção de DQO e turbidez.

Outro parâmetro de controle físico-químico das torres é o Fosfato Total. Na refinaria, é feita a análise da concentração de Fósforo Total.

Neste trabalho, foi considerado que todo o fósforo no efluente provém do fosfato, visando comparar com os parâmetros de referência para as torres de resfriamento. Assim, foi feito um cálculo para converter a concentração de fosfato estipulada para a torre em mols de fósforo. Após, foi feito mais um cálculo para se chegar à concentração de fósforo correspondente à concentração de fosfato. O resultado é apresentado na Figura 5.7.

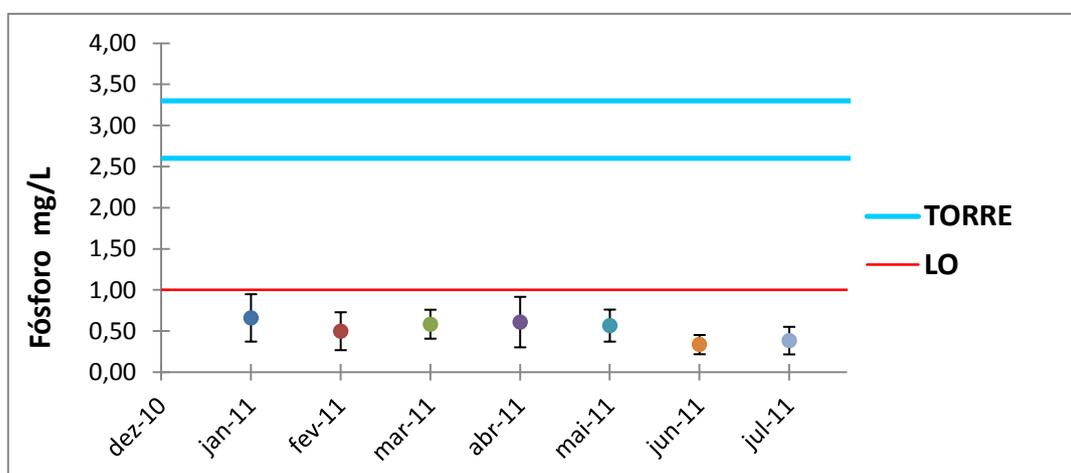


Figura 5.7: Análise da concentração de fósforo no efluente final

Como pode se perceber na Figura 5.7, existe uma faixa de valores de concentração de fósforo permitidos na torre. Acima de 3,3 mg/L podem ocorrer incrustações. Abaixo de 2,6 mg/L, aumenta a tendência corrosiva.

O fosfato, da mesma forma que o zinco, pode atuar como um inibidor de corrosão, comportando-se como um inibidor anódico. O fosfato reage com o íon metálico produzido no ânodo, formando um filme de óxidos combinados, isolando o metal base e impedindo o prosseguimento das reações anódicas. Quando supersaturado em solução, o fosfato pode vir a precipitar sob a forma de pequenos cristais, que podem se aderir às superfícies metálicas do equipamento. Uma vez formado o cristal, ocorre o crescimento deste através da agregação de novas moléculas, resultando em incrustações.

Percebe-se que a concentração de fósforo ficou abaixo do limite máximo exigido para a torre e para o padrão de emissão da LO. Os valores também ficaram consideravelmente abaixo do limite mínimo estipulado para a torre.

Para as análises de Alcalinidade Total e Dureza, foi utilizada a concentração de Carbonato de Cálcio (CaCO_3), como mostra a Figura 5.8.

