

II-090 - CARACTERÍSTICAS DOS EFLUENTES E ASPECTOS OPERACIONAIS DO TRATAMENTO DE EFLUENTES EM REFINARIAS E UNIDADES DE PROCESSAMENTO DE GÁS

Gustavo Neves Duarte⁽¹⁾

Engenheiro Químico pela Escola de Engenharia da Universidade Federal Fluminense (UFF). Mestre em Engenharia Ambiental pela Escola de Engenharia da Universidade do Estado do Rio de Janeiro (UERJ). Engenheiro de Processamento na Petrobras – Petróleo Brasileiro S/A.

Fabio Pereira de Aguiar Bastos⁽²⁾

Engenheiro Químico pela Escola de Química da Universidade Federal do Rio de Janeiro (UFRJ). Mestre em Ciências em Engenharia Química pela COPPE (UFRJ). Engenheiro de Processamento na Petrobras – Petróleo Brasileiro S/A.

Ivy Cristina de Castro Rozendo⁽³⁾

Engenheira Química pela Escola de Engenharia da Universidade Federal de Sergipe (UFS). Especializada em Engenharia de Processamento de Petróleo e Gás Natural pela Universidade do Estado do Rio de Janeiro (UERJ). Engenheiro de Processamento na Petrobras – Petróleo Brasileiro S/A.

Noemi da Silveira Pereira⁽⁴⁾

Engenheira Civil pela Escola de Engenharia da Universidade Federal de Minas Gerais (UFMG). Mestre em Engenharia Hidráulica e Saneamento pela Escola de Engenharia de São Carlos (USP). Engenheira de Meio Ambiente na Petrobras – Petróleo Brasileiro S/A.

Endereço⁽¹⁾: Avenida Henrique Valadares, 28 - 14º Andar - Torre A - Centro - Rio de Janeiro - RJ - CEP: 20231-030 - Brasil - Tel: (21) 2166-6789 - e-mail: g.duarte@petrobras.com.br

RESUMO

Os efluentes de refinarias e UPGNs (Unidade de Processamento de Gás Natural) possuem características muito diferentes entre si, sendo aqueles gerados em UPGNs muito mais limpos, requerendo, desta forma, somente uma etapa de separação água óleo para enquadramento segundo requisitos legais vigentes, ao passo que para refinarias, não é possível abdicar de um tratamento biológico para remoção de contaminantes dissolvidos. Tanto para UPGNs quanto para refinarias, as melhores práticas aqui apresentadas, para coleta, segregação, limitação de vazão e acúmulo do excedente de chuva, são cruciais para o adequado desempenho das estações de tratamento de efluentes industriais. Ademais, foi analisado um caso de adição de água ácida retificada em uma corrente de efluente de refinaria cuja estação de tratamento de despejos industriais é composta por tratamento primário, seguido de um sistema biológico de lodos ativados contendo etapa anóxica para a desnitrificação. Para tanto, foi desenvolvido um modelo simplificado e utilizados dados históricos de uma unidade industrial. Foi identificado, que a adição da água ácida, em um cenário de alta inibição do crescimento de biomassa, poderia provocar, segundo desempenho atual do sistema de aeração da unidade, carência de oxigênio no tanque de aeração, com prováveis prejuízos a nitrificação. Portanto, foi comprovada a necessidade de aumento de capacidade do sistema, considerando a instalação de novos dispositivos e recuperação do desempenho dos dispositivos instalados conforme especificações de projeto da unidade.

PALAVRAS-CHAVE: Refinaria, efluentes industriais, gás natural, lodos ativados, tratamento biológico, separador água óleo.

INTRODUÇÃO

As características dos efluentes gerados em refinarias e UPGNs apresentam diferenças marcantes que definem as rotas que devem ser utilizadas para o tratamento dos efluentes gerados nestas unidades. De modo geral, para UPGNs, requer-se, como será comprovado com dados práticos industriais, nível de tratamento muito menos rigoroso.

A coleta, segregação, limitação de vazão e acúmulo do excedente de chuva são práticas essenciais para garantir o desempenho adequado da estação de tratamento de efluentes, tanto no âmbito de refinarias quanto no de

UPGNs. Em geral, os níveis de contaminantes dissolvidos em efluentes de UPGNs são tais que já se encontram em acordo com os padrões de lançamento preconizados na CONAMA 430/2011, não havendo necessidade de tratamento para remoção destes compostos.

Por outro lado, os efluentes de refinarias contém uma gama de compostos que demandam tratamento primário, para remoção de óleo livre e emulsionado e sólidos suspensos e tratamento secundário para remoção de sólidos dissolvidos. Tecnologias convencionais, tais como lodos ativados são amplamente empregadas, e conforme será apresentado no presente trabalho, robustas, mesmo diante de um cenário adverso, como elevação do teor de óleos e graxas (aumento da toxicidade), capazes de especificar o efluente para lançamento em corpo receptor.

OBJETIVOS

O presente trabalho visa apresentar, em um contexto atualizado, as características típicas, os processos de formação e origens, as melhores práticas de coleta, segregação e acúmulo e as rotas tecnológicas vigentes para o tratamento de efluentes gerados em refinarias de petróleo e UPGNs.

Ademais, será apresentado um estudo de caso, em escala industrial, considerando os principais parâmetros operacionais e indicadores de desempenho em uma unidade de tratamento biológico convencional do tipo lodos ativados com etapa anóxica, analisando seu desempenho e comportamento em quatro cenários distintos considerando a inclusão de uma corrente de água ácida, utilizando para tanto um modelo simplificado para o tratamento biológico.

