



Minimização de Efluentes Aquosos: O Caso de uma Refinaria de Petróleo

**Camila Mendonça Higa
Nilza Pessanha da Penha**

Projeto de Final de Curso

Orientadores

Prof. Fernando Luiz Pellegrini Pessoa, D. Sc.

Bernadete E. P. da Costa Delgado, M. Sc.

Dezembro de 2006

MINIMIZAÇÃO DE EFLUENTES AQUOSOS: O CASO DE UMA REFINARIA DE PETRÓLEO

Camila Mendonça Higa

Nilza Pessanha da Penha

Projeto de Final de Curso submetido ao Corpo Docente da Escola de Química, como parte dos requisitos necessários para a obtenção do grau de Engenheiro Químico.

Aprovado por:

Prof. Carlos Augusto G. Perlingeiro, D. Sc.

Prof. Lídia Yokoyama, D. Sc.

Reinaldo Coelho Mirre, Eng. Químico

Orientado por:

Prof. Fernando Luiz Pellegrini Pessoa, D. Sc.

Bernadete E. P. da Costa Delgado, M. Sc.

Rio de Janeiro, RJ - Brasil

Dezembro de 2006

Higa, Camila Mendonça; Penha, Nilza Pessanha da.

Minimização de Efluentes Aquosos: O Caso de uma Refinaria de Petróleo / Camila Mendonça Higa, Nilza Pessanha da Penha. Rio de Janeiro: UFRJ/EQ, 2006.

vii, 96 p.; il.

(Projeto Final de Curso) – Universidade Federal do Rio de Janeiro, Escola de Química, 2006. Orientadores: Fernando Luiz Pellegrini Pessoa e Bernadete E. P. da Costa Delgado.

1. Efluentes. 2. Minimização. 3. Máximo Reuso. 4. Projeto Final de Curso. (Graduação – UFRJ/EQ). 5. Fernando Luiz Pellegrini Pessoa e Bernadete E. P. da Costa Delgado. I. Título.

Dedicamos a conclusão do nosso projeto final a Deus e a todos os que estiveram sempre ao nosso lado nos apoiando e incentivando, permitindo a realização de mais um sonho. Hoje, compartilhamos com vocês esta grande vitória.

“Pense em algo que você desfruta ou vivencia hoje, e que antigamente era apenas um objetivo em sua vida. Muitos obstáculos podem ter surgido no caminho até você alcançá-lo e, entretanto, atualmente ele faz parte de sua vida. Enquanto segue os sonhos de hoje e passa por novas dificuldades, lembre-se: você já passou por isso antes e já teve sucesso!” (Autor Desconhecido).

AGRADECIMENTOS

Camila

Agradeço à minha mãe e ao meu pai pela minha educação e pela minha vida sempre repleta de amor, carinho e dedicação. Amo muito vocês! Muito Obrigada! Dedico a vocês esta grande vitória!

Às minhas irmãs, pelas brigas e críticas (né, Lú ??) que me fizeram crescer ao longo desses 22 anos e pelo seu amor incondicional. Até março do ano que vem o computador será só de vocês! Eu prometo! ☺ Irmãs, vocês são e sempre serão o amor da minha vida. Obrigada!

Aos meus amigos! Como é bom saber que posso contar com vocês sempre! Obrigada pelos momentos de alegria, de compreensão (principalmente, pela minha ausência), de estudos (quem diria que um dia iríamos sentir falta...), de conforto e é claro, de festas! ☺

Nilza

Agradeço a minha mãe por estar sempre ao meu lado, me apoiando e me incentivando.

Agradeço a minha irmã pela paciência e pela ajuda.

Enfim, agradeço as duas pessoas que eu amo muito, minha mãe e minha irmã, pelo incentivo, pelo apoio, pela força e, principalmente, pela compreensão das minhas ausências.

Agradeço ao meu pai (in memoriam) por ter me ensinado a ser perseverante e paciente. E, que sempre estará presente no meu coração e na minha mente principalmente, por me lembrar de quando dizia “Nilzinha vai dormir mais cedo. Isso vai te fazer falta mais tarde”.

Agradeço aos meus familiares e a todas as pessoas que torceram por mim.

Nilza e Camila

Ao pessoal do GIPQ! São quase dois anos na companhia de vocês convivendo num ambiente super alegre e descontraído! Vocês são muito especiais! Sempre prontos para ajudar, pessoas de corações realmente nobres. O nosso muito obrigada por fazerem da faculdade um momento menos tortuoso! Obrigada!

Agora, vocês vão ter que me agüentar por pelo menos mais dois anos! Eu e as minhas músicas! (Camila)

Agradecemos também a Bernadete, pelo seu precioso tempo e grandes ensinamentos. Sempre dedicada a nos ajudar neste nosso trabalho.

Ao nosso orientador Pellegrini pelos conselhos e oportunidades que nos foram oferecidas. Pelo seu bom humor, alegria (incluindo as piadinhas...), inteligência e confiança. Não poderíamos ter escolhido melhor! Muito Obrigada!

Resumo do Projeto Final apresentado à Escola de Química como parte dos requisitos necessários para obtenção do grau de Engenheiro Químico.

MINIMIZAÇÃO DE EFLUENTES AQUOSOS: O CASO DE UMA REFINARIA DE PETRÓLEO

Camila Mendonça Higa

Nilza Pessanha da Penha

Dezembro, 2006.

Orientadores: Prof. Fernando Luiz Pellegrini Pessoa, D.Sc.

Bernadete E. P. da Costa Delgado, M.Sc.

Nos últimos anos a água vem se tornando um recurso cada vez mais escasso, o que tem levado a um número cada vez maior de ações das indústrias e da sociedade no sentido de tornar o seu uso mais racional. Já existem metodologias de cálculo que permitem estabelecer configurações de processo destinadas ao mínimo consumo de água através do reúso da mesma através da integração de processos.

O objetivo deste estudo é aplicar o procedimento algorítmico de Diagrama de Fontes de Água, em desenvolvimento na UFRJ, ao caso de uma refinaria de petróleo.

O exemplo estudado se refere ao sistema de utilidades de uma refinaria, por ser responsável pela maior parte do consumo total de água. Este sistema inclui as seguintes operações: ETA (estação de tratamento de água), SGV (unidade de geração de vapor nas caldeiras), FCC (unidade de craqueamento catalítico), TR (torres de resfriamento), dessalgação de petróleo, ETDI (estação de tratamento de despejos industriais).

Assim, levando-se em consideração quatro contaminantes (cloro, amônia, pH e fenol), no fluxograma proposto foi obtida uma redução no consumo de água de 43,4 t/h para 35,1 t/h no modelo simplificado estudado. No caso real da refinaria analisada, a redução do consumo de água limpa seria de 150 t/h para 141,7 t/h, ou seja, cerca de 5,53%.

Como os volumes de água utilizados são muito elevados, a redução de consumo de água encontrada implica em uma significativa redução de custos, R\$ 124.000.000/ano. Ou seja, os resultados mostram a utilidade, eficiência e aplicabilidade do método.

ÍNDICE

Capítulo 1 – Introdução	1
Capítulo 2 – Revisão Bibliográfica	9
Capítulo 3 – Descrição do Processo da Refinaria	22
3.1 – O refino do petróleo	22
3.2 – Descrição das unidades do processo	23
3.2.1 – Unidade de destilação atmosférica e a vácuo	24
3.2.2 – Unidade de craqueamento catalítico fluido	31
3.2.3 – Sistemas de utilidades	32
3.2.4 – Estação de tratamento de água (ETA)	33
3.2.5 – Estação de tratamento de despejos industriais (ETDI)	37
3.3 – As instalações consumidoras de água	38
3.4 – As instalações geradoras de efluentes	39
Capítulo 4 – Metodologia	42
4.1 – Máximo Reuso	45
4.2 – Restrição de vazão	52
4.3 – Múltiplas fontes de água	53
4.4 – Sistemas com perdas referentes ao processo	54
4.5 – Regeneração com reuso	55
4.6 – Regeneração com reciclo	56
Capítulo 5 – Aplicação da metodologia para um contaminante	57
5.1 – Aplicando o método de RTM ao contaminante cloro	58
5.2 – Aplicando o método de RTM ao contaminante amônia	60
5.3 – Aplicando o método de RTM ao contaminante fenol	62
5.4 – Aplicando o método de RTM ao contaminante pH	65
Capítulo 6 – Aplicação da metodologia para múltiplos contaminantes	67
Capítulo 7 – Análise econômica	90
Capítulo 8 – Conclusão	98
Referências Bibliográficas	100

ÍNDICE DE FIGURAS

Figura 3.1 – Esquema de Refino -----	23
Figura 3.2 – Características visuais da água -----	37
Figura 3.3 – Esquema da estação de tratamento de despejos industriais -----	38
Figura 3.4 – Esquema do consumo de água -----	39
Figura 4.1.a –Reuso -----	43
Figura 4.1.b –Regeneração com reuso -----	44
Figura 4.1.c – Regeneração com reciclo -----	44
Figura 4.2 – Equipamento de transferência de massa -----	45
Figura 4.3 – Representação gráfica do uso da água -----	46
Figura 4.4 – Curva “limite de água” -----	47
Figura 4.5 – Curva composta de concentração -----	48
Figura 4.6.a – Reciclo global -----	52
Figura 4.6.b – Reciclo local -----	53
Figura 4.7 – Representação da perda no DFA pela operação número 3 -----	54
Figura 5.1 – Diagrama de Fontes de Água (DFA) para um contaminante, cloro -----	59
Figura 5.2 – Fluxograma de máximo reuso para o contaminante cloro (A)-----	60
Figura 5.3 – DFA correspondente ao contaminante amônia (C) -----	61
Figura 5.4 – Fluxograma de máximo reuso para o contaminante amônia (C) -----	60
Figura 5.5 – Fluxograma da amônia (C) considerando o reciclo da ETDI-----	62
Figura 5.6 - DFA correspondente ao contaminante fenol (D) -----	63
Figura 5.7 – Fluxograma correspondente ao DFA do fenol (D) da Figura 5.6 -----	64
Figura 5.8 – DFA correspondente ao contaminante fenol (D) com reuso da operação III -----	65
Figura 5.9 – Fluxograma correspondente ao DFA do fenol (D) da Figura 5.8 -----	65
Figura 6.1 – 1º DFA gerado para múltiplos contaminantes -----	79
Figura 6.2 – 2º DFA gerado para múltiplos contaminantes -----	80
Figura 6.3 – Fluxograma inicial -----	82
Figura 6.4 – Fluxograma final após evolução -----	83
Figura 6.5 – Fluxograma sem restrição de vazão -----	84
Figura 6.6 – Fluxograma final com restrição de vazão -----	85
Figura 6.7 – DFA considerando a ETDI como uma nova fonte de água interna -----	87
Figura 6.8 – Fluxograma correspondente ao DFA apresentado na figura 6.7.-----	88

Figura 6.9 – Fluxograma com reciclo da ETDI após correção -----	89
Figura 7.1 – Gráfico para comparação dos resultados obtidos na tabela 7.3-----	97

ÍNDICE DE TABELAS

Tabela 2.1 – Teores máximos das substâncias potencialmente prejudiciais -----	13
Tabela 3.1 – Características da água bruta-----	34
Tabela 3.2 – Dados gerais do sistema de ultrafiltração-----	36
Tabela 3.3 – Dados por trem do sistema de ultrafiltração-----	37
Tabela 3.4 – Características da água ultrafiltrada -----	37
Tabela 3.5 – Dados gerais da água abrandada -----	37
Tabela 3.6 – Características da água abrandada-----	38
Tabela 3.7 – Teste de performance das águas -----	38
Tabela 3.8 – Concentração dos contaminantes nas operações da refinaria-----	42
Tabela 4.1 – Análise comparativa entre 3 alternativas de redução de efluentes -----	46
Tabela 5.1 – Dados do Cloro (A) -----	58
Tabela 5.2 – Dados da amônia (C) -----	60
Tabela 5.3 – Dados do fenol (D)-----	62
Tabela 6.1 – Dados do sistema a ser analisado -----	72
Tabela 6.2 – Dados da refinaria em relação ao contaminante de referência -----	73
Tabela 6.3 – Dados dos contaminantes em função do contaminante de referência ----	75
Tabela 6.4 – Dados após deslocamento -----	76
Tabela 6.5 – Tratamento de amônia, eficiência e custo -----	81
Tabela 7.1 – Dados para avaliação econômica -----	92
Tabela 7.2 – Dados Adicionais para a Análise Econômica -----	93
Tabela 7.3 – Dados referentes aos fluxogramas gerados no capítulo 6-----	95
Tabela 7.4 – Custo total anual referente aos fluxogramas gerados no capítulo 6-----	96

LISTA DE SIGLAS

ANA	Agência Nacional de Águas
° API	Classificação do petróleo = $(141,5 \div \text{densidade da amostra}) - 131,5$
CENAP	Centro de Aperfeiçoamento e Pesquisas de Petróleo

CONAMA	Conselho Nacional de Meio Ambiente
DBO	Demanda Bioquímica de Oxigênio
DFA	Diagrama de Fontes de Águas
DQO	Demanda Química de Oxigênio
ETA	Estação de Tratamento de Água
ETDI	Estação de Tratamento de Despejos Industriais
FAAP	Fundação Armando Álvares Penteado
GLP	Gás Liquefeito do Petróleo
GOL	Gasóleo Leve
GOP	Gasóleo Pesado
NPQ	Nafta Petroquímica
OD	Oxigênio Dissolvido
OP	Operação
QAV	Querosene de Aviação
RAT	Resíduo Atmosférico
RTM	Rede de Equipamentos de Transferência de Massa
SDI	Sólidos Dissolvidos
SGV	Sistema de Geração de Vapor
SINGREH	Sistema Nacional de Gerenciamento de Recursos Hídricos
SST	Sólidos Suspensos Totais
TOC	Carbono Orgânico Total
TPE	Tecnologia de Ponto de Estrangulamento
TR	Torre de Resfriamento
UDA	Unidade de Destilação Atmosférica
UDV	Unidade de Destilação a Vácuo
UFCC ou FCC	Unidade de Craqueamento Catalítico Fluido
UFRJ	Universidade Federal do Rio de Janeiro
UNESCO	Organização das Nações Unidas para a Educação, a Ciência e a Cultura
UNT ou NTU	Unidade Nefelométrica de Turbidez

CAPÍTULO 1

INTRODUÇÃO

A água é um importante recurso natural renovável, porém finito, imprescindível não só à sobrevivência de todos os seres vivos, como também a qualquer atividade industrial desenvolvida pelo homem.

Muito embora o nosso planeta tenha três quartos de sua superfície coberta pela água, deve-se considerar que apenas uma pequena parcela, referente à água doce, pode ser aproveitada na maior parte das atividades humanas, sem que sejam necessários grandes investimentos para adequar suas características físicas, químicas e/ou biológicas.

A quantidade de água doce no mundo estocada em rios e lagos, pronta para o consumo, é suficiente para atender de seis a sete vezes o mínimo anual de que cada habitante do planeta precisa. Apesar de parecer abundante, esse recurso é escasso: representa apenas 0,3% do total de água no planeta. O restante dos 2,5% de água doce está nos lençóis freáticos e aquíferos, nas calotas polares, geleiras, neve permanente e outros reservatórios como pântanos, por exemplo.

O Brasil concentra em torno de 12% da água doce do mundo disponível em rios e abriga o maior rio em extensão e volume do Planeta, o Amazonas. Além disso, mais de 90% do território brasileiro recebem chuvas abundantes durante o ano e as condições climáticas e geológicas propiciam a formação de uma extensa e densa rede de rios, com exceção do Semi-Árido, onde os rios são pobres e temporários. Essa água, no entanto, é distribuída de forma irregular, apesar da abundância em termos gerais. A Amazônia, onde estão as mais baixas concentrações populacionais, possui 78% da água superficial. Enquanto isso, no Sudeste, essa relação se inverte: a maior concentração populacional do país tem disponível 6% do total da água (SOTERO, A.P et al.).

Um estudo, realizado pela Unesco (Organização das Nações Unidas para a Educação, a Ciência e a Cultura), sobre as condições de acesso à água, disponibilidade do recurso em diversos países e seus principais usos, informou que 1,1 bilhões de pessoas (ou quase um quinto de toda a população mundial) vive com uma quantidade insuficiente e insegura de água para suas necessidades mais fundamentais. Para piorar o quadro, a previsão é de que, em 2050, quando a população mundial será de 9,3 bilhões de pessoas, haverá 2 bilhões sem água em 48 países. No entanto, esta é uma previsão otimista, pois num cenário pessimista, serão 7 bilhões de pessoas em 60 países, ou seja, pouco mais de 70% da população estimada, em condições de escassez. Assim, apesar da existência de recursos hídricos em alguns continentes, isto nem sempre significa acesso real à água (FALEIROS, 2003).

O consumo de água está aumentando aceleradamente em todo o mundo, o que põe em risco a disponibilidade futura deste importante recurso. O aumento do consumo de água multiplicou por seis em um século enquanto a população cresceu três vezes, ou seja, a demanda de água aumentou duas vezes mais do que o aumento populacional. O aumento da demanda tem repercussões sobre os recursos hídricos de muitas regiões do mundo, podendo conduzir a situações de escassez (SOLÍS, 2000).

O aumento do consumo de água se deve, principalmente, ao crescimento da população; ao acelerado processo de urbanização; à maior industrialização; ao aumento da extensão das áreas irrigadas e ao desperdício da água provocado por escoamento defeituoso nas tubulações e o desperdício doméstico.

Além disso, a disponibilidade da água tornou-se limitada pelo comprometimento de sua qualidade. A situação é alarmante: 63% dos depósitos de lixo no país estão em rios, lagos e restingas. Na região metropolitana de São Paulo, metade da água disponível está afetada pelos lixões que não tem qualquer tratamento sanitário. No Rio de Janeiro diminuiu-se a oferta de água para fins de uso doméstico e industrial devido à poluição crescente por esgoto urbano. A Região Norte, que tem a maior reserva de água doce do Brasil, é a que mais contamina os recursos hídricos despejando agrotóxicos, mercúrio dos garimpos e lixo bruto nos rios.

Diante desse panorama, é imperativa a adoção de estratégias que possibilitem minimizar os riscos potenciais associados à escassez de água, ressaltando-se que é premente a quebra do paradigma de abundância de água que se estabeleceu no Brasil.

Sendo assim, o Brasil vem produzindo, desde o início do século passado, uma legislação e políticas que buscam paulatinamente consolidar uma forma de valorização de seus recursos hídricos.

A primeira medida tomada foi a aprovação do Código de Águas Brasileiro, em 10 de julho de 1934. Apesar de voltado para a priorização da energia elétrica, o Código de Águas de 34, como ficou conhecido, inicia um trabalho de mudança de conceitos relativos ao uso e à propriedade da água. No transcorrer das mudanças econômicas e sociais, que se deram no Brasil e no mundo, abriu-se um espaço para o estabelecimento de uma Política Nacional de Gestão de Águas.

Assim, com o olhar voltado para a história das águas no Brasil, podemos considerar que: o Código de Águas Brasileiro, criado com a finalidade de estabelecer o regime jurídico das águas no Brasil, dispõe sobre sua classificação e utilização, bem como sobre o aproveitamento do potencial hidráulico, fixando as respectivas limitações administrativas de interesse público. Segundo o Código aprovado em 1934, as águas brasileiras são definidas como águas públicas, que podem ser de uso comum ou dominical.

Permanecendo fiel a seus princípios de valorização e valoração da água, encontram-se no Código de 34 os primeiros dispositivos legais que vêm possibilitar que na atualidade o Brasil

trabalhe com instrumentos de gestão que possibilitam a cobrança pelo uso da água, dos quais destacam-se:

(Artigo 36 - Parágrafo 2º)

“o uso comum das águas pode ser gratuito ou retribuído, conforme as leis e regulamentos da circunscrição administrativa a que pertencem.”

(Artigo 43)

“As águas públicas não podem ser derivadas para as aplicações da agricultura, da indústria e da higiene, sem a existência de concessão administrativa, no caso de utilidade e, não se verificando de autorização administrativa, que será dispensada, todavia, na hipótese de derivações insignificantes”.

(Artigo 139)

“O aproveitamento industrial das quedas de água e outras fontes de energia hidráulica, quer do domínio público quer do domínio particular, far-se-á pelo regime de autorizações e concessões instituídos neste Código”.

(Artigo 178)

“No desempenho das atribuições que lhe são conferidas, o Serviço de Águas do Departamento Nacional da Produção Mineral, com aprovação prévia do Ministro da Agricultura, regulamentará e fiscalizará o serviço de produção, transmissão, transformação e distribuição da energia hidroelétrica”.

A aplicação do Código de Águas, juntamente com a evolução dos problemas sócios e econômicos do país, possibilitou alterações no modelo de administração pública e de novas normas legais. A seguir, relacionam-se os mais recentes e mais expressivos dispositivos legais decorrentes do Código de Águas.

Em 30 de dezembro de 1991, o Estado de São Paulo instituiu a Política Estadual de Recursos Hídricos e o Sistema Integrado de Gerenciamento de Recursos Hídricos por meio da Lei Estadual nº 7.663. Os princípios básicos deste sistema estão ancorados na:

- Descentralização;
- Integração;
- Participação;
- Unidade gestora é a bacia hidrográfica e;
- Reconhecimento do valor econômico da água.

Em janeiro de 1997, a União estabelece a sua política e o seu sistema de gestão de recursos hídricos, aprovados por meio da Lei nº 9.433/97. A promulgação desta lei vem consolidar um avanço na valoração e valorização da água, quando, por meio de seu artigo 1º, incisos I e II, determina que: "a água é um bem de domínio público e dotado de valor econômico".

Os princípios básicos são comuns à lei estadual paulista, sendo seus instrumentos de gestão:

- Plano de recursos hídricos;
- Outorga de direito de usos das águas;
- Cobrança pelo uso da água;
- Enquadramento dos corpos d'água e;
- Sistemas de informações sobre recursos hídricos.

Inspirado no modelo francês, a legislação brasileira sobre recursos hídricos é um modelo ambicioso de gestão do uso dos rios e, de acordo com esta Lei, as decisões sobre os usos dos rios em todo o País serão tomadas pelos Comitês de Bacias Hidrográficas, que são constituídos por representantes da sociedade civil (1/3), do estado (1/3) e dos municípios (1/3).

A Agência Nacional de Águas (ANA), criada em julho de 2000, tem como missão básica a implantação do sistema nacional de recursos hídricos.

A ANA possui participação na execução da Política Nacional de Recursos Hídricos, apoiando os Conselhos Nacionais e Estaduais de Recursos Hídricos, bem como os respectivos Comitês de Bacias Hidrográficas, no sentido de fornecer subsídio técnico na implantação desta política.

A ANA também estará implantando, em conjunto com os Estados, os Comitês de Bacias Hidrográficas, com suas respectivas Agências de Bacia.

Com esta conscientização cada vez mais crescente, cada nação vem se preparando ao longo do tempo para a valorização e valoração de seus recursos naturais.

Com o objetivo de atualizar a regulamentação sobre o lançamento de efluentes nos cursos receptores, foi instituída a resolução CONAMA (Conselho Nacional de Meio Ambiente) nº 357 de 17/03/2005. A nova resolução dispõe sobre a classificação dos corpos de água e diretrizes ambientais para o seu enquadramento, bem como estabelece as condições e padrões de lançamento de efluentes, revogando a Resolução CONAMA nº 20/86.

Baseado nas leis descritas nos artigos e resoluções citadas acima, o governo vem gradativamente colocando em prática o sistema de cobrança sobre o uso da água.

O primeiro a instituí-la foi o Ceará, que em 1998 adotou um modelo próprio, com taxaço apenas sobre a captação e com um órgão centralizador na gestão dos recursos. Em 2003, o Rio de Janeiro aprovou legislação a respeito, mas os recursos financeiros até hoje captados não foram gastos. Isso porque como a lei de cobrança foi formulada e aprovada em tempo recorde – sua tramitação na Assembléia Legislativa fluminense levou três dias – sua execução começou antes mesmo de haver um plano estadual de bacias. Portanto, o montante arrecadado em 2004 está parado em um fundo, à espera de destinação. A ANA determinou também a cobrança pelo uso das águas do rio Paraíba do Sul, cuja bacia está localizada nos estados de São Paulo, Rio de Janeiro e Minas Gerais.

A experiência do Paraíba do Sul, cuja água está comprometida pelo despejo de toneladas de produtos químicos em boa parte de seu curso, é a mais próxima do que se projetou para a cobrança pelo uso da água no Brasil e serve como parâmetro dos efeitos benéficos da prática. Apesar de ter esperado tanto tempo (a proposta tramitava no legislativo paulista desde 1998 e assumiu sua versão final em 2000), em 12 de dezembro de 2005 foi aprovado o Projeto de Lei nº 676/00 que estabelece a cobrança pelo uso da água feito por empresas de abastecimento, indústrias e setor agrícola deste rio. Agora a lei precisa ser sancionada pelo governador do Estado de São Paulo desta época e regulamentada para entrar em vigor.

O projeto de cobrança pelo uso da água aprovado pelos deputados paulistas prevê, além do pagamento pela retirada da água para abastecimento público e produção industrial e agrícola, a taxa de empresas que devolverem a água aos rios com qualidade inferior à retirada. O projeto estabelece o pagamento máximo de R\$ 0,01 para cada metro cúbico de água utilizado, mas o valor pode ser alterado quando a lei for regulamentada. A cobrança sobre os resíduos lançados nos rios também terá um teto limite.

Enquanto companhias de abastecimento e indústrias começarão a pagar pelo uso da água já em 2006, a cobrança pelo recurso utilizado para irrigação em agricultura só começará a ser feita em 2010. A nova lei ainda proíbe que as empresas de abastecimento repassem o custo do uso para clientes que usem até 10 m³ mensais ou comprovem dispor de baixa renda.

Nos países em que vigora, como França, Inglaterra e Alemanha, a lei de cobrança pelo uso da água tem o efeito benéfico de induzir as empresas que captam diretamente dos rios, bem como as responsáveis pelo abastecimento e saneamento público, a fazê-lo com maior eficiência e, conseqüentemente, disponibilizá-la em quantidades maiores para a população. A taxa da água captada fez com que as empresas reformassem as tubulações pelas quais ocorrem vazamentos de grandes proporções.

A cobrança pelo uso dos recursos hídricos também provoca maior rigor no controle sobre os efluentes despejados nos rios. Isso porque a legislação sobre a cobrança pelo uso da água se baseia no conceito de usuário-pagador, no qual se incluem todos os que utilizam recursos naturais para a produção industrial, sua comercialização e consumo. É o caso de empresas de abastecimento e de indústrias que trabalham com água no processo produtivo. Dentro deste

conceito, existe a categoria de poluidor-pagador, na qual se enquadram os setores industriais e agrícolas que, além de captar a água, a devolvem para suas bacias em qualidade inferior à original.

O objetivo deste trabalho é aplicar a metodologia de Diagrama de Fontes de Água (DFA), em desenvolvimento na UFRJ, a uma refinaria de petróleo, buscando uma possível redução no consumo de água e, conseqüentemente, na geração de efluentes aquosos pela mesma.

Este trabalho encontra-se estruturado em 8 capítulos.

No capítulo 2 é feita uma revisão bibliográfica sobre a metodologia do DFA, apresentando os estudos mais importantes até agora.

O capítulo 3 descreve o processo da refinaria estudada e apresenta o seu fluxograma hídrico resumido.

No capítulo 4, é apresentado o procedimento algorítmico do diagrama de fontes de água para a sua posterior aplicação, nos capítulos 5 e 6, aos casos de um contaminante e múltiplos contaminantes, respectivamente.

No capítulo 5, é apresentada a aplicação desta metodologia para um contaminante e seus benefícios.

Já no capítulo 6, é feita a aplicação da metodologia para os quatro contaminantes estudados no capítulo 5, porém, avaliados simultaneamente.

No capítulo 7, é realizada uma avaliação econômica das propostas realizadas no capítulo 6.

E, finalmente, no capítulo 8 uma conclusão sobre o trabalho.