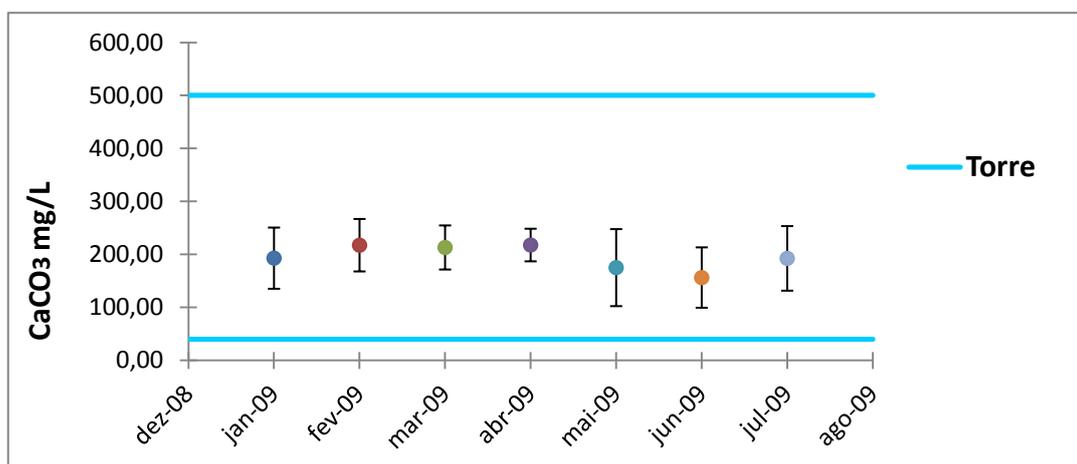


Figura 5.8: Análise da concentração de CaCO_3 no efluente final

O período utilizado para a construção deste gráfico foi de Janeiro/09 até Julho/09, pois este período reúne o maior número de análises de concentração de CaCO_3 . As amostragens não foram diárias, porém suficientes para calcular a média mensal e o desvio padrão. O gráfico não apresenta padrão de emissão de efluentes estipulado pela LO ou pela Res. CONAMA nº357, pois não foram encontrados registros de tal padrão.

Para a análise de Alcalinidade Total, é estipulado para a torre que a concentração de CaCO_3 esteja acima de 40 mg/L. Abaixo deste valor, há desfavorecimento na formação do filme protetor, formado por inibidores de corrosão, que protege a torre da corrosão. Os inibidores de corrosão reagem com a alcalinidade catódica, formando filmes insolúveis e aderentes que protegem os metais.

Para a análise de Dureza, o valor máximo de concentração de CaCO_3 permitido é 500 mg/L. Acima deste valor, podem ocorrer incrustações, devido à supersaturação do sal e a sua deposição sobre a superfície metálica do equipamento.

Os valores de CaCO_3 se mantiveram dentro da faixa de controle estipulada, mantendo-se entre, aproximadamente, 170 e 218 mg/L. A única amostra feita durante o período de janeiro de 2011 e julho de 2011 corresponde ao dia 01/03/11. Neste dia a concentração de

CaCO_3 foi de 221 mg/L, o que mostra que o efluente ainda se mantém na faixa de controle desejada.

Os parâmetros analisados a seguir são parâmetros cujos testes laboratoriais são feitos com menor regularidade do que os vistos anteriormente. Devido à sua baixa frequência, não foi possível a construção dos gráficos. Para as comparações com os parâmetros da torre e com o padrão de emissão de efluentes, serão utilizadas tabelas.

A Tabela 5.2 mostra as análises de cloretos realizadas entre 2009 e 2011.

Tabela 5.2: Análises da concentração de íons cloretos no período de Março/09 a Julho/11

Data	Cl⁻ mg/L	Faixa de controle das Torres
03/03/2009	241	
01/09/2009	505	
02/03/2010	637	
08/09/2010	328	< 900 mg/L
01/03/2011	577	
07/06/2011	572	

As amostragens da concentração de cloretos são realizadas, aproximadamente, a cada seis meses. Devido a isto, foi utilizado um período de amostragem maior, de março de 2009 até julho de 2011, para haver uma análise mais consistente deste efluente.

Em seu trabalho, Demoliner (2010) analisou a concentração de cloretos no efluente da REFAP durante o período de Abril/09 a Maio/10. Em seu estudo, teve como valores mínimo e máximo 128 e 905 mg/L, respectivamente.

Como mostra a Tabela 5.2, a concentração de cloretos se manteve abaixo da concentração máxima permitida na torre. Acima de 900 mg/L pode ocorrer corrosão. Apesar de estar dentro do limite estabelecido, seria preferível diminuir esta concentração. Para o padrão de emissão da LO e da Res. CONAMA nº357 não há valores estabelecidos.