SIMBOLOGIA E NOMENCLATURA

Na Tabela 1 é apresentada a nomenclatura que será utilizada ao longo do trabalho, principalmente na seção referente ao estudo de caso de tratamento de efluentes em refinarias, conforme será observado adiante.

Tabela 1: Lista de símbolos.

Variável	Unidade	Descrição
Alc_i	mg $CaCO_3/l$	Alcalinidade na corrente i
DBO_i	mg DBO/l	DBO na corrente i
DQO_i	mg DQO/l	DQO na corrente i (se i = aa referencia-se a água ácida)
F/M_{2B}	kg DBO/kg SSV/d	Razão alimento/microrganismos
Fen_i	mg/l	Teor de fenóis na corrente i
k_d	d^{-1}	Coefficiente de respiração endógeno heterotróficas
$k_{d,lit}$	d^{-1}	Coefficiente de respiração endógena heterotróficas literatura
NH_3-N_i	mg NH_3-N/l	Nitrogênio amoniacal na corrente i (se i = aa referencia-se a água ácida)
$NO_{3,i}$	mg NO_3-N/l	Nitrato na corrente i
NT_i	Kg N/d	Nitrogênio total na corrente i
NTK_i	mg N	Nitrogênio Total Kjeldahl na corrente i
OD_{1B}	mg/l	Oxigênio dissolvido na BAE-1B
OD_{2B}	mg/l	Oxigênio dissolvido na BAE-2B
pH_i	[]	pH na corrente i (se i = aa referencia-se a água ácida)
Q_i	m^3/h	Vazão na corrente i
$r_{an,2B}$	kg $CaCO_3/kg$ NTK	Razão kg $CaCO_3/kg$ NTK na entrada do reator aeróbio
R_e	[]	Razão de recirculação de efluentes
R_l	[]	Razão de recirculação de lodo
r_{nq}	% kg N/kg ΔDQO	Percentual de nitrogênio incorporado na síntese das heterotróficas
$r_{qn,1B}$	kg DQO/kg NTK	Razão kg DQO/kg NTK na entrada do reator anóxico
r_{qs}	kg DQO/kg SST	Razão DQO/SST no efluente tratado
S_i	mg/l	Teor de sulfeto na corrente i (se i = aa referencia-se a água ácida)

SST_{1B}	mg/l	SST no reator anóxico
SST_{2B}	mg/l	SST no reator aeróbio
SST_i	mg/l	SST na corrente i
SSV_{1B}	mg/l	SSV no reator anóxico
SSV_{2B}	mg/l	SSV no reator aeróbio
TOG_i	mg/l	Teor de óleos e graxas na corrente i
TRH_{1B}	h	Tempo de residência hidráulica no reator anóxico
TRH_{2B}	h	Tempo de residência hidráulica no reator aeróbio
V_{1B}	m ³	Volume útil reator anóxico
V_{2B}	m ³	Volume útil reator aeróbio
W_{DQO,i}	kg DQO/d	Carga de DQO na corrente i
W_{NH₃,i}	kgNH ₃ -N/d	Carga de NH ₃ -N na corrente i
W_{NO₃,r}	kg NO ₃ -N/d	Vazão de nitrato recirculado para o reator anóxico
W_{O₂,dco}	kg O ₂ /d	Consumo de oxigênio para degradar DQO
W_{O₂,n}	kg O ₂ /d	Consumo de oxigênio no reator aeróbio para a nitrificação
W_{O₂,resp}	kg O ₂ /d	Consumo de oxigênio devido à respiração endógena
W_{O₂,s}	kg O ₂ /d	Consumo de oxigênio no reator aeróbio para oxidar o sulfeto
W_{O₂,t}	kg O ₂ /d	Vazão total de oxigênio provisionada ao sistema (capacidade estimada do sistema de provisão de ar)
W_{O₂,OD}	kg O ₂ /d	Consumo de oxigênio associado ao teor residual na BAE-2B
W_{O₂,p}	kg O ₂ /d	Capacidade de provisão de oxigênio segundo o projeto
W_{O₂,d}	kg O ₂ /d	Capacidade de provisão de oxigênio média disponível
Y_{lit}	kg SSV/kg DQO	Coefficiente de síntese das bactérias heterotróficas literatura
Y_{obs}	kg SSV/kg DQO	Coefficiente de síntese das bactérias heterotróficas observado
η_{DQO}	%	Eficiência de remoção de DQO
η_{NH₃-N}	%	Eficiência de remoção de NH ₃ -N
θ_{2B}	d	Idade de lodo no reator aeróbio
θ_t	d	Idade do lodo total no sistema
ΔN_{n,h}	kg N/d	Taxa de incorporação de NH ₃ -N para crescimento das heterotróficas
ΔN_{n,o}	kg N/d	Taxa de remoção de NH ₃ -N no reator aeróbio (oxidação - nitrificação)
ΔN_{nv,2B}	kg NH ₃ -N/kg SSV/d	Taxa específica de remoção de NH ₃ -N
ΔSSV	kg SSV/d	Produção de biomassa heterotrófica
(DQO/DBO)_i	Kg DQO/kg DBO	Razão DQO/DBO na corrente i
(SSV/SST)₁₂	[]	Razão SSV/SST nos reatores 1B e 2B

ORIGEM E GESTÃO DOS EFLUENTES GERADOS EM UPGNs E REFINARIAS

Os efluentes, no contexto de refinarias e UPGNs, podem ser classificados como oleosos ou contaminados. Ambos possuem contribuições de tempo seco geradas nos equipamentos e sistemas das unidades de processamento, e contribuições chuvosas, geradas em virtude da chuva caída em áreas contidas e não contidas dentro dos limites de bateria das unidades. Áreas contidas são estabelecidas utilizando-se de muretas, canaletas ou ralos no entorno de equipamentos e sistemas com potencial vazamento de óleo, evitando-se assim o espalhamento dos fluidos de processo, principalmente óleo, pela unidade.