CAPÍTULO 2

REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

Ao longo do tempo a “crença” sobre a inesgotabilidade da água perpetuava-se, de acordo com o entendimento do Ciclo Hidrológico, no qual este líquido circula na atmosfera, superfície do solo e no subsolo, através dos processos de precipitação, infiltração, escoamento superficial (“runoff”), escoamento subterrâneo, evaporação e evapotranspiração (COLLARES, 2004).

Entretanto, este recurso natural está se tornando cada vez mais escasso, devido ao crescimento da atividade industrial e da própria população, associados ao seu uso indiscriminado e ao lançamento de efluentes sem tratamento ou com tratamento inadequado, comprometendo a sua qualidade (AZEVEDO et al., 1999).

Assim, o reúso e a conservação da água constituem, hoje, em palavras de maior importância em termos de gestão de recursos hídricos (QUEIROZ e PESSOA, 2006).

Conforme caderno especial “Água - O ouro do século XXI” – publicado na Revista Brasileira de Saneamento e Meio Ambiente (2002), a distribuição de água na Terra é de 0,6% de água doce superficial e subterrânea ocorrendo em rios, lagos, umidade do solo e vapor

d'água na atmosfera, 2,1 % de água doce sólida (gelo) em geleiras e glaciares e 97,3 % de água salgada nos oceanos e mares.

A Agência Nacional de Águas (ANA) informa que o Brasil detém 8 % dos recursos mundiais de água doce. Ainda assim, o país apresenta zonas de escassez, tanto qualitativa, quanto quantitativa (Revista Brasileira de Saneamento e Meio Ambiente, 2002).

COLLARES (2004), sintetizando a situação dos recursos hídricos no Brasil, verificou que a região com maior abundância e disponibilidade de recursos hídricos é a região Norte, principalmente levando-se em conta a baixa densidade populacional. Entretanto, as condições sanitárias (drenagem de esgotos e tratamento de água) são precárias, agravando o problema da saúde humana. Na região Sudeste [...] há água suficiente, mas o crescimento da urbanização, a ampliação do parque industrial e a intensificação das atividades agrícolas, além do crescimento populacional e da diversificação dos usos múltiplos, aumentaram os custos do tratamento, tornando a água tratada um bem de valor econômico estimado, o que representa um empecilho ao crescimento econômico e ao desenvolvimento. Na região Sul, o problema está relacionando com a diminuição da água “per capita”, o aumento das atividades agrícolas e industriais, o aumento dos custos com tratamento e diversificação dos usos múltiplos: irrigação, uso industrial, piscicultura, navegação e recreação. No Nordeste, o problema é a escassez, a contaminação por doenças tropicais de veiculação hídrica e falta de saneamento básico. Para QUEIROZ e PESSOA (2006), mesmo nas regiões secas [...], onde se encontram apenas 3,3 % das disponibilidades hídricas, as águas seriam suficientes se não fossem dois graves problemas: a falta de gerenciamento adequado e a contaminação dos corpos hídricos e mananciais.

O Conselho Nacional do Meio Ambiente (CONAMA) estabelece a classificação das águas doces, salobras e salinas do Território Nacional, por meio da Resolução CONAMA nº 20, de 18 de junho de 1986, conforme Apêndice I.

A respeito de parâmetro e indicadores, sob os quais os níveis da qualidade de água foram avaliados para estabelecer a classificação das águas da Resolução CONAMA nº 20, Müller (2000) diz que para avaliar a qualidade da água é importante o conhecimento e a quantificação de algumas variáveis, como:

➤ temperatura – tem influência sobre muitas variáveis, como, por exemplo, a solubilidade de gases; é de fundamental importância para os sistemas aquáticos terrestres; altas temperaturas

podem causar reações adversas nos indivíduos, como a desnaturação de proteínas, enquanto baixas temperaturas aumentam a perda de calor do corpo para o meio externo, aumentando o gasto de calor para a manutenção da temperatura corporal. Nos organismos aquáticos, com temperatura corpórea regulada pelo meio externo, a mudança de temperatura da água altera a velocidade das reações metabólicas, influenciando nos mecanismos de respiração, nutrição, reprodução e movimentação.

- pH – quanto mais matéria orgânica houver a ser decomposta, mais ácidas as águas. É fator variável em função do local e do momento em estudo.
- condutividade elétrica – é parâmetro diretamente relacionado com a quantidade de íons dissolvidos na água. Os íons são levados para um corpo d'água através das águas pluviais ou do despejo de esgotos contaminados, por exemplo, com íons de cloro oriundos de substâncias como água sanitária.
- Oxigênio dissolvido – a quantidade de oxigênio dissolvida é função direta da temperatura da água e da pressão atmosférica. Além dessas condições, o despejo de esgotos ou a retirada de areia do fundo, com o conseqüente aumento da decomposição da matéria orgânica depositada, diminui a quantidade de oxigênio disponível na água em decorrência da demanda microbiana (Müller, 2000).
- Nitrogênio amoniacal – é escasso nas águas, onde provem do ar por assimilação de algumas algas, de adubos e de matéria orgânica (folhas ou esgotos) em decomposição. No estudo das águas interiores (limnologia), a "concentração de amônia" refere-se, em geral, às concentrações de nitrogênio amoniacal em suas duas formas (NH_3 e NH_4^+). Em altas concentrações, o íon NH_4^+ diminui a quantidade de oxigênio dissolvido e indica a existência de muita matéria orgânica em decomposição. Em meios alcalinos este íon transforma-se em gás amônia (NH_3 livre) que é tóxico para peixes em altas concentrações (Müller, 2000).
- Coliformes – é um parâmetro que permite avaliar de forma indireta o potencial de contaminação da água por patogênicos de origem fecal. Normalmente não são bactérias patogênicas, mas existem sempre, em grande número, nos intestinos humanos; assim, sua presença permite detectar se há fezes na água, as quais, muitas vezes, estão associadas à existência de bactérias patogênicas.

A respeito dos direitos de uso de recursos hídricos, segundo BRASIL (2005), em 08 de janeiro de 1997, foi promulgada a Lei Federal nº 9.433 que institui a Política Nacional de Recursos Hídricos, cria o Sistema Nacional de Gerenciamento de Recursos Hídricos (SINGREH) e regulamenta o inciso XIX do Art. 21 da Constituição Federal. Esse inciso

determina como competência da União a instituição do SINGREH e a definição dos critérios de outorga de direito de uso de recursos hídricos.

A determinação das águas como sendo de domínio apenas público gerou a necessidade da utilização de uma forma de autorização do Estado para uso desses recursos hídricos por terceiros. Essa forma de autorização é apresentada na Lei Federal nº 9.433 por meio do instrumento de outorga de direito de uso de recursos hídricos.

A outorga é o instrumento da Política Nacional de Recursos Hídricos que tem como objetivos assegurar o controle quantitativo e qualitativo dos usos da água e o efetivo exercício dos direitos de acesso à água.

No Art. 12. da Lei 9.433 de 8 de janeiro de 1997, estão citados os direitos dos seguintes usos de recursos hídricos sujeitos a outorga pelo Poder Público:

- I - derivação ou captação de parcela da água existente em um corpo de água para consumo final, inclusive abastecimento público, ou insumo de processo produtivo;
- II - extração de água de aquífero subterrâneo para consumo final ou insumo de processo produtivo;
- III - lançamento em corpo de água de esgotos e demais resíduos líquidos ou gasosos, tratados ou não, com o fim de sua diluição, transporte ou disposição final;
- IV - aproveitamento dos potenciais hidrelétricos;
- V - outros usos que alterem o regime, a quantidade ou a qualidade da água existente em um corpo de água.

Para MONTEIRO et al. (2000), a indústria de refino representa um segmento importante como usuário de água, tanto em termos de quantidade como de qualidade, fazendo com que a racionalização do uso deste recurso passe a se tornar prioridade no planejamento estratégico para esta indústria.

Segundo AZEVEDO et al. (1999) a água utilizada nos processos industriais para o refino do petróleo pode ser captada e tratada pela própria refinaria ou, em refinarias de menor porte, fornecidas por uma empresa de tratamento de água ou por companhias municipais de água.

De acordo com BRAILE (1993) apud MONTEIRO et al. (2000) a principal utilização da água em uma refinaria é para a água de refrigeração e, a este uso somam-se a água para geração de vapor [...].

QUEIROZ e PESSOA (2006) afirmam que as primeiras medidas tomadas para minimizar o consumo de água e a conseqüente geração de efluentes aquosos são modificações no processo para a redução de sua demanda inerente. Isto inclui, por exemplo:

- Aumento do número de estágios em processos de extração que utilizam água;
- Utilização de “spray-balls” para uma lavagem interna de vasos mais efetiva;
- Colocação de gatilhos em mangueiras;
- Melhoria no controle do “blowdown” (purga) nas caldeiras;
- Aumento do retorno de condensado nos sistemas de aquecimento (vapor) para redução das perdas de água e diminuição na demanda por tratamento de água de alimentação da caldeira;
- Aperfeiçoamento do controle de purga nas torres de resfriamento;
- Melhoria da eficiência energética do processo para redução da demanda de vapor, causando a redução da geração de efluentes líquidos no sistema de vapor em função da conseqüente diminuição: da necessidade de purga na caldeira, das perdas de água no sistema de tratamento de água de alimentação da caldeira e das perdas em função da condensação.

Para QUEIROZ e PESSOA (2006) a técnica de Integração de Processos fornece a base para a análise e síntese de projetos em sua totalidade, podendo então ser empregada para atingir os objetivos da prevenção de poluição.

GOMES (2002) classifica e descreve os métodos sistemáticos de integração de processos em três linhas, em função da ferramenta utilizada: Sistemas Especialistas, Procedimento Algoritmo e Programação Matemática.

Sistemas Especialistas – Este termo é utilizado para descrever os métodos de síntese de processos e de integração de processos construídos com base no conhecimento acumulado de idéias já provadas. Nesse conjunto estão incluídos os métodos heurísticos, onde a seqüência lógica da evolução do fluxograma segue regras geradas com base em experiências prévias. Muitas vezes essas regras permitem a identificação e avaliação de opções de minimização de rejeitos.

Procedimentos Algoritmos – Nesta linha pode-se incluir a Tecnologia do Ponto de Estrangulamento, também conhecida como Tecnologia “Pinch”, que é uma técnica de análise sistemática do comportamento de correntes de processos industriais baseada em fundamentos da termodinâmica. É amplamente utilizada para definir possíveis mudanças no processo para a redução do consumo de energia. Também é aplicada para indicar opções para a redução do consumo de água de processo em plantas industriais através do seu reúso e/ou reciclo.

Programação Matemática – Existe uma grande variedade de abordagens de otimização numérica, que vai desde a simulação de processos com modelos matemáticos simples até sofisticados métodos de programação matemática. O propósito do procedimento (por exemplo, minimizar a emissão de efluentes ou maximizar o potencial econômico do processo) é representado pela chamada função objetivo. O seu valor é maximizado ou minimizado através de um processo de otimização que deve satisfazer restrições de igualdade, representadas, por exemplo, por equações de balanço material e de energia, equações impostas para o processo e restrições termodinâmicas. Há também restrições de desigualdade que podem ser de natureza ambiental (concentração de alguns poluentes deve ser menor que um certo nível), técnica (temperatura, pressão e/ou vazão não devem ultrapassar um determinado valor) e termodinâmica (valores positivos da força motriz em processos de transporte de massa e energia).

GOMES (2002) em seu trabalho desenvolveu um procedimento algorítmico para a realização da síntese de redes de equipamentos de transferência de massa (RTM), enfocando principalmente as redes envolvendo correntes aquosas visando a minimização de uso de água. E, o presente trabalho tem como objetivo a aplicação deste procedimento a um caso de uma refinaria de petróleo visando a minimização de efluentes aquosos.

O procedimento algoritmo desenvolvido por GOMES (2002) teve como base os métodos apresentados por WANG e SMITH (1994) e aperfeiçoado por CASTRO et. al. (1999).

Citado por GOMES (2002), o método de WANG e SMITH (1994) permitia que, ambos, água pura (alimentação) e efluentes, com simples e múltiplos contaminantes, fossem minimizados numa ampla faixa de processos, utilizando o conceito de força motriz, sendo essa minimização alcançada através da maximização do reúso de água e da identificação de possibilidades de regeneração.

Esses autores utilizaram conceitos básicos da Tecnologia de Ponto de estrangulamento – TPE, conhecida como Tecnologia “Pinch”, como curva composta e transferência vertical, na definição de metas para o consumo de água em sistemas com múltiplos contaminantes e propuseram dois métodos de síntese de redes de trocadores de massa (RTM).

E, completando as primeiras pesquisas, segundo GOMES (2002), WANG e SMITH (1995) desenvolveram uma metodologia para minimização de efluentes envolvendo vazões fixas, taxa de perda fixa e múltiplas fontes de água, na qual foram inseridos os conceitos de reciclo local e de divisão de operações, tanto na etapa de especificação de metas de consumo de água quanto na etapa de síntese de RTM. No mesmo ano esses autores implementaram a metodologia utilizando a Tecnologia “Pinch” para projetos em batelada.

Essa metodologia se diferencia das anteriores na consideração de restrições, onde as vazões e temperaturas são consideradas restrições primárias e, concentrações e forças motrizes são consideradas como restrições secundárias, e oferecendo um nova representação gráfica do problema. Porém, segundo GOMES (2002), esse método apresenta alguns problemas como o de falhar na especificação da meta mínima de consumo de água nos casos em que o “pinch” muda de posição após a introdução de um processo de regeneração e, em sua aplicação a problemas envolvendo múltiplos contaminantes, em decorrência da complexidade das interações que podem ocorrer.

CASTRO et al. (1999), referenciado por GOMES (2002), propuseram algumas modificações e apresentaram uma metodologia onde a especificação da meta de consumo mínimo de água e a síntese da RTM são realizadas simultaneamente e, também, desenvolveram um algoritmo para especificação de metas para o caso de regeneração com reúso.

A metodologia proposta por CASTRO et. al. (1999) se aplica somente a problemas com um único contaminante e considera apenas o reúso como forma de redução da geração de efluentes líquidos. Esse algoritmo não contempla problemas com múltiplas fontes de água, nem permite levar em conta perdas ao processo e não se faz nenhuma afirmativa quanto à inclusão de restrições de vazão de correntes.

CAPÍTULO 3

DESCRIÇÃO DO PROCESSO DA REFINARIA

3.1. O refino do petróleo

O petróleo bruto é composto basicamente por hidrocarbonetos, em sua maior parte, e impurezas, como compostos de enxofre, compostos nitrogenados, sais, ácidos naftênicos, fenóis, sólidos em suspensão e sedimentos.

Não tendo muitas aplicações, o petróleo bruto deve ser processado para ter seu potencial energético aproveitado. O processamento do petróleo bruto consiste no seu desdobramento em diversos derivados, através de operações industriais na refinaria.

Uma refinaria de petróleo é composta por uma combinação complexa de operações e sistemas independentes, chamados de processos industriais. Ela pode ser classificada quanto a sua simplicidade de acordo com os processos industriais existentes.

A instalação destes processos industriais pode variar de refinaria a refinaria, em função das características do petróleo processado e dos tipos e qualidades dos derivados produzidos, ou seja, do seu *esquema de refino*.

De um modo geral, todas as unidades de destilação de petróleo possuem os seguintes equipamentos: torre de fracionamento, retificadores (strippers), fornos, permutadores de calor, tambores de acúmulo e refluxo, bombas, tubulações e instrumentos de medição e controle.

O esquema de refino está organizado para a produção máxima de óleo diesel nas campanhas de operação de petróleo Urucu e máxima produção de asfalto nas campanhas de

operação de óleo Cabiúnas (Bacia de Campos). A programação está orientada para as demandas de mercado, porém sofrem influência de caráter ambiental, principalmente no que diz respeito à qualidade dos efluentes.

O petróleo Urucu é um óleo bastante leve e possui baixo teor de contaminantes, sendo por esta razão, é destinado à produção de derivados médios e leves. Por outro lado, o petróleo de Cabiúnas apresenta um teor de enxofre e amônia comparativamente alto.

3.2. Descrição das unidades de processo

De acordo com a Figura 3.1 verifica-se que a refinaria analisada possui esquema de refino simplificado constituída por duas unidades de destilação (UDA e UDV), uma unidade de craqueamento catalítico fluido (UFCC), Sistema de Transferência e Estocagem e Sistema de Utilidades que inclui a Estação de Tratamento de água (ETA), Estação de Tratamento de Despejos Industriais (ETDI), Torres de Resfriamento, Sistemas de Geração de Vapor (SGV) e Sistema Elétrico com capacidade de gerar 6MW.

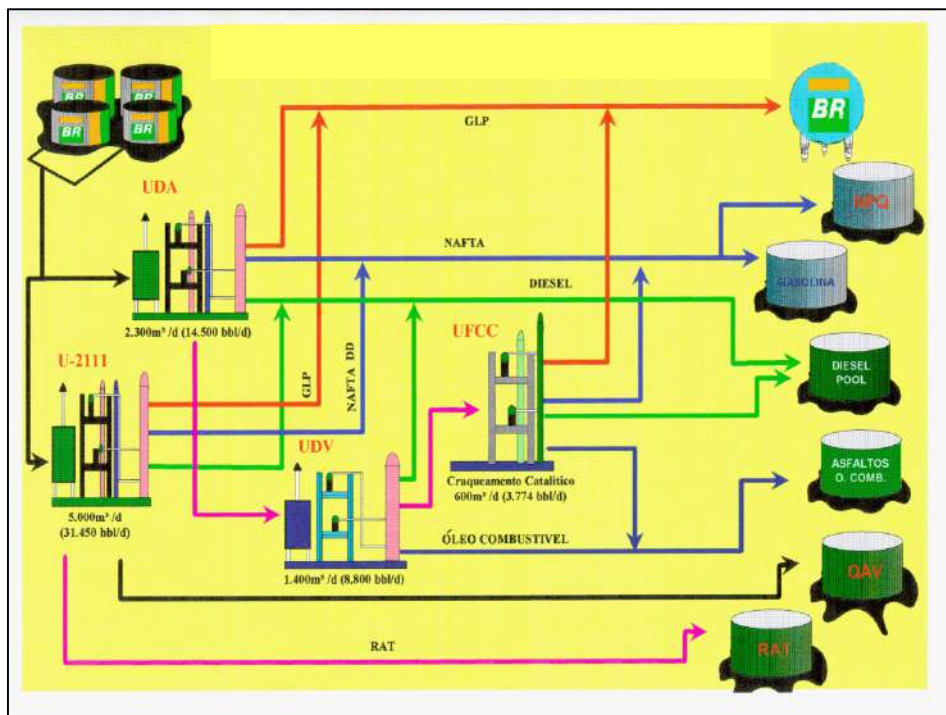


Figura 3.1 – Esquema de refino

A seguir, uma descrição simplificada das unidades do esquema de refino da refinaria.

3.2.1. Unidade de destilação atmosférica e a vácuo

A primeira etapa da produção de derivados acontece na unidade de destilação atmosférica e à vácuo, onde o petróleo líquido é fracionado em função das faixas de ebulição características dos produtos de interesse.

A separação em função da temperatura de ebulição, denominada corte, também depende da pressão, e o fracionamento se dá pela manipulação destes dois parâmetros, pressão e temperatura.

Sabe-se que o ponto de ebulição de um determinado líquido é função da pressão que sobre ele está exercendo o ambiente. Quanto maior for a pressão exercida, maior será a temperatura de ebulição do líquido. Logicamente, baixando-se a pressão, diminui também a temperatura de ebulição do líquido em questão.

Uma unidade de destilação pode ser decomposta em três seções principais:

- Pré-aquecimento e dessalinização.
- Torre atmosférica: gerando nafta pesada, querosene e óleo diesel leve e pesado.
- Torre a vácuo: gerando gasóleo leve e gasóleo pesado.

a) Pré-aquecimento e dessalinização

O processo de destilação tem início com o bombeamento contínuo de petróleo frio através de vários trocadores de calor, onde o óleo é progressivamente aquecido concomitantemente ao resfriamento dos produtos acabados que deixam a unidade. O conjunto dos permutadores de calor dessa seção é conhecido como bateria de pré-aquecimento.

O sistema de pré-aquecimento permite uma economia operacional bastante elevada, pois oferece a vantagem de aquecer a carga com frações que se deseja resfriar, economizando o excesso de combustível que se faria necessário para o aquecimento total da carga, além de oferecer um menor dimensionamento dos fornos.

Antes de o petróleo ser enviado à seção de fracionamento, deverá passar pela dessalgadora (ou dessalinizadora), para a remoção de sais, água e suspensões de partículas sólidas, permitindo uma maior flexibilidade operacional em relação aos tipos de petróleos

processados. Esses contaminantes causam sérios danos à unidade de destilação se não forem removidos do óleo cru, limitando tempo de campanha e provocando operação ineficiente da unidade. Os principais efeitos resultantes da presença desses contaminantes no petróleo são:

- Os sais de cloro, principalmente o $MgCl_2$, pois liberam HCl (ácido clorídrico), o que pode causar corrosão acentuada nas torres de fracionamento e linhas (principalmente na região de topo).
- Os sais e sólidos, porque se depositam em trocadores de calor e tubos de fornos, causando entupimentos, baixa eficiência de troca térmica e superaquecimentos localizados em tubos de fornos.
- Sais e sedimentos, por atuarem como catalisadores para deposição de coque no interior dos tubos de fornos e linhas de transferência, provocando também entupimentos e diminuição das transferências de calor nos equipamentos.

O processo de dessalinização consiste basicamente no seguinte: o petróleo pré-aquecido recebe uma corrente de água de processo para misturar-se com a água residual, os sais e os sólidos presentes no óleo cru. Uma válvula misturadora provoca o contato entre a água injetada e os sais e sedimentos. A seguir, a mistura de petróleo, água e impurezas penetram no vaso de dessalgação, caminhando através de um campo elétrico de alta voltagem, mantido entre pares de eletrodos metálicos. As forças elétricas desse campo provocam a coalescência das gotículas de água, formando-se muitas gotas grandes que, por apresentarem uma densidade maior, caem através do petróleo para o fundo da dessalgadora, carregando os sais e sedimentos dissolvidos.

O petróleo dessalgado flui pelo topo do tambor e continua seu fluxo dentro da unidade, enquanto que a salmoura formada (água, sais e sedimentos) é contínua e automaticamente descartada do vaso de dessalgação.

É importante o controle do nível de interface petróleo/salmoura, porque, caso haja arraste de água na corrente de petróleo, sua súbita vaporização, que ocorrerá nas torres, poderá provocar variações de pressão, podendo danificar as bandejas de fracionamento.

O petróleo, após ser dessalinizado, passa numa segunda bateria de pré-aquecimento, onde a sua temperatura é elevada ao máximo valor possível conseguida por troca térmica com

as correntes quentes que deixam o processo. Quanto mais alta for a temperatura atingida no pré-aquecimento, menor será a quantidade de combustível gasta nos fornos para o aquecimento final do petróleo.

b) Torre atmosférica

O petróleo, após deixar o último trocador da bateria de pré-aquecimento, está ainda com uma temperatura abaixo da requerida para que ocorra um fracionamento eficaz. Com a finalidade de elevar-se mais a temperatura, possibilitando assim que as condições ideais de fracionamento sejam atingidas, a carga é introduzida em fornos tubulares, onde recebe energia térmica produzida pela queima de óleo e/ou gás combustível.

Para que se consiga vaporizar todos os produtos que serão retirados na torre de destilação atmosférica, a carga deverá ser aquecida até o valor estipulado, porém, não deve ser ultrapassada uma temperatura limite, a partir da qual tem início a decomposição térmica das frações pesadas presentes no óleo bruto. O craqueamento térmico é uma ocorrência altamente indesejável em unidades de destilação, porque provoca a deposição de coque nos tubos dos fornos e nas regiões inferiores das torres, causando diversos problemas operacionais. A máxima temperatura que se pode aquecer o petróleo, sem que haja perigo de decomposição térmica, é de 700 °F (371 °C).

Na saída dos fornos, com a temperatura próxima de 700 °F, boa parte do petróleo já se encontra vaporizado e, nessas condições, a carga é introduzida na torre.

O ponto de entrada é conhecido como zona de vaporização ou “zona de flash”, que é o local onde ocorre a separação do petróleo em duas correntes: uma constituída de frações vaporizadas, que sobem em direção ao topo da torre, e outra líquida, que desce em direção ao fundo.

As torres possuem no seu interior bandejas ou pratos que permitem a separação do óleo cru em cortes pelos seus pontos de ebulição, porque, à medida que os pratos estão mais próximos ao topo, suas temperaturas vão decrescendo. Assim, o vapor ascendente, ao entrar em contato com cada bandeja, tem uma parte de seus componentes condensada. À medida que o vapor se encaminha em direção ao topo, troca calor e massa com o líquido existente em cada prato. Os hidrocarbonetos cujos pontos de ebulição são maiores ou iguais à temperatura

de uma determinada bandeja, aí ficam retidos, enquanto a parte restante do vapor prossegue em direção ao topo até encontrar outra bandeja, mais fria, onde o fenômeno se repete.

Como o líquido existente em cada prato está no seu ponto de ebulição e existe sempre uma diferença de temperatura entre dois pratos vizinhos, podemos concluir que a composição do líquido varia de prato a prato, tornando-se líquido mais pesado à medida que se aproxima do fundo da torre, e o vapor mais leve à medida que se aproxima do topo.

À proporção em que as frações vão se condensando, o nível em cada bandeja vai aumentando, e o excesso é derramado ao prato inferior. Ao atingir este prato, que se encontra a uma temperatura mais alta, as frações leves, pertencentes ao prato superior são revaporizadas. O líquido que transborda prato a prato é conhecido como refluxo interno e, é essencial para uma boa separação em torres de fracionamento.

Em determinados pontos da coluna os produtos são retirados da torre, segundo as temperaturas limites de destilação das frações desejadas.

Os componentes mais leves da carga, que não se condensaram em nenhum prato, saem pelo topo e são condensados em trocadores de calor fora da torre, e o líquido depois de resfriado, é recolhido em um tambor de acúmulo. Desse tambor, uma parte retorna à torre como refluxo de topo e a outra parte é enviada para armazenamento ou alimentação de outro sistema. As finalidades principais do refluxo de topo são o controle da temperatura de saída de vapor da torre e a geração de refluxo interno, que como já comentamos é fundamental a um perfeito fracionamento.

Como complemento ao refluxo de topo, pode existir um refluxo de produto lateral circulante. O refluxo circulante ou intermediário é uma corrente que deixa a torre como líquido, que é resfriada e devolvida à coluna alguns pratos acima da qual foi retirada. Sua função principal é retirar calor da torre, gerando mais refluxo interno, porém esta corrente não interfere diretamente no fracionamento, uma vez que o mesmo produto que é coletado num determinado prato é devolvido inalterado em sua composição à coluna.

As frações intermediárias, que saem lateralmente na torre, possuem componentes mais leves que são retidos no líquido quando o vapor atravessa o prato de retirada. Esses compostos baixam o ponto inicial de ebulição e o ponto de fulgor dos cortes, sendo necessária

a sua eliminação. Isto é feito em pequenas torres conhecidas como retificadoras laterais ou “strippers”.

Nesses equipamentos injeta-se vapor d’água, que baixa a pressão parcial dos hidrocarbonetos. Embora a pressão total se mantenha constante, o abaixamento da pressão parcial dos hidrocarbonetos equivale a uma diminuição da pressão total, e dessa maneira, sem que haja variação na temperatura, as frações mais leves são vaporizadas e levadas juntamente com o vapor d’água de volta à torre principal.

Na torre de destilação usa-se o vapor d’água para retificar o produto do fundo, melhorando o seu ponto de fulgor e recuperando frações arrastadas que pertencem à retirada imediatamente superior à zona de flash. As correntes de vapor d’água que entram na coluna, saem pelo topo juntamente com os hidrocarbonetos leves e são condensados em conjuntos.

Devido à diferença de densidades entre a água e os hidrocarbonetos líquidos condensados, a primeira é facilmente eliminada no tambor de acúmulo do produto de topo.

Os quatro parâmetros principais na operação de uma torre de destilação de cru são os seguintes:

- 1) O rendimento dos produtos depende unicamente da composição do petróleo, e não do grau de fracionamento.
- 2) O número de pratos só altera ligeiramente a faixa de destilação dos produtos.
- 3) O ponto inicial de ebulição dos cortes laterais é controlado pela quantidade de vapor d’água injetado nos retificadores.
- 4) O ponto final de ebulição desses mesmos cortes é controlado pela vazão de retirada dos cortes da torre, devido à variação do refluxo interno na região próxima ao prato de cada retirada.

Uma torre de destilação de petróleo que opere em condições próximas à atmosférica tem como produtos laterais o óleo diesel, o querosene, e a nafta pesada.

Pelo topo saem vapores de nafta leve e GLP que são condensados fora da torre e posteriormente serão separados. O resíduo da destilação atmosférica que deixa o fundo da

coluna é conhecido como cru reduzido, e dele ainda podem ser retiradas frações importantes, através da destilação a vácuo, que será estudado mais adiante.

Quando há a necessidade de se projetar unidades de grandes capacidades de carga, ou de se ampliar a carga de uma unidade de destilação já existente, utiliza-se uma torre de pré-fracionamento (pré-flash). Essa torre de pré-flash não é utilizada na refinaria em estudo, mas seu processo será descrito no tópico abaixo.

Descrição da Torre de Pré-Flash

A torre de pré-flash retira do petróleo os cortes mais leves (GLP e nafta leve) permitindo, desta forma, ampliar a carga total da unidade ou dimensionar os fornos e o sistema de destilação atmosférica de menor tamanho.

O petróleo pré-vaporizado que deixa a torre de pré-flash é encaminhado aos fornos e daí à torre atmosférica onde são retirados a nafta pesada, querosene e diesel, pelo topo, e cru reduzido no produto de fundo.

c) Torre a vácuo

O óleo cru reduzido, subproduto da destilação atmosférica do petróleo, é um corte de alto peso molecular e de baixo valor comercial. Sua única utilização prática é como óleo combustível. Entretanto, esse óleo cru contém frações de elevado potencial econômico, dentre os quais estão os gasóleos, cuja vaporização a pressão atmosférica é impossível devido aos seus altos pontos de ebulição, uma vez que deve ser respeitado o limite de 700 °F (371 °C), imposta pela decomposição térmica dos hidrocarbonetos pesados.

Sabe-se que a temperatura de ebulição varia diretamente com a pressão. Logo, se a pressão do sistema for diminuída, os pontos de ebulição das frações também diminuirão, ou seja, elas serão vaporizadas à uma temperatura menor que a necessária à sua vaporização quando se trabalha à pressão atmosférica. Assim, operando-se a pressões sub-atmosféricas, é possível retirar-se do óleo cru reduzido os gasóleos, e a esse tipo de destilação dá-se o nome de destilação a vácuo.

A destilação a vácuo é empregada usualmente em dois casos: produção de óleos lubrificantes ou produção de gasóleos para carga de unidade de craqueamento catalítico. O

primeiro caso será discutido no estudo dos processos de refino para obtenção de lubrificantes e parafinas. O segundo caso será visto nos parágrafos seguintes.

O cru reduzido que deixa o fundo da torre atmosférica é bombeado e enviado aos fornos da seção de vácuo, para elevar a sua temperatura. Da mesma forma que na destilação atmosférica, a temperatura de saída dos fornos não deve ultrapassar a temperatura inicial de craqueamento térmico. A decomposição dos hidrocarbonetos, além da formação de depósitos de coque nas tubulações e na região abaixo da zona de flash, provoca a geração de gases leves, ocasionando uma sobrecarga no sistema de produção de vácuo e, conseqüentemente, aumentando a pressão.

Nos fornos de vácuo é comum injetar-se vapor d'água com a finalidade de minimizar a possibilidade de depósitos de coque na fornalha por aumentar a turbulência corrente de cru reduzido que está sendo aquecido e diminuir o tempo de residência.

A carga aquecida segue até a zona de flash da torre de vácuo. A pressão nessa região da torre é em torno de 100 mmHg (2 psia), o que provoca a vaporização de boa parte da carga. É importante salientar que quanto mais baixas as pressões, melhores serão as condições de fracionamento.

As torres de vácuo possuem normalmente um grande diâmetro, já que o volume ocupado por uma determinada quantidade de vapor é maior em pressões menores que a pressão atmosférica.

Os hidrocarbonetos vaporizados na zona do flash, do mesmo modo que na destilação convencional, atravessam bandejas de fracionamento e são coletados em duas retiradas laterais: gasóleo leve (GOL) e gasóleo pesado (GOP). O gasóleo leve é um produto ligeiramente mais pesado que o óleo diesel e pode, em certas ocasiões, ser a ele misturado, desde que seu monte final de ebulição não seja muito elevado. O gasóleo pesado é um produto bastante importante devido a sua utilização (em conjunto com gasóleo leve) como carga para unidades de craqueamento catalítico ou pirólise.

Não existe retirada de produto de topo, saindo neste local somente vapor d'água, hidrocarbonetos leves e uma pequena quantidade de ar proveniente de ligeiros vazamentos nos equipamentos. Esses gases são continuamente succionados do topo da torre pelo sistema de produção de vácuo.

A diminuição da pressão é feita por intermédio de uma série de condensadores e ejetores que, por intermédio da condensação do vapor d'água e de algum hidrocarboneto, produzem o vácuo. Após o último estágio de ejetores e condensadores, os gases incondensáveis (ar e hidrocarbonetos leves) são lançados à atmosfera.

Quando os cortes laterais são destinados ao craqueamento catalítico deve-se controlar principalmente o ponto final de ebulição, o resíduo de carbono e o teor de metais do GOP. Isto é feito variando-se a vazão de retirada desse produto da torre.

Entre a zona de flash e a retirada de gasóleo pesado existe um conjunto de telas de aço superpostas, conhecido como "demister pad". Esse equipamento tem por finalidade evitar arraste de partículas pesadas do produto de fundo pelo vapor, que iriam contaminar os cortes laterais, aumentando o resíduo de carbono e o teor de metais da carga para craqueamento.

O produto residual da destilação é conhecido como resíduo de vácuo. Ele é constituído de hidrocarbonetos de elevadíssimos pesos moleculares, além de contar com uma razoável concentração de impurezas. Conforme as suas especificações, pode ser vendido como óleo combustível ou asfalto.

Quando se deseja obter asfalto no fundo da coluna de vácuo, além dos gasóleos já citados, um produto intermediário entre gasóleo pesado e o asfalto, conhecido como "slop-cut", deve ser retirado. Este produto não pode ser retirado com os gasóleos por ser muito pesado, nem com o asfalto, pois impediria a obtenção de um produto consistente. Nesse caso, o "slop-cut" é armazenado como um óleo combustível de baixa viscosidade ou diluente, para corrigir viscosidade de outra corrente. Quando se deseja obter óleo combustível, a retirada de "slop-cut" não é feita, e esta corrente sai incorporada ao produto de fundo, diluindo-o parcialmente.

Tal como na destilação atmosférica, também é injetado vapor d'água no fundo da torre visando retificar-se o resíduo de vácuo, vaporizando as frações mais leves arrastadas.

3.2.2. Unidade de craqueamento catalítico fluido

Nesta unidade são produzidos principalmente GLP e gasolina, a partir dos gasóleos separados na unidade de destilação atmosférico e a vácuo. Mas, gás combustível e óleo diesel também são produzidos.

O craqueamento catalítico se dá pelo contato entre a carga e o catalisador a elevadas temperaturas, rompendo as cadeias moleculares dos hidrocarbonetos, gerando uma mistura de hidrocarbonetos mais leves.

O coque é um resíduo com alto teor de carbono gerado nesta unidade e, que se deposita na superfície do catalisador. O coque é removido por combustão para manter a atividade do catalisador, liberando grande quantidade de energia, utilizada geralmente no sistema de geração de vapor.

3.2.3. Sistemas de utilidades

O sistema de utilidades de uma refinaria é composto, em geral, pelas seguintes instalações: Estação de Tratamento de Água (ETA), Estação de Tratamento de Despejos Industriais (ETDI), Torres de Resfriamento, Sistema de Tocha, Sistema de Geração de Vapor (SGV) e Sistema Elétrico.

As descrições das duas primeiras instalações serão feitas de forma detalhada nos tópicos 3.2.4. e 3.2.5., respectivamente. Aqui caberá uma descrição resumida das instalações restantes.

Torre de resfriamento: é um equipamento que opera com contato direto entre um gás e um líquido. As torres de resfriamento são usadas para produzir o contato entre a água quente proveniente dos sistemas de resfriamento do processo com o ar, objetivando o resfriamento da água e que esta seja usada novamente no resfriamento do processo (KERN, D.Q. 1982).

Sistema de tocha: contém uma tocha principal e uma tocha química para queima de gases excedentes provenientes das unidades de processo, ambas instaladas numa mesma estrutura e, com aproximadamente 50 m de altura. O sistema de tocha, também chamado de “flare”, faz parte do esquema de segurança da refinaria.

Sistema de Geração de Vapor: é um conjunto de geradores de vapores compostos por uma seção de fornos cada qual fornecendo calor e uma seção de caldeiras na qual o calor é transferido por recirculação de água na forma de vapor. Os objetivos do sistema de geração de vapor é fornecer vapor para o processo e aquecer os tanques (KERN, D.Q. 1982).

Sistema elétrico: este sistema engloba o abastecimento de energia da planta e o seu consumo. A eletricidade é utilizada como fonte primária de energia em plantas de processo. A energia

elétrica é usada no acionamento de bombas, compressores e outros equipamentos mecânicos, em processos eletrolíticos e de aquecimento e na iluminação. O fornecimento de energia pode ser dado por companhia de energia local ou por geradores na própria planta por ação de turbinas a vapor ou por geradores de combustão interna (RASE et al. 1957). Neste caso, a energia elétrica é fornecida pela companhia de energia local.

3.2.4. Estação de Tratamento de Água (ETA)

Nem sempre a água pode ser utilizada na sua forma bruta. Na maioria das vezes, ela precisa ser tratada a fim de torná-la mais limpa atendendo assim as condições impostas pelas operações e equipamentos onde serão utilizadas.

Nessa refinaria a água bruta captada é proveniente do Rio Negro e suas características estão apresentadas na Tabela 3.1.

Tabela 3.1 - Características da água bruta

Alcalinidade Total (mg/l CaCO ₃)	6,5
Cloreto (mg/l Cl)	2,1
Sólidos Suspensos (mg/l)	70
Condutividade (µS/m)	15
Dureza Total (mg/l CaCO ₃)	10
Magnésio (mg/l)	4,5
Cálcio (mg/l CaCO ₃)	5,5
Ferro (mg/l)	1,5
Sílica (mg/l SiO ₂)	3,0
TOC ou DQO (mg/l)	10
PH	5,5
Cor (mg/l Pt)	150
Turbidez (NTU)	80
Temperatura (°C)	29-32

Fonte: Petrobrás

Até 2003, parte da água bruta era tratada na ETA – Estação de Tratamento de Água – que consistia em um sistema de filtração, clarificação e abrandamento, sendo depois disso considerada potável e apta para alguns processos, serviços e consumo. Outras operações necessitam ainda de outros tratamentos, como a desmineralização e polimento, como no caso das caldeiras, responsáveis pela geração de vapor.

Para atender as novas caldeiras instaladas em 2003, foi especificada uma nova Estação de Tratamento de Água, constando de um sistema de ultrafiltração com coagulação avançada seguido de um sistema de abrandamento. A razão do uso desta tecnologia foi em função da qualidade da água do rio Negro, que possui baixa turbidez e cor extremamente elevada, dificultando o seu tratamento por meio de processos convencionais. Além disso, a água ultrafiltrada também serve como suprimento de água potável para a refinaria.

A ultrafiltração consiste em um sistema de remoção de sólidos suspensos da água, por meio de membranas permeáveis, com tamanho do poro igual a 0,1 microm. A água é forçada (por pressão) a passar pelas membranas, retendo na superfície os sólidos suspensos, inclusive as bactérias, que são removidos por retrolavagem com ar e água. O grau de remoção de sólidos suspensos é muito superior ao dos filtros de leito granulares (areia ou antracito), que retêm partículas superiores a cinco micra.

Já o sistema de abrandamento tem como finalidade minimizar a dureza da água, para que não haja incrustações derivadas dos sais de cálcio e magnésio que são os constituintes da dureza total das águas. O abrandamento de água consiste na remoção total ou parcial de Ca (Cálcio) e Mg (Magnésio) nela presente, quase sempre na forma de carbonatos, bicarbonatos, sulfatos e cloretos.

Estes sais são indesejáveis em vários processos industriais e, também, no bom funcionamento dos equipamentos de osmose reversa, podendo causar incrustações nas membranas do equipamento.

As águas destinadas à produção de vapor devem ter os valores de Ca e Mg muito reduzidos ou mesmo a zero, dado ao perigo que os sais desses metais representam quando introduzidos em uma caldeira, tais como incrustações com conseqüente ruptura de tubos ou restrições de seus diâmetros, além de reduzir a troca térmica.

A técnica mais aprimorada atualmente para abrandar águas é o emprego de resinas trocadoras de cátions, especificamente as que trocam Na (Sódio) por Ca e Mg.

Nas Tabelas 3.2 e 3.3 estão dispostos os dados gerais e os dados por trem do sistema de ultrafiltração.

Tabela 3.2 - Dados gerais do sistema de ultrafiltração

Vazão total de alimentação do sistema de ultrafiltração	92 m ³ /h
Vazão total de rejeito do sistema de ultrafiltração	12 m ³ /h
Vazão total de água ultrafiltrada produzida	80 m ³ /h
Conversão do sistema de ultrafiltração	87%

Fonte: Petrobrás

Tabela 3.3 - Dados por trem do sistema de ultrafiltração

Número de trens de ultrafiltração	3
Vazão de alimentação de cada trem do sistema de ultrafiltração	46 m ³ /h
Vazão de rejeito de cada trem do sistema de ultrafiltração	6 m ³ /h
Vazão de água ultrafiltrada por trem de ultrafiltração	40 m ³ /h

Fonte: Petrobrás

Nota: Um trem estará sempre fora de operação para limpeza química.

As características da água ultrafiltrada estão disponíveis na Tabela 3.4.

Tabela 3.4 - Características da água ultrafiltrada.

pH	6,5-7,5
Sólidos Suspensos (mg/l)	<1,0
Turbidez (NTU)	<0,2
SDI (mg/l)	<3,0
Ferro (mg/l)	<0,1
TOC ou DQO (mg/l)	55% de remoção (**)
Sílica (mg/l SiO ₂)	3,0
Coliformes totais (cfu/ml)	<1,0
Coliformes totais (cfu/ml)	<1,0
Vírus (pfu/100 ml)	<10 (*)
Cor Real (mg/l Pt)	7,5 ou 95% (***)

Os parâmetros na água tratada somente poderão ser garantidos se os valores indicados para a água bruta forem obedecidos.

(*) Em função do tipo e quantidade de vírus presente na água bruta.

(**) Válido para TOC/DOC > 1,7. TOC é dividido em frações dissolvidas e em suspensão. O sistema de Ultrafiltração removerá toda a fração suspensa ou não dissolvida.

(***) 95 % de remoção com base nos dados de projeto (valor deste parâmetro na água bruta).

Fonte: Petrobras

Nas Tabelas 3.5 e 3.6 são apresentados os dados gerais do sistema de abrandamento e as características da água abrandada.

Tabela 3.5 - Dados gerais da água abrandada.

Vazão total	80 m ³ /h
Campanha mínima	48 horas
Campanha máxima	72 horas
Temperatura de entrada	ambiente

Fonte: Petrobras

Tabela 3.6 - Características da água abrandada.

Dureza da água de alimentação (máxima)	20 mg/l CaCO ₃
Dureza da água abrandada	< 0,20 mg/l CaCO ₃

Fonte: Petrobras

Na Tabela 3.7, estão os valores comparativos da água bruta com a água ultrafiltrada e abrandada referente ao teste de performance dos sistemas de tratamento utilizados. Na Figura 3.2 são apresentadas amostras da água a montante e a jusante da ETA.

Tabela 3.7 - Teste de performance das águas

Parâmetro	Bruta	Ultrafiltrada	Abrandada
PH	4,7	6,5	6,3
SST (mg/l)	5,0	0,5	-
Turbidez (NTU)	3,5	0,2	-
Dureza Total (mg/l CaCO ₃)	6,3	3,8	0,0
Cor Real (mg/l Pt)	150	8,0	6,0
DQO (mg/l)	149	45	-
Ferro (mg/l)	0,3	0,0	-
Condutividade (µS/cm)	19	109	109
Cloreto (mg/l)	0,8	-	12,3

Fonte: Petrobras



Figura 3.2 - Características visuais da água:
Água bruta (à direita) e água tratada (à esquerda)
Fonte: Petrobrás.

3.2.5. Estação de Tratamento de Despejos Industriais (ETDI)

A Estação de Despejos Industriais (ETDI) dessa refinaria consiste em sistemas de remoção de óleos independentes, um na área sul e o outro na área norte da refinaria, destinados à coleta de óleos oriundos do processo, drenagem do fundo dos tanques, água pluvial, áreas internas de diques dos tanques e área de *pipeways*.

A ETDI é constituída de: grade fina manual, caixa de areia, coletor de óleo tipo rotativo, ponte raspadora de óleo para instalação em separador API, aeração forçada do tipo emulsão para instalação em bacia de equalização, flotador a ar induzido, bombas de recirculação de espuma, sistema de dosagem de poli-eletrólito, sistema de dosagem de ácido sulfúrico para correção de pH, tubulação e válvulas.

Primeiramente, são eliminados materiais flutuantes e grosseiros através de gradeamento. Em seguida, o óleo e a areia são separados através de separadores API. A partir daí, os efluentes são encaminhados à bacia de equalização com o objetivo de amortecer as variações de fluxo decorrentes do regime de trabalho das indústrias, homogeneizando os despejos, reduzindo possíveis diferenças na sua constituição e não causar perturbações de concentração de contaminantes consideráveis no tratamento biológico.

Ao sair da bacia de equalização o efluente irá para a lagoa de mistura completa, de onde poderá seguir dois caminhos. No primeiro, o efluente passa pelo tanque de Biodrum (que consiste em produzir bactérias nitrificantes, as quais são adicionadas ao efluente a ser tratado em reatores biológicos para diminuir a concentração de amônia), e retorna a lagoa de mistura completa. No segundo, o efluente segue para o filtro, que irá eliminar parte do

efluente, e o restante irá passar pelo lodo ativado, onde é eliminada a matéria orgânica. Posteriormente, este líquido passará pela centrífuga, onde será separada a parte líquida da sólida. A parte líquida voltará para a bacia de equalização.

A Figura 3.3 apresenta o esquema da ETDI da refinaria a partir da lagoa de equalização aerada, tratamento secundário até o corpo receptor.

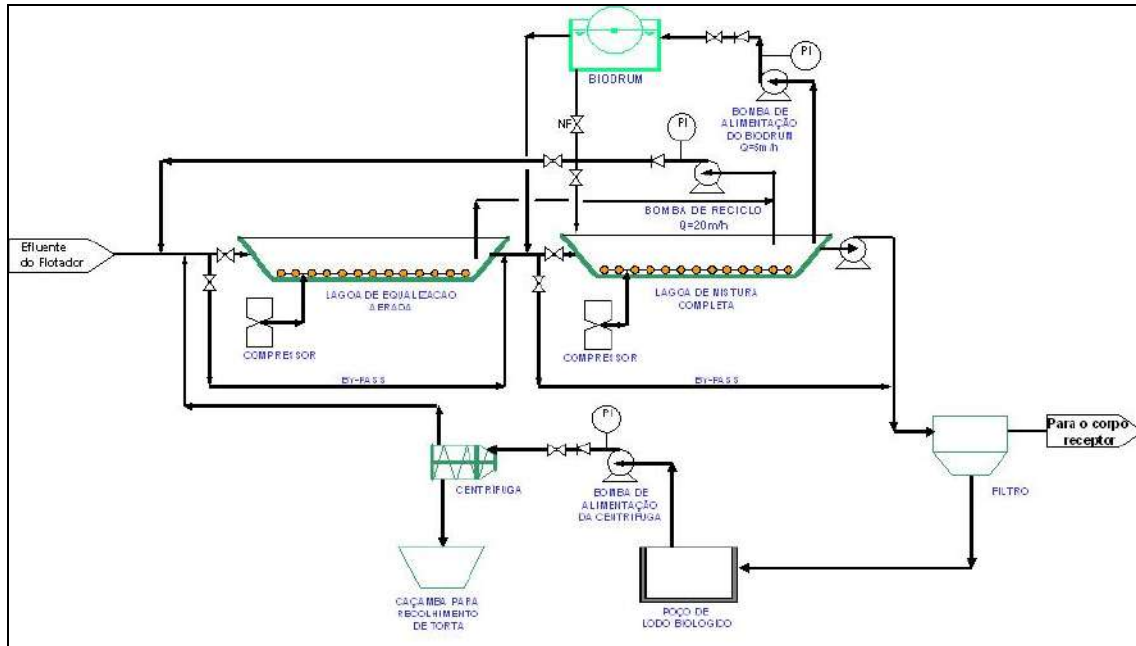


Figura 3.3 – Esquema da Estação de Tratamento de Despejos Industriais.

Fonte: Petrobrás.

3.3. As instalações consumidoras de água

A demanda por recursos hídricos em refinarias de petróleo é alta. A água é utilizada tanto na sua forma líquida quanto na sua forma vapor, aplicada nas unidades de processo e no sistema de utilidades, entre outros fins.

Em geral, nas refinarias a água é utilizada para combate a incêndio, para resfriamento de produtos e máquinas, para uso industrial, como água potável e para geração de vapor. A Figura 3.4 mostra um esquema do consumo de água na refinaria.

Uma refinaria de petróleo pode utilizar água captada diretamente de fontes aquíferas naturais (mar, lagos, rios ou poços artesianos) ou utilizar água fornecida por empresas de tratamento de água ou por companhias municipais de água.

A refinaria em questão capta água diretamente do rio Negro e trata para consumo médio de 3600 m³/dia, em tempo seco, sendo cerca de 40% desta água destinada aos processos de Sistema de Geração de Vapor (SGV), Unidade de Craqueamento Catalítico Fluido (UFCC) e Dessalgação, os outros 60% são destinados a Torres de Resfriamento e ao Sistema de Combate a Incêndio.

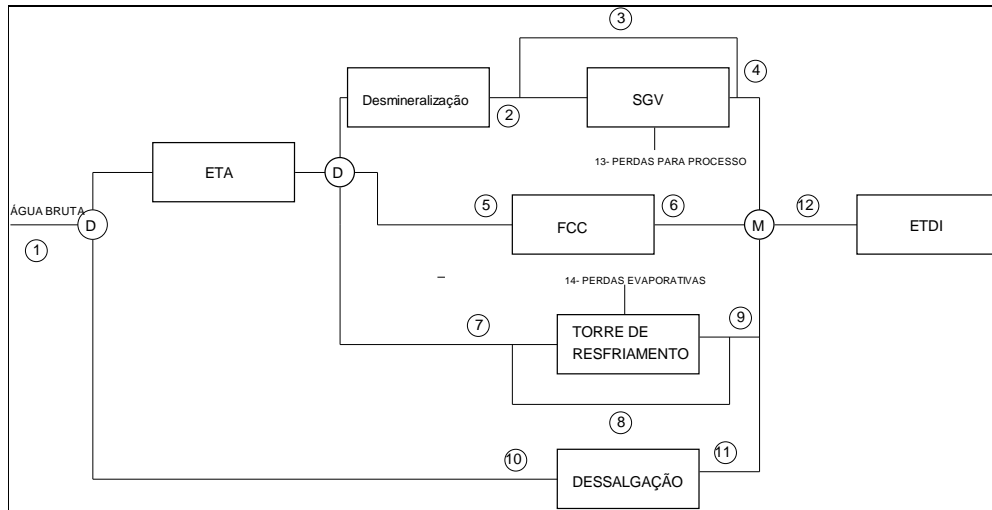


Figura 3.4 - Esquema do consumo de água.

Fonte: Petrobrás.

3.4. As instalações geradoras de efluentes

Neste trabalho, define-se por geradores de efluentes as instalações que enviam efluentes aquosos para a estação de tratamento de despejos industriais, a ETDI. Em geral, as instalações que consomem água são as mesmas que geram efluentes aquosos, a exceção do efluente da estação de tratamento, a ETA.

As correntes que saem dos equipamentos apresentam efluentes com contaminantes específicos em quantidade e qualidade de acordo com o processo. Porém, independentemente da característica do efluente todas as correntes se unem a montante da ETDI.

Na Tabela 3.8, estão apresentados as operações que geram efluentes aquosos, com os respectivos contaminantes e suas quantidades.

Tabela 3.8 – Concentração dos contaminantes nas operações da refinaria.

Operação	Vazão (t/h)	Contaminante	C _{in} (ppm)	C _{out} (ppm)
Água Bruta	163,4	Alcalinidade	6,50	6,50
		Cloretos	2,10	2,10
		SS	70,00	70,00
		Magnésio	4,50	4,50
		Cálcio	5,50	5,50
		Dureza total	10,00	10,00
		ferro	1,50	1,50
		Sílica	3,00	3,00
		DQO	10,00	10,00
		pH	5,50	5,50
Água de Poço	(*)	(*)	(*)	(*)
ETA - Ultrafiltração	155	SS	70,00	<1,00
		SDI		<3,00
		Ferro	1,50	<0,10
		DQO	10,00	55% de remoção
		Sílica	3,00	<3,00
		pH	5,5	6,5-7,5
ETA - Abrandamento	155	Dureza Total	20,00	<0,20
Desmineralização	50	(**)	(**)	(**)
Dessalgadora	8,4	Cloretos	100,00	1660,00
		Amônia	50,00	100,00
		Fenol	75,00	5,00
		Cianetos		
		Enxofre		
		Óleo		
pH	7,00	8,00		
Caldeiras	52,5	Amônia	0,00	0,00
		Cianetos		
		Cloretos	0,50	300,00
		Óleo		
		Enxofre		
		pH	7,00	10,50
UFCC	5	Cloretos	10,00	50,00
		Amônia	0,50	600,00
		Fenol	0,00	150,00
		Cianetos		
		Enxofre		
		Óleo		
pH	7,00	9,00		

Continua...

Tabela 3.8 – Concentração dos contaminantes nas operações da refinaria.

Operação	Vazão (t/h)	Contaminante	C _{in} (ppm)	C _{out} (ppm)
Torre de Resfriamento	25100	Amônia	0,00	5,00
		Fenol	0,00	0,50
		Cianetos		
		Cloretos	0,50	8,00
		Enxofre		
		Óleo		
		pH	7,00	9,00
ETDI - Primário	43,4	Cloretos		<1800,00
		Fenol		<1,00
		Amônia		<25,00
		DQO		<700,00
		Óleo		<10,00
		pH		<8,5-10,0
ETDI - Secundário	43,4	Amônia		
		DQO		
		DBO		
		Cloretos		
		Fenol		
		Óleo		
		Cianetos		
		pH		

(*) Valores não fornecidos.

(**) Operação não avaliada no trabalho. Nesta operação ocorre a adequação da água que alimenta as caldeiras (sistema de geração de vapor).

CAPÍTULO 4

METODOLOGIA

O objetivo do presente trabalho é a aplicação de uma metodologia para minimização de efluentes aquosos para os casos de um contaminante e de múltiplos contaminantes.

A metodologia adotada é chamada de Rede de Equalização de Transferência de Massa (RTM) que utiliza os procedimentos algorítmicos (Tecnologia do Pinch) desenvolvido por GOMES (2002) baseado na metodologia de montagem do Diagrama de Fontes de Água (DFA), proposto por CASTRO et. al. (1999), a partir de dados de concentração e de vazão. Segundo GOMES (2002), esse algoritmo poderá ser aplicado na resolução de problemas com um contaminante e com múltiplos contaminantes para as situações de:

- Máximo reúso;
- Restrição de vazão;
- Múltiplas fontes de água;
- Sistemas com perdas referentes ao processo;
- Regeneração com reúso;
- Regeneração com reciclo.

No caso de único contaminante, situação pouco comum na prática, esta metodologia pode ser aplicada pura e simples ao processo. Porém, no caso de múltiplos contaminantes, deve ser selecionado um contaminante de referência para a aplicação do procedimento algorítmico.

Premissa

A princípio, para entendimento do procedimento algorítmico, é necessário ter conhecimento de alguns conceitos.

Para GOMES (2002) há três formas para reduzir a geração de efluentes líquidos:

- Reúso: significa utilizar o efluente em outra operação sem a necessidade de um tratamento prévio desde que esse atenda as condições máximas operacionais do equipamento, ou seja, desde que o nível de contaminantes não exceda o nível máximo permitido na entrada da operação na qual será reusado;
- Regeneração com reúso: o efluente de uma ou mais operações é tratado para ser reusado em outras operações. O tratamento pode fazer uma remoção total ou parcial de um ou mais contaminantes;
- Regeneração com reciclo: o efluente tratado pode ser reutilizado na mesma operação que o gerou. Este tratamento também pode ser total ou parcial.

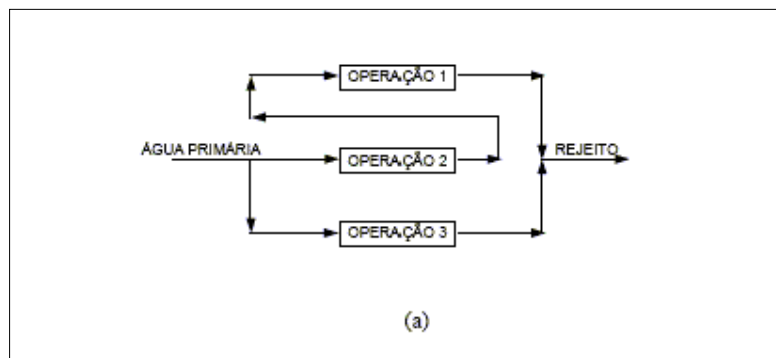


Figura 4.1a – Reúso
Fonte: GOMES, 2002.

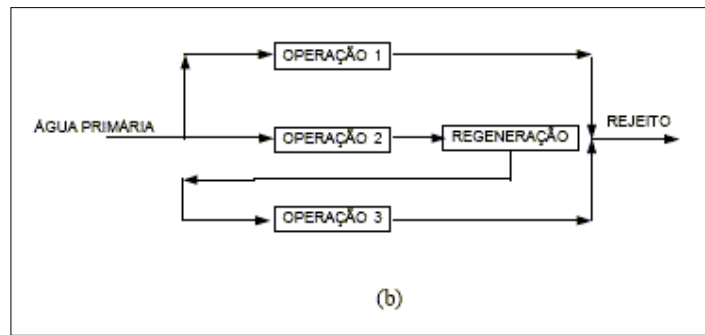


Figura 4.1b – Regeneração com reúso
 Fonte: GOMES, 2002.

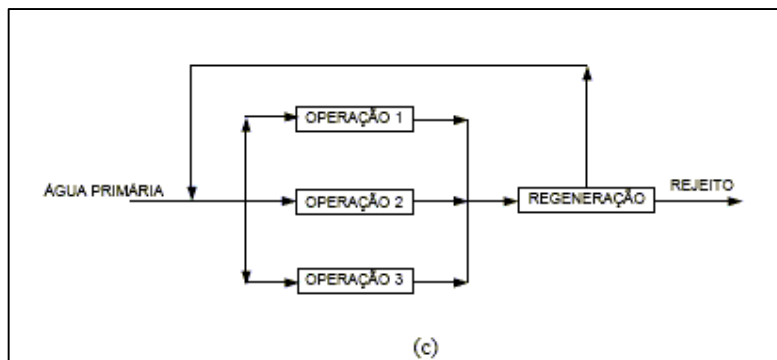


Figura 4.1c – Regeneração com reciclo
 Fonte: GOMES, 2002.

A análise comparativa de cada uma dessas formas de redução de efluentes líquidos gerados está apresentada na Tabela 4.1.

Tabela 4.1 – Análise comparativa entre as 3 alternativas de redução de efluentes

Alternativa	Consumo de água primária	Geração de efluente	Carga de contaminante
Reúso	Reduz	Reduz	Não altera
Regeneração com reúso	Reduz	Reduz	Reduz
Regeneração com reciclo	Reduz	Reduz	Reduz

A importância na diferenciação da regeneração com reúso da regeneração com reciclo consiste na possibilidade do reciclo causar acúmulo de contaminantes indesejáveis não removidos na regeneração.

A aplicação de uma forma em detrimento da outra dependerá do problema em questão, ou seja, dependerá do processo, da quantidade e dos tipos de contaminantes, da legislação vigente e do custo da implantação de cada uma das três alternativas.

As fontes de água são estratificadas como segue abaixo.

- Fontes primárias: é a fonte externa de água limpa oriunda do abastecimento local e/ou da estação de tratamento (ETA), geralmente com concentração zero ou baixa de contaminantes;
- Fonte internas: são fontes de água com concentração diferente de zero oriunda das operações;
- Fontes externas: são fontes de água tratada oriunda das operações e com concentração diferente de zero, mas que permite seu uso na operação de origem ou em outra operação.

4.1. Máximo reúso

Seja o equipamento de transferência de massa representado na Figura 4.2.

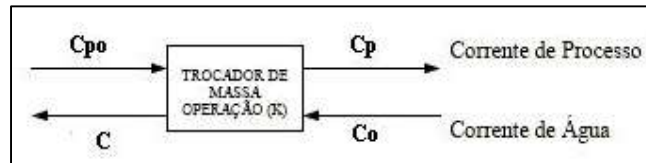


Figura 4.2 – Equipamento de transferência de massa.

O balanço de massa em relação a massa de contaminante que é trocada entre a corrente de processo e a corrente de água é dado por:

$$\Delta m = G \cdot (C_P - C_{Po}) = f \cdot (C - C_o) \quad (4.1)$$

Na qual:

- Δm : massa do contaminante transferida, g/h.
- G : vazão da corrente de processo, t/h.
- C_P : concentração de saída da corrente de processo, ppm.
- C_{Po} : concentração de entrada da corrente de processo, ppm.
- f : vazão da corrente de água, t/h.
- C : concentração de saída da corrente de água, ppm.
- C_o : concentração de entrada da corrente de água, ppm.

Verificando as relações de quantidade de massa, vazão e concentração da equação 4.1, conclui-se que:

- ✓ As vazões são inversamente proporcionais às concentrações;
- ✓ A massa é diretamente proporcional às vazões e concentrações.

Assim, para minimizar a vazão de consumo de água primária, deve-se manter constante a quantidade de massa a ser transferida entre as correntes, e retirar o máximo de contaminante da corrente de processo, ou seja, maximizar a concentração de saída na corrente de água.

Esta concentração máxima de saída ($C_{out, \text{máx}}$) é especificada considerando-se os seguintes fatores: solubilidade máxima do contaminante, limite de corrosão, limite de deposição, mínima força motriz de transferência de massa no equipamento e máxima concentração de entrada para os processos de tratamento.

Para efeito ilustrativo, também pode ser feita uma análise qualitativa de um gráfico $C \times m$ (Figura 4.3), no qual a vazão de água é inversamente proporcional à inclinação da reta, θ , que representa a corrente de água, f , ou matematicamente $f \propto \frac{1}{\theta}$ ou $\theta \propto \frac{1}{f}$.

Conclui-se então que:

→ Quanto maior a inclinação da reta da corrente de água, menor será o fluxo de água necessário para retirar uma mesma quantidade de contaminante do efluente do processo, desde que $\Delta m = cte$. Por isso, a concentração de saída é maximizada.

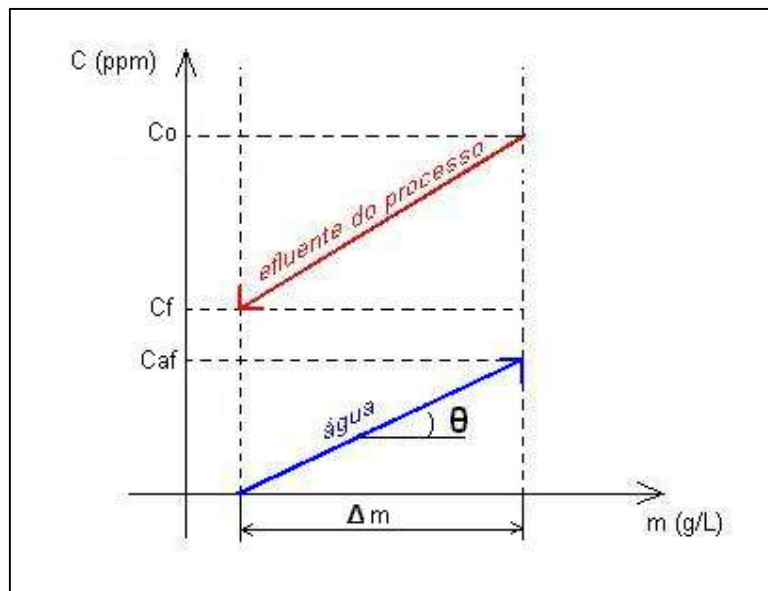


Figura 4.3 – Representação gráfica do uso da água.

Conclui-se também que a utilização de água primária, $C_o = 0$ ppm, minimiza o consumo de água e, como consequência, a geração de efluentes.

Porém, quando se tem mais de uma operação envolvida, o uso de água primária em todas as operações não garante o seu consumo mínimo global, já que pode haver a possibilidade de utilização de parte ou todo o efluente de uma operação como alimentação de outra (GOMES, 2002). Para utilizar este efluente é necessário conhecer a concentração máxima permitida na entrada da operação ($C_{in,máx}$). Dessa forma, têm-se a “curva limite de água” para o processo, conforme mostra a Figura 4.4.

Esta é a idéia fundamental para o máximo reúso da água. E, o que determina a possibilidade de reúso de efluentes é a máxima concentração de entrada de corrente de água, $C_{máx}$, permitida nas diversas operações.

Assim, de acordo com o gráfico $C \times m$ da Figura 4.4, a curva “limite de água” é a reta que limita os valores de concentração máxima de entrada de água, $C_{o,máx}$, e a concentração máxima de saída de água, $C_{máx}$, que podem ser usadas no processo.

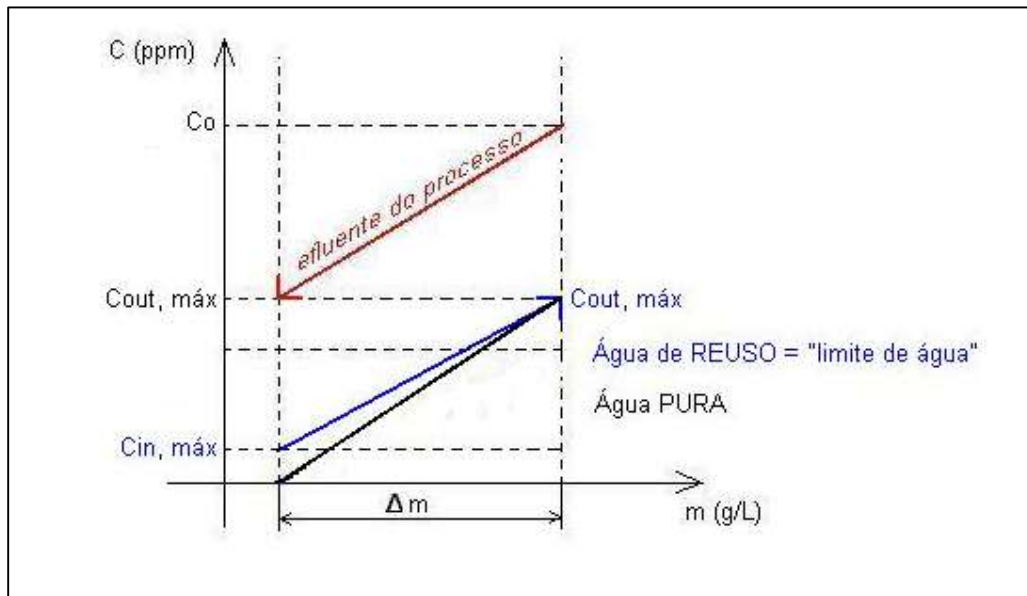


Figura 4.4 – Curva “limite de água”.

E, dessa forma, determina-se a vazão de água que pode ser reusada no processo.

As etapas para desenvolver o projeto de máximo reúso são:

- ❶ montar a Curva Composta de Concentração ou o Diagrama em Cascata, cujo o objetivo é a obtenção do ponto de Pinch, ou seja, o ponto de estrangulamento, onde ocorre a mínima vazão de água primária possível no processo em estudo.

- ② montar o Diagrama de Fontes de Água (DFA) que consiste no procedimento algorítmico para síntese de processo com máximo reúso.
- ③ montar a rede de transferência de massa (RTM) que consiste na montagem do fluxograma de máximo reúso.

O ponto de Pinch pode ser encontrado pela curva Composta de Concentração ou pelo Diagrama em Cascata:

- Pela Curva Composta de Concentração: é o primeiro ponto “P” na curva composta, em rosa, tocado pela reta vermelha que limita inferiormente a curva composta de concentração no gráfico $C \times m$, conforme mostra a Figura 4.5. A inclinação da reta que passa neste ponto é inversamente proporcional a vazão mínima de água para o processo. As curvas em azul representam as variações de massa e concentração correspondentes a cada uma das operações (1, 2, 3 e 4) indicados no próprio gráfico. A curva composta é gerada ligando as concentrações de entrada de cada operação até a concentração de saída da última operação.

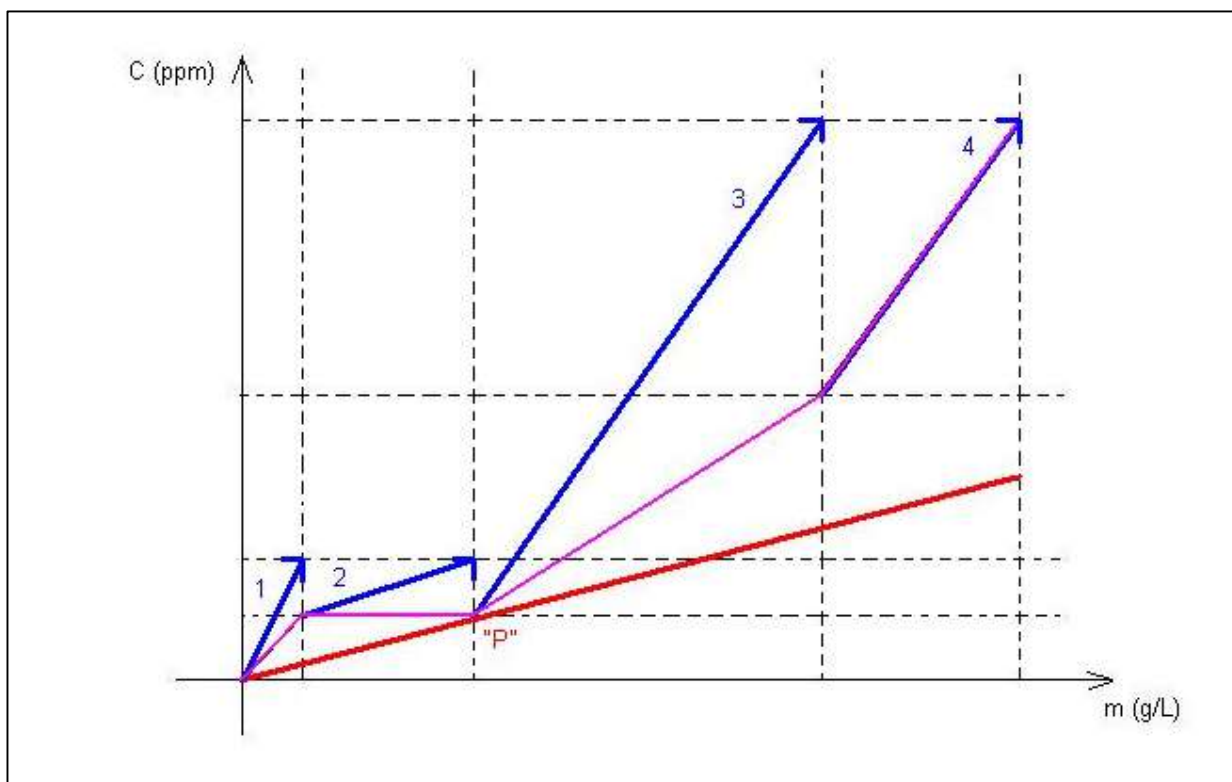


Figura 4.5 – Curva Composta de Concentração.

- Pelo Diagrama em Cascata: é a concentração correspondente ao maior valor de vazão de acúmulo calculada. Esta será a vazão mínima de água primária permitível no processo.

Regras para a construção do Diagrama de Fontes de Água objetivando o máximo reúso:

1. Reutilizar a água prioritariamente da mesma operação de origem.
2. Utilizar fontes externas somente quando não houver fonte interna disponível
3. A água de reúso deve ter concentração menor ou igual a concentração máxima de entrada exigida na operação em estudo.
4. Utilizar com prioridade a fonte de água com maior concentração.

Observações a respeito do ponto de Pinch no DFA:

- Está localizado onde ocorre mudança no somatório das vazões.
- Determina as operações que devem ser otimizadas. As operações abaixo do pinch influenciam na necessidade de água limpa, $C_o = 0$ ppm.

Resumo do procedimento passo a passo da montagem do DFA, segundo GOMES (2002).

1º passo: determinar o contaminante de referência, para problemas com múltiplos contaminantes.

Os contaminantes são transferidos seguindo uma lei de transferência de massa nas operações. Considera-se que as relações entre as transferências dos contaminantes são lineares nas operações

$$\frac{\Delta C_{B,k}}{\Delta C_{A,k}} = cte \quad (4.2)$$

Desta forma, a diferença de concentração (concentração de saída menos a concentração de entrada) do contaminante B na operação k é proporcional à diferença de concentração (concentração de saída menos a concentração de entrada) do contaminante A na mesma operação k.

Para garantir o máximo reúso de água no processo, um dos contaminantes deve ter seus limites de concentração mantidos fixos no processo. Esse contaminante é então chamado de referência. Qualquer contaminante pode ser escolhido para ser utilizado como referência

nos cálculos. Os cálculos são efetuados com base no contaminante de referência e todos os contaminantes necessitarão da mesma vazão de água para atender as restrições do processo, desde que o ajuste das concentrações seja feito de forma correta.

Em primeiro lugar define-se o contaminante de referência. Depois se deve ajustar as concentrações dos outros contaminantes obedecendo-se os limites máximos, indicados nos dados do problema e a relação de transferência adotada representada pela equação 4.2.

Para facilitar os cálculos, GOMES (2002), recomenda algumas regras heurísticas e seqüências de análises e ações a serem seguidas no procedimento proposto para minimização de efluentes aquosos:

- Colocar as operações do problema proposto em ordem crescente de concentração dos contaminantes;
- Escolher como contaminante de referência aquele que tenha maior possibilidade de reúso entre as operações. Para isto basta comparar a concentração de saída da primeira operação (operação que consome água primária) com a concentração de entrada das demais operações (operações que consomem água secundária). Aquela contaminante que apresentar uma concentração de saída menor que as concentrações de entrada das demais operações poderá ser escolhido como contaminante de referência, visando a simplificação dos cálculos;
- Caso o problema possibilite a utilização de fontes externas ou sistemas de regeneração, escolher como contaminante de referência aquele que tenha a menor concentração de entrada nas operações que possibilitem o reúso;
- Fazer o ajuste das concentrações para os pontos de concentração de entrada das operações considerando o contaminante de referência escolhido;
- Efetuar o diagrama de fontes de água considerando as novas concentrações obtidas no ajuste feito;
- Montar o fluxograma a partir dos valores de vazão obtidos no diagrama de fontes de água;
- Verificar o balanço de massa para os contaminantes das operações de forma a atender todas as restrições do problema proposto;

- Caso a vazão encontrada não atenda a restrição do problema proposto para a taxa de massa de cada contaminante a ser transferida entre as correntes, ajustar a vazão de forma a atender a taxa de transferência do contaminante pré-estabelecida.

Assim, para determinar as vazões de água e a composição do fluxograma para minimização do consumo de água deverá ser considerado, após o ajuste das concentrações, apenas um contaminante nos cálculos, pois o balanço para os outros contaminantes fica garantido no ajuste das concentrações em relação ao contaminante de referência.

2º passo: dividir o problema em intervalos de concentrações em ordem crescente na direção horizontal (da esquerda para a direita).

3º passo: representar, em ordem crescente de concentração de entrada máxima ($C_{in, máx}$), as operações de transferência de massa por setas, cuja a origem é uma caixa representativa da operação alocada na respectiva concentração máxima de entrada e, a ponta situará na respectiva concentração máxima de saída. Indicar a respectiva vazão limite das operações no lado esquerdo do diagrama.

4º passo: calcular através da equação 4.3 a quantidade de massa transferida em cada intervalo pertencente a operação k e, anotar esse valor entre parênteses sobre a seta obtida no 3º passo.

$$\Delta m_k = f_k \cdot (C_k - C_{ko}) \quad (4.3)$$

5º passo: aplicar, a partir do intervalo de menor concentração (da esquerda para a direita), as regras 1, 2, 3 e 4 para a construção do DFA. As vazões necessárias em cada intervalo para cada operação k são calculadas através da equação 4.4.

$$f_{ki} = \frac{\Delta m_{ki}}{\Delta C} = \frac{\Delta m_{ki}}{C_{ki} - C_{koi}} \quad (4.4)$$

Na qual:

F_{ki} : vazão da fonte de água para a operação k no intervalo i , t/h.

Δm_{ki} : massa de contaminante a ser transferida na operação k no intervalo i , kg/h.

C_{koi} : concentração de entrada da fonte de água disponível na operação k no intervalo i , ppm.

C_{koi} : concentração de saída da fonte de água na operação k no intervalo i , ppm.

Observação: as vazões das operações são calculadas em cada intervalo de concentração. Segue-se para o intervalo de concentração seguinte, somente após calcular a vazão de todas as operações no intervalo. E, reúso entre operações só é permitido a partir do intervalo de concentração onde a operação termina.

O DFA permite considerar restrições do processo como: operação com vazão fixa de água (restrição de vazão), operação com perdas de vazão, o uso de múltiplas fontes de água, regeneração com reúso e regeneração com reciclo.

A representação e resolução destas restrições no DFA são apresentadas nos passos seguintes.

4.2. Restrição de vazão

O problema de restrição de vazão é aquele em que as operações necessitam de uma vazão fixa de água, independente de sua concentração de entrada. Quando o reciclo local é aceitável, sua utilização permite satisfazer as restrições de vazão sem que ocorra alteração na meta de vazão mínima especificada pela solução do DFA conforme procedimento anterior sem restrição de vazão (GOMES, 2002).

A utilização do reciclo pode ser do tipo global ou por operação (local), conforme Figuras 4.6a e 4.6b, respectivamente.

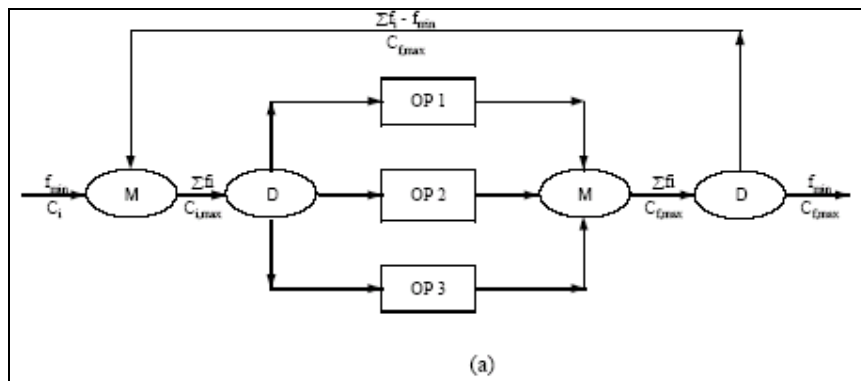


Figura 4.6a – Reciclo global.
Fonte: GOMES, 2002.

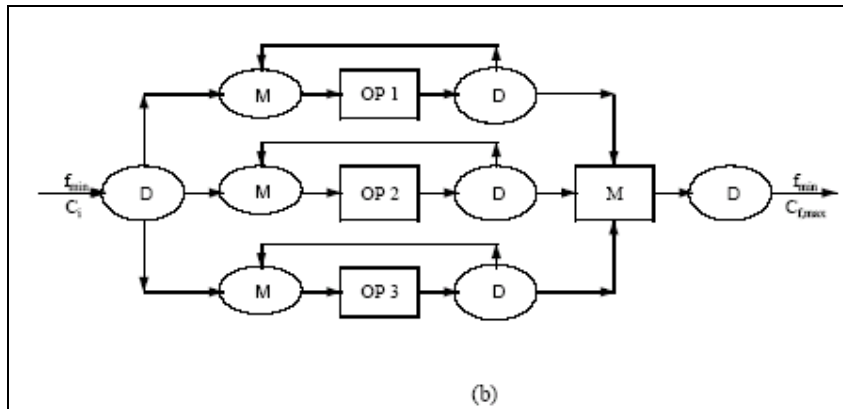


Figura 4.6b – Reciclo local.
Fonte: GOMES, 2002.

O procedimento para este caso é semelhante ao anterior e, há somente o acréscimo de um passo (GOMES, 2002).

6º passo: se houver alguma operação com vazão fora da restrição de vazão fixa de água, deve-se calcular a quantidade faltante através da equação 4.5.

$$f_{reciclo} = f_{restricao} - f_{atual} \quad (4.5)$$

Na qual:

$f_{reciclo}$: vazão de reciclo necessária para completar o valor restrito especificado, t/h

$f_{restricao}$: vazão de restrição, t/h. (vazão dada na Tabela problema)

f_{atual} : vazão calculada no 5º passo, t/h

A vazão do reciclo é representada no DFA através de uma seta tracejada da concentração máxima de saída da operação até a entrada da operação.

4.3. Múltiplas fontes de água

Neste caso há várias fontes de água disponíveis com qualidades diversas.

Considera-se que neste algoritmo a qualidade de água é diretamente proporcional ao seu custo. Por isso, em problemas de máximo reúso com múltiplas fontes de água deve-se priorizar o uso da fonte mais contaminada e, somente utilizar a fonte externa primária quando as fontes internas não estiverem mais disponíveis. Assim, fica garantido, além do consumo mínimo, um baixo custo operacional obtido pelo uso da água de menor custo.

O algoritmo apresentado por GOMES (2002) para múltiplas fontes de água faz apenas uma alteração no 1º passo do procedimento de máximo reúso que é a inserção das concentrações das fontes externas no diagrama de fonte de água (DFA). Os passos seguintes do procedimento são os mesmos que no máximo reúso.

4.4. Sistema com perdas referentes ao processo

Em torres de resfriamento é comum a perda de água por evaporação e devido a necessidade de purgas.

Esta água perdida em equipamentos similares não pode ser considerada no reúso. GOMES (2002) propõe a inclusão de mais uma operação para representar a perda de água e de mais um limite de concentração com valor igual a concentração na qual ocorre a perda.

O procedimento é similar ao do máximo reúso e será apresentado com os acréscimos e adaptações a este caso.

7º passo: incluir a concentração de perda e a operação que representa a perda. Porém, esta operação possui uma vazão de entrada fixa e a máxima concentração de entrada satisfeita. Ao mesmo tempo, sua vazão não pode ser usada como uma fonte de água interna, pois se trata de uma perda (GOMES, 2002). A operação representativa da perda fica como na Figura 4.7.

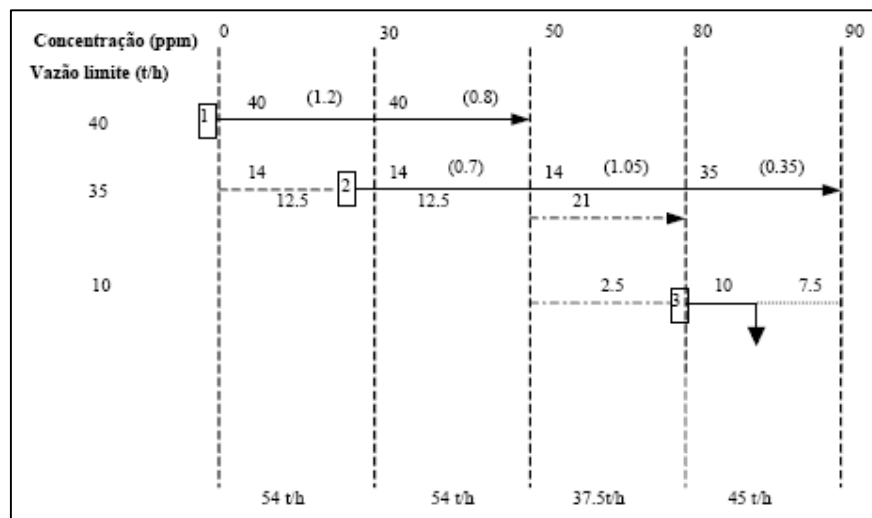


Figura 4.7 – Representação da perda no DFA pela operação número 3. fonte: GOMES, 2002.

8º passo: Combinam-se duas fontes de água obtendo-se uma corrente de concentração e vazão igual a da operação de perda. Podem ser utilizadas as fontes que estiverem disponíveis, em geral, uma com concentração maior e outra menor que a da perda.

9º passo: o cálculo da vazão para a operação perda de água é feita através de um balanço de massa global e um balanço de massa por contaminante com as vazões e concentrações de fontes disponíveis para gerar uma vazão com concentração correspondente a perda.

Equação de balanço de massa global:

$$\sum_m f_m = f_{perda} \quad (4.6)$$

Equação de balanço de massa por contaminante:

$$\sum_m (f_m \cdot C_m) = f_{perda} \cdot C_{perda} \quad (4.7)$$

A partir das soluções possíveis para o sistema de equações formado pelos balanços de massa das equações 4.6 e 4.7, escolhe-se dentre as soluções possíveis aquela que corresponde a menor vazão de fonte de água primária.

4.5. Regeneração com reúso

Com já mencionado no item 4.1, na regeneração com reúso o efluente é tratado e reusado em outra operação que não a de origem. O tratamento é feito através de processos com filtração e membranas permeáveis, utilizados sozinhos ou combinados (GOMES,2002).

10º passo: o procedimento consiste na inclusão da concentração de saída do regenerador no diagrama de fontes de água (DFA) sendo considerada uma nova fonte externa, porém com limite de vazão. As vazões para cada operação em cada intervalo de concentração são calculadas pela equação 4.4, porém as fontes de água regeneradas estarão disponíveis somente após terminada a operação que disponibilizou o efluente para a regeneração. Seguem-se os mesmos passos para o máximo reúso.

4.6. Regeneração com reciclo

Na regeneração com reciclo o efluente tratado poderá ser reutilizado na mesma operação de origem e sem limites de vazão.

O algoritmo é similar ao utilizado para máximo reúso com múltiplas fontes de água com pequenas alterações. A regeneração com reciclo permite considerar a disponibilidade de uma fonte com concentração igual a da saída do regenerador para todos os intervalos (GOMES, 2002).

1º passo: inclui-se a concentração de saída do regenerador, assim como foi feito na regeneração com reúso.

4º passo: As vazões para cada operação e em cada intervalo são calculadas através da equação 4.4, e as fontes de água regeneradas estarão disponíveis desde o início da solução do DFA. Os passos seguintes do procedimento são iguais ao máximo reúso.

CAPÍTULO 5

APLICAÇÃO DA METODOLOGIA PARA UM CONTAMINANTE

Este capítulo demonstra a aplicação da metodologia do Diagrama de Fontes de Águas (DFA). O procedimento do DFA para minimização de efluentes aquosos contendo um contaminante, será realizado para quatro contaminantes específicos da refinaria: cloro (A), pH (B), amônia (C) e fenol (D). Os parâmetros foram escolhidos devido a sua importância e influência no reúso.

Para cada contaminante será apresentada uma tabela com seus dados e o DFA correspondente.

Abaixo estão listadas algumas restrições operacionais que foram levadas em consideração para aplicação da metodologia do Diagrama de Fontes de Águas.

- A caldeira deverá receber sempre água limpa devido às suas restrições operacionais, ou seja, não se deve reutilizar água nas caldeiras;
- A concentração de cloretos na entrada da dessalgação deverá ser inferior a 100 ppm, para garantir a especificação do petróleo no processo de dessalgação;

- Concentração de amônia na entrada da ETDI inferior a 252 ppm para garantir que, quando misturadas a outras correntes descartadas no estudo apresentado a concentração seja inferior a 35 ppm, que é o limite máximo na entrada para o tratamento.
- O pH da água utilizada na dessalgadora deve ser igual a 7, e não 5,5, evitando assim problemas de corrosão entre outros.

Além disso, a fim de simplificar os cálculos, e por não influenciar na aplicação da metodologia, foram desconsideradas as seguintes correntes e operações: perdas e reciclo das caldeiras, desmineralização e ETA. Ou seja, a ETA foi considerada apenas como fonte externa de água.

Obedecendo estas restrições os Diagramas de Fontes de Água foram realizados para cada contaminante dando origem aos seus fluxogramas.

5.1. Aplicando o método de RTM e o DFA ao contaminante cloro

A Tabela 5.1 apresenta as vazões limites e as respectivas concentrações médias na entrada ($C_{e,méd}$) e na saída ($C_{s,méd}$), bem como as cargas do contaminante (Δm_k), neste caso, do cloro (A), em cada operação do processo. O índice k identifica a operação.

Tabela 5.1 - Dados do Cloro (A)

Operação	Vazão (t/h)	C_e (ppm)	C_s (ppm)	Δm_k (kg/h)
I - SGV	45* + 5	0,5	300,0	1,4975
II - FCC	5	10,0	50,0	0,2000
III - TRG	75* + 25	0,5	8,0	0,1875
IV - Dessalgadora	8,4	100,0	1660,0	13,1040
V - ETDI	43,4	366,2	100,0	-11,5531

* Os valores destacados correspondem às perdas evaporativas e para o processo.

A partir dos dados do cloro na Tabela 5.1, obteve-se o Diagrama de Fontes de Água (DFA) demonstrado na Figura 5.1. O DFA tem grande utilidade, pois mostra em qual operação o reúso pode e deve ser efetuado.

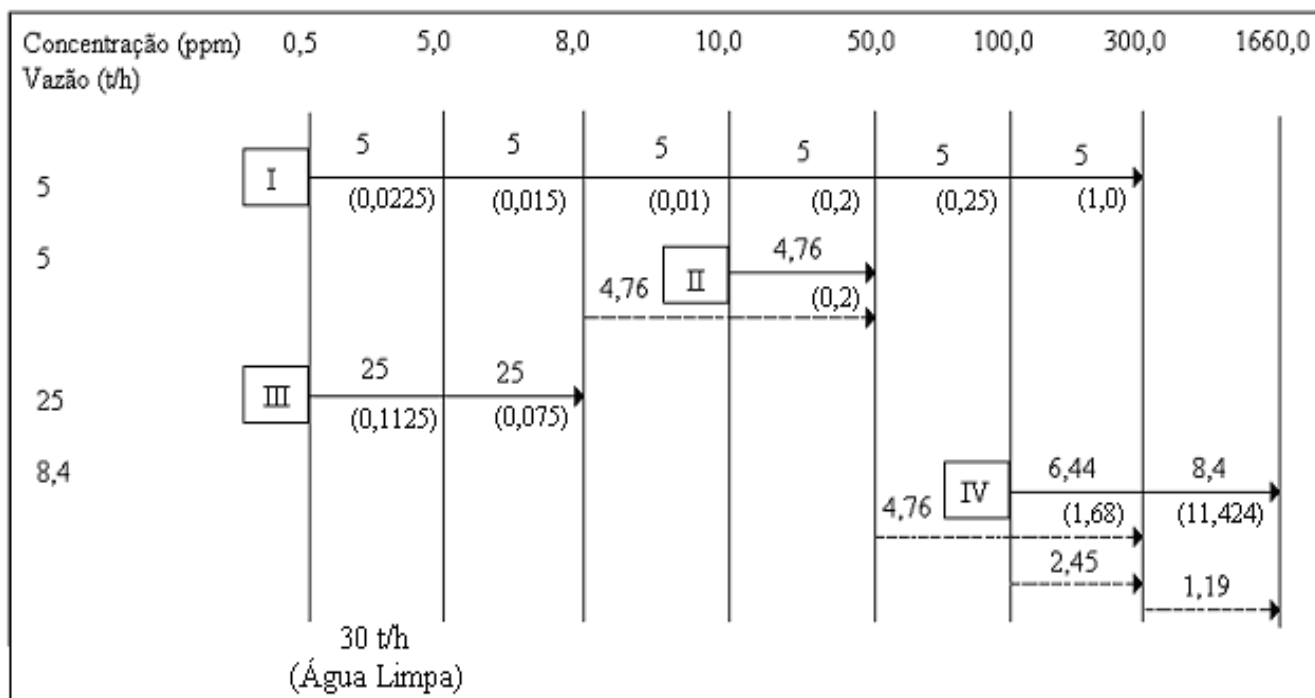


Figura 5.1 - Diagrama de Fontes de Água (DFA) para um contaminante, cloro.

A partir do Diagrama de Fontes de Água observa-se o reúso de 4,76 t/h da operação III na operação II. Na operação IV é reutilizado 2,45 t/h da ETDI, 4,76 t/h da operação II e 1,19 t/h da operação I. Ao aplicar a metodologia para o contaminante em questão, observa-se uma redução de 43,4 t/h para 30 t/h, ou seja, 30,9%.

Um novo fluxograma é esquematizado na Figura 5.2 com o reúso estabelecido entre as operações.

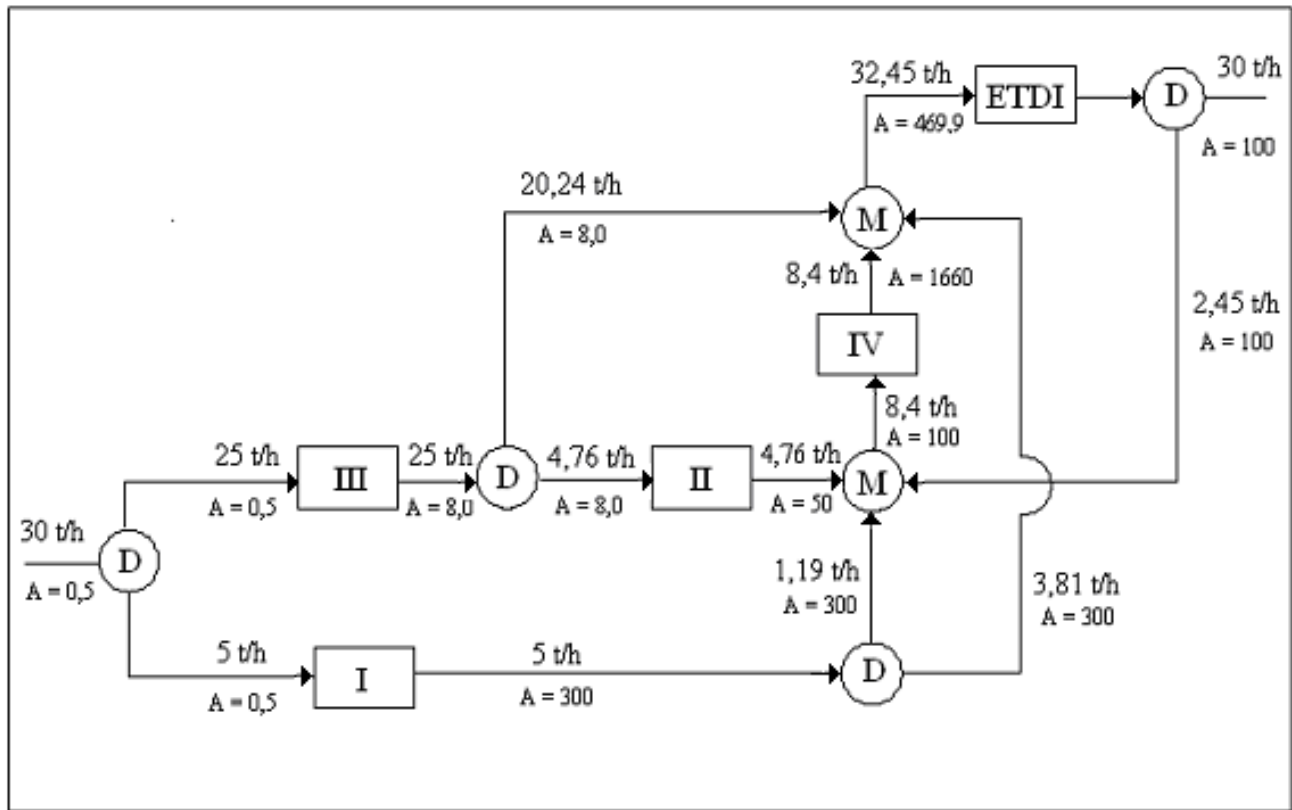


Figura 5.2 - Fluxograma de máximo reúso para o contaminante cloro (A).

5.2. Aplicando o método de RTM e o DFA ao contaminante amônia

A seguir, a metodologia do DFA foi aplicada ao contaminante amônia, cujos dados são apresentados na Tabela 5.2.

Tabela 5.2 - Dados da amônia (C).

Operação	Vazão (t/h)	C_e (ppm)	C_s (ppm)	Δm_k (kg/h)
I – SGV	45* + 5	0	0	0,0000
II – FCC	5	0,5	600	2,9975
III – TRG	75* + 25	0	5,0	0,1250
IV - Dessalgadora	8,4	50	100	0,4200
V - ETDI	43,4	100	5,0	-4,1230

O DFA do contaminante amônia foi obtido a partir dos dados estabelecidos na Tabela 5.2 e está representado na Figura 5.3.

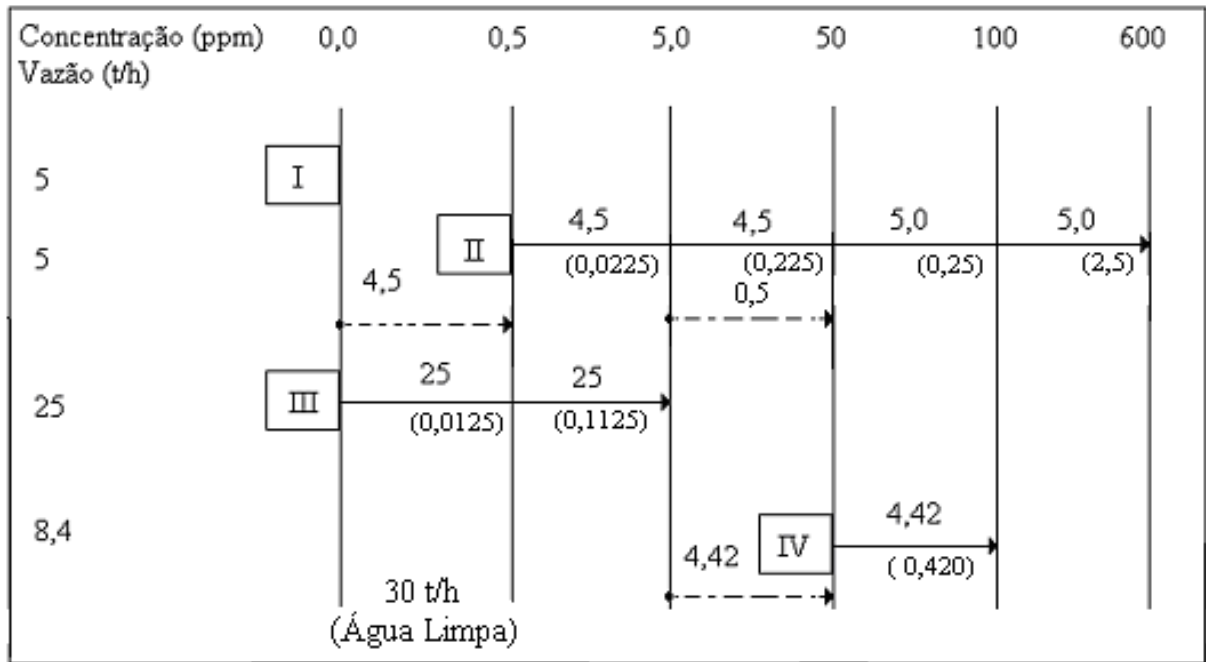


Figura 5.3- DFA correspondente ao contaminante amônia (C).

Nesse caso a operação I é considerada uma nova fonte interna de água limpa e, por isso, pode ser reusada na operação II. A água utilizada na operação III também pôde ser reusada na operação IV. A Figura 5.4 apresenta o fluxograma referente ao DFA correspondente a Figura 5.3.

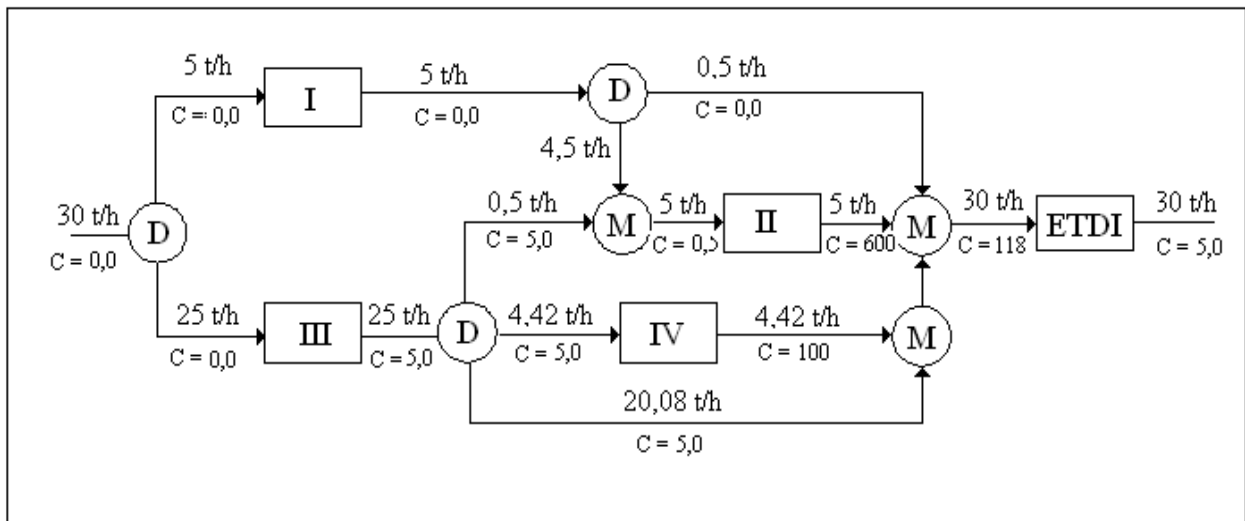


Figura 5.4 - Fluxograma de máximo reúso para o contaminante amônia (C).

Outro possível reúso seria o reaproveitamento da água da ETDI, que possui a mesma concentração encontrada na saída da operação III, na operação IV. O fluxograma referente a esta opção está representado na Figura 5.5.

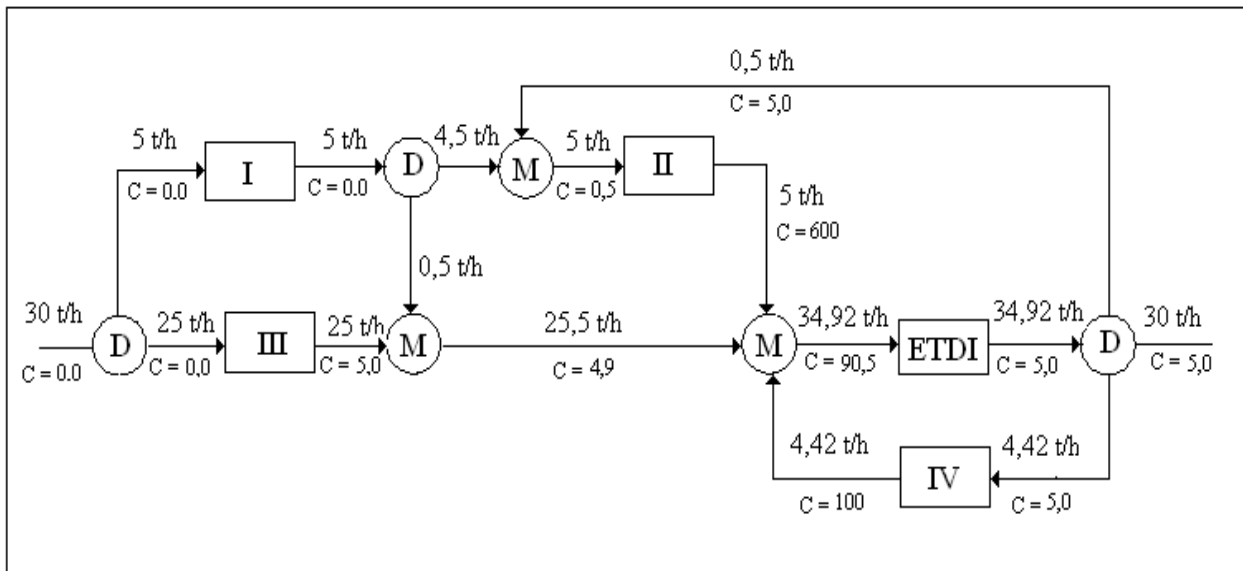


Figura 5.5 – Fluxograma da amônia (C), considerando reciclo da ETDI.

Em ambos os fluxogramas obtidos observou-se uma redução de 30,9%, a mesma obtida para o contaminante cloro.

5.3. Aplicando o método de RTM e o DFA ao contaminante fenol

O terceiro contaminante a ser analisado foi o fenol, cujos dados se encontram na Tabela 5.3.

Tabela 5.3 - Dados do fenol (D).

Operação	Vazão (t/h)	C_e (ppm)	C_s (ppm)	Δm (kg/h)
I – SGV	45* + 5	0,0	0,0	0,0000
II – FCC	5	0,0	150	0,7500
III – TRG	75* + 25	0,0	0,5	0,01250
IV - Dessalgadora	8,4	75	-	-
V – ETDI	43,4	18,25	0,0	-

Pode ser constatado que ao contrário do que ocorre nas outras operações o fenol é removido na dessalgadora, ou seja, sua concentração diminui. Assim, para podermos estudar este componente no DFA, esta operação foi dividida em duas etapas: a primeira representando uma operação com concentração de entrada igual à 75 ppm e vazão de 8,4 t/h; a outra como uma nova fonte interna de água regenerada com concentração igual a de saída da dessalgadora (5 ppm).

Para a realização do DFA do fenol tem-se a restrição de utilizar a água proveniente da operação II na dessalgadora.

O cálculo da vazão de água a 5,0 ppm necessária para dessalgação baseou-se na concentração de entrada de fenol (75 ppm) e na vazão da operação (8,4 t/h).

$$\begin{aligned} 8,4 * 75 &= X * 150 + Y * 5,0 \\ X + Y &= 8,4 \\ X &= 4,06 \text{ t/h} \\ Y &= 4,34 \text{ t/h} \end{aligned}$$

O DFA referente ao contaminante fenol está representado na Figura 5.6 e o seu fluxograma correspondente na Figura 5.7.

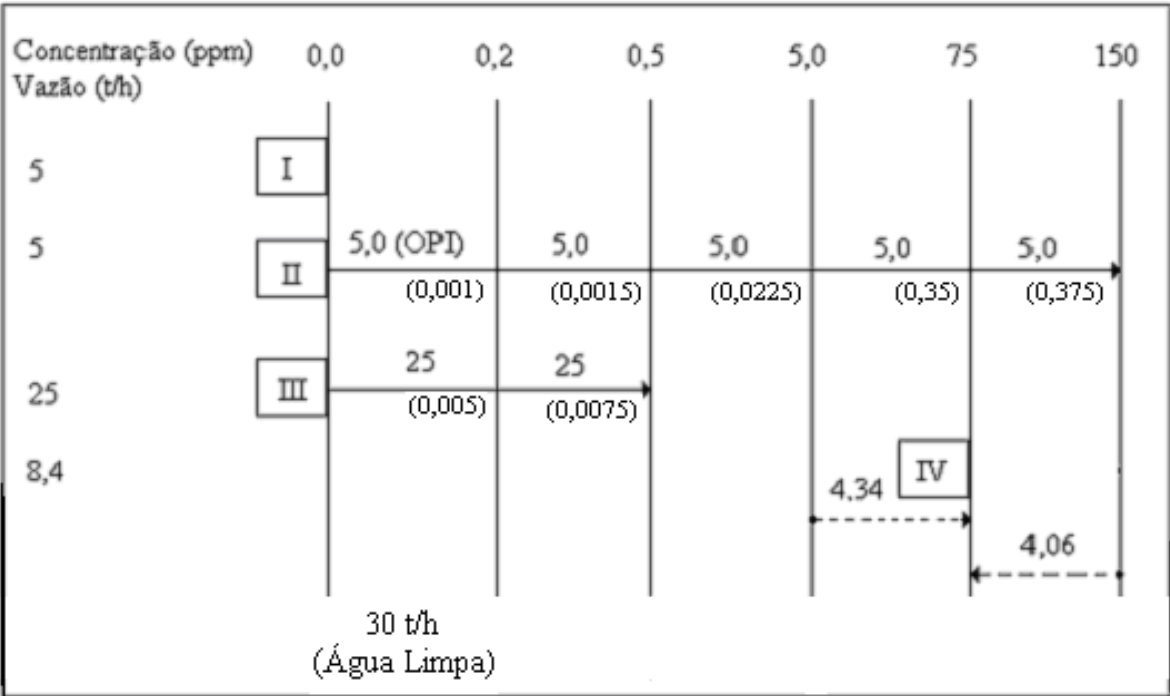


Figura 5.6 - DFA correspondente ao fenol (D).

A operação I novamente foi utilizada como uma nova fonte de água interna e reutilizada na operação II. A operação II por sua vez é reutilizada na operação IV (dessalgadora), como em algumas refinarias. Observou-se que haverá um reciclo na operação IV.

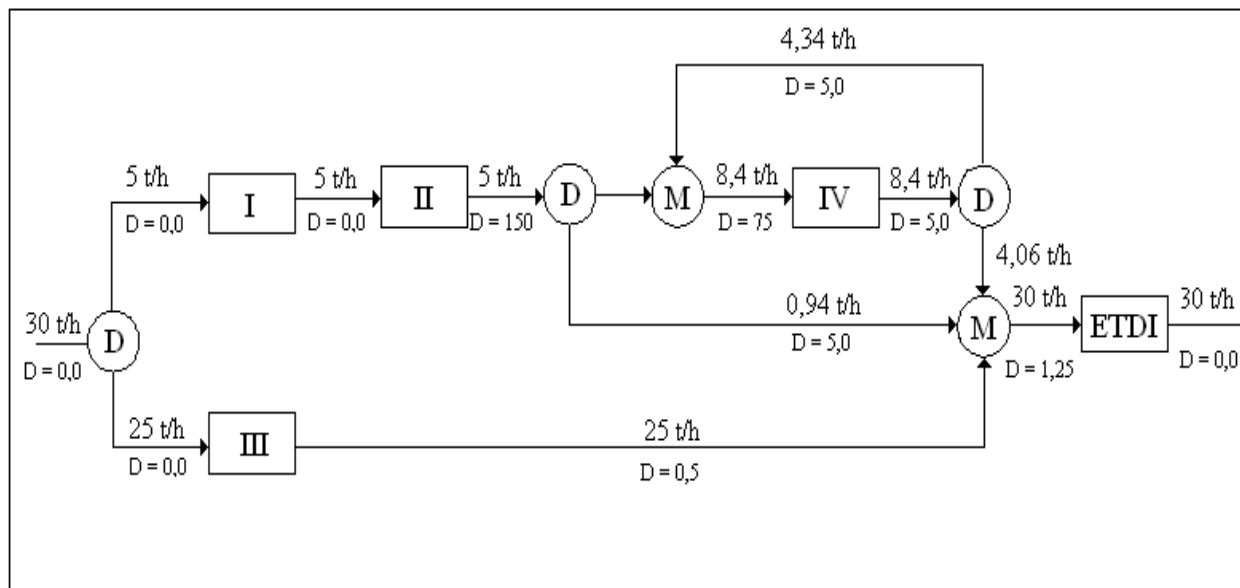


Figura 5.7 - Fluxograma correspondente ao DFA do fenol (D) da Figura 5.6.

O fluxograma obtido para o contaminante fenol (Figura 5.7) apresenta uma redução de 30,9% de água bruta, a mesma quantidade encontrada para os fluxogramas correspondentes ao cloro (A) e à amônia (C).

Outra opção, é reutilizar a água das torres de resfriamento na dessalgação, conforme mostra a Figura 5.8.

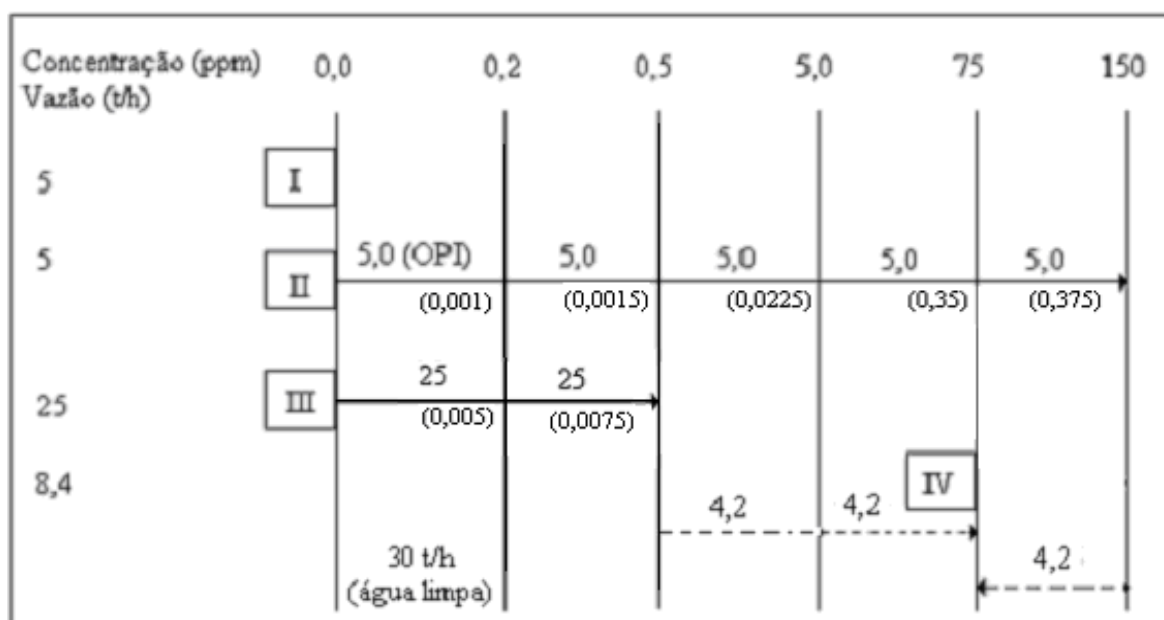


Figura 5.8 – DFA correspondente ao fenol (D) com reúso da operação III.

A Figura 5.9 mostra o fluxograma correspondente a Figura 5.8.

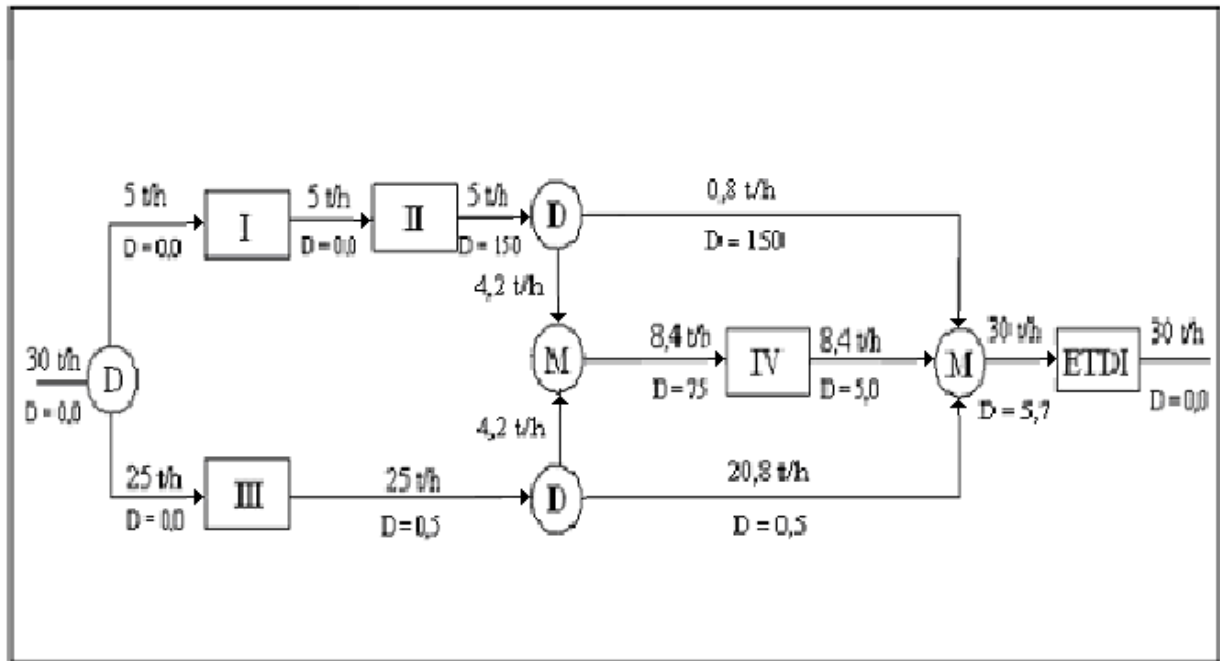


Figura 5.9 - Fluxograma correspondente ao DFA do fenol (D) da Figura 5.8.

5.4. Aplicando o método de RTM e o DFA ao pH

O pH não seguiu o mesmo procedimento que os contaminantes anteriores devido à sua peculiaridade. O pH é calculado proporcionalmente à concentração de H^+ livre na solução. As concentrações referentes às operações em questão são da ordem de -5 a -11 , ou seja, muito pequenas quando comparadas aos outros contaminantes.

Logo, preferiu-se fazer uma análise para o pH apenas após a análise simultânea dos três contaminantes, efetivando alterações quando necessário.

No capítulo 6 será demonstrada a aplicação da metodologia para múltiplos contaminantes, ou seja, cloro, amônia, fenol e pH.

CAPÍTULO 6

APLICAÇÃO DA METODOLOGIA PARA MÚLTIPLOS CONTAMINANTES

Este capítulo descreve a metodologia utilizada para múltiplos contaminantes e apresenta a sua aplicação para o caso da refinaria em questão, considerando os contaminantes cloro, amônia, pH e fenol simultaneamente.

A metodologia para múltiplos contaminantes segue os mesmos princípios correspondentes a metodologia para um contaminante cuja descrição está no capítulo 4. Como dito anteriormente, para a resolução do Digrama da Fontes de Água para múltiplos contaminantes é necessário escolher um contaminante e uma operação de referência.

Além disso, em problemas com múltiplos contaminantes, a transferência dos contaminantes ocorre simultaneamente. Desta forma, existe a possibilidade de, ao se analisar um contaminante, as concentrações de entrada do outro contaminante sejam violadas. Visando garantir o mínimo consumo de água no processo, temos que garantir que a taxa de massa de cada contaminante a ser transferida entre as correntes (Δm_{ik}) sejam atendidas. Assim, faz-se necessária à análise dos dados de entrada e seu possível ajuste (para um menor valor de concentração de entrada), de modo a não violar a taxa de transferência de massa dos

contaminantes entre as correntes e nem ultrapassar a mínima concentração de entrada na operação.

Os contaminantes transferidos seguem uma lei de transferência de massa cuja relação será considerada linear, ou seja, todos os contaminantes serão transferidos na mesma proporção.

$$\frac{\Delta C_{ik}}{\Delta C_{jk}} = \text{constante} \quad \text{Eq 6.1}$$

onde, i e j representam os contaminantes e k representa a operação.

Para o problema em questão aplicando a equação 6.1 são gerados os valores numéricos das relações de transferência em cada operação.

Para a definição do contaminante de referência usa-se a menor concentração de saída dos contaminantes das operações que usam água limpa e compara-se com a maior concentração de entrada dos contaminantes das operações que podem usar água contaminada. Aquele que tiver a maior diferença de concentração será então definido como o contaminante de referência.

Na Tabela 6.1 encontram-se todos os dados referentes às fontes e operações do sistema analisado, onde:

A = cloro

B = pH

C = amônia

D = fenol

No caso da refinaria em análise foi questionada apenas a possibilidade de três contaminantes poderem ser o contaminante de referência, pois o pH será avaliado após a execução do DFA para múltiplos contaminantes e a elaboração do fluxograma.

Assim, fez-se uma análise dos contaminantes em questão. A amônia não está presente na operação I, SGV, e, por isso não tem como ser a referência para os outros contaminantes. O fenol também não o pode ser devido a sua peculiaridade: na dessalgadora, ao contrário das outras operações, o fenol é retirado diminuindo a sua concentração. Dizemos que esta operação atua como um regenerador para este contaminante. Assim, o cloro foi o escolhido para ser o contaminante de referência, pois além de estar presente em todas as operações ele apresentou a maior diferença de concentração.

Tabela 6.1 – Dados do sistema a ser analisado

Operação	Vazão (t/hr)	C _{in} (ppm)	C _{out} (ppm)	Δm _k (kg/h)
Água Bruta	-	A = 2,1 B = 5,5 C = 0,0 D = 0,0	- - - -	- - - -
ETA	-	A = 2,1 B = 5,5 C = 0,0 D = 0,0	A = 0,5 B = 7,0 C = 0,0 D = 0,0	- - - -
I – SGV	45* + 5	A = 0,5 B = 7,0 C = 0,0 D = 0,0	A = 300 B = 10,5 C = 0,0 D = 0,0	1,4975 - 0,0000 0,0000
II – FCC	5	A = 10 B = 7,0 C = 0,5 D = 0,0	A = 50 B = 9,0 C = 600 D = 150	0,2000 - 2,9975 0,7500
III – TRG	75* + 25	A = 0,5 B = 7,0 C = 0,0 D = 0,0	A = 8,0 B = 9,0 C = 5,0 D = 0,5	0,1875 - 0,1250 0,1250
IV - Dessalgadora	8,4	A = 100 B = 7,0 C = 50 D = 75	A = 1660 B = 8,0 C = 100 D = 5,0	13,1040 - 0,4200 -0,5880
V – ETDI	43,4	A = 450 B = 9,0 C = 100 D = 25	A = 100 B = 7,0 C = 5,0 D = 0,0	-13,020 - -4,1230 -1,085

O contaminante cloro foi escolhido para atuar como referência. Porém, devido às leis atuais de meio ambiente, a concentração mínima exigida deve ser de 0,5 ppm cujo valor é superior a concentração mínima utilizada pelos outros contaminantes, como por exemplo, a amônia, 0 ppm. Para resolver este problema, foi reduzida de 0,5 ppm toda a concentração do cloro. Assim, manter-se-á a diferença de concentração e, conseqüentemente, a quantidade de massa retirada e, ao mesmo tempo, poderá ser a referência para os outros contaminantes sem que resulte em valores negativos.

Além disso, deve-se determinar também a operação de referência. A escolhida foi à operação III, relacionada às torres de resfriamento, uma vez que seus limites inferiores de concentração são os menores estabelecidos.

Tendo escolhido o contaminante de referência, deve-se colocar a concentração dos outros contaminantes em cada operação abaixo das concentrações de entrada e saída do contaminante de referência, contaminante A, como apresentado na Tabela 6.2.

Os cálculos são efetuados com base nesse contaminante e todos os demais necessitarão da mesma vazão de água para atender às restrições do processo.

Como dito anteriormente, o pH só será analisado após a execução do DFA para múltiplos contaminantes, assim, nas tabelas a seguir, só serão encontrados os dados referentes aos outros contaminantes: cloro, amônia e fenol.

Na Tabela 6.2 se encontram os dados de concentração de entrada e saída das operações em relação ao contaminante de referência.

Tabela 6.2 – Dados da refinaria em relação ao contaminante de referência

A	0,0	7,5	9,5	49,5	99,5	299,5	1659,5
B3	0,0	5,0					
D3	0,0	0,5					
B1	0,0					0,0	
D1	0,0					0,0	
B2			0,5	600			
D2			0,0	150			
B4					50,0		100
D4					75,0		5,0

Para o deslocamento dos dados e determinação dos novos referenciais foram calculados os coeficientes de transferência apresentados pelas equações 6.2 a 6.11.

$$\frac{\Delta C_{B2}}{\Delta C_{A3}} = \frac{600 - 0,5}{7,5 - 0,0} = 79,9333 \quad - \text{Eq 6.2}$$

$$\frac{\Delta C_{D2}}{\Delta C_{A3}} = \frac{150 - 0,0}{7,5 - 0,0} = 20 \quad - \text{Eq 6.3}$$

$$\frac{\Delta C_{B4}}{\Delta C_{A3}} = \frac{100 - 50}{7,5 - 0,0} = 6,6667 \quad - \text{Eq 6.4}$$

$$\frac{\Delta C_{D4}}{\Delta C_{A3}} = \frac{5,0 - 75}{7,5 - 0,0} = -9,3334 \quad - \text{Eq 6.5}$$

$$\frac{\Delta C_{B2}}{\Delta C_{A2}} = \frac{600 - 0,5}{49,5 - 9,5} = 14,9875 \quad - \text{Eq 6.6}$$

$$\frac{\Delta C_{D2}}{\Delta C_{A2}} = \frac{150 - 0,0}{49,5 - 9,5} = 3,75 \quad - \text{Eq 6.7}$$

$$\frac{\Delta C_{B4}}{\Delta C_{A4}} = \frac{100 - 50}{1659,5 - 99,5} = 0,0303 \quad - \text{Eq 6.8}$$

$$\frac{\Delta C_{C4}}{\Delta C_{A4}} = \frac{5,0 - 75}{1659,5 - 99,5} = -0,0448 \quad - \text{Eq 6.9}$$

$$\frac{\Delta C_{B3}}{\Delta C_{A3}} = \frac{5,0 - 0,0}{7,5 - 0,0} = 0,6667 \quad - \text{Eq 6.10}$$

$$\frac{\Delta C_{D3}}{\Delta C_{A3}} = \frac{0,5 - 0,0}{7,5 - 0,0} = 0,066 \quad - \text{Eq 6.11}$$

De acordo com os coeficientes foram feitos os deslocamentos necessários demonstrados a seguir.

Deslocamento da entrada do contaminante B na operação II :

$$\frac{0,5 - 0,0}{A_{2,e} - 0,0} = \text{Eq 6.9} \rightarrow A_{2,e} = 0,75 \text{ ppm}$$

Para calcular a saída do contaminante B na operação II faz-se o seguinte procedimento:

$$\frac{600 - 0,5}{A_{2,s} - 0,75} = \text{Eq 6.5} \rightarrow A_{2,s} = 40,75 \text{ ppm}$$

Para os outros contaminantes faz-se o mesmo procedimento e encontram-se as novas concentrações apresentadas Tabela 6.3. Retirando-se os dados antigos originou-se a Tabela 6.4.

Tabela 6.3 – Dados dos contaminantes em função do contaminante de referência.

A	0	0,75	7,5	9,5	40	40,75	49,5	75	99,5	299,5	1610	1659,5
B3	0	0,5	5,0		589			50				
D3	0	0,05	0,5		150			75				
B1	0									0		
D1	0									0		
B2	0	0,5		0,5	589	600	600					
D2	0	0		0	150	150	150					
B4								50	50,0		100	100
D4								75	75,0			5,0

Tabela 6.4 – Dados após deslocamento.

A	0	0,75	7,5	40	40,75	75	299,5	365,7	1125	1610
B3	0	0,5	5,0	589		50				
D3	0	0,05	0,5	150		75				
B1	0						0,0			
D1	0						0,0			
B2	0	0,5		589	600					
D2	0	0,0		150	150					
B4						50				100
D4						75				

A partir da Tabela 6.4 são gerados os Diagramas de Fontes de Água. Nos diagramas e fluxogramas a seguir não foram incluídos o pH uma vez que sua concentração é muito reduzida, conforme equação 6.12. Assim, a avaliação do contaminante pH foi feita posteriormente e, o mesmo foi ajustado no fluxograma final.

$$pH = -\log[H^+] \quad - \text{Eq 6.11}$$

$$[H^+] = 10^{-pH} \quad - \text{Eq 6.12}$$

O objetivo deste trabalho é reduzir o consumo da quantidade de água limpa externa proveniente do Rio Negro. Conseqüentemente, ter-se-á uma redução nos gastos com o tratamento de água de abastecimento (ETA). Além disso, deseja-se também priorizar o reúso de água da operação II (UFCC) na operação IV, onde o fenol é removido durante o processo de dessalgação.

Assim como no capítulo 5, neste capítulo também são listadas as restrições operacionais as quais são extremamente importantes para o desenvolvimento do DFA. Neste caso, elas devem ser consideradas simultaneamente.

- A caldeira deverá receber sempre água limpa devido às suas restrições operacionais, ou seja, não se deve reutilizar água nas caldeiras;
- A concentração de cloretos na entrada da dessalgação deverá ser inferior a 100 ppm, para garantir a especificação do petróleo no processo de dessalgação;

- Concentração de amônia na entrada da ETDI inferior a 252 ppm para garantir que quando juntadas outras correntes descartadas no estudo apresentado a concentração seja inferior a 35 ppm que é o limite máximo na entrada para o tratamento.
- O pH da água utilizada na dessalgadora deve ser igual a 7, e não mais 5,5, evitando assim problemas de corrosão entre outros.
- Deu-se preferência ao reúso da OP II na OP III, devido à contaminação do petróleo por fenóis que são removidos em grande parte na dessalgadora
- As vazões das operações I, II e III foram consideradas fixas, ou seja, objetivou-se manter a mesma vazão utilizada atualmente na refinaria.

Novamente, a fim de simplificar os cálculos e por não influenciar na aplicação da metodologia DFA, foram desconsideradas as seguintes correntes e operações: perdas e reciclo das caldeiras, desmineralização e ETA. Ou seja, a ETA foi considerada como uma fonte externa de água.

Obedecendo estas restrições foram gerados DFA's para os contaminantes em questão, simultaneamente, e os mesmos estão representados nas Figuras 6.1 e 6.2. Estes mostram as opções de reúso entre as operações. No DFA da Figura 6.1 considerou-se apenas o reúso da operação II e I na dessalgadora. No DFA da Figura 6.2 considerou-se a possibilidade de reúso da operação III e I na dessalgadora.

Em ambos os casos a redução foi de 43,4 t/h para 35 t/h de água bruta, ou seja, 19,35 %. Porém, este valor ainda será verificado nos fluxogramas apresentados nas Figuras 6.3 e 6.5. Os DFA's das Figuras 6.1 e 6.2 dão suporte para a elaboração dos fluxogramas das Figuras 6.3 e 6.5, respectivamente. Os fluxogramas das Figuras 6.4 e 6.6 representam os ajustes das concentrações máximas nas operações nas Figuras 6.3 e 6.5 respectivamente.

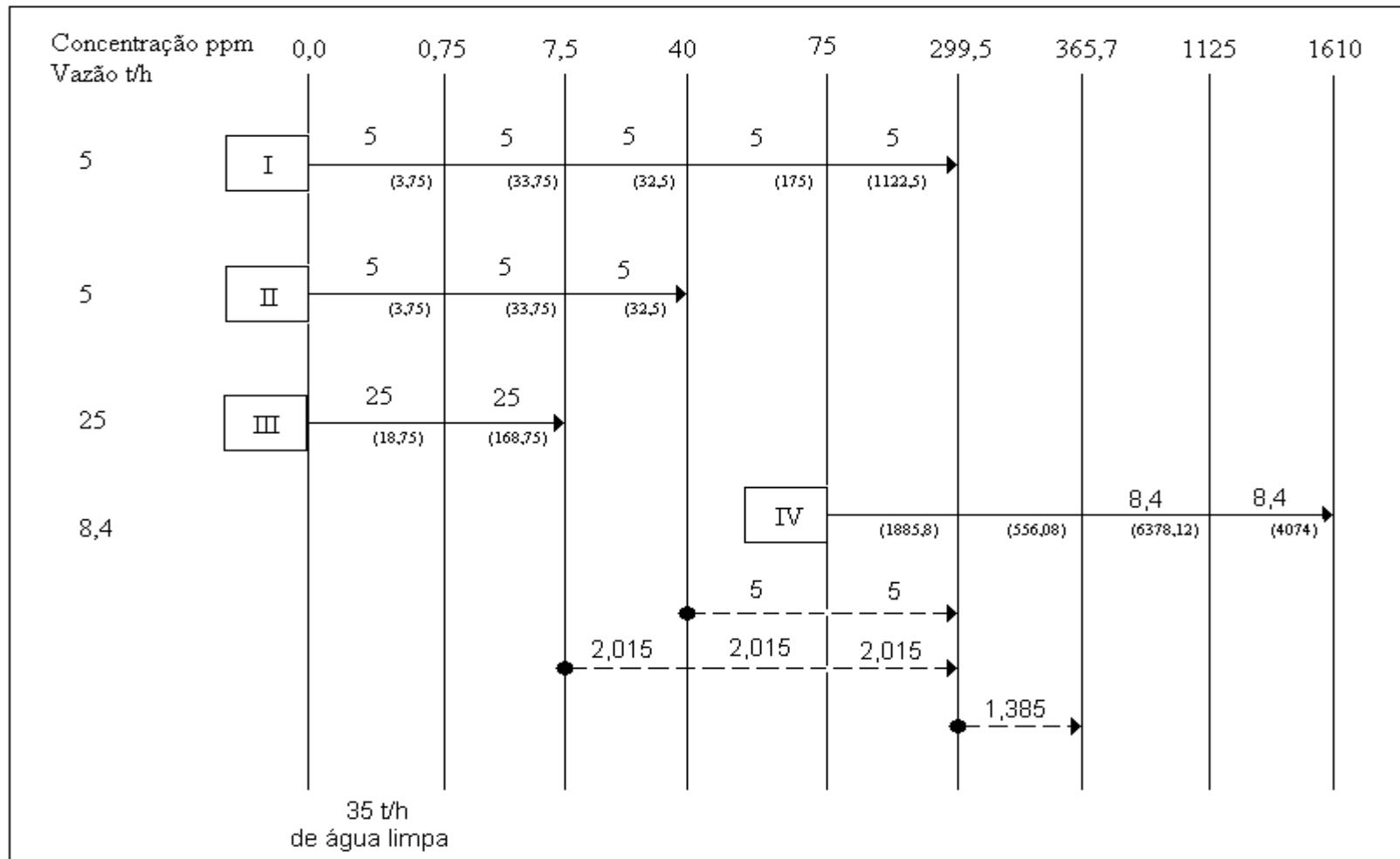


Figura 6.1 – 1º DFA gerado para múltiplos contaminantes, referência A

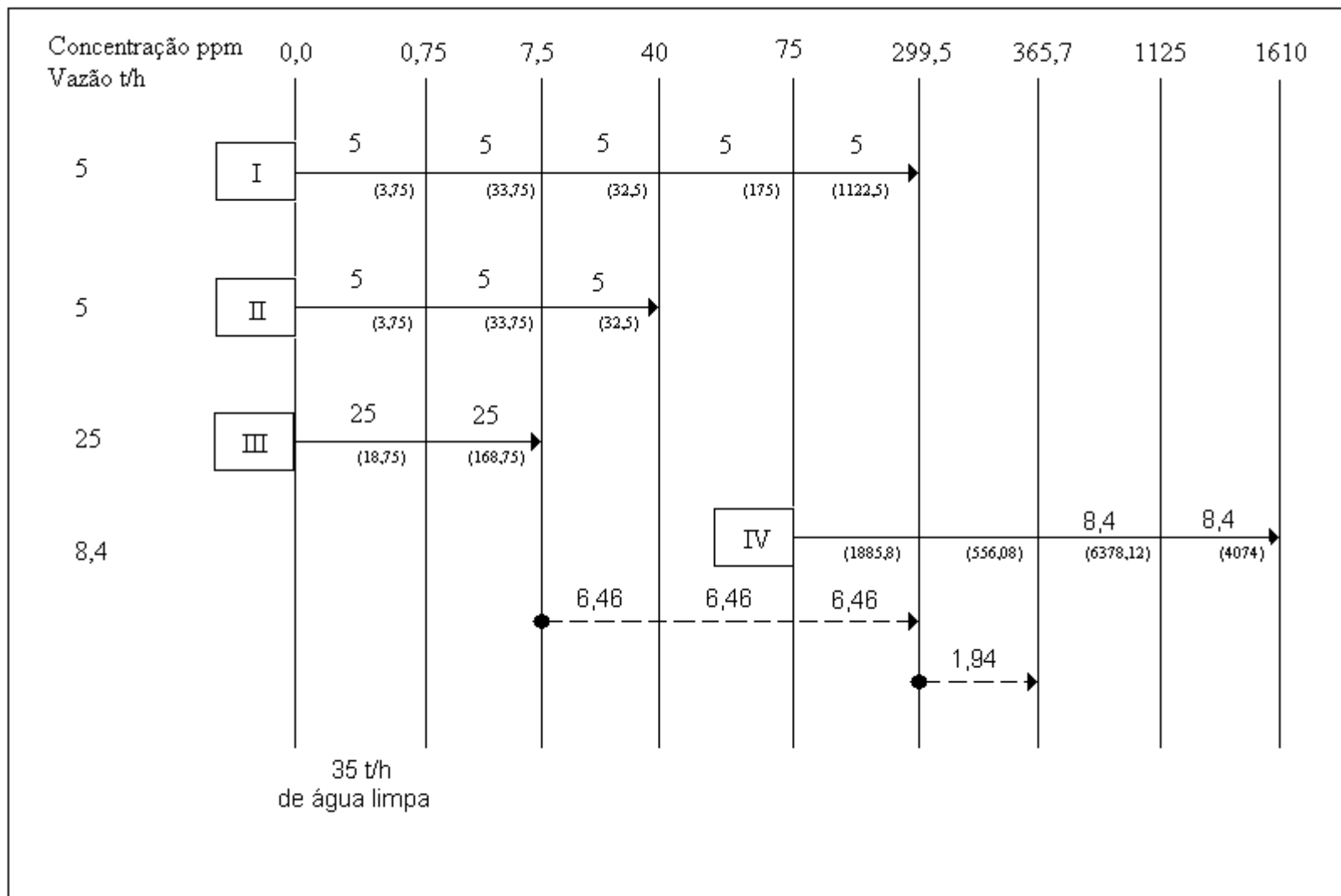


Figura 6.2 – 2º DFA gerado com múltiplos contaminantes, referência A.

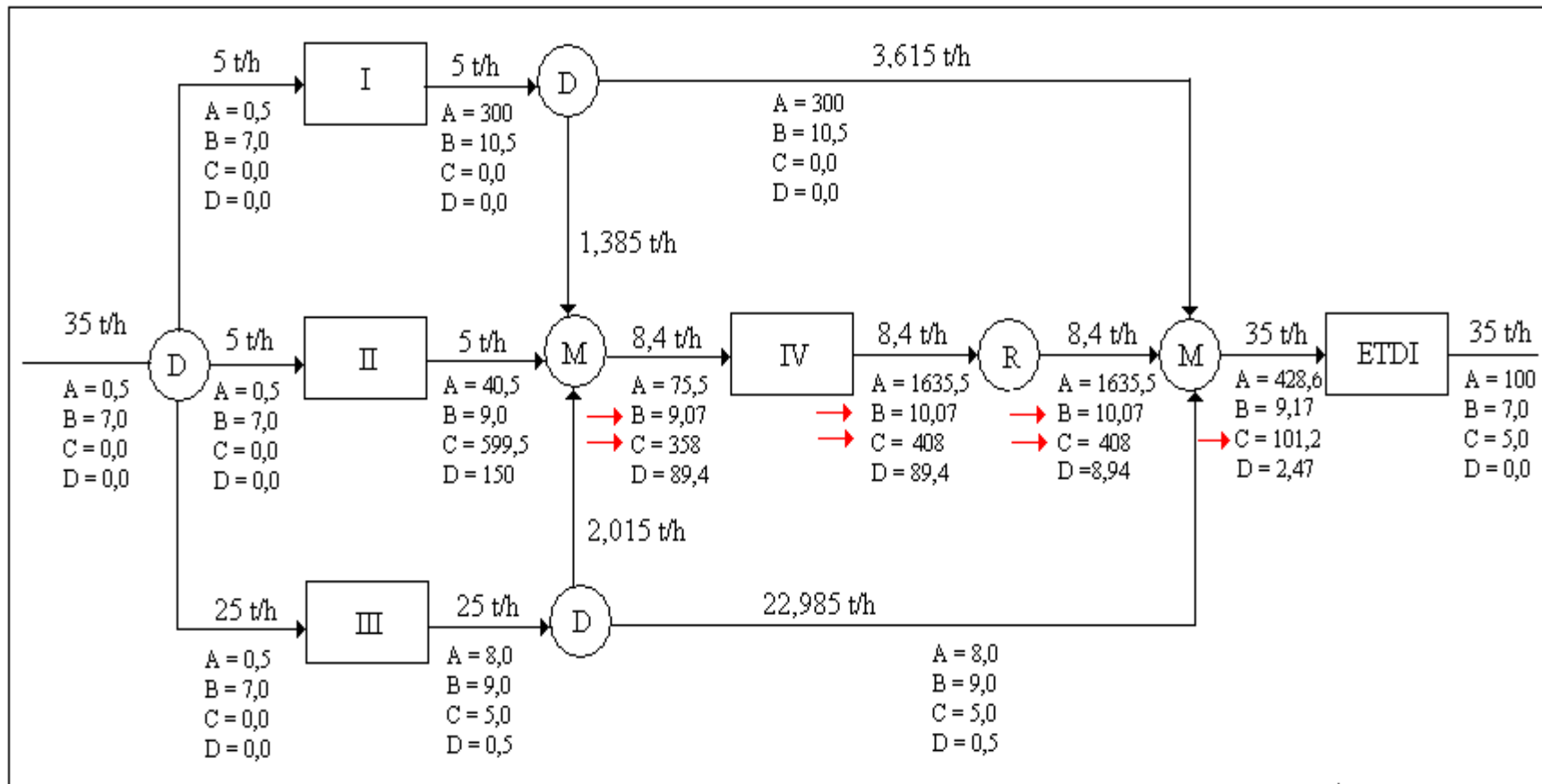


Figura 6.3 – Fluxograma correspondente ao DFA presente na Figura 6.1.

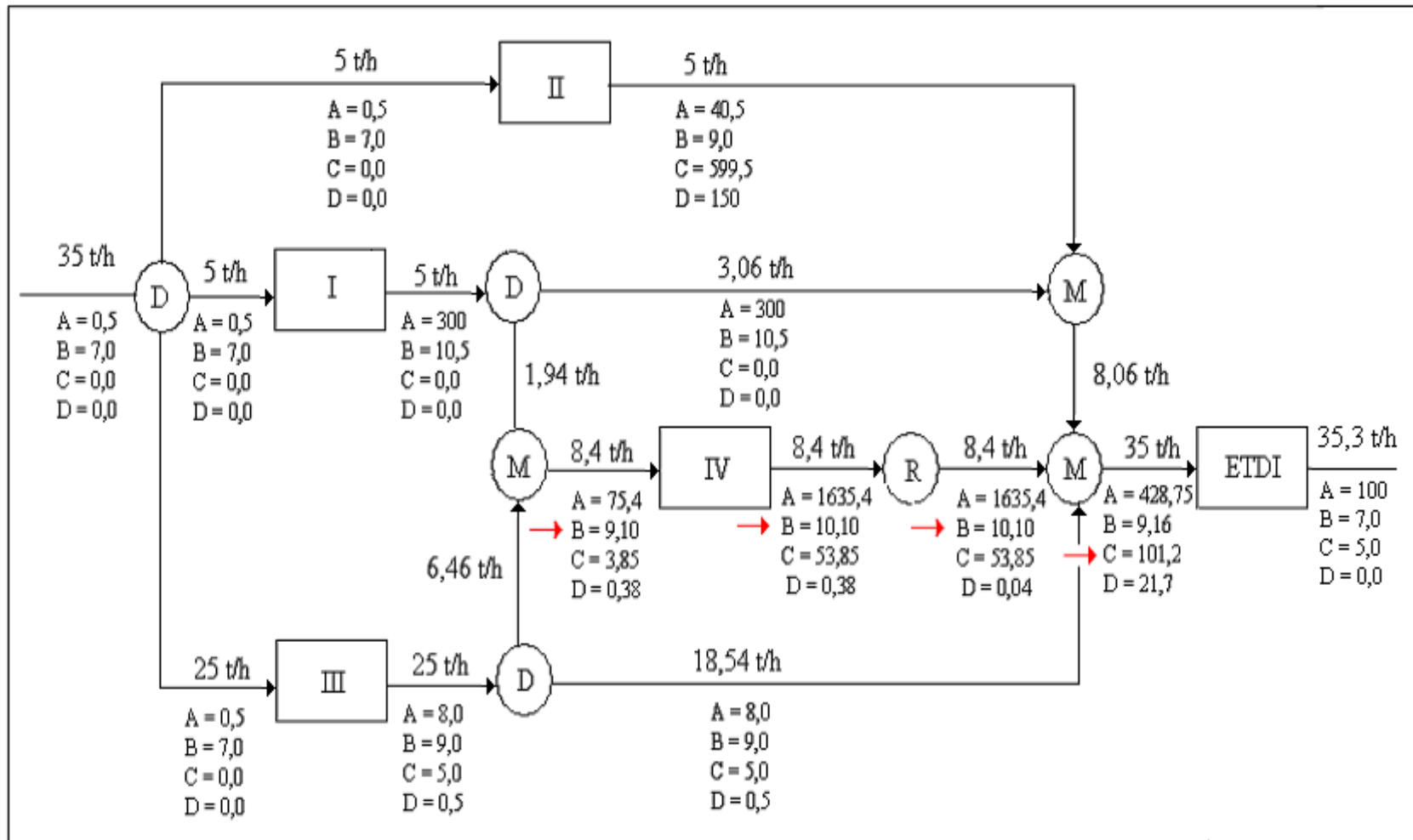


Figura 6.4- Fluxograma correspondente ao DFA presente na Figura 6.2.

Apesar de o objetivo ser o de utilizar toda a água disponível na operação II para a operação IV isso não é possível devido aos limites de concentração. Assim, algumas alternativas foram analisadas e discutidas.

Para o fluxograma da Figura 6.3, uma opção foi utilizar um regenerador para o contaminante que está inviabilizando o reúso, no caso, a amônia. Na Tabela 6.5 são apresentados tratamentos para a mesma com suas respectivas eficiências e custo operacional. A eficiência do regenerador exigida para que não haja necessidade de acrescentar água limpa ao processo ou diminuir a vazão de água proveniente da operação II é de 72%.

Outra opção foi diminuir a quantidade de água proveniente da operação II, ou, aumentar a vazão de água na operação IV permitindo assim que haja uma diluição da concentração da água reusada oriunda da operação II.

Tabela 6.5 – Tratamento de amônia, eficiência e custo.

Tratamento	Eficiência (%)	Custo (US\$/m ³)
Lodos Ativados	> 90	0,0106 – 0,1321
Coagulação/Sedimentação	= 25	0,0132 – 0,1320
Floculação		
Filtração após A/S	= 25	0,0053 – 0,0264
Adsorção em carvão	= 30	0,0185 – 0,2642
Stripping	> 90	0,0106 – 0,0660
Osmose	> 50	183,24 – 305,42

Fonte: Doerr et al. Chemical Engineering Progress, pg 19-31, 1998.

Assim, baseado na Tabela 6.5, escolheu-se stripping para remoção do contaminante amônia (C), no fluxograma referente à Figura 6.3, devido a sua alta eficiência e baixo custo operacional. Com isso, gerou-se o fluxograma apresentado na Figura 6.5.

Como o pH não havia sido avaliado até então, foi realizada sua análise e, os seus dados foram inseridos no fluxograma. Também foi efetuado o cálculo para verificação da

eficiência da metodologia de Diagrama de Fontes de Água utilizada e observou-se uma redução de 19,35% sobre o esquema hídrico simplificado.

Para adaptação do pH calculado ao requerido na operação, fez-se o ajuste das concentrações dos contaminantes com adição de água bruta, conforme mostra o fluxograma visualizado na Figura 6.5. De acordo com o novo fluxograma foi verificada uma redução de 18,66% sobre o esquema hídrico simplificado, ou seja, 8,1 t/h.

Como a eficiência do stripping está ligada diretamente ao pH alcalino do efluente, este deve ser posicionado antes da adição da água bruta.

No segundo fluxograma presente na Figura 6.4, o mesmo procedimento foi realizado em relação ao pH. Com a adição da água bruta foi esperado que a concentração da amônia na entrada da ETDI também respeitasse o limite máximo de 100 ppm. O ajuste das concentrações máximas dentro dos limites estabelecidos foi realizado na Figura 6.6.

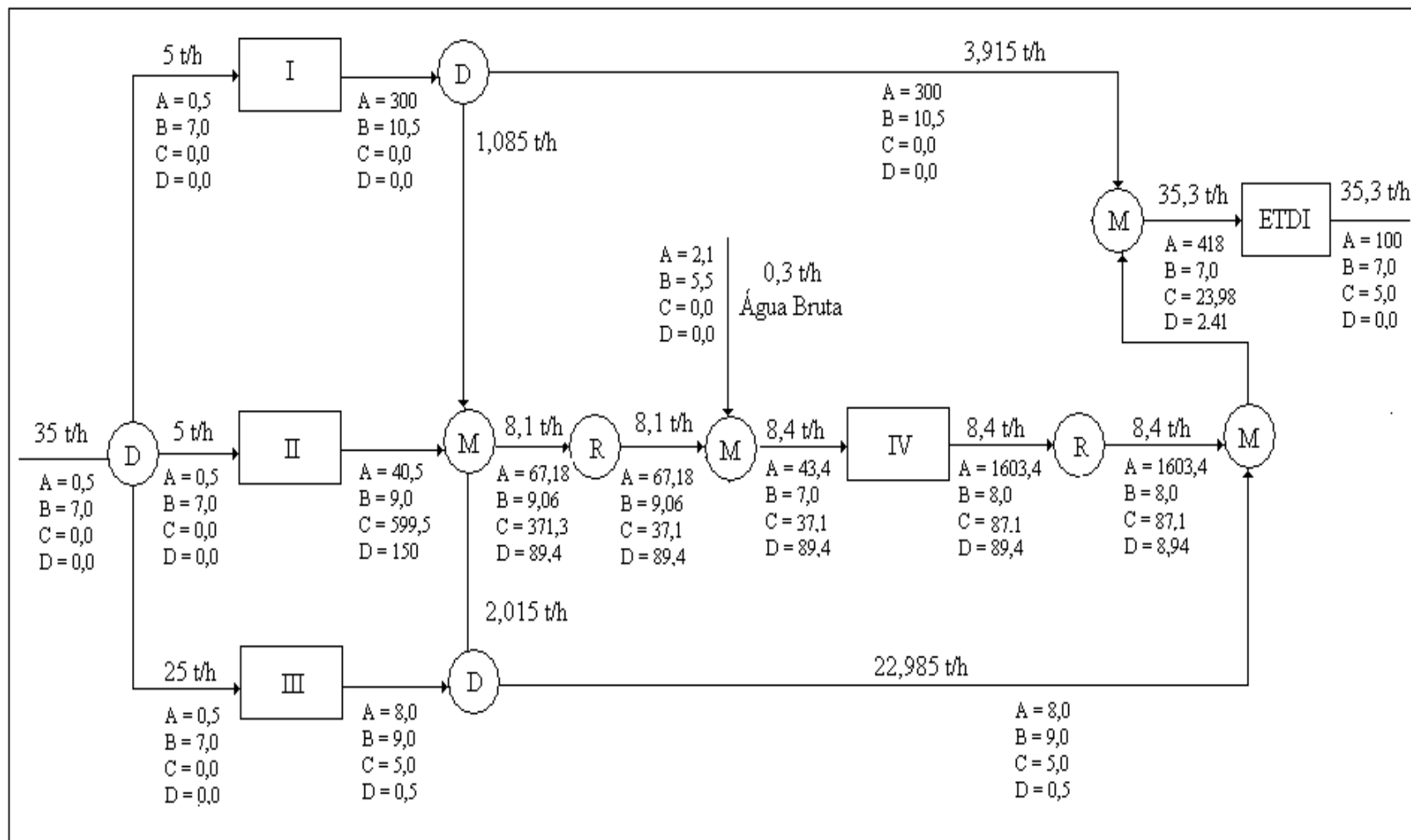


Figura 6.5 – Fluxograma da Figura 6.3 após ajuste das concentrações.

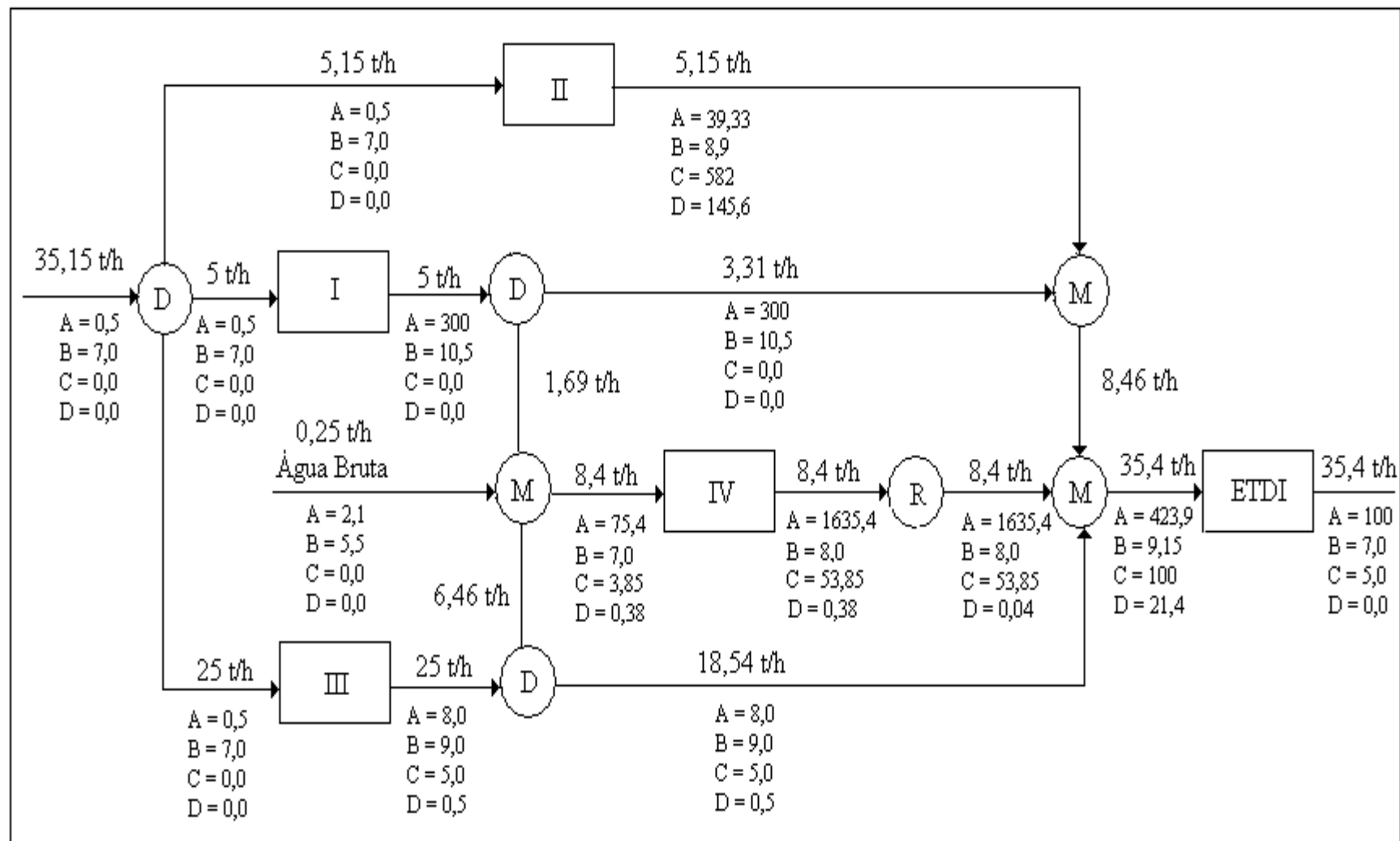


Figura 6.6 – Fluxograma da Figura 6.4 após ajuste das concentrações.

De acordo com o fluxograma da Figura 6.4 foi verificada uma redução de 19,35% sobre o fluxograma inicial, ou seja, redução de 8,4 t/h de água limpa. Porém, o fluxograma proposto ultrapassa o limite do valor de pH na operação IV e da amônia na entrada da ETDI. Um novo fluxograma é apresentado na Figura 6.6 fazendo a retificação destes dados.

O fluxograma final apresentado na Figura 6.6 propõe uma redução de 18,43%, ou seja de 8,0 t/h.

A seguir, a hipótese de reciclar água da ETDI para a dessalgadora foi analisada com o objetivo de reduzir o consumo de água bruta e, conseqüentemente, de água oriunda da ETA nesta operação. Com isso, foi gerado um novo DFA presente na Figura 6.7, onde a água proveniente da ETDI é considerada uma fonte interna de água.

O novo fluxograma gerado, apresentado na Figura 6.8, mostra q na entrada da dessalgadora a concentração do contaminante amônia é extrapolado, sendo assim necessário um regenerador, assim como no caso do fluxograma da Figura 6.4.

A redução observada foi de 43,4 t/h para 35,1 t/h de água bruta, ou seja, 19,12%.

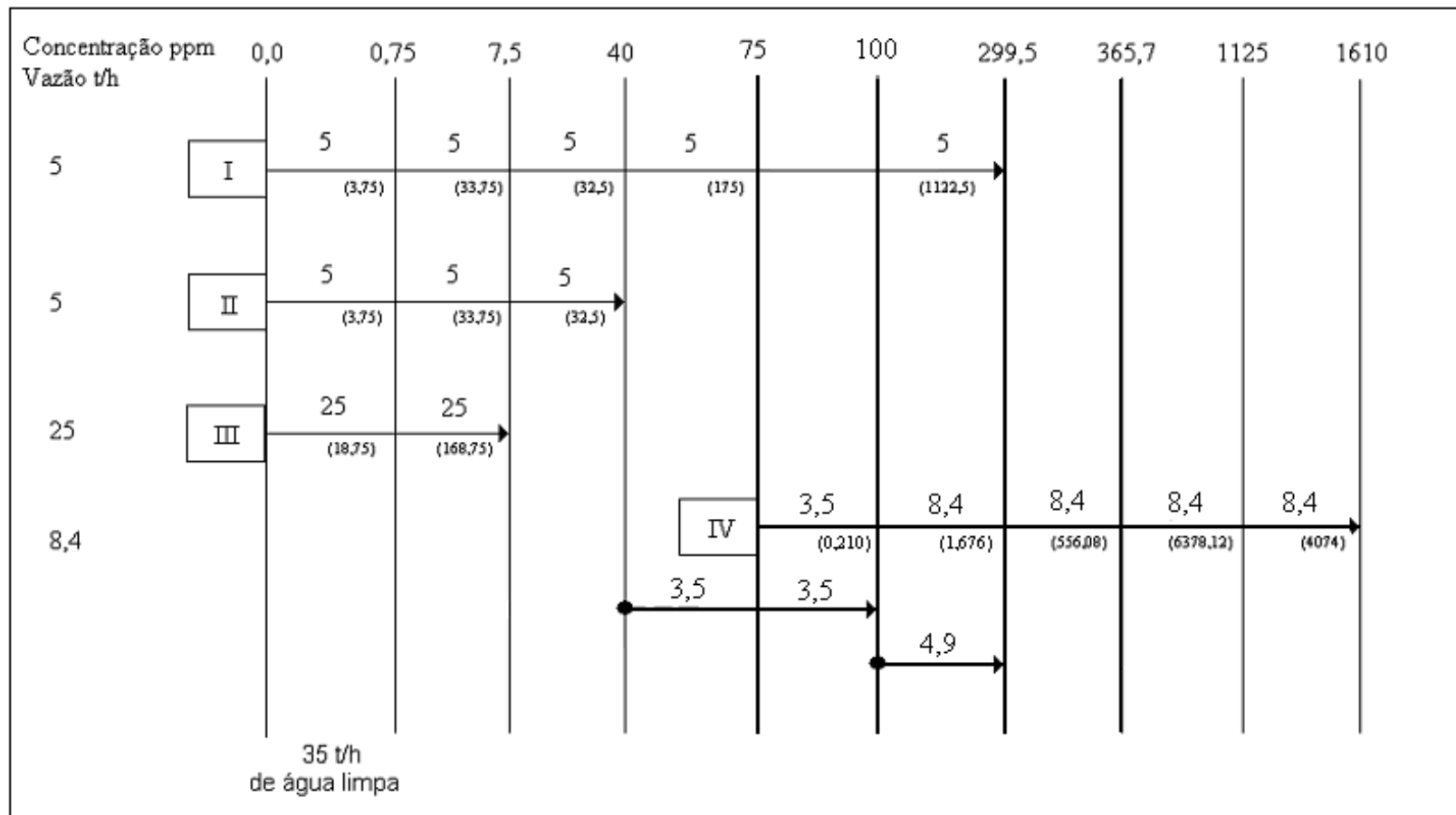


Figura 6.7 – DFA considerando a ETDI como uma nova fonte de água interna.

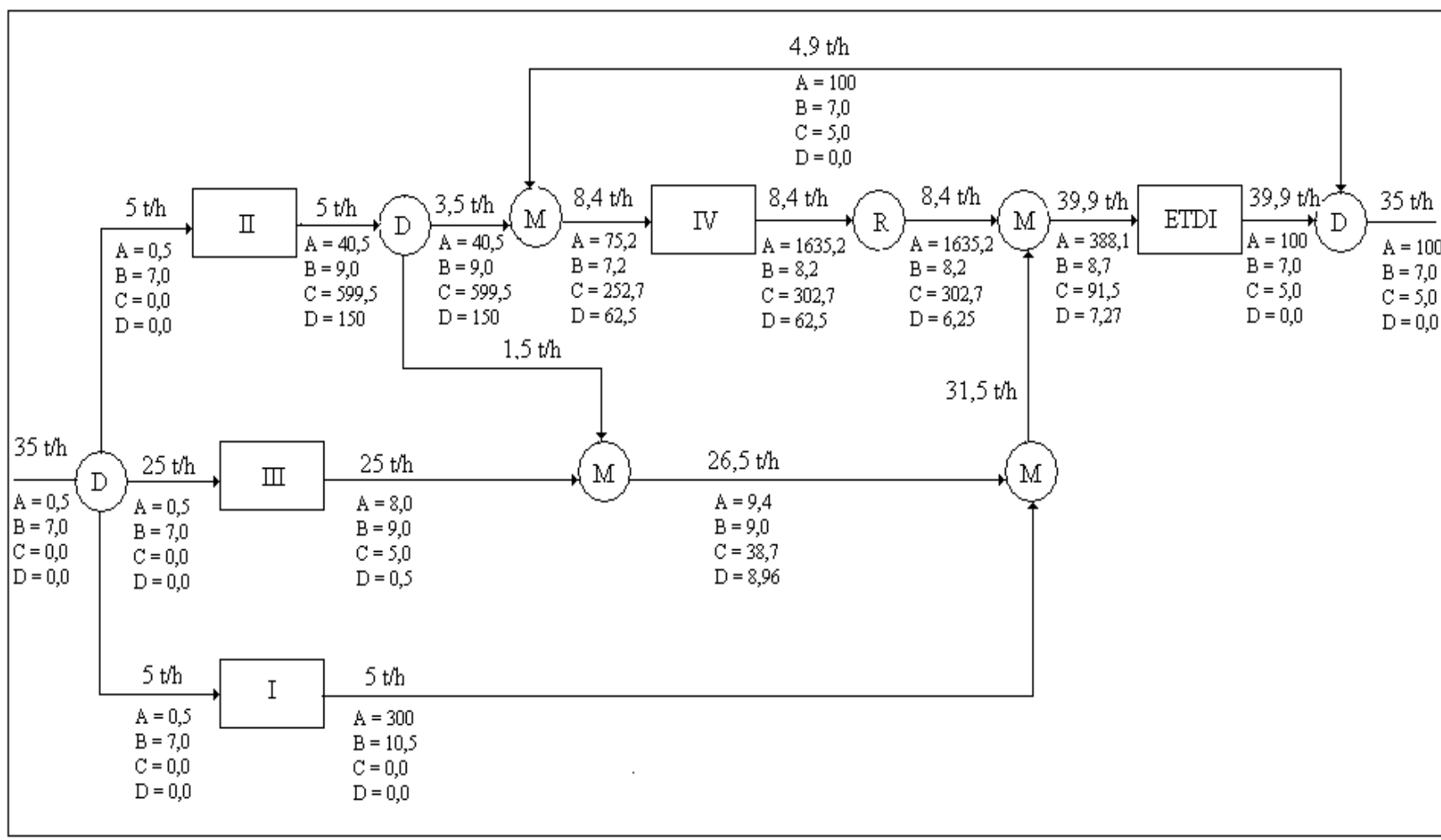


Figura 6.8 – Fluxograma correspondente ao DFA apresentado na Figura 6.7

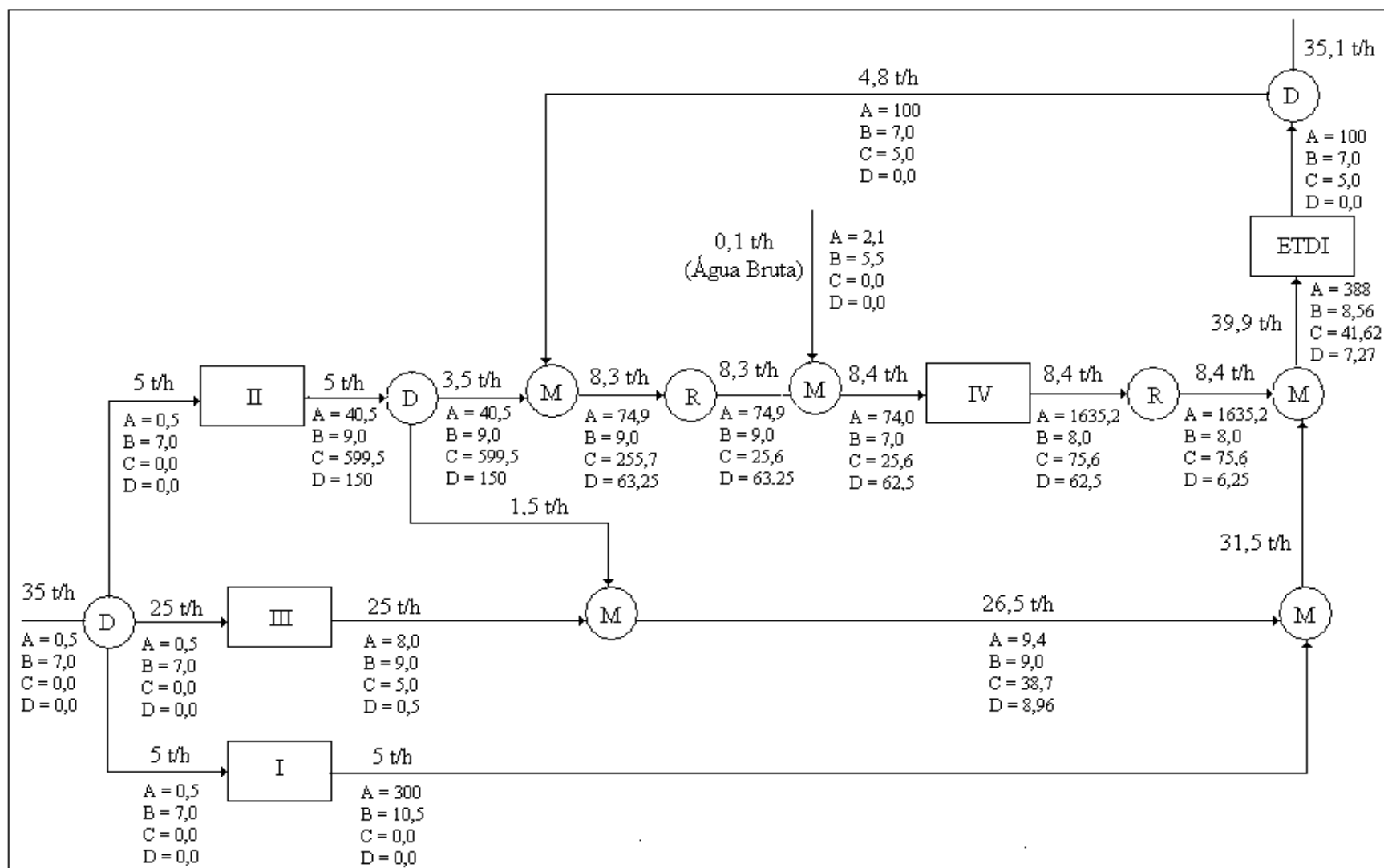


Figura 6.9 – Fluxograma com reciclo da ETDI após correção.

- Figura 6.5 = 35,3 t/h
- Figura 6.6 = 35,4 t/h
- Figura 6.9 = 35,1 t/h

O melhor fluxograma proposto analisando apenas a quantidade de água consumida é a que considera o reciclo da ETDI, apresentada na Figura 6.9.

No capítulo 7 uma análise econômica será realizada considerando-se todos os custos e benefícios e, com base nestes dados, aliado a quantidade de água consumida e geração de efluente, será proposto o melhor fluxograma.

CAPÍTULO 7

AVALIAÇÃO ECONÔMICA

A implantação das propostas de racionalização e reutilização de efluentes apresentadas neste trabalho poderá reduzir significativamente o consumo de águas e geração de efluentes. Conseqüentemente, os gastos utilizados na captação, estação de tratamento de água e estação de tratamento de efluentes também serão reduzidos.

Na análise econômica descrita neste capítulo são analisados os seguintes fatores: investimento, investimento total, custo operacional e custo anual.

O fator investimento integra um conjunto de recursos financeiros necessários para a instalação de um empreendimento, no caso uma unidade industrial. Representa o fator de produção capital, desembolsado ao longo do prazo de implantação, que vai dos primeiros estudos para o projeto até o final dos testes operacionais que liberam a fábrica para a operação comercial (MILFONT Jr., 1999).

O investimento total requerido por uma fábrica pode ser desdobrado em investimento fixo e capital de giro. O capital de giro compreende despesas a serem efetuadas ou comprometidas até a data zero de partida do empreendimento, para fazer parte dos custos com a operação do mesmo (insumos, mão de obra e despesas fixas) até o primeiro ingresso de receita. Compreende, portanto, estoques de bens tangíveis e provisões de caixa. Os custos de capital não devem ser confundidos com os custos e despesas durante a operação regular da planta, período no qual já existe uma receita de vendas dos produtos e esses custos são contabilizados como custos de produção (MILFONT Jr., 1999). O investimento total pode ser calculado com base na estimativa do investimento fixo que, por sua vez, é obtido a partir do custo total dos equipamentos.

Os custo operacionais são todos os gastos ligados diretamente à atividade industrial e equivalem ao somatório de custos e despesas incorridas durante a operação regular de uma planta industrial. Compreendem os custos de produção propriamente ditos, diretamente relacionados com a planta; despesas gerais e administrativas; impostos incidentes sobre os produtos da planta; depreciação e amortização legal das instalações, que não constituem propriamente um custo.

O custo total anual é a soma do custo total operacional (US\$/ano) com o custo de investimento em base anual (US\$/ano). O custo total operacional anual é a soma dos custos operacionais dos processos de tratamento e regeneração, dos custos de consumo de água limpa (ETA) e de água bruta. O custo de investimento em base anual é a soma dos custos de investimento nos processos pertinentes multiplicados pelo fator de depreciação anual.

Neste trabalho foram utilizados os dados obtidos por WANG e SMITH (1994) presentes na Tabela 7.1, onde f é a vazão de água direcionada para tratamento final de linha, em t/h, e fr é a vazão de água regenerada em t/h. Outros dados de grande importância para a avaliação econômica são introduzidos na Tabela 7.2.

Tabela 7.1 – Dados para Avaliação Econômica.

	Custo de Investimentos (US\$)	Custo Operacional (US\$)
Tratamento final de linha	$34200.f^{0,7}$	$1,0067.f$
Regenerador - 98,79% (do tipo “stripping”)	$16800.fr^{0,7}$	$1,0.fr$

Fonte: WANG e SMITH (1994).

Tabela 7.2 – Dados Adicionais para a Análise Econômica.

Custo da Água tratada (equivalente ETA)	4,25 US\$/t
Custo da Água industrial (água bruta)	-
Custo de Captação ¹	0,05 US\$/t
Operação Anual	8600 h/ano
Depreciação anual do custo de capital	0,1
Fator de conversão R\$/US\$	2,18

Fontes:1 –Reutilização de Efluentes Líquidos de uma Refinaria de petróleo; FAAP/CENAP, São José dos Campos, 1999.
2 - Pesquisas de mercado (2004/2005 e 2006).

Neste trabalho adotou-se a metodologia para o cálculo dos custos totais encontrada em MÓDENES *et al.* (2003) que, por sua vez, basearam-se nos trabalhos de TAKAMA *et al.* (1980) e WANG e SMITH (1994). Neste caso, as parcelas correspondentes aos custos operacionais (manutenção) e de investimento (tubulações, misturadores e divisores de correntes) totalizariam os custos totais, conforme a seguinte definição:

- (i) Custo operacional anual = Custo operacional + Custo de água limpa + Custo de água contaminada
- (ii) Custo de investimento anual = Custo de investimento * depreciação anual
- (iii) Custo total anual = Custo operacional anual + Custo de Investimento anual

Na refinaria em questão, a água industrial bruta utilizada na refinaria é proveniente do Rio Negro e, logo, seu custo se restringe aos gastos com captação e bombeamento para as unidades.

Como visto anteriormente no capítulo 6, três fluxogramas foram propostos. O primeiro, apesar de reusar toda a água proveniente da operação II, reduzindo a quantidade de fenol destinada a ETDI, utiliza um regenerador de amônia, “stripper”, para reduzir a concentração deste contaminante na corrente destinada a dessalgadora. A redução de água proposta neste fluxograma é de 8,1 t/h.

Apesar de o efluente gerado ter uma quantidade menor do contaminante fenol, neste estudo, os custos ligados ao tratamento final de linha são considerados independentes da concentração da corrente.

O segundo fluxograma reusa água da operação I e III na dessalgadora e, por isso, não necessita do regenerador. Porém, todo o fenol gerado na corrente é tratado na ETDI, ao contrário do primeiro fluxograma proposto. A redução proposta foi de 8 t/h.

O terceiro fluxograma proposto utiliza a ETDI como nova fonte interna de água. Ao considerar esta hipótese, obteve-se uma redução de 8,3 t/h. Neste fluxograma, a corrente proveniente da operação II foi parcialmente reutilizada na operação IV e também houve a adição do regenerador.

Assim, com base nestes dados foi realizada uma análise econômica presente na Tabela 7.3.

Tabela 7.3 – Dados referentes aos fluxogramas gerados no capítulo 6.

	Sem reúso	Máximo Reúso (Opção I)	Máximo Reúso (Opção II)	Máximo Reúso (Opção III)
	Vazão (t/h)			
Vazão de água bruta	43,4	35,3	35,4	35,1
Vazão de água ETA	35	35	35,15	35
Vazão de água regenerada	-	8,4	-	8,4
Vazão do efluente final	43,4	35,3	35,4	35,1
Redução na vazão (%) (Esquema simplificado)	-	18,66	18,43	19,12
Redução total na vazão (%) (Consumo total = 150 t/h)	-	5,4	5,3	5,53

Tabela 7.4 – Custo total anual referente aos fluxogramas gerados no capítulo 6.

	Sem reúso	Máximo Reúso (Opção I)	Máximo Reúso (Opção II)	Máximo Reúso (Opção III)
Custo da água ETA (U\$/ano)	1.279.250,0	1.279.250,0	1.284.732,5	1.279.250,0
Custo da água bruta - captação (U\$/ano)	18.662,0	15.179,0	15.222,0	15.093,0
Custo da água regenerada	-	72.240,0	-	72.240,0
Custo total do investimento com amortização anual (U\$/ano)	411.876.836,1	356.423.927,2	357.130.416,9	355.009.143,6
Custo operacional do tratamento do efluente (U\$/ano)	375.740,7	305.614,0	306.479,7	303.882,5
Custo total anual (US\$/ano)	413.550.488,8	358.096.210,2	358.736.851,1	356.679.609,1
Custo total anual (R\$/ano)	901.540.065,5	780.649.738,2	782.046.335,3	777.561.547,8
Redução no custo (%)	-	13,4	13,3	13,8

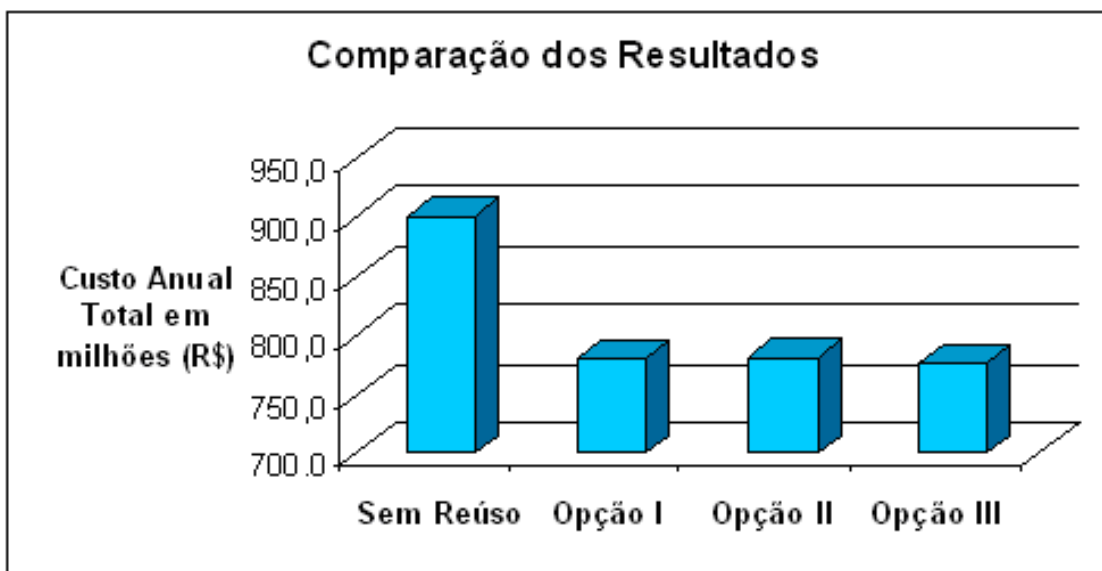


Figura 7.1 – Gráfico para comparação dos resultados obtidos na Tabela 7.3.

De acordo com o resultado da análise econômica efetuada, a melhor opção de reúso é a III, onde não há a introdução de um novo regenerador para o contaminante amônia, ocorre o reúso da operação II na operação IV e reciclo da ETDI. A redução é de aproximadamente R\$ 124.000.000/ano, ou seja, bastante significativa.

CAPÍTULO 8

CONCLUSÃO

O presente trabalho propôs alguns procedimentos, dentro do Algoritmo Diagrama de Fontes de Água, que consideram o reúso de água entre operações e a regeneração com reúso.

Os procedimentos foram testados e comparados com a utilização de dados de uma refinaria. Os contaminantes analisados foram o cloro, a amônia, o pH e o fenol.

Entre as três propostas de reúso analisadas, a que apresenta o melhor resultado é a que propõe o reúso da água da operação II na operação IV e utiliza o reciclo da ETDI para a dessalgadora. No entanto, como houve reciclo no processo, deve-se considerar a possibilidade de acúmulo de outros contaminantes, não analisados neste trabalho, que podem não ser removidos na regeneração.

A redução proposta foi de 43,4 t/h para 35,1 t/h no modelo simplificado (19,1%). No caso real da refinaria estudada, onde o consumo de água limpa é de aproximadamente 150 t/h, a redução é de cerca de 5,5% ou para 141,7 t/h.

O fluxograma presente na Figura 6.9 mostrou-se a melhor opção, tanto em relação ao consumo mínimo de água como economicamente. A redução de custos calculada foi de aproximadamente 13,8%, no modelo simplificado, ou de R\$ 124 milhões.

Além de conseguir reduzir o custo, ao se reusar a água da OP II na OP IV, o fenol, impureza presente no petróleo, é removido ao entrar em contato com a água na dessalgadora melhorando sua qualidade.

Outro benefício está na qualidade da água utilizada na dessalgadora. A água bruta é imprópria à operação da dessalgadora, por ter pH muito baixo (próximo a 5,5), provocando problemas como a corrosão, o que diminui a vida útil do equipamento. A água proveniente da UFCC, purga da caldeira e da ETDI tem pH na faixa ótima 7,0–8,0. Assim, o presente trabalho também alcançou este objetivo, o de melhorar o pH da corrente destinada a esta operação.

Além disso, o estudo de caso em questão mostrou que através de uma metodologia simples é possível identificar oportunidades de modificações em processos existentes com o objetivo de diminuir custos envolvendo o consumo de água. Ou seja, os resultados mostraram a utilidade, eficiência e aplicabilidade deste método.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

ÁGUA – o ouro azul do século XXI. *Revista Brasileira de Saneamento e Meio Ambiente*. Rio de Janeiro, ano XI, n. 21, jan/mar. 2002.

Água - O risco da escassez :: Instituto Socioambiental - ISA, 2006. Disponível em: www.socioambiental.org.

AZEVEDO, C. A. L.; KAYANO, C. A. S.; ABREU, G. M. R.; SALVESTRO, R. E. *Reutilização de efluentes líquidos de uma refinaria de petróleo*. Monografia (Pós-graduação em Controle da Poluição Ambiental). São José dos Campos: FAAP/CENAP/MDG, 1999.

BRAILE, P. M., CAVALCANTI, J. E. W. A.; *Manual de Tratamento de Águas Residuárias Industriais*; CETESB, 1993.

BRASIL. Lei, Decretos, etc. Resolução nº 20, de 18 de julho de 1986, do Conselho Nacional do Meio Ambiente (CONAMA). Diário Oficial da União, Brasília, 30 jul. 1986. *Classificação das águas , doces, salobras e salinas do território nacional*. Disponível em: <<http://www.ana.gov.br>>. Acesso em: 19 jul. 2006.

BRASIL. *Diagnóstico da outorga de direito de uso de recursos hídricos no país*. Caderno de recursos hídricos. Agência Nacional de Águas. Brasília, Maio 2005.

CASTRO, P.; MATOS, H.; FERNANDES, M. C.; NUNES, C. P. *Improvements for man-exchange networks design*. Chemical Engineering Science, Lisboa, 54: 1649-1665, 1999. Disponível em: <<http://www.scielo.br>> . Acesso em: 16 jun. 2006.

COLLARES, S. *Avaliação do uso de recursos hídricos em refinarias de petróleo: um estudo de caso na Petrobras*. Dissertação (Mestrado em Meio Ambiente). Niterói: Universidade Federal Fluminense, 2004.

FALEIROS, G.; *Água : a problemática mundial*; Jornal Valor Econômico; 2003. Disponível em: www.sp.br/bem-japan.go.jp/portugues/img/texto_faleiros.pdf. Acesso em: setembro, 2005.

GOMES, J. F. S. *Procedimento para minimização de efluentes aquosos*. Tese (Mestrado em Tecnologia de Processos Químicos e Bioquímicos) – Escola de Química. Rio de Janeiro: Universidade Federal do Rio de Janeiro, 2002.

KERN, DONALD Q. *Processos de Transmissão de Calor*. Guanabara Dois. Rio de Janeiro, 1982.

MILFONT JR., W.N., *Avaliação Econômica de Projetos Industriais*, Notas de Aula de Disciplina de Graduação, Escola de Química / UFRJ, 1999.

MONTEIRO, J. P.; MAGRINI, A.; SZKLO, A. S.; NUNES, R. T. S. *Gerenciamento de água na indústria de refino de petróleo e as perspectivas de reuso*. Disponível em: <<http://www.ppe.ufrj.br>>. Acesso em: 19 jul. 2006.

MÜLLER, S. *Gestão ambiental de recursos hídricos*. In: ECOLATINA, 2001. Belo Horizonte, 2001. Disponível em: http://old.ecolatina.com.br/br/artigos/gest_aguas/gest_aguas_03.asp. Acesso em: 19 jul. 2006.

PESSOA, F. L. P.; QUEIROZ, E. M. *Minimização de efluentes aquosos em processos químicos: diagrama de fontes de água*. Disponível em: <http://www.eq.ufrj.br/docentes/per/capitulo_I_PT.doc>. Acesso em: 21 ago. 2006.

RASE, HOWARD F. *Project Engineering of Process Plants*. New York, J. Wiley, 1957.

SOTERO, A.P.; BUYS, B.; B., FREDERICK, M. K. B.; KANASHIRO, M.; MACEDO, M.; CUNHA, R.; EVANGELISTA, R.; BELISÁRIO, R.. *Águas: abundância e escassez*, 2006. Disponível em: www.comciencia.br/reportagens/aguas/aguas02.htm

SOLÍS, E.T.; *Água, cada gota conta*; Guia de Trabalho sobre a Água; 2000. Disponível em: www.cepis.ops-oms.org/eswww/dias/diainter/anos/2000/indexpor.html. Acesso em: setembro, 2005.

TAKAMA, N.; KURIYAMA, T.; SHIROKO, K.; UMEDA, T. *Optimal water allocation in a petroleum refinery A. Comp. Chemical Engineering*, 4: (4) 251-258, 1980.

WANG, Y. P.; SMITH, R. *Waste-water Minimization. Chemical Engineering Science*. 49: (7) 981-1006. Abr., 1994.a.

WANG, Y. P.; SMITH, R. *Waste-water Minimization. Chemical Engineering Science*. 49: (20) 3533-3533. Out. 1994.b.

WANG, Y. P.; SMITH, R. *Time pinch analysis. Chemical Engineering Research & Design*. 73: (A8) 905-914. Nov. 1995.a.

WANG, Y. P.; SMITH, R. *Wastewater minimization with flowrate constraints. Chemical Engineering Research & Design*. 73: (A8) 889-904 Nov. 1995.b.

APÊNDICE I

Resolução CONAMA nº 20

Classificação das águas doces, salobras e salinas do Território Nacional – Resolução CONAMA nº 20, de 18 de junho de 1986

ÁGUAS DOCES

I - Classe Especial - águas destinadas:

- a) ao abastecimento doméstico sem prévia ou com simples desinfecção.
- b) à preservação do equilíbrio natural das comunidades aquáticas.

II - Classe 1 - águas destinadas:

- a) ao abastecimento doméstico após tratamento simplificado;
- b) à proteção das comunidades aquáticas;
- c) à recreação de contato primário (natação, esqui aquático e mergulho);
- d) à irrigação de hortaliças que são consumidas cruas e de frutas que se desenvolvam rentes ao Solo e que sejam ingeridas cruas sem remoção de película.
- e) à criação natural e/ou intensiva (aquicultura) de espécies destinadas à alimentação humana.

III - Classe 2 - águas destinadas:

- a) ao abastecimento doméstico, após tratamento convencional;
- b) à proteção das comunidades aquáticas;
- c) à recreação de contato primário (esqui aquático, natação e mergulho);
- d) à irrigação de hortaliças e plantas frutíferas;
- e) à criação natural e/ou intensiva (aquicultura) de espécies destinadas à alimentação humana.

IV - Classe 3 - águas destinadas:

- a) ao abastecimento doméstico, após tratamento convencional;
- b) à irrigação de culturas arbóreas, cerealíferas e forrageiras;
- c) à dessedentação de animais.

V - Classe 4 - águas destinadas:

- a) à navegação;
- b) à harmonia paisagística;
- c) aos usos menos exigentes.

ÁGUAS SALINAS

VI - Classe 5 - águas destinadas:

- a) à recreação de contato primário;
- b) à proteção das comunidades aquáticas;
- c) à criação natural e/ou intensiva (aquicultura) de espécies destinadas à alimentação humana.

VII - Classe 6 - águas destinadas:

- a) à navegação comercial;
- b) à harmonia paisagística;
- c) à recreação de contato secundário.

ÁGUAS SALOBRAS

VIII - Classe 7 - águas destinadas:

- a) à recreação de contato primário;
- b) à proteção das comunidades aquáticas;
- c) à criação natural e/ou intensiva (aquicultura) de espécies destinadas à alimentação humana.

IX - Classe 8 - águas destinadas:

- a) à navegação comercial;
- b) à harmonia paisagística;
- c) à recreação de contato secundário

No Art. 2º, desta resolução, são adotadas as seguintes definições:

- a) CLASSIFICAÇÃO: qualificação das águas doces, salobras e salinas com base nos usos preponderantes (sistema de classes de qualidade).

- b) ENQUADRAMENTO: estabelecimento do nível de qualidade (classe) a ser alcançado e/ou mantido em um segmento de corpo d'água ao longo do tempo.
- c) CONDIÇÃO: qualificação do nível de qualidade apresentado por um segmento de corpo d'água, num determinado momento, em termos dos usos possíveis com segurança adequada.
- d) EFETIVAÇÃO DO ENQUADRAMENTO: conjunto de medidas necessárias para colocar e/ou manter a condição de um segmento de corpo d'água em correspondência com a sua classe.
- e) ÁGUAS DOÇES: águas com salinidade igual ou inferior a 0,50 %.
- f) ÁGUAS SALOBRAS: águas com salinidade igual ou inferior a 0,5 % e 30 %.
- g) ÁGUAS SALINAS: águas com salinidade igual ou superior a 30 %.

No Art. 5º - Para as águas de Classe 2, que são as águas utilizadas por indústrias químicas, são estabelecidos os seguintes limites e/ou condições:

- a) materiais flutuantes, inclusive espumas não naturais: virtualmente ausentes;
- b) óleos e graxas: virtualmente ausentes;
- c) substâncias que comuniquem gosto ou odor: virtualmente ausentes;
- d) não será permitida a presença de corantes artificiais que não sejam removíveis por processo de coagulação, sedimentação e filtração convencionais;
- e) substâncias que formem depósitos objetáveis: virtualmente ausentes;
- f) Coliformes: para uso de recreação de contato primário deverá ser obedecido o Art. 26 desta Resolução. Para os demais usos, não deverá ser excedido um limite de 1.000 coliformes fecais por 100 mililitros em 80% ou mais de pelo menos 5 amostras mensais colhidas em qualquer mês; no caso de não haver, na região, meios disponíveis para o exame de coliformes fecais, o índice limite será de até 5.000 coliformes totais por 100 mililitros em 80% ou mais de pelo menos 5 amostras mensais colhidas em qualquer mês;
- g) DBO₅ dias a 20°C até 5 mg/l O₂;
- h) OD, em qualquer amostra, não inferior a 5 mg/l O₂;
- i) Turbidez: até 100 unidades nefelométrica de turbidez (UNT);
- j) Cor: até 75 mg Pt/l;

l) pH: 6,0 a 9,0;

m) substâncias potencialmente prejudiciais (teores máximos):

Tabela 2.1 – Teores máximos das substâncias potencialmente prejudiciais.

Alumínio:	0,1 mg/l Al
Amônia não ionizável:	0,02 mg/l NH ₃ .
Arsênio:	0,05 mg/l As
Bário:	1,0 mg/l Ba.
Berílio:	0,1 mg/l Be
Boro:	0,75 mg/l B
Benzeno :	0,01 mg/l
Benzo-a-pireno:	0,00001 mg/l
Cádmio:	0,001 mg/l Cd
Cianetos:	0,01 mg/l CN
Chumbo:	0,03 mg/l Pb

Continua...

Tabela 2.1 – Teores máximos das substâncias potencialmente prejudiciais.

Cloretos:	250 mg/l Cl
Cloro Residual:	0,01 mg/l Cl
Cobalto:	0,2 mg/l Co
Cobre:	0,02 mg/l Cu
Cromo Trivalente:	0,5 mg/l Cr
Cromo Hexavalente:	0,05 mg/l Cr
1,1 dicloroetano :	0,0003 mg/l
1,2 dicloroetano:	0,01 mg/l
Estanho;	2,0 mg/l Sn
Índice de Fenóis:	0,001 mg/l C ₆ H ₅ OH
Ferro solúvel:	0,3 mg/l Fe
Fluoretos:	1,4 mg/l F
Fosfato total:	0,025 mg/l P
Lítio:	2,5 mg/l Li

Manganês:	0,1 mg/l Mn
Mercúrio:	0,0002 mg/l Hg
Níquel:	0,025 mg/l Ni
Nitrato:	10 mg/l N
Nitrito:	1,0 mg/l N
Prata:	0,01mg/l Ag
Pentaclorofenol:	0,01 mg/l
Selênio:	0,01mg/l Se
Sólidos dissolvidos totais:	500 mg/l
Substâncias tenso-ativas quereagem com o azul de metileno :	0,5 mg/l LAS
Sulfatos:	250 mg/l SO ₄
Sulfetos (como H ₂ S não dissociado):	0,002 mg/l S
Tetracloroetano:	0,01 mg/l
Tricloroetano:	0,03 mg/l
Tetracloroeto de carbono:	0,003 mg/l
2, 4, 6 triclorofenol:	0,01 mg/l

Continua...

Tabela 2.1 – Teores máximos das substâncias potencialmente prejudiciais.

Urânio total:	0,02 mg/l U
Vanádio:	0,1 mg/l V
Zinco:	0,18 mg/l Zn
Aldrin:	0,01 mg/l
Clordano:	0,04 µg/l
DDT;	0,002 µg/l
Dieldrin:	0,005 µg/l
Endrin:	0,004 µg/l
Endossulfan:	0,056 µg/l
Epóxido de Heptacloro:	0,01 µg/l
Heptacloro:	0,01 µg/l
Lindano (gama.BHC)	0,02 µg/l

Metoxicloro:	0,03 µg/l
Dodecacloro + Nonacoloro:	0,001 µg/l
Bifenilas Policloradas (PCB'S):	0,001 µg/l
Toxafeno:	0,01 µg/l
Demeton:	0,1 µg/l
Gution:	0,005 µg/l
Malation:	0,1 µg/l
Paration:	0,04 µg/l
Carbaril:	0,02 µg/l
Compostos organofosforados e carbamatos totais:	10,0 µg/l em Paration
2,4 - D:	4,0 µg/l
2,4,5 - TP:	10,0 µg/l
2,4,5 - T:	2,0 µg/l

Fonte: Resolução CONAMA Nº 20/86.

O Art. 12 descreve que os padrões de qualidade das águas estabelecidos nesta Resolução constituem-se em limites individuais para cada substância. Considerando eventuais ações sinérgicas entre as mesmas, estas ou outras não especificadas, não poderão conferir às águas características capazes de causarem efeitos letais ou alteração de comportamento, reprodução ou fisiologia da vida.