Atualmente, a água utilizada para a reposição das torres possui uma concentração de cloretos variante entre 80 e 100 mg/L. Embora a torre suporte uma concentração maior, isto significaria purgas mais constantes. A purga é realizada de tempos em tempos, para que não haja acúmulo de sais dentro dos equipamentos.

A concentração de cloretos nos efluentes de refinarias torna-se um empecilho quando se trata de reuso, pois normalmente os processos em uma indústria não aceitam concentrações elevadas. Uma grande parcela dessa concentração provém do efluente advindo da dessalgadora, onde é realizada a lavagem do petróleo para a retirada de sais.

Desta forma, a dessalinização se torna necessária para a obtenção de um insumo que se enquadre nas requisições de diversos processos industriais. Uma técnica eficaz para a dessalinização seria a microfiltração com membrana de osmose reversa. Madwar (2002) concluiu em seu trabalho que a utilização de membrana de osmose reversa para dessalinização de efluentes industriais é economicamente viável e altamente eficaz, removendo mais de 90% do Cl^- presente no efluente.

Além dos tratamentos possíveis para a remoção de sais, também se pode contar com um fator de diluição. Como visto no item 5.1, o efluente tratado supre cerca de 70% da água necessária para a reposição das torres. Os 30% restantes seriam oriundos da estação de tratamento de águas (ETA). A água bruta captada na Refap possui, em média, concentração de 5 mg/L de Cl^- .

Na Tabela 5.3 observa-se a concentração de Ferro Total.

Tabela 5.3: Análises da concentração de Ferro total no período de Março/09 a Março/11

Data	Fe⁺ mg/L	Faixa de controle das Torres	CONAMA
03/03/2009	0,491		
01/09/2009	0,34	< 900 mg/L	< 15 mg/L
02/03/2010	0,26		
01/03/2011	0,05		

Nota-se que também foi utilizado um período de dois anos, pois esta análise é realizada com periodicidade irregular.

Os valores de ferro ficaram abaixo ao máximo permitido na torre. Na resolução CONAMA nº357, o padrão de ferro dissolvido para lançamento de efluentes é 15 mg/L, o que mostra que o efluente está dentro do padrão.

Nas planilhas do SISAUTO estão especificados, também, os valores da concentração de óleos e graxas no efluente final. De acordo com as planilhas apresentadas no Anexo 1, de janeiro de 2011 a julho de 2011, a concentração de óleos e graxas está constantemente abaixo de 10 mg/L. O padrão de emissão da LO é de 25 mg/L e o padrão máximo

concebido pela torre é de 10 mg/L. Constata-se, então, que a concentração de óleos e graxas está dentro de ambas faixas de controle.

Para a análise de Turbidez possuímos apenas uma amostra. A amostra é do dia 07/01/10 e tem como valor 27 NTU. O limite máximo para a torre é de 45 NTU. O efluente está de acordo com a especificação da torre. Não há um valor estabelecido pela LO ou pela Res. CONAMA n°357 para este parâmetro.

Análises de concentração de sílica e cloro livre não são realizadas no efluente final da refinaria. Como não há etapa de cloração no tratamento do efluente final, pode-se inferir que não se tem concentração expressiva de cloro livre no efluente. Na torre é esperada uma faixa entre 0,3 a 0,5 mg/L de cloro livre. É necessária uma pequena concentração de cloro para o controle de microorganismos. Acima de 0,5 mg/L pode ocorrer corrosão. A corrosão ocorre quando o cloro reage com água, formando uma solução fraca de ácido clorídrico e ácido hipocloroso, altamente corrosiva para a maioria dos metais.

Em relação à sílica, pode-se considerar que uma pequena concentração não potencializaria nenhum problema. A sílica pode causar danos em permutadores de alta velocidade, podendo causar erosão por impacto no equipamento. Considerando que os permutadores da Refap são de baixa velocidade, a concentração de sílica não seria um parâmetro de suma importância para a avaliação de reuso do efluente nas torres. O máximo permitido na torre será 180 mg/L de sílica, acima deste valor, poderiam ocorrer incrustações por deposição de sais supersaturados.

6 Conclusões e Sugestões para Trabalhos Futuros

O efluente da Refap é gerado em diversos processos da refinaria. Os seus maiores contaminantes são a amônia (NH_3) e sulfeto de hidrogênio (H_2S), nos efluentes gerados nas unidades de processo, e cloretos, no efluente gerado na dessalinização. A média do volume de efluente gerado é de $400 \text{ m}^3/\text{h}$, o que corresponde a 65% da água necessária para as torres. A vazão do efluente gerado pode variar conforme o período de chuvas.

A caracterização do efluente tratado mostrou que o efluente possui a maioria dos seus parâmetros enquadrados com as especificações das torres. A análise de DQO mostrou valores acima do permitido nas torres, o que requer a necessidade de um tratamento complementar para a sua remoção. As concentrações de zinco e fósforo estão abaixo do mínimo estipulado para as torres, sendo necessário algum tratamento para aumentar as suas concentrações. As concentrações de cloreto estão abaixo do limite máximo permitido, porém é sugerível a sua remoção, para evitar problemas operacionais.

Foram analisados, no total, onze parâmetros químicos e físico-químicos relativos ao efluente tratado da Refap, dos quais apenas três verificaram-se fora de especificação. Considerando que, em sua maioria, os parâmetros deste efluente estão dentro da especificação exigida e que a sua vazão corresponde ao necessário para a alimentação das torres, é possível verificar o potencial de reuso do efluente gerado na Refap.

A utilização deste efluente para alimentação das torres é recomendável, pois requer poucos tratamentos para enquadrar totalmente este efluente nas requisições das torres e o seu volume corresponde à maior parte do volume necessário para as torres. Isto é interessante, pois a reposição de água de refrigeração corresponde ao maior consumo de águas dentro da Refap.

Através dos resultados deste trabalho há propostas para trabalhos futuros. Para ter-se uma avaliação do potencial de reuso do efluente mais completa, devem-se estudar as opções de tratamentos para enquadrá-lo nos parâmetros que estão fora de especificação. Também pode ser sugerida uma análise econômica, para analisar se a proposta de reuso é economicamente viável para a empresa.

7 Referências

Costa, R.H.P.G. Reuso da água: Conceitos, teorias e práticas. Editora Blucher, 2007.

Demoliner, R. Avaliação da viabilidade de reuso do efluente tratado de uma refinaria de petróleo. Trabalho de conclusão, ULBRA, 2010.

El-Naas, M.H.; Al-Zuhair, S.; Alhaija, M.A. *Reduction of COD in refinery wastewater through adsorption on date-pit activated carbon*. Journal of Hazardous Materials, v.173, p.750–757, 2010.

Féris, L.A. Caderno Universitário 257. Editora da Ulbra, 2007.

Giacobbo, A.; Feron, G.L.; Rodrigues, M.A.S.; Bernardes, A.M.; Meneguzzi, A. Utilização de biorreator à membrana para tratamento de efluentes. HOLOS, 2011.

Índio, N. Processamento de Petróleo e Gás. LTC, 2011.

Kulshreshtha, S.N. *A Global Outlook for Water Resources to the Year 2025*. Water Resources Management, v.12, p.167-184, 1998.

Madwar, K.; Tarazi, H. *Desalination techniques for industrial wastewater reuse*. Desalination, v.152, p.325-332, 2002.

Mann, J.G.; Liu, Y.A. *Industrial Water Reuse and Wastewater Minimization*. McGraw-Hill, 1999.

Miller, G.W. *Integrated concepts in water reuse: managing global water needs*. Desalination, v.187, p.65-75, 2006.

Petrobrás. Curso de Formação de Operadores de Refinarias: Processo de Refino. 2002.

Planeta Orgânico. Uso da Água na Agricultura. Disponível em:
<<http://www.planetaorganico.com.br/aguauso.htm>>. Acesso em 26/11/ 2011

Seneviratne, M. *A Practical Approach to Water Conservation*. Butterworth-Heinemann, 2007.

Sincero, A.P.; Sincero, G.A. *Physical-chemical treatment of water and wastewater*. IWA Publishing, 2003.

Souza, E.A. Avaliação de inibidores de corrosão para sistemas de resfriamento industrial operando com ciclo elevado de concentração. Dissertação de mestrado, COPPE, UFRJ, 2007.

Souza, A.A.U.; Forgiarini, E.; Brandão, H.L.; Xavier, M.F.; Pessoa, F.L.P.; Souza, S.M.A.G.U. *Application of Water Source Diagram (WSD) method for the reduction of water consumption in petroleum refineries*. Resources, Conservation and Recycling, v.53, p.149-154, 2009.

Sperling, M. V. Introdução à qualidade das águas e ao tratamento de esgotos: Princípios do tratamento biológico de águas residuárias. Volume 1, 3 ed., 2005.

Wang, Y.P.; Smith, R. *Wastewater minimisation*. Chemical Engineering Science, v.49, p.981-1006, 1994.

Anexos

Anexo 1 – Planilhas SISAUTO referentes a janeiro e fevereiro de 2011

SISTEMA DE AUTOMONITORAMENTO - SISAUTO													
PLANILHA DE ACOMPANHAMENTO DA SAÍDA DO EFLUENTE LÍQUIDO TRATADO													
RAZÃO SOCIAL: Alberto Pasqualini REFAP S/A ENDEREÇO: Av. Getúlio Vargas, 11001 MUNICÍPIO: Canoas/RS										LO N° 3182/2010-DL			
										Classe F			
PARÂMETRO	Vazão	pH	Temperatura da água	DQO	DBO5	NH3	Óleos & Graxas Mineral	Óleos & Graxas Vegetal/Animal	Sólidos Suspensos	Subst. Tensoat. q reagem ao azul de metileno (Surfactantes Aniónicos)	Sulfetos	Cianetos	Fenóis
Limite de Detecção - Técnicas ALAC/REFAP	-	-	-	4,0	0,2	-	1,0	1,0	1,0	0,006	0,008	0,002	0,001
DATA	(m³/dia)	-	°C	mg/l	mg/l	mg/l	mg/l	mg/l	mg/l	mg/l	mg/l	mg/l	mg/l
01/01/2011	12.134,12	8,00	28,90	74,10	21,00	3,70	<10	<10	3,00	<10	0,150		<0,001
02/01/2011	9.366,52	8,10	29,00	72,90	22,00	2,80	<10	<10	2,00		0,108		<0,001
03/01/2011	9.760,57	7,70	27,90	67,80	19,50	2,40	<10	<10	9,00		0,051		<0,001
04/01/2011	9.038,11	7,64	27,50	80,20	26,00	3,30	<10	<10	12,00	0,147	0,079	0,064	0,009
05/01/2011	9.536,66	7,41	28,00	78,90	22,00	4,00	<10	<10	2,00		0,054		<0,001
06/01/2011	8.260,01	7,89	28,00	67,20	21,00	3,90	<10	<10	18,00		0,049		0,032
07/01/2011	11.544,62	6,80	29,70	84,900	32,00	6,90	<10	<10	10,00		0,150		<0,001
08/01/2011	9.763,21	6,60	29,70	85,800	25,00	6,90	<10	<10	8,00		0,135		0,017
09/01/2011	6.928,23	6,60	29,00	61,900	18,00	3,30	<10	<10	11,00		0,108		0,018
10/01/2011	9.022,50	6,50	27,30	65,100	22,00	1,70	<10	<10	22,00		0,134		0,020
11/01/2011	11.158,61	6,84	29,10	67,900	23,00	2,70	<10	<10	11,00	0,212	0,059	0,058	<0,001
12/01/2011	8.817,11	6,90	27,40	77,900	26,00	4,10	<10	<10	18,00		0,055		0,020
13/01/2011	12.230,14	7,10	27,30	66,000	22,00	0,90	<10	<10	4,00		0,095		0,009
14/01/2011	10.644,56	7,00	24,00	71,900	24,00	3,50	<10	<10	3,00		0,040		<0,001
15/01/2011	11.123,61	7,30	28,00	83,100	28,00	5,80	<10	<10	4,00		0,054		0,012
16/01/2011	10.550,35	7,20	28,80	67,900	23,00	3,30	<10	<10	4,00		0,066		<0,001
17/01/2011	10.676,48	7,50	27,90	73,100	24,00	3,50	<10	<10	2,00		0,044		<0,001
18/01/2011	10.472,29	7,40	29,70	69,800	23,00	1,20	<10	<10	4,00	0,270	0,030	0,030	0,004
19/01/2011	11.411,37	7,20	27,90	13,000	4,300	3,50	<10	<10	8,00		0,059		0,030
20/01/2011	9.284,45	7,50	27,30	67,900	23,00	1,20	<10	<10	7,000		0,032		0,004
21/01/2011	10.626,35	7,60	28,30	113,000	39,000	5,70	<10	<10	26,000		0,077		<0,001
22/01/2011	10.083,59	7,80	26,400	83,900	28,000	3,90	<10	<10	2,000		0,076		<0,001
23/01/2011	8.366,55	7,90	27,900	131,000	45,000	11,50	<10	<10	25,000		0,083		0,005
24/01/2011	9.308,09	7,90	27,900	80,200	27,000	2,00	<10	<10	13,000		0,028		<0,001
25/01/2011	11.330,64	8,10	26,400	51,800	17,000	2,40	<10	<10	14,000	0,359	0,074	0,031	0,024
26/01/2011	12.221,53	8,10	29,700	74,900	25,000	2,70	<10	<10	9,000		0,024		<0,001
27/01/2011	9.511,58	7,90	27,100	54,000	18,000	1,20	<10	<10	14,000		0,054		<0,001
28/01/2011	13.462,34	7,00	26,400	135,000	47,000	2,20	<10	<10	6,000		0,011		<0,001
29/01/2011	11.769,60	8,00	28,900	147,000	50,000	3,90	<10	<10	2,000		0,045		<0,001
30/01/2011	12.520,30	8,00	29,100	167,000	58,000	3,70	<10	<10	4,000		<0,008		<0,001
31/01/2011	12.444,90	7,90	27,100	76,100	25,000	4,10	<10	<10	9,000		0,013		<0,001
Padrão de Emissão			°C	150	40	20	10	25	50	1,0	0,2	0,20	0,1
Frequência	Diária	Diária	Diária	Diária	Diária	Diária	Diária	Diária	Diária	Semanal	Diária	Semanal	Diária
Padrão de Emissão			°C	150	40	20	10	25	50	1,0	0,2	0,20	0,1
Frequência	Diária	Diária	Diária	Diária	Diária	Diária	Diária	Diária	Diária	Semanal	Diária	Semanal	Diária
Tipo de Amostragem	-	Simplex	Simplex	Composta	Composta	Simplex	Simplex	Simplex	Composta	Composta	Composta	Composta	Composta

SISTEMA DE AUTOMONITORAMENTO - SISAUTO													
PLANILHA DE ACOMPANHAMENTO DA SAÍDA DO EFLUENTE LÍQUIDO TRATADO													
RAZÃO SOCIAL: Alberto Pasqualini REFAP S/A ENDEREÇO: Av. Getúlio Vargas, 11001 MUNICÍPIO: Canoas/RS										LO N° 3182/2010-DL			
										Classe F			
PARÂMETRO	Vazão	pH	Temperatura da água	DQO	DBO5	NH3	Óleos & Graxas Mineral	Óleos & Graxas Vegetal/Animal	Sólidos Suspensos	Subst. Tensoat. q reagem ao azul de metileno (Surfactantes Aniónicos)	Sulfetos	Cianetos	Fenóis
Limite de Detecção - Técnicas ALAC/REFAP	-	-	-	4,0	0,2	-	1,0	1,0	1,0	0,006	0,008	0,002	0,001
DATA	(m³/dia)	-	°C	mg/l	mg/l	mg/l	mg/l	mg/l	mg/l	mg/l	mg/l	mg/l	mg/l
01/02/2011	12.811,15	7,90	29,50	86,10	29,00	4,80	<10	<10	1,00	0,326	0,069	0,044	<0,001
02/02/2011	11.907,84	7,90	26,70	84,90	28,00	9,10	<10	<10	11,00		0,014		<0,001
03/02/2011	10.768,31	8,10	28,30	88,80	30,00	5,90	<10	<10	7,00		0,015		<0,001
04/02/2011	8.825,36	7,90	29,10	80,90	27,00	5,10	<10	<10	16,00		0,041		0,031
05/02/2011	10.294,82	7,90	29,10	95,10	32,00	3,10	<10	<10	8,00		0,025		0,005
06/02/2011	9.968,72	7,90	29,30	122,00	40,00	8,20	<10	<10	11,00		0,039		0,009
07/02/2011	12.778,99	8,10	27,10	125,000	43,00	10,70	<10	<10	24,00		0,055		0,019
08/02/2011	11.629,88	7,80	26,40	149,000	51,00	9,40	<10	<10	7,00	0,204	0,068	0,029	<0,001
09/02/2011	8.499,18	7,90	26,40	89,100	30,00	5,70	<10	<10	11,00		0,012		0,041
10/02/2011	12.686,59	7,90	24,30	200,000	71,00	11,20	<10	<10	10,00		0,082		<0,001
11/02/2011	13.785,53	7,70	26,40	114,000	39,00	7,90	<10	<10	2,00		0,025		<0,001
12/02/2011	10.097,54	6,70	26,70	65,900	22,00	6,20	<10	<10	2,00		0,035		0,003
13/02/2011	15.665,16	7,10	24,60	132,000	46,00	12,50	<10	<10	22,00		0,050		<0,001
14/02/2011	10.496,89	7,00	28,40	129,000	45,00	8,60	<10	<10	3,00		0,055		0,010
15/02/2011	8.214,46	7,10	26,10	43,000	14,00	2,90	<10	<10	9,00	0,168	0,024	0,018	0,001
16/02/2011	9.771,77	8,90	24,10	48,200	16,00	3,10	<10	<10	7,00		0,041		<0,001
17/02/2011	6.348,17	7,40	28,10	52,600	18,00	8,90	<10	<10	10,00		0,027		0,020
18/02/2011	9.729,26	7,40	26,90	68,800	23,00	3,00	<10	<10	2,00		0,043		0,001
19/02/2011	10.798,79	7,30	31,10	51,000	17,000	9,00	<10	<10	5,00		0,021		<0,001
20/02/2011	9.290,56	7,60	26,70	76,900	26,000	11,10	<10	<10	3,000		0,033		<0,001
21/02/2011	7.267,87	7,90	26,40	98,000	33,000	6,90	<10	<10	13,000		0,027		<0,001
22/02/2011	8.741,59	7,80	27,100	92,600	32,000	3,00	<10	<10	1,000	0,187	0,011	0,026	<0,001
23/02/2011	8.904,28	7,40	29,300	98,300	33,000	1,90	<10	<10	10,000		0,026		<0,001
24/02/2011	10.636,68	7,70	26,400	79,100	26,000	3,50	<10	<10	22,000		0,036		<0,001
25/02/2011	9.497,41	7,70	29,100	95,200	32,000	7,20	<10	<10	12,000		0,033		0,006
26/02/2011	7.971,99	7,30	27,800	87,100	29,000	10,30	<10	<10	10,000		0,037		<0,001
27/02/2011	7.732,49	7,20	28,000	88,000	29,000	6,20	<10	<10	8,000		0,023		<0,001
28/02/2011	8.995,14	7,90	27,500	88,000	30,000	3,50	<10	<10	10,000		0,026		<0,001
Padrão de Emissão			°C	150	40	20	10	25	50	1,0	0,2	0,20	0,1
Frequência	Diária	Diária	Diária	Diária	Diária	Diária	Diária	Diária	Diária	Semanal	Diária	Semanal	Diária
Padrão de Emissão			°C	150	40	20	10	25	50	1,0	0,2	0,20	0,1
Frequência	Diária	Diária	Diária	Diária	Diária	Diária	Diária	Diária	Diária	Semanal	Diária	Semanal	Diária
Tipo de Amostragem	-	Simplex	Simplex	Composta	Composta	Simplex	Simplex	Simplex	Composta	Composta	Composta	Composta	Composta