As contribuições de tempo seco dos efluentes contaminados, para UPGNs ou refinarias, são contribuições advindas das unidades de tratamento de água, como por exemplo, a retrolavagem de filtros multimídias e rejeitos do sistema de ultrafiltração, a purga de torres de resfriamento, se houver troca térmica entre a água de resfriamento e correntes oleosas, e purga de caldeiras, neste caso, em raras ocasiões. Estas contribuições contêm, em geral, a menos de condições contingenciais, baixa ou nenhuma incidência de óleo, podendo haver presença significativa de sólidos suspensos. As vazões de tempo chuvoso são oriundas das chuvas caídas em áreas não contidas dentro do limite de bateria das unidades. Por sua natureza, os efluentes contaminados são caracterizados pela presença eventual de óleo e/ou outros contaminantes dissolvidos.

As principais contribuições dos efluentes oleosos em tempo seco de uma refinaria de petróleo são: drenagem de equipamentos com conteúdo oleoso para manutenção (bombas, vasos, trocadores de calor, entre outros), drenagem de fundo de tanques de petróleo cru (água produzida), salmoura do processo de dessalgação do petróleo, águas ácidas retificadas, soda gasta, entre outros. Estas contribuições possuem concentrações elevadas de óleo livre e emulsionado e de contaminantes dissolvidos, tais como: sulfetos, sais inorgânicos, compostos amoniacais, mercaptans, fenóis, aromáticos e hidrocarbonetos diversos.

As UPGNs, em virtude das operações unitárias envolvidas e da natureza dos fluidos processados, são consideradas, quando comparadas com as refinarias de petróleo, unidades mais limpas, no que diz respeito, entre outros aspectos, às características dos efluentes líquidos gerados. Majoritariamente, as UPGNs manipulam gás natural, com presença de condensado associado, advindo dos reservatórios dos campos de petróleo e gás, costumeiramente conhecido como C5+, gás liquefeito de petróleo e gás combustível. As principais operações unitárias envolvidas nas UPGNs são, em geral, processos físicos para condicionamento do Gás Natural, GLP e Condensado (C5+), por exemplo: compressão, refrigeração, aquecimento (fornos e trocadores de calor), resfriamento, bombeamento, fracionamento por diferença de volatilidade (desmetanizadoras, desetanizadoras, estabilizadoras) e tratamentos para as frações líquidas e para o gás natural.

Portanto, ao contrário do que ocorre em uma refinaria, as vazões de tempo seco dos efluentes gerados em uma UPGN são muito baixas, portanto, majoritariamente, os efluentes são gerados pela chuva caída em áreas contidas e não contidas dentro dos limites de bateria das unidades de processo. As contribuições oleosas mais difíceis de serem tratadas, tais como: águas ácidas, salmoura e água produzida drenada dos tanques de petróleo cru, não existem nas UPGNs, portanto, contaminantes típicos destas correntes, tais como: fenóis, compostos amoniacais, sulfetos, compostos aromáticos (típico de processos de conversão de frações pesadas de petróleo), amônia e mercaptans, ocorrem em concentração muito baixa, de modo geral, dentro dos limites exigidos em lei (resolução CONAMA 430/2011), como será visto adiante.

Os efluentes, oleoso e contaminado, devem ser coletados e encaminhados para as etapas de pré-tratamento, composta por gradeamento e desarenador, regularização de vazão e acúmulo do excedente de chuva e final mente para a Estação de Tratamento de Efluentes Industriais (ETDI). No caso dos efluentes oleosos, o desarenador pode ser desconsiderado, tendo em vista que o encaminhamento dos efluentes até a etapa de tratamento pode ser realizado, por questões de segurança industrial, por redes fechadas, em geral, tubulações de ferro fundido. A regularização de vazão é essencial para evitar que os picos de chuva, em geral da ordem de alguns milhares de m³/h, sejam encaminhados para ETDI, deste modo o excedente de vazão é encaminhado para sistemas de acúmulo independentes, um para o sistema contaminado e outro para o sistema oleoso. O acúmulo pode ser realizado em tanques ou bacias, preferencialmente cobertas em caso dos efluentes oleosos. O volume do efluente contaminado a ser armazenado deverá ser de no mínimo de 30 minutos, comparando com o tempo de concentração das bacias contribuintes para este sistema, considerando contribuições de chuva vintenária. Após a capacidade de acúmulo de efluente contaminado ter sido completada, o excedente deverá ser extravasado para a rede pluvial, haja vista que, após o tempo de acúmulo considerado, a área contribuinte já terá sido devidamente lavada pelas chuvas precedentes. De outro modo, os efluentes oleosos excedentes à capacidade de armazenamento, não podem ser extravasados para a rede pluvial, sendo encaminhados para armazenamento no sistema de acúmulo de efluente contaminado.

CARACTERÍSTICAS DOS EFLUENTES DE REFINARIAS E UPGNs

A Tabela 2 apresenta os valores típicos dos principais contaminantes existentes em efluentes de refinaria de petróleo e UPGNs. Foram consideradas fontes de informações diferentes e distintas, incluindo dados operacionais e dados da literatura.

