

2 O petróleo e seu refino

O petróleo bruto (do latim *petrus*, pedra e *oleum*, óleo), é uma complexa mistura de hidrocarbonetos que apresenta contaminações (naturais) variadas, incluindo enxofre e alguns metais. A natureza complexa do petróleo é resultado de mais de 1200 combinações diferentes de hidrocarbonetos. A composição exata dessa mistura varia, significativamente, em função do seu reservatório de origem. Vários constituintes são considerados nocivos aos produtos, equipamentos e ao meio ambiente, sendo por isso considerada impurezas, devendo ser removidos em processos de tratamento específicos (Cardoso, 2005; Mariano, 2005; (<<http://www.br.geocities.com/geologiadopetroleo/nat1.html>>), acessado em 04/12/07).

Segundo Sherev (1997), existem muitas teorias sobre a origem do petróleo. Algumas acentuam a origem vegetal ou animal, e outras, o parentesco com o carvão de pedra. Algumas delas realçam que qualquer material orgânico, de qualquer origem, pode ser transformado em produtos de petróleo. Parece haver concordância geral em que o petróleo tenha sido formado a partir de matéria orgânica em depósitos marítimos nas vizinhanças da terra firme, num ambiente deficiente em oxigênio e associado a sedimentos, que posteriormente se solidificaram em rochas calcários, dolomitas, folhelhos e arenitos. No depósito orgânico original, a concentração de matéria orgânica pode não ter sido elevada, mas o petróleo migrou e acumulou-se nos locais mais favoráveis à sua retenção, por exemplo, em arenito poroso, em domos protegido por estratos impermeáveis ao óleo (p. ex. sal), ou em falhas oclusas nos sedimentos.

Os reservatórios são constituídos por rochas que apresentam vazios, poros e fissuras interligadas e onde podem circular os hidrocarbonetos e a água. As suas características petrofísicas exprimem-se, fundamentalmente, em termos de porosidade e de permeabilidade, cujas relações são muitas vezes complexas. São o resultado de toda a história geológica daqueles sedimentos e, em particular, das condições de sedimentação e dos fenômenos de diagénese (<[PUC-Rio - Certificação Digital Nº 0612563/CA](http://www.esec-</p></div><div data-bbox=)

odivelas.rcts.pt/BioGeo/ficha_hidro.html>, acessado em 04/12/ 07). A figura 1 apresenta um reservatório típico de petróleo e gás.

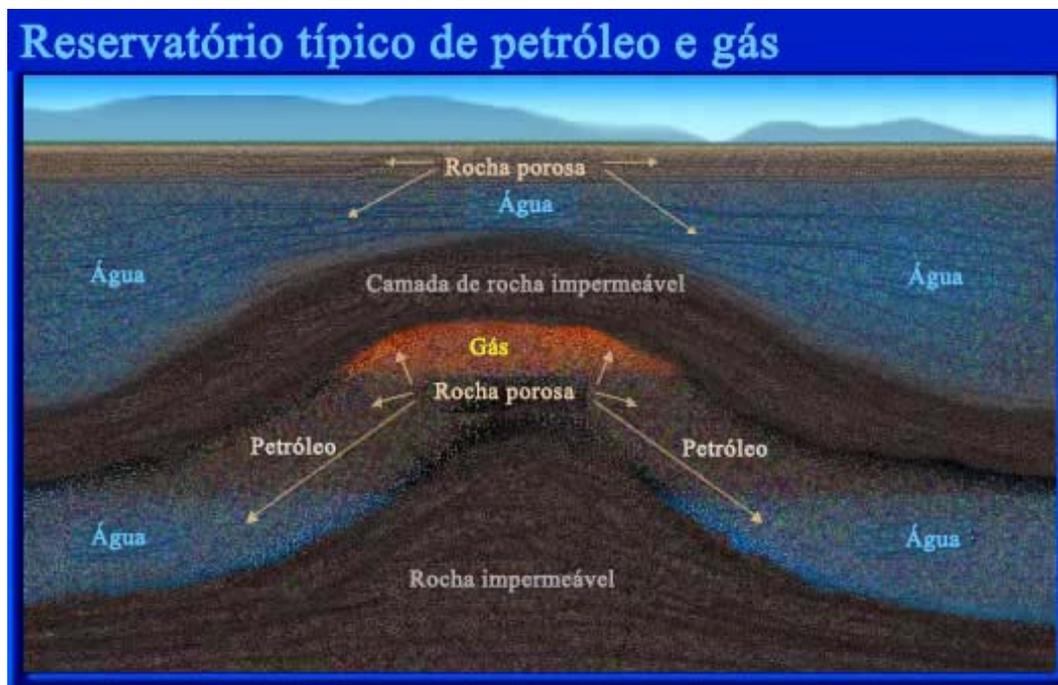


Figura 1 - Reservatório típico de petróleo e gás.

(fonte: <http://www.seed.slb.com/pt/scictr/watch/climate_change/images/reservoir.jpg>, acessado em 04/12/07).

2.1.

Processamento do petróleo, geração de efluentes, e pontos de amostragem

A relação entre o tipo de petróleo e os rendimentos dos derivados obtidos é direta. Um petróleo leve tem maior rendimento de produtos leves (como GLP, nafta, óleo diesel) e menos rendimentos de produtos pesados (como óleos combustíveis e asfaltos) do que um petróleo pesado, onde ocorre o inverso. Unidades de conversão (craqueamento catalítico, coqueamento retardado, hidrocraqueamento, etc), que transformam frações pesadas em frações mais leves, podem atenuar essas diferenças nos rendimentos, mas não conseguem eliminá-las (<http://www.cipa.if.usp.br/energia1999/Grupo1A/refino.html>), acessado em 22/05/2007).

Em geral, o petróleo explorado na costa brasileira tem um baixo grau API, ou seja, é muito denso e viscoso, e nossas refinarias, planejadas em função de um óleo mais leve, têm dificuldades de processar este óleo bruto. O processamento é realizado, em grande parte, nas refinarias do sistema Petrobras, normalmente através de um *blending* com óleos nacionais e importados, objetivando a produção máxima de derivados de maior valor de mercado, o que equivale a reduzir ao mínimo a produção de óleos combustíveis. As refinarias privadas processam quase que exclusivamente petróleos importados para obtenção de produtos mais claros e nobres (Cardoso, 2005).

O refino é constituído por uma série de operações de beneficiamento, às quais o petróleo bruto é submetido para obtenção de frações desejadas, processá-las e industrializá-las em produtos vendáveis. As etapas do processamento de refino do óleo cru são basicamente três: separação, conversão e tratamento.

Segundo Cardoso (2005), Mariano (2005) e Shreve (1997), os processos de separação são sempre de natureza física. Modificações de temperatura e/ou pressão ou uso de diferentes solventes possibilitam a separação desejada, compreendendo as etapas de destilação atmosférica e à vácuo. Os processos de conversão têm como objetivo transformar determinadas frações de petróleo em outras de maior interesse econômico. São de natureza química e se utilizam reações de quebra, reagrupamento ou reestruturação molecular, compreendendo etapas como o craqueamento térmico, catalítico, e hidrocraqueamento, dentre outros. Os de tratamento são utilizados para eliminar ou modificar as propriedades

indesejáveis associadas à presença de diversas contaminações que o óleo bruto apresenta. Especialmente aquelas oriundas de compostos que contêm enxofre, nitrogênio ou oxigênio em suas moléculas, compreendendo processos de hidrotreamento, cáustico, Merox, dietanolamina (DEA) etc.

Antes do refino ser iniciado, o petróleo cru precisa ser tratado para a remoção de sais corrosivos, alguns metais e sólidos em suspensão, numa etapa conhecida como dessalinização, para que danos às unidades de destilação e aos catalisadores possam ser evitados. Nessa etapa, o petróleo cru é aquecido com cerca de 3% a 10% de seu volume em água, para a dissolução dos sais indesejáveis ao processo. A água é separada do petróleo em um vaso de separação através da adição de desemulsificadores e/ou pela aplicação de um alto potencial elétrico através do vaso. Este processo gera uma lama oleosa, bem como uma corrente de água salgada residual, que normalmente é adicionada a outras correntes aquosas residuais, e direcionadas para a Estação de Tratamento de Resíduos Industriais (E.T.D.I.) ou para um tanque drenagem.

O primeiro ponto de amostragem é o tanque de recebimento de petróleo da refinaria, onde se inicia a geração de efluentes aquosos. A amostra A19 corresponde à água decantada no fundo do(s) tanque(s).

A corrente residual formada no processo de dessalgação do óleo bruto é representada pelos pontos A9 e A20. Este mesmo tanque recebe águas retificadas oriundas dos processos de tratamento da refinaria. A amostra, A10 pode, então, ser uma mistura dessas duas correntes hídricas ou representar uma dessas correntes, individualmente.

A destilação atmosférica é o primeiro processo de refino em qualquer refinaria. Consiste na separação do petróleo em frações mais leves, de acordo com os diferentes pontos de ebulição de cada fração. O petróleo é aquecido em alto forno, por onde passa dentro de serpentinas, para posterior admissão na torre, com temperatura em torno de 400 °C. Na torres de destilação, o petróleo bruto começa a desprender vapores, que se elevam para o alto, condensando-se nos pratos correspondentes à temperatura de condensação. Deste modo, obtêm-se as frações de derivados, ficando depositadas, nas partes mais altas frações de gás, nafta e gasolina; nas intermediárias, querosene e óleo diesel; e no fundo da torre, as frações de ponto de ebulição mais elevadas, como óleos combustíveis ou

óleo cru reduzido. Águas ácidas oleosas (vapor condensado contendo amônia e ácido sulfídrico) e óleo são gerados nos fracionadores.

Na destilação a vácuo, o resíduo da destilação atmosférica serve de carga nesta unidade. Na nova torre, este resíduo é submetido a baixas pressões (0,01 atm a 0,05 atm) objetivando a produção de frações de diesel e gasóleo, que servirá como matéria-prima para a produção de gases combustíveis, GLP, gasolina e outros derivados.

O resíduo de fundo da destilação a vácuo, constituído de hidrocarbonetos de elevadas massas moleculares e impurezas, é recolhido na parte inferior da torre e será destinado à produção de asfalto ou usado como óleo combustível pesado.

Os processos de conversão destinam-se a transformar frações pesadas de petróleo em produtos mais leves como GLP, gasolina e óleo diesel. Esses quebram as moléculas de hidrocarbonetos pesados, convertendo-os em moléculas menores, originando gasolina e outros destilados com maior valor comercial. Os dois principais tipos são o craqueamento térmico e o catalítico.

O craqueamento térmico utiliza calor e altas pressões para efetuar a conversão de moléculas grandes em outras menores e mais leves. Nele, gasóleos pesados e o resíduo do processo de destilação a vácuo são normalmente as correntes de alimentação. A carga é aquecida numa fornalha ou outra unidade de aquecimento, até uma temperatura superior a 500 °C, e então alimenta um reator, a corrente de saída é misturada com uma corrente de reciclo, mais fria, que interrompe as reações de craqueamento. O produto alimenta então uma câmara de vaporização, onde a pressão é reduzida e os produtos mais leves alimentam uma torre de fracionamento, onde as várias frações são então recolhidas. Uma corrente de águas ácidas é gerada nos fracionadores.

O craqueamento catalítico utiliza, além de altas temperaturas, um catalisador em pressões mais reduzidas. Os catalisadores mais utilizados são zeólitas, alumina, caulim e sal de sílica. Através dele produz-se gasolina de alta octanagem, assim como menores quantidades de óleos combustíveis pesados e de gases leves, em condições operacionais consideravelmente mais brandas.

As unidades de craqueamento catalítico em leito fluidizado (UFCCs) são as mais utilizadas atualmente. Nos processos em leito fluidizado, o óleo e seu vapor, pré-aquecidos a uma temperatura de cerca de 260 °C – 430 °C entram em contato

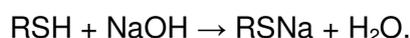
com o catalisador quente, a uma temperatura de 700 °C, dentro do próprio reator, ou antes, na linha de alimentação. Esta linha de alimentação, chamada de *riser*, é a zona na qual a maioria das reações ocorre, já que o tempo de contato catalisador/óleo é inferior a um segundo nos sistemas mais modernos. Os efluentes líquidos gerados consistem, normalmente, em águas ácidas oriundas dos fracionadores e podem conter pequenas quantidades de óleos e fenóis.

Nas unidades de processo acima mencionadas, coletaram-se amostras das correntes ácidas geradas na destilação à pressão atmosférica, a vácuo e craqueamento, representadas pelos pontos P21, P22, P23 e P24. O ponto P3 é a água ácida gerada na UFCC e P2 a água ácida gera da no processo de hidrotratamento (HDT). O ponto P18 representa a água decantada do tanque de gasolina (produto acabado), sendo rica em fenóis e arsênio (As).

As etapas descritas a seguir são utilizadas para a remoção e/ou tratamento dos compostos oxigenados, nitrogenados, sulfurados, sais e metais pesados presentes como contaminantes, como forma de melhorar a qualidade do produto final, ou como forma de adequação às normas da legislação ambiental no que diz respeito ao lançamento de poluentes (emissões atmosféricas e efluentes gerados) no meio ambiente.

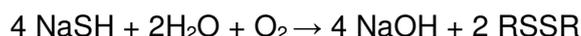
O tratamento químico Merox é aplicado para a extração e o adoçamento de frações leves e intermediárias do petróleo, como GLP, nafta, querosene e diesel. O adoçamento consiste em transformar compostos de enxofre em outros compostos menos prejudiciais, sem removê-los dos produtos. A extração consiste na dessulfurização do produto, isto é, na remoção efetiva dos compostos de enxofre do produto. Baseiam-se na extração cáustica dos mercaptans presentes nos derivados, que posteriormente são oxidados a dissulfetos, ao mesmo tempo em que a solução cáustica é regenerada. As reações são promovidas por um catalisador organometálico, que pode estar em leito fixo ou dissolvido na solução de soda cáustica.

A carga segue então para a torre de extração onde ocorre à remoção dos mercaptans. A carga penetra pelo fundo da torre, escoando em contra fluxo com a solução cáustica de lavagem. No contato entre as duas fases, os mercaptans são removidos ao sofrerem a seguinte reação, onde R representa o mercaptan:



A solução de soda sai pelo fundo da torre de extração, reúne-se com a corrente que foi recuperada no decantador, é aquecida, recebe uma injeção de ar comprimido e é enviada por uma torre de oxidação, onde ocorre a sua regeneração.

Na torre de regeneração, os mercaptídeos de sódio, que foram gerados na torre de extração, são oxidados, e a soda é regenerada segundo a equação, onde R representa o mercaptan:

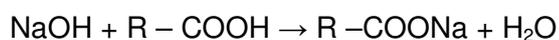
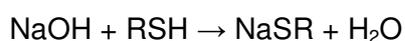


Após a etapa de regeneração, a mistura de soda, ar e dissulfetos seguem para um decantador, onde a soda e os dissulfetos são separados. O excesso de ar sai pelo topo desse vaso, e pelo fundo sai a solução cáustica regenerada, que é recolhida e novamente enviada para a torre de extração, fechando o circuito do processo. Enquanto que no tratamento Merox, um efluente oleoso de dissulfetos deixa o separador.

O tratamento cáustico é um processo utilizado no tratamento de frações leves, cujas densidades sejam bem menores que a da solução cáustica, tais como o GLP e a gasolina. Nessa fase, uma solução contendo 15 % ou 20 % v/v de soda cáustica em meio aquoso atravessa uma válvula misturadora, onde ambas entram em contato, o que promove a ocorrência das reações de neutralização. A solução cáustica circula de forma contínua até que a concentração da solução tenha atingido cerca de 1 % a 2 % v/v, quando então é substituída por uma nova solução concentrada.

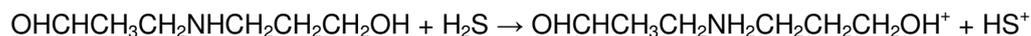
Após essa etapa de mistura, as duas fases são separadas em um vaso decantador. A fase orgânica deixa o decantador pelo topo, enquanto a solução cáustica sai pelo fundo.

Dependendo da procedência da carga (teor de enxofre), a lavagem pode ser repetida. As reações do processo são as seguintes:



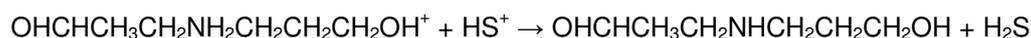
O tratamento DEA consiste da utilização de soluções com etanolaminas (mono, di e tri) que tem a propriedade de se combinar com o H₂S, formando produtos estáveis em temperaturas próximas a do ambiente. Os produtos formados, ao serem submetidos ao aquecimento, se decompõem, regenerando a solução original e liberando gases anteriormente absorvidos, que podem ser então enviados as unidades de recuperação de enxofre (URE).

A carga ácida oriunda dos fracionadores penetra próximo ao fundo da torre de extração. Ao mesmo tempo, no topo da torre é injetada a solução de DEA, estabelecendo-se, devido às diferenças de densidades, um escoamento contracorrente dentro da torre. A torre recheada facilita o contato entre as correntes, o que permite a absorção do H₂S pela DEA, através da seguinte reação:



O GLP tratado deixa a torre de extração pelo topo e é enviado para a unidade de tratamento Merox, enquanto que a solução de DEA, rica em H₂S, sai pelo fundo e é encaminhada à torre de regeneração.

A DEA oriunda da torre de extração é aquecida, e na torre regeneradora o H₂S é então liberado, de acordo com a equação:



A DEA regenerada sai pelo fundo da torre, é resfriada e retorna ao processo. Pelo topo da torre sai um gás rico em H₂S e qualquer DEA, que tenha sido eventualmente arrastada, é removida do mesmo. Após isso, ele é enviado as UREs ou queimados no topo da torre.

Águas contaminadas coletadas a céu aberto são intermitentes e irão conter os constituintes dos eventuais derramamentos para a superfície, dos vazamentos dos equipamentos, além de quaisquer materiais que possam ser coletados pelos drenos e canaletas desse sistema de drenagem. Essas águas também incluem as águas coletadas nas canaletas dos tanques de estocagem tanto do óleo cru, quanto dos derivados, assim como as águas pluviais das áreas de produção. São representativas as amostras do canal de águas contaminadas (C.A.C.), T11, e do canal de águas oleosas (C.A.O.), T12.

As amostras oriundas da E.T.D.I. são colhidas da primeira bacia de efluentes, T13, onde são separados óleo e água, do clarificador, T14, do lodo ativado, T16 e T17, e da última bacia, T15, onde o efluente tratado fica armazenado antes de seu lançamento ao corpo receptor.