

3

Geração de efluentes da indústria petroquímica e processos convencionais de tratamento

3.1

Natureza dos processos petroquímicos

Os processos petroquímicos consistem na obtenção de derivados químicos a partir de combustíveis fósseis (gás natural e petróleo). Estes derivados incluem combustíveis fósseis purificados como o metano, propano, butano, gasolina, querosene, combustíveis da aviação, assim como pesticidas, herbicidas, fertilizantes e outros artigos como plásticos, borracha, asfalto e fibras sintéticas, muitos dos quais substituem as matérias-primas tradicionais, sendo esse o principal fator do crescimento da indústria petroquímica (World Bank Group, 1998; Mondragón, 2001; Maia, 2006; AOP, 2007; IISRP, 2007).

Etapas do desenvolvimento petroquímico

As principais etapas da indústria petroquímica podem ser classificadas em três grandes grupos detalhados a seguir:

- 1) Fabricação de materiais de base ou produtos de primeira geração. A partir do petróleo e do gás natural obtém-se diversos produtos básicos que são a base da petroquímica, sendo os mais importantes as oleofinas e os aromáticos.
- 2) Introdução de átomos de determinados compostos (oxigênio, nitrogênio e enxofre) nos produtos básicos para obter produtos de segunda geração, chamados também de produtos intermediários.
- 3) Elaboração de produtos de consumo resultantes da conjugação dos produtos básicos e intermediários. A grande diversidade é surpreendente e sua variedade é quase infinita e alcança produtos de consumo habituais como fibras, borrachas, plásticos, adubos, perfumes, explosivos, isolantes, alimentos, etc.

Matérias-primas base

As principais matérias-primas base ou cadeias petroquímicas são as do gás natural, as de oleofinas leves (etileno, propileno e butenos) e dos aromáticos (Mondragón, 2001; AOI, 2007; IISRP, 2007).

Para obter estas matérias, a indústria petroquímica utiliza os procedimentos de “cracking” ou desdobramento de moléculas pesadas em moléculas mais leves e o “reforming” ou modificação da estrutura de moléculas do hidrocarboneto. As principais são (AOP, 2007):

a) a partir do gás natural se produz o gás de síntese que permite a produção em grande escala do hidrogênio, fazendo possível a produção posterior de amônia pela reação deste com nitrogênio e metanol. Os principais derivados do metano podem ser vistos na **Figura 3.1**;

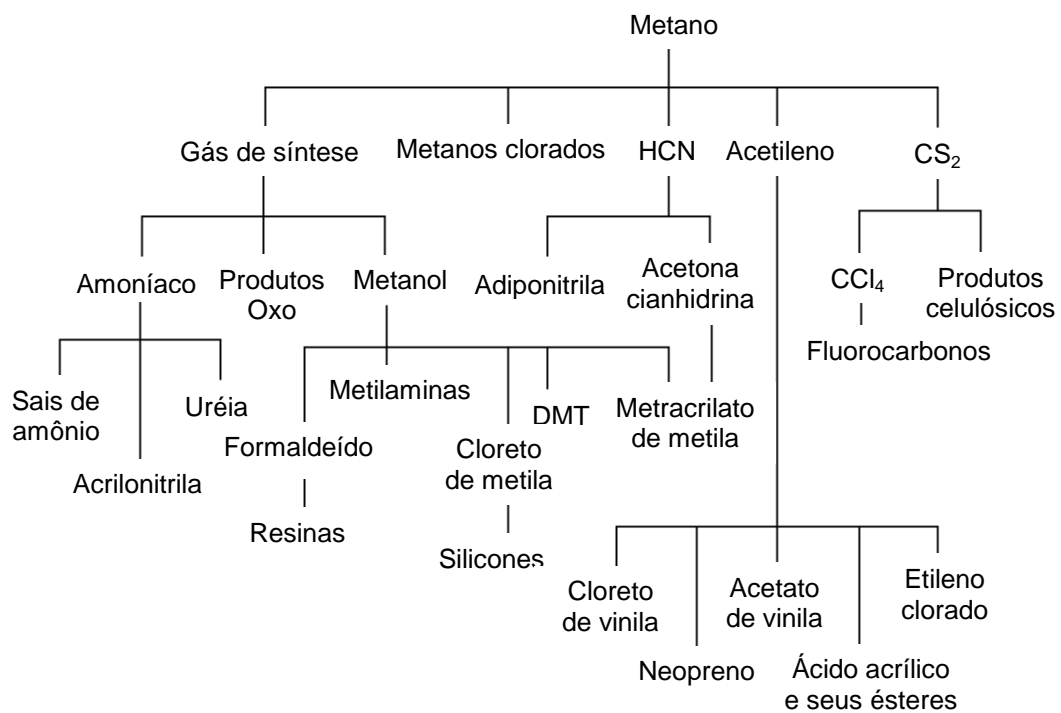


Figura 3.1 – Principais derivados do metano (Mondragón, 2001).

b) a partir do etileno se produz uma grande quantidade de derivados (**Figura 3.2**) como diferentes classes de polietileno, cloreto de vinil, compostos clorados, óxidos de etileno, monômeros de estireno entre outros os quais são utilizados na indústria de plásticos, recobrimentos, moldes, etc.;

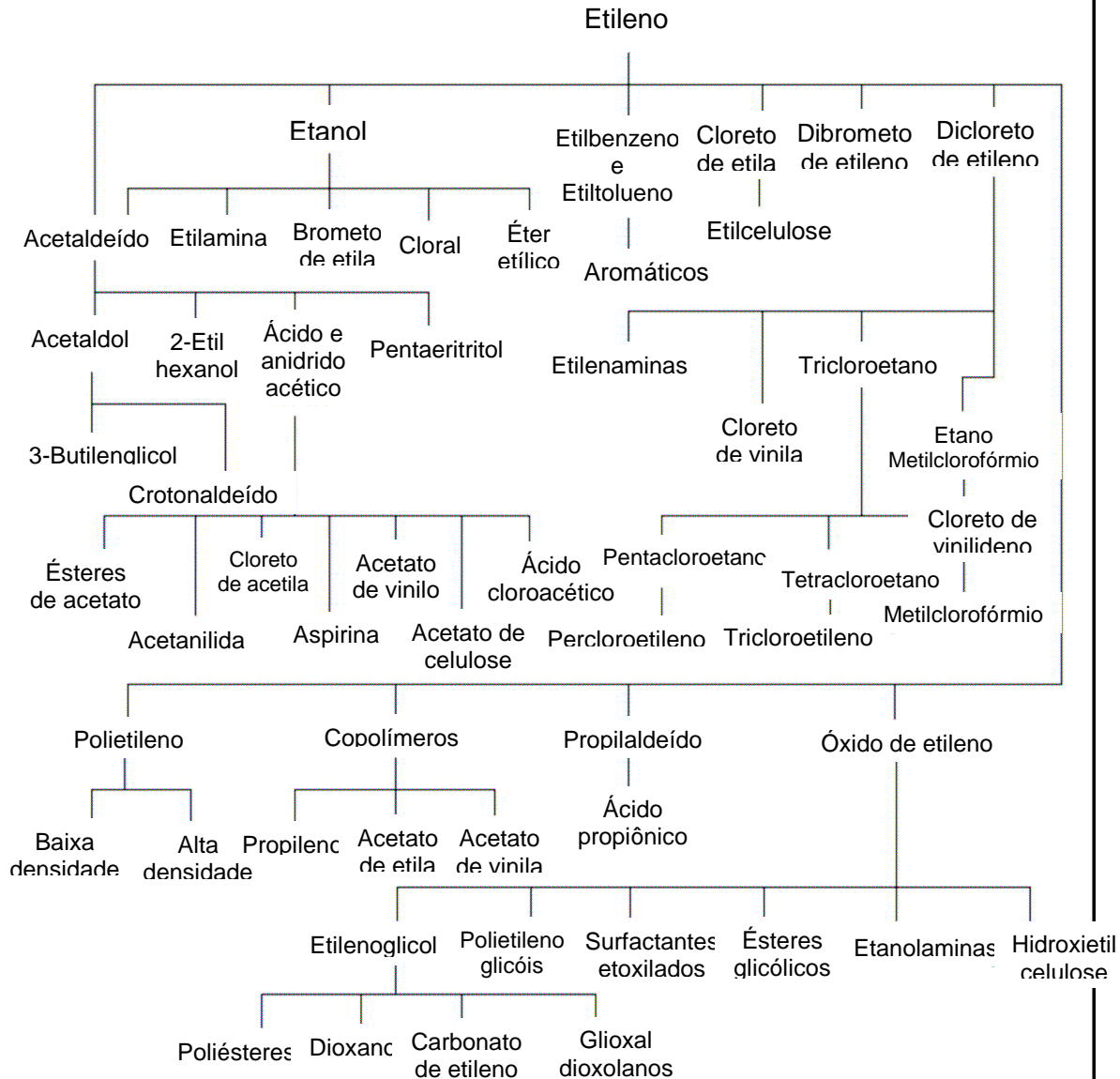


Figura 3.2 – Principais derivados do etileno (Mondragón, 2001).

c) Do propileno são obtidos compostos como álcool isopropílico, polipropileno e acrilonitrila, os quais têm uma grande aplicação na indústria de solventes, pinturas e fibras sintéticas;

d) por desidrogenação de butenos ou como sub-produto do processo de fabricação de etileno, obtém-se o 1,3-butadieno, matéria-prima fundamental na indústria dos elastômeros;

e) uma cadeia fundamental da indústria petroquímica baseia-se nos aromáticos (benzeno, tolueno e xilenos). O benzeno é a base da produção do ciclohexano e da indústria de náilon, assim como do iso-propilbenzeno que é utilizado na produção industrial de acetona e etanol. Os xilenos são o início de diversas cadeias petroquímicas, principalmente de fibras sintéticas.

Produtos acabados

Existe uma grande variedade de produtos acabados da indústria petroquímica, os quais podem ser classificados em cinco grupos gerais:

- plásticos;
- fibras sintéticas;
- borracha sintética ou elastômeros;
- detergentes;
- adubos nitrogenados.

Apesar dos produtos petroquímicos serem obtidos de várias formas, um fluxograma típico, é mostrado na **Figura 3.3**, em particular para a produção de borracha sintética.

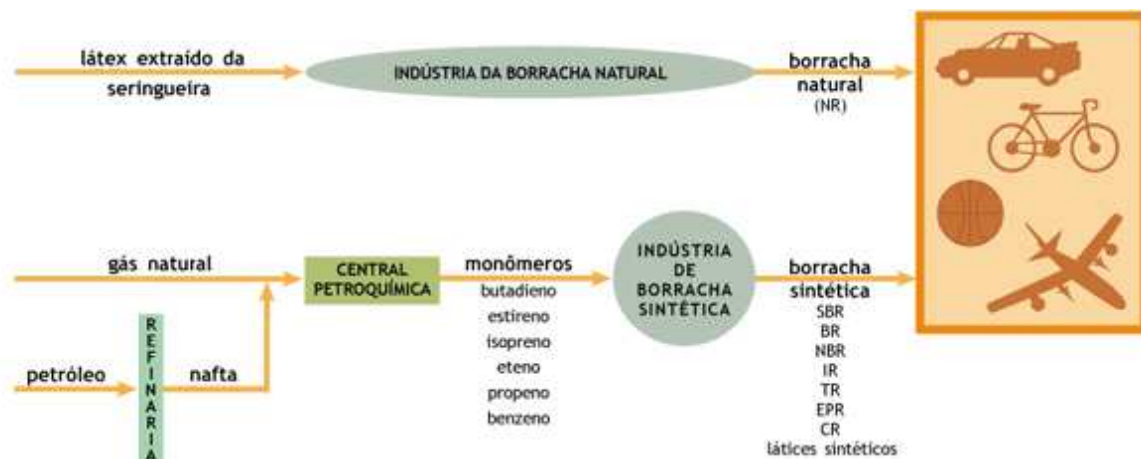


Figura 3.3 – Fluxograma típico de processos petroquímicos (Petroflex).

3.2 Efluentes típicos da indústria petroquímica

A indústria petroquímica usa grandes quantidades de água. A produção de águas residuárias depende fortemente da configuração do processo. Para uma

refinaria com reciclo de água para resfriamento, uma produção de 3,5 a 5 m³ por tonelada do petróleo bruto pode ser considerada. A descarga descontrolada de efluentes de uma refinaria não é possível em grandes quantidades. Além disso, a indústria está bem ciente de sua responsabilidade com o meio ambiente. Por causa disso a indústria tem feito esforços com diversas medidas que reduzem o consumo de água, a descarga de águas residuárias e outras emissões (World Bank Group, 1998; Siemens, 2007; Royal Haskonig, 2007; INECE, 2007).

A seguir, são detalhados os principais poluentes presentes nas emissões gasosas, resíduos sólidos e efluentes líquidos provenientes da indústria petroquímica.

3.2.1 Emissões gasosas

Na indústria petroquímica as emissões gasosas são produto das emissões de fugas de gases das bombas, válvulas, tanques de armazenamento, operações de carga e descarga, e tratamento de efluentes industriais, são de especial interesse devido a grande maioria dos compostos liberados no ar serem tóxicos ou cancerígenos.

Emissões de etileno ou propileno são de especial interesse devido a poderem formar óxidos extremamente tóxicos. Outros compostos de cuidado especial por serem considerados cancerígenos que podem estar presentes nas emissões gasosas são o benzeno, o butadieno, o 1,2-dicloroetano e o cloreto de vinil.

Uma unidade típica de craqueamento de nafta de um complexo petroquímico libera anualmente 2500 toneladas métricas de alcenos, como propileno e etileno.

Equipamentos como caldeiras, queimadores, processos de troca de calor e outros equipamentos de processos como regeneradores catalíticos por exemplo, liberam emissões de material particulado, monóxido de carbono, óxidos de nitrogênio e de enxofre.

Os compostos orgânicos voláteis (COVs) são mais fugazes no ambiente e sua liberação depende dos processos de produção na planta petroquímica, da matéria-prima utilizada nos processos, do procedimento de manutenção dos equipamentos e tratamento de efluentes e das condições climáticas.

Geralmente os compostos liberados são acetaldeído, acetona, benzeno, tolueno, tricloroetileno, triclorotolueno e xileno.

Emissões de COVs de uma unidade de craqueamento de nafta estão na faixa de 0,6 a 10 kg por tonelada métrica de etileno produzido, onde o 75% consiste de alcanos, 20% de hidrocarbonetos insaturados, sendo a metade destes etileno, e 5% de aromáticos.

Para uma planta de cloreto de vinil, as emissões de COVs estão na faixa de 0,02 a 2,5 kg por tonelada métrica de produto, destas emissões 45% são de dicloroetileno, 20% de cloreto de vinil e 15% compostos organoclorados (World Bank Group, 1998; Mariano, 2001; Rasheva, 2001; Lenntech, 2007; Siemens, 2007).

A **Tabela 3.1** apresenta as emissões de COVs para outros processos petroquímicos.

Tabela 3.1 – Emissões de COVs para diferentes processos petroquímicos (Fonte: World Bank Group, 1998).

Planta petroquímica	Faixa de COVs (kg/ton)
Craqueamento de nafta	0,6 – 10
Cloreto de vinil	0,02 – 2,5
SBR (styrene butadiene rubber)	310
Etil benzeno	0,1 – 2
ABS (acrilonitrila-butadieno-estireno)	1,4 – 27
Estireno	0,25 – 18
Poliestireno	0,2 – 5

3.2.2 Resíduos sólidos

As plantas petroquímicas geram resíduos sólidos e lodo, alguns dos quais podem ser considerados perigosos por causa da presença de compostos orgânicos tóxicos e de metais pesados. Rejeitos cáusticos e outros resíduos perigosos podem ser gerados em quantidades significativas. Como exemplo, temos os resíduos de destilação associados com as unidades que produzem o acetaldeído, a acetonitrila, o cloreto de benzila, o tetracloreto do carbono, o nitrobenzeno, o tricloroetano, o tricloroetileno, a anilina, os clorobenzenos, o dimetil hidrazina, o dibrometo de etileno, o toluenodiamina, o cloreto de etil, o

dicloreto de etileno e o cloreto de vinil (INECE, 1989, World Bank Group, 1998, Mariano, 2001; Rasheva, 2001).

A combustão é considerada uma tecnologia eficaz de tratamento para resíduos orgânicos petroquímicos. Arraste com vapor e oxidação são também usados para tratar fluxos de resíduos orgânicos. Os catalisadores usados são geralmente enviados de volta aos fornecedores. Em alguns casos, os resíduos sólidos podem requerer uma estabilização para reduzir o grau de lixiviação de metais tóxicos antes da sua aprovação para disposição em um aterro sanitário (World Bank Group, 1998; Mariano, 2001; Rasheva, 2001; Siemens, 2007).

3.2.3 Efluentes líquidos

Águas residuárias representam uma fonte básica de emissões na indústria petroquímica. A geração de efluentes líquidos nas unidades petroquímicas geralmente pode ser categorizada da seguinte forma (Mariano, 2001; Belzona, 2007; Lenentch, 2007; Siemens, 2007; Royal Haskonig, 2007):

- a) águas residuárias contendo a matéria-prima principal ou produto;
- b) águas residuárias contendo subprodutos produzidos durante as reações;
- c) provenientes de derrames, fugas por gotejamentos e outros, lavagem de reatores ou pontos de transbordamento;
- d) provenientes de torres de resfriamento, da condensação de vapor, de água de lavagem geral;
- e) provenientes de águas pluviais.

Uma planta de etileno com uma produção de 500000 toneladas/ano gera um efluente industrial com uma taxa volumétrica aproximada de 15 m³/h e sua caracterização pode ser observada na **Tabela 3.2**.

Tabela 3.2 – Caracterização de um efluente industrial de um processo de produção de etileno (Fonte: World Bank Group, 1998).

Parâmetro	Valor
Demanda Bioquímica de Oxigênio (DBO)	100 mg/L
Demanda Química de Oxigênio (DQO)	1500 – 6000 mg/L
Sólidos em suspensão	100 – 400 mg/L
Óleos e graxas	30 – 600 mg/L
Fenóis	> 200 mg/L
Benzeno	> 100 mg/L

3.3 Processos gerais de tratamento

O tratamento de efluentes líquidos da indústria petroquímica requer com frequência uma combinação de diferentes processos, para remover óleo e outros contaminantes, antes de serem descartados ao meio ambiente. O tratamento inclui também a coleta, permitindo que as diferentes correntes sejam coletadas, distribuídas e tratadas separadamente se for necessário.

Na etapa inicial do processo, óleo é recuperado usando várias técnicas de separação como decantação, centrifugação e flotação. Os equipamentos mais usados na indústria são os separadores API, CPI e PPI (equipamentos usados na indústria petroleira para separar óleo de água), hidrociclones, células de flotação, etc.

No caso dos metais pesados, geralmente uma combinação de oxidação/redução, precipitação e filtração é usada. Para a remoção de compostos orgânicos uma combinação de arraste “stripping” com ar ou vapor, adsorção em carvão ativado, degradação por oxidação, troca iônica, osmose reversa e eletrodialise são usados.

Um sistema típico pode incluir neutralização, coagulação/floculação, flotação/sedimentação/filtração, biodegradação (lagoa aerada e lodo ativado) e clarificação (World Bank Group, 1998; Mariano, 2001; Siemens, 2007; Royal Haskonig, 2007).

Uma etapa final de aperfeiçoamento usando filtração por membranas, ozonização, carvão ativado ou tratamento químico pode também ser requerido.

Exemplos de cargas poluentes que podem ser conseguidas são: DQO, menos de 1 kg por 100 toneladas de etileno produzido; sólidos em suspensão, menos de 0,4 kg/100 t; e dicloroetano, menos que 0,001 kg/100 t (World Bank Group, 1998).

Um fluxograma típico de um sistema de tratamento é mostrado na **Figura 3.4**.

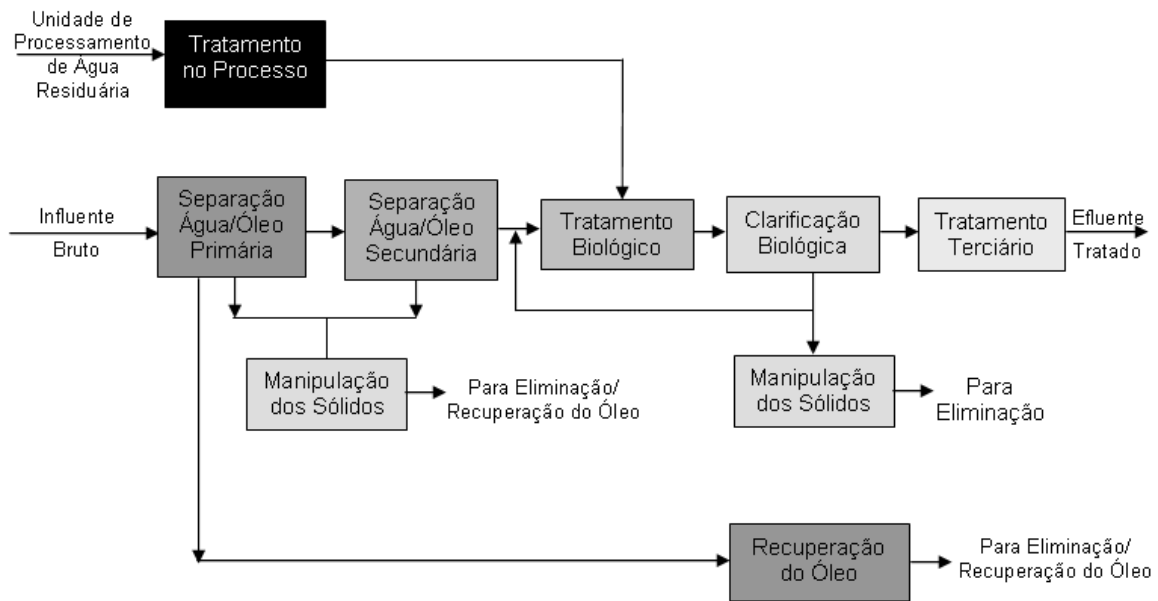


Figura 3.4 – Fluxograma típico de um processo de tratamento de águas residuárias da indústria petroquímica (Adaptado de Siemens, 2007).

3.4 Empresa estudada

A indústria estudada fica localizada no município de Duque de Caxias, RJ/Brasil. É a maior produtora de borracha sintética da América Latina e uma das maiores do mundo. Está capacitada para produzir 410.000 toneladas/ano de elastômeros. Possui diversas linhas de produção, as quais atendem praticamente todos os setores da economia: automobilístico, calçadista, construção civil, plásticos, materiais hospitalares e alimentícia, que são produzidos a partir de matérias-primas obtidas com o craqueamento da nafta de petróleo, como o etileno-benzeno e o butadieno, entre outras.

Para diminuir as emissões atmosféricas, a empresa substituiu a matriz energética e transformou as caldeiras para o uso de gás natural, o que reduziu a carga de dióxido de carbono (CO₂), material particulado e eliminou a emissão de

óxidos de enxofre. De 2001 a 2005, foi registrada uma redução acumulada de 324.316 toneladas de CO₂ na área de geração de vapor.

O lodo proveniente da estação de tratamento de efluentes industriais (ETEI), explicado a seguir, é entregue para co-processamento em indústrias de cimento desde 1996.

A estação de tratamento de efluentes trata além do seu próprio efluente, os de mais duas indústrias da região. Seus efluentes possuem uma grande variabilidade de compostos, que variam ao longo dos dias e até mesmo ao longo dos minutos, tendo uma alta complexidade e variabilidade devido ao grande número de produtos químicos, operações unitárias e transformações químicas envolvidas nas várias etapas de produção. Em geral, os efluentes apresentam grandes quantidades de material orgânico solúvel e sólidos em suspensão. Os efluentes gerados pelo processo produtivo constituem-se de resíduos de látex, estireno, sulfatos, traços de vinil ciclohexeno, óleos aromáticos, fenóis, ácidos orgânicos, óleos e graxas, resinas, acrilonitrila, etanol, partículas de borracha, águas de lavagem de equipamentos e tanques, entre outros (Reis, Dezotti e Sant'Anna Jr, 2003). Deve-se ressaltar que o esgoto doméstico da empresa é tratado separadamente e não será discutido aqui.

Dados de Reis *et al.* (1999) mostram os valores médios dos principais parâmetros do afluente da estação, como pode ser visto na **Tabela 3.3**.

Tabela 3.3 – Valores médios dos principais parâmetros afluentes da estação (Fonte: Reis, 1999).

Parâmetro	Faixa de valores médios
DQO (mg/L)	1500 – 2000
DBO (mg/L)	750 – 1000
pH	2,5 – 4,0
Temperatura (°C)	40 – 45

A ETEI da empresa foi projetada para tratar uma vazão média de 364 m³/h. No entanto, as fábricas que despejam seus efluentes na estação passaram a produzir novos produtos, o que alterou muito as características e as vazões dos seus efluentes prejudicando o desempenho do tratamento primário e secundário

da estação. Um diagrama de processo simplificado da estação de tratamento pode ser visualizado na **Figura 3.5**.

Basicamente, o efluente bruto proveniente das diversas linhas de produção passa por um tratamento preliminar, onde são equalizados para controlar os choques de vazão. Em seguida, no tratamento primário, passa por um processo físico-químico composto de coagulação química e floculação, que visa a remoção de sólidos sedimentáveis e parte da matéria orgânica. Após essa etapa, o efluente é encaminhado ao tratamento secundário composto pelo processo de lodos ativados. Há ainda um tratamento terciário, de polimento com lagoa aerada e de decantação, onde se tem a remoção complementar de poluentes não suficientemente removidos no tratamento secundário. O corpo receptor dos efluentes tratados é o Rio Estrela. Ele faz parte da bacia hidrográfica que compõe os afluentes da Baía de Guanabara, sendo enquadrado como Classe 2, pela resolução CONAMA N° 357/2005.

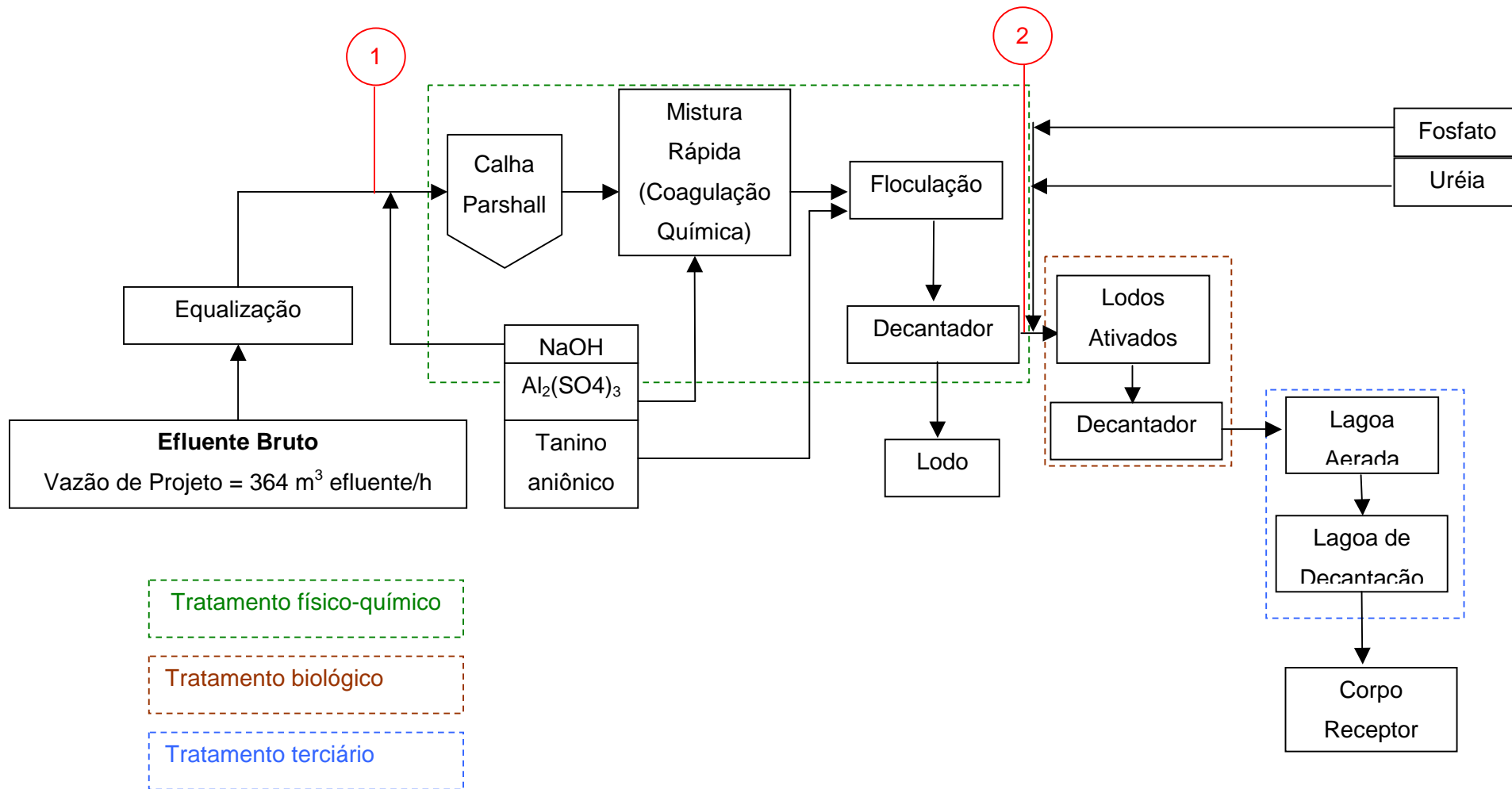


Figura 3.5 – Diagrama simplificado do processo de tratamento de efluentes praticados na empresa estudada.

Segundo informações fornecidas verbalmente, a média mensal de remoção de DQO após o tratamento físico-químico (ponto 2 da **Figura 3.5**) para exatos 1 mês antes da última coleta (10 de julho de 2007), foi da ordem de 8%, enquanto que a média do dia da coleta foi de apenas 5%. Esses valores variam muito devido, como explicado anteriormente, à grande flutuação e variabilidade de seus efluentes, podendo chegar em torno de 60% de remoção. Deve-se ressaltar que as amostras são recolhidas hora a hora por um amostrador automático.

3.5 Desenvolvimentos recentes de tratamento de efluentes da indústria petroquímica

Com as crescentes tendências universais de preservação do ecossistema, desenvolvimento de novas tecnologias de remediação ambiental e aprimoramento das já existentes, o processo eletrolítico tem sido reavaliado como uma alternativa promissora no tratamento de efluentes.

Nos últimos anos, estudos foram focalizados no tratamento de águas residuárias usando a eletrocoagulação (EC). A EC foi usada com sucesso para o tratamento de águas residuárias como provenientes de galvanoplastia (Adhoum *et al.*, 2004), provenientes de lavanderia (Ge *et al.*, 2004), partículas de látex (Larue *et al.*, 2003), de restaurantes (Chen *et al.*, 2000), de abatedouros (Kobyra, Senturk e Bayramoglu, 2006) e indústria de papel (Ferreira, 2006). Também foi utilizada amplamente na remoção de arsênio (Kumar *et al.*, 2004), fosfato (Bektas *et al.*, 2004), sulfeto, sulfato e sulfito (Murugananthan, Raju, Prabhakar, 2004), boro (Yilmaz *et al.*, 2005), fluoreto (Mameri *et al.*, 1998), nitrato (Koparal e Ögütveren, 2002) e cromato (Gao *et al.*, 2004).