O caso 1 representa faixas e valores usuais para efluentes de refinaria que alimentam a ETDI, à montante do tratamento primário, composto por etapas para remoção de óleo livre e emulsionado, conforme será visto mais adiante. Este efluente representa uma composição de valores entre as contribuições oleosas e contaminadas. É importante destacar que o elevado teor de nitrogênio é diretamente associado aos *blends* de petróleo processados, o que, em muitos casos, demanda o uso de tecnologias que possibilitem a nitrificação no sistema biológico. A salinidade, medida indiretamente pela condutividade, também é elevada, outro aspecto que advém das características dos *blends* de petróleo processados, esta característica esta associada principalmente à água

produzida drenada dos tanques de petróleo e também da salmoura oriunda do processo de dessalgação de petróleo. A DQO é elevada, quando comparada a efluentes sanitários, e a biodegradabilidade está acima de 3, compatível com valores da literatura.

O caso 2 apresenta valores práticos de um efluente puramente oleoso, ou seja, sem a mistura com o efluente contaminado, neste caso, é possível ver o aumento significativo do valor do Teor de Óleos e Graxas (TOG), DQO e Sólidos Suspensos Totais (SST), conforme seria esperado para este efluente sem a contribuição contaminada.

O caso 3 apresenta valores práticos para efluentes após a passagem pelo tratamento primário, que removem essencialmente óleo livre e emulsionado e sólidos suspensos, a reboque ocorre a remoção de DQO e DBO. É possível observar a redução marcante do TOG e em alguma escala da DQO e DBO cujas principais contribuições encontram-se na forma solúvel e não na particulada. É possível observar, em alguma medida, a remoção de $\text{NH}_3\text{-N}$ (nitrogênio amoniacal), que pode estar associado principalmente a borra oleosa que é removida no tratamento primário.

O caso 4 apresenta características típicas do efluente oleoso (áreas contidas) de uma UPGN. É possível observar que os teores dos principais contaminantes estão em níveis muito menores do que os apresentados para os casos de refinarias, em geral, já enquadrados para lançamento segundo a resolução CONAMA 430/2011. Isto, de certo modo, corrobora a afirmação anteriormente realizada de que os efluentes de UPGNs são muito mais limpos do que os efluentes de refinarias. Os baixos teores de contaminantes dissolvidos no efluente bruto de uma UPGN podem ser explicados pelo fato de que, conforme mencionado anteriormente, em sua maioria, tratam-se de contribuições de chuva caídas em áreas contidas das unidades de processo e, por isso, em virtude da baixa intensidade de mistura, reduzido tempo de contato, condições atmosféricas de pressão e temperatura existentes no processo de coleta e acúmulo e natureza das frações líquidas e gasosas do fluido processado, gás natural, a principal contaminação dos efluentes são: o óleo livre, primordialmente, óleo emulsionado e sólidos suspensos arrastados.

Tabela 2: Valores típicos dos parâmetros de efluentes gerados em refinaria de petróleo e UPGNs.

Parâmetros	Unidade	Caso 1	Caso 2	Caso 3	Caso 4
Sulfeto	mg S/l	15	3,52	5	<1,0
Fenóis	mg/l	50	0,1	2,3 - 4,9	<0,2
$\text{NH}_3\text{-N}$ (nitrogênio amoniacal)	mg N/l	80	81,9	13 - 63	-
Nitrogênio Total	mg N/l	90	-	-	-
Condutividade	$\mu\text{S/cm}$	7000	-	-	-
Teor de óleos e graxas (TOG)	mg/l	≤ 5000	≤ 20000	37 - 60	<10,0
DBO (solúvel)	mg/l	400	800	141 - 459	-
DQO (total)	mg/l	1500	3400	982 - 1308	<370
Sólidos Suspensos Totais (SST)	ppm	500	5000	-	-

A soda gasta é uma das contribuições mais difíceis de serem tratadas em uma ETDI, causando, conforme observado na prática, uma série de inconvenientes, tais como: maus odores, alterações no pH, alterando a eficiência de remoção de TOG, formação de espuma e toxicidade. A soda gasta é gerada em processos de lavagem cáustica de frações de petróleo, tais como GLP e nafta. A Tabela 3 apresenta a composição de uma soda gasta sulfídrica gerada na lavagem cáustica de gás combustível oriundo do processo de coqueamento retardado. Nesta tabela, "R" representa um radical hidrocarbônico. Quando comparado com os dados da Tabela 2, observa-se que os teores de sulfeto e DQO são significativamente maiores, portanto, o impacto de vazões, ainda que reduzidas, pode ser significativo no desempenho do tratamento biológico, principalmente considerando-se a capacidade máxima de aeração do mesmo.

Tabela 3: Composição de uma soda gasta gerada na lavagem cáustica de GLP.

Componente	Unidade	Valor
pH	-	>13
Na ₂ S (% mássico de S)	% S	5,3
NaSR (% mássico de S)	% S	2,7
DQO (mg/l)	mg O/l	224.000
Sulfeto	mg/l	80.000

TRATAMENTO DE EFLUENTES EM REFINARIAS E UPGNs

Haja vista que o grau de contaminação dos efluentes de uma UPGN é muito menor do que o dos efluentes de uma refinaria de petróleo, as rotas tecnológicas adotadas para tratamento destes apresentarão diferenças marcantes. A rota tecnológica para tratamento de efluente gerado em uma UPGN deve-se ater, principalmente, à remoção de TOG, que por sua vez implicará em remoção de DQO e DBO. Conforme citado anteriormente, devido à natureza da formação de efluentes em UPGNs. Óleos e graxas devem ser removidos porque tem efeitos tóxicos e inibitórios nos processos biológicos, podendo causar efeitos danosos quando descartados em corpos hídricos receptores.

Portanto, tem sido eficazmente utilizado como tratamento de efluentes em UPGNs Separadores Água-Óleo (SAO) para a remoção de sólidos suspensos e óleo livre visado ao atendimento dos requisitos legais da resolução CONAMA 430/2011. Em geral, conforme pode ser observado na Tabela 2, os parâmetros atendem aos padrões de lançamento da CONAMA 430/2011, e o tratamento torna-se uma salvaguarda para condições emergenciais, ou contingenciais. Cabe ressaltar que somente são tratadas nas unidades as correntes chuvosas. Contribuições oriundas da drenagem de equipamentos para manutenção dos mesmos devem ser enviadas para tratamento externo. As últimas possuem níveis de contaminações tais, principalmente de contaminantes dissolvidos, elevados, mas, por seu caráter esporádico, inviabilizam a instalação de tratamento biológico, por exemplo. Portanto, em função das vazões de tempo seco e dos teores de contaminantes serem muito baixos, a aplicação de tratamentos secundários em UPGNs, além de desnecessária, é inviável em função da baixa carga orgânica e ausência de nutrientes nos efluentes, de modo que se torna impossível a sustentação de vida dos microrganismos nos sistemas biológicos. Outras correntes que usualmente, em contexto operacional de uma UPGN, são enviadas para tratamento externo são a soda e amina gasta.

Em virtude de suas características, não é possível para efluentes de refinarias, tratamento tão simplificado quanto o aplicado à UPGN para o atendimento dos requisitos ambientais da CONAMA 430/2011, por exemplo. É necessário acrescentar ao tratamento primário a etapa de flotação, sendo praticado com maior eficiência para remoção de contaminantes, o sistema a ar dissolvido, DAF (*Dissolved Air Flotation*). Em geral, para um efluente típico de refinaria, o SAO reduz os níveis de TOG abaixo de 150-200 ppm e após os DAFs abaixo de 20 a 30 ppm. Em algumas aplicações práticas, faixas de valores típicas entre 2-6 ppm de TOG na saída do DAF tem sido alcançadas.

Dados práticos indicam que o tratamento primário possui alta eficiência de remoção da DQO dos efluentes de refinarias, em torno de 78,5%, conforme pode ser observado na Tabela 4, onde: DQO_e é a DQO de entrada no tratamento primário e DQO_s é a DQO de saída, após o DAF. A literatura reporta valores entre 20 a 40% de remoção de DQO em DAFs [Oliveira (2014) e Wang et al. (2010)].

Tabela 4: Eficiência de remoção de DQO no tratamento primário.

Amostra	DQO _e (mg/l)	DQO _s (mg/l)
1	250	208
2	1466	181
3	1517	243
4	572	196
5	1148	235
Média	991	213

Após o tratamento primário a tecnologia consolidada para a remoção dos contaminantes dissolvidos em efluentes de refinaria é o tratamento biológico. Atualmente o projeto das etapas biológicas é realizado desprezando-se a remoção de DQO na etapa de tratamento primário, trata-se, portanto, de uma abordagem conservadora. Comumente, antes do tratamento biológico, existem bacias de equalização, visando principalmente o amortecimento de picos de carga que pode ocorrer em função de descontroles no tratamento primário.

Ao longo dos tempos têm sido utilizadas diversas rotas tecnológicas tais como sistema de lagoas em série, contendo lagoas aeradas de estabilização, lagoas aeradas de mistura completa e lagoas finais, visando à sedimentação de sólidos arrastados nas lagoas precedentes. O sistema de lodos ativados tem sido amplamente empregado, em geral do tipo aeração estendida, visando a potencialização do processo de nitrificação, aumento do tempo da idade do lodo, e a digestão do lodo biológico no próprio tanque de aeração. São utilizados também etapas anóxicas a montante do tanque aerado, visando o abatimento da DQO e provisão de alcalinidade para a etapa aerada onde ocorrem as reações necessárias à nitrificação.

A nitrificação tem tido especial atenção ao longo dos anos, principalmente em virtude dos níveis históricos crescentes de $\text{NH}_3\text{-N}$ nos efluentes em função do teor de nitrogenados no *blend* de petróleo processado. O sistema de lagoas tem sido utilizado em conjunto com sistemas de biomassa aderida (*biodrum*, por exemplo) visando à inoculação de bactérias nitrificantes no sistema, visto que os tempos de retenção celular, idade do lodo, em lagoas costumam ser insuficientes para o desenvolvimento de frações significativas de bactérias nitrificantes no sistema. Esta alternativa tem se mostrado adequada para a remoção de $\text{NH}_3\text{-N}$. A remoção de sulfeto, em geral, ocorre a reboque da remoção de nitrogênio amoniacal, entretanto, os níveis devem ser monitorados a fim de que não estejam em patamares tais que se tornem tóxicos para os microrganismos presentes no sistema. Uma boa prática diz respeito à execução periódica da dragagem do sistema de lagoas, que, a depender do nível de assoreamento, pode provocar efeitos adversos, tal como a redução de sulfatos em condições anaeróbias causando um aumento, indesejado, do teor de sulfeto na corrente de efluente tratado. A Figura 1 apresenta resultados de simulação de uma lagoa final de sedimentação (LFA), precedida por um conjunto de lagoas aeradas de estabilização e de mistura completa. É possível observar os efeitos do assoreamento na lagoa, causando aumento do teor de sulfeto no efluente final.

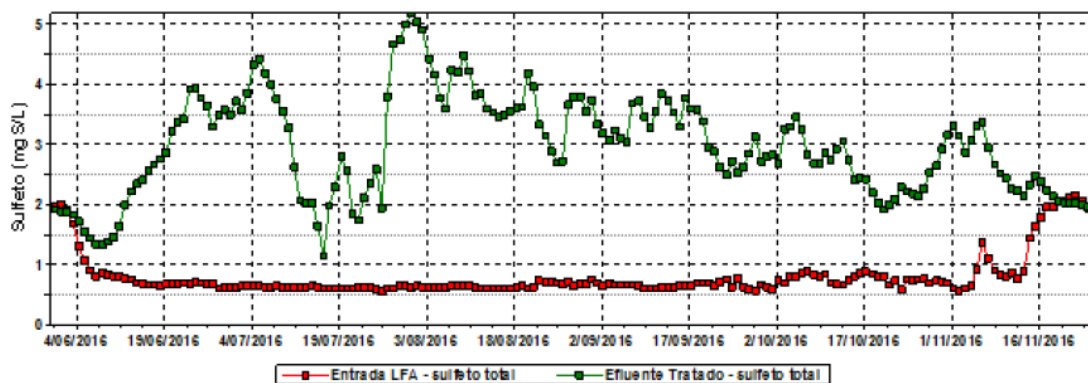


Figura 1: Simulação do processo de redução de sulfatos em uma lagoa final de sedimentação.

Em geral, são necessárias dosagens de macronutrientes, tais como uréia, para provisão de nitrogênio e tripolifosfato de sódio, para provisão de fósforo. O controle de pH no tanque de aeração também se faz necessário, principalmente em função da necessidade de nitrificação. Tecnologias avançadas utilizando membranas, MBR (*Membrane Bioreactor*) tem sido utilizadas com sucesso no tratamento biológico, principalmente quando há necessidade de reuso do efluente final.

De modo geral, as águas ácidas oriundas principalmente dos condensados de topo das torres de fracionamento, devem ser retificadas antes de serem enviadas para tratamento da ETDI, na verdade esta corrente é enviada como carga ao processo de dessalgação do petróleo, somente o excedente deve ser enviado para a ETDI.

A soda gasta, preferencialmente, deve passar por um pré-tratamento antes de ser enviada para a ETDI a fim de aumentar a sua biodegradabilidade e ajustar o pH da mesma. Tem sido utilizados sistemas de neutralização parcial ou neutralização profunda, também podem ser utilizados sistemas de oxidação úmida com diferentes graus de severidade. A neutralização gera subprodutos tais como o gás ácido, que deve ser enviado para incineração ou incorporado à corrente de entrada da Unidade de Recuperação de Enxofre (URE).

ESTUDO DE CASO DO TRATAMENTO DE EFLUENTES DE REFINARIA COM TECNOLOGIA CONVENCIONAL DO TIPO LODOS ATIVADOS

A seguir serão apresentados os principais resultados de um estudo, em escala industrial, de uma unidade de tratamento de efluentes de refinaria do tipo lodos ativados frente à adição de uma corrente de água ácida retificada na corrente principal de efluentes.

CARACTERÍSTICAS DA ÁGUA ÁCIDA

Na Tabela 5 é apresentada a composição química da corrente de águas ácidas (AA') cuja adição à corrente principal de efluente na refinaria foi avaliada.

Tabela 5: Características da corrente de água ácida.

Parâmetro	Unidade	AA'
Q_{aa}	m ³ /h	22
$NH_{3,aa}$	mg/l	20
pH_{aa}	[]	8-10
$H_{2S_{aa}}$	mg/l	1
T_{aa}	°C	38
DQO_{aa}	mg/l	400

FLUXOGRAMA SIMPLIFICADO DO TRATAMENTO BIOLÓGICO

Após o tratamento primário, conforme apresentado na Figura 1, o efluente passa pelo tratamento secundário, composto por: reator anóxico (BAE-1B), reator aeróbio, ou aerado, (BAE-2B) e decantador secundário.

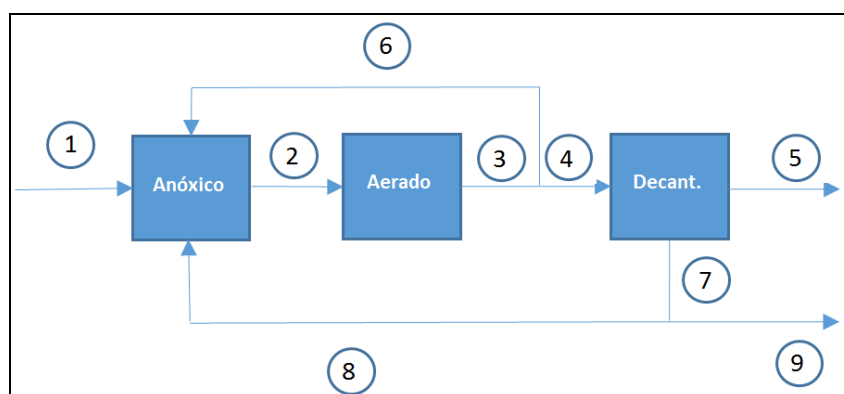


Figura 2: Esquema simplificado da etapa secundária do tratamento de efluentes.

Tabela 6: Descrição das correntes do fluxograma.

Corrente	Descrição
1	Efluente bruto (após bacia secundária)
2	Saída reator anóxico (BAE-1B)
3	Saída reator aerado (BAE-2B)
4	Entrada do decantador secundário
5	Efluente tratado para descarte
6	Recirculação de efluente
7	Fundo do decantador secundário
8	Recirculação de lodo
9	Descarte de lodo

Há recirculação do lodo separado do decantador secundário (corrente 6) e do efluente do reator BAE-2B (corrente 8) para a etapa anóxica. Na Tabela 6 estão as descrições das correntes apresentadas no fluxograma.

DADOS OPERACIONAIS

Em função da disponibilidade de informações e visando o desenvolvimento e uso de um modelo simplificado para avaliar a etapa biológica, foram utilizados dois conjuntos de dados com a maior completude de informação disponível. O Conjunto 1 (C1) representa uma condição com alta carga de contaminantes e o Conjunto 2 (C2) representa uma condição com baixa carga de contaminantes. Os dados foram extraídos do banco de dados disponível em uma unidade industrial, sendo composto de 33 pontos para C1 e 61 pontos para C2. Cada ponto dos conjuntos de dados, referente a uma data específica, representa a média diária (24 h) da variável em questão. Na Tabela 7 e na Tabela 8 estão apresentados para C1 e C2, além do valor médio, o intervalo com 95% de confiança (IC).

Tabela 7 – Características do C1.

Variável	Média	IC (95%)
Q₁	389	12
DQO₁	1308	104
DBO₁	459	42
NT₁	90	2
NH₃-N₁	63	5
(DQO/DBO)₁	3	-
Fen₁	4,9	1
pH₁	7,7	0,05
S₁	5	-
Alc₁	485,6	28,57
TOG₁	37	11
SST_{1B}	2616	180
SSV_{1B}	2397	169
SST_{2B}	2548	136
SSV_{2B}	2160	178
(SSV/SST)₁₂	0,89	-
DQO₅	181	9
NH₃-N₅	6	3
Alc₅	359	36
Q₉	16	0,05
pH₅	7,3	0,04
SST₅	5	-
Q₈	251	0,1
R₁	0,6	-
OD_{1B}	0,1	-
OD_{2B}	0,4	-
η_{NH3-N}	92%	-
η_{DQO}	86%	-
W_{NH3-N,1}	838	40
W_{DQO-N,1}	12243	1095

Tabela 8 - Características do C2.

Variável	Média	IC (95%)
Q₁	370	15
DQO₁	982	65
DBO₁	141	35
NT₁	37	5
NH₃-N₁	29	4
(DQO/DBO)₁	10	-
Fen₁	2,3	0
pH₁	7,3	0,13
S₁	5	-
Alc₁	431,2	0,00
TOG₁	60	17
SST_{1B}	1477	386
SSV_{1B}	1392	387
SST_{2B}	1295	267
SSV_{2B}	1212	267
(SSV/SST)₁₂	0,95	-
DQO₅	246	18
NH₃-N₅	13	2
Alc₅	422	51
Q₉	12	0,51
pH₅	7,4	0,05
SST₅	8	-
Q₈	613	22,5
R₁	1,7	-
OD_{1B}	0,45	0,16
OD_{2B}	2,41	0,64
η_{NH3-N}	58%	-
η_{DQO}	75%	-
W_{NH3-N,1}	348	27
W_{DQO-N,1}	8471	538

Conforme pode ser observado nos dados apresentados na Tabela 7 e na Tabela 8, o caso C2, em média, apresenta Q₁ maior do que o caso C1. Os dados históricos também permitem concluir que, em média, a carga de DQO e NTK, é bem maior no caso C1 do que no caso C2. Tanto para a vazão quanto para a carga de contaminantes, pode-se afirmar com 95% de confiança, que os valores médios são estatisticamente diferentes. Tanto no caso C1 quanto no C2, η_{DQO}, comparada com η_{NH3-N}, pode ser considerada estável sendo que são consistente e significativamente maiores em C1 do que em C2, estatisticamente a diferença é assegurada com 95% de confiança.

Na Figura 3 e na Figura 4 são apresentados os históricos de Q₁ para os casos C1 e C2 respectivamente. Na Figura 5 e na Figura 6, são apresentados os históricos de W_{DQO,1} e W_{NH3,1} para os casos C1 e C2, respectivamente.

Outros parâmetros importantes para caracterizar a operação da ETDI, tanto em C1 quanto em C2, tais como idade do lodo e razão F/M, serão apresentados adiante, visto que são obtidos indiretamente sendo resultados de cálculos matemáticos (utilizando um modelo simplificado).



Figura 3: Histórico de Q_1 (C1).



Figura 4: Histórico de Q_1 (C2).

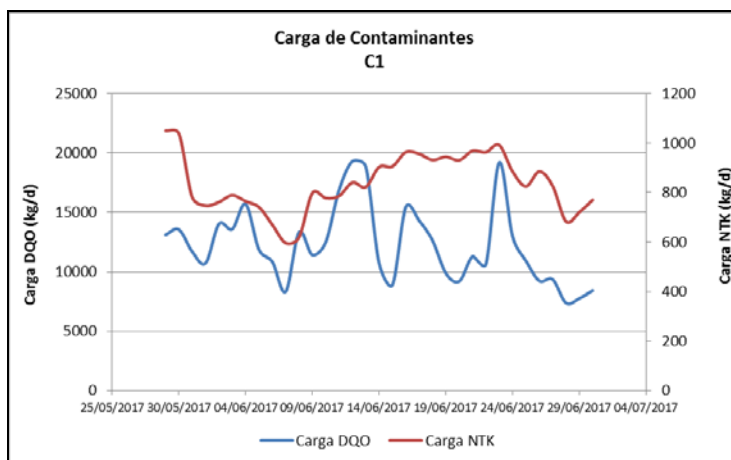


Figura 5: Histórico de $W_{DQO,1}$ e $W_{NH3,1}$ (C1).

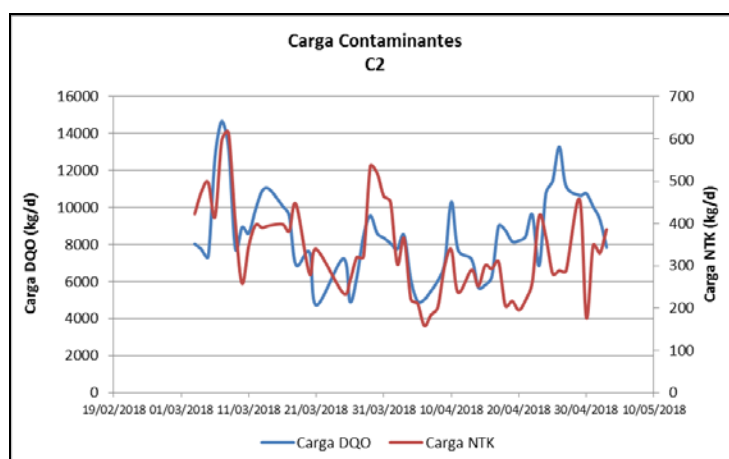


Figura 6: Histórico de $W_{DQO,1}$ e $W_{NH3,1}$ (C2).

MODELO SIMPLIFICADO: BALANÇO DE MASSA E CRESCIMENTO DA BIOMASSA

Visando calcular parâmetros operacionais importantes, tais como a F/M_{2B} e θ_t , por exemplo, foi elaborado um modelo simplificado para a etapa biológica, considerando os reatores anóxico (BAE-1B) e aeróbio (BAE-2B).

Premissas:

- O SST_1 foi desconsiderado na análise ($SST_1=0$);
- Hidrólise completa da DQO_1 até a entrada de BAE-1B;
- O NTK_1 foi considerado igual à NT_1 que está disponível no banco de dados do histórico operacional da refinaria, ou seja, foram desprezados os teores de $[NO_3]^-$ e $[NO_2]^-$ na corrente 1. Em adição, o NTK_1 foi considerado completamente convertido à amônia (amonificação completa) na entrada de BAE-1B;
- Todo $(NO_3)^-$, recirculado nas correntes 6 e 8, é utilizado para oxidar a DQO no BAE-1B;
- O reator BAE-1B opera em condições anóxicas, ou seja, em condições adequadas para que ocorra o processo de desnitrificação. A provisão de ar pelos dispositivos instalados nesta bacia é insuficiente para suprir a demanda de oxigênio total para oxidar a DQO;
- Foram desconsiderados curto-circuito e volumes mortos nos reatores BAE-1B e BAE-2B;
- A adição de AA' não ocasionará alteração nos parâmetros biocinéticos, que, desta forma, permanecerão inalterados;
- Não há limitações ao crescimento e atividade microbiana devido à insuficiência de fósforo nos reatores.

A partir dos dados de projeto, foram obtidos os volumes dos reatores anóxico e aeróbio constantes do tratamento secundário da unidade industrial, respectivamente, V_{1B} e V_{2B} .

A Tabela 9 apresenta os dados alimentados ao modelo simplificado. A maior parte dos dados foi obtida a partir do histórico operacional, de acordo com o caso analisado (C1 ou C2), considerando os dados operacionais médios históricos apresentados anteriormente. Importante destacar que os dados foram calculados para cada ponto (média diária) do histórico de dados.

Tabela 9 – Dados de entrada.

Dados	Valor
Q_1	Histórico operacional
DQO_1	Histórico operacional
SST_1	0
NT_1	Histórico operacional
NTK_1	$=NT_1$
NH_3-N_1	Histórico operacional
$NO_{3,1}$	0
$NO_{3,2}$	0
S_1	Histórico operacional
Alc_1	Histórico operacional
$SST_2 = SST_{1B}$	Histórico operacional
$SST_3 = SST_{2B}$	Histórico operacional
DQO_5	Histórico operacional
SST_5	Histórico operacional
NH_3-N_5	Histórico operacional
S_5	1
Q_9	Histórico operacional
Q_8	Histórico operacional

A Tabela 10 apresenta os parâmetros especificados, e as respectivas fontes de informação, que foram utilizados no modelo simplificado.

Tabela 10 – Parâmetros especificados.

Dados	Valor	Fonte
r_{qs}	1,2	Típico esgoto sanitário
Y_{lit}	ND	Valores obtidos em laboratório para efluentes de refinaria
$k_{d,lit}$	ND	Valores obtidos em laboratório para efluentes de refinaria
r_{nq}	4	Adotado
R_e	3	Adotado

A seguir são apresentadas as principais equações utilizadas para determinar as variáveis relevantes para avaliação do desempenho da etapa biológica da ETDI. As propriedades das correntes apresentadas na Figura 2 e que não foram descritas pelas equações apresentadas, foram calculadas por meio do balanço de massa, global e/ou por componente, em envoltórias de interesse.

Destaca-se que, em um primeiro momento, foram calculadas as variáveis de processo e o balanço de massa para os casos C1 e C2, sem considerar a adição de AA'.

Posteriormente, de posse dos resultados para cada ponto do histórico operacional, foi possível simular os efeitos da adição da água ácida (AA') no comportamento da ETDI, neste caso, foram utilizados os valores calculados para Y_{obs} , para os casos C1 e C2, segundo equação 19, e os valores dos coeficientes de síntese celular e respiração endógena obtidos experimentalmente em laboratório, respectivamente, Y_{lit} e $k_{d,lit}$. Foram também recalculados todos os parâmetros relevantes do processo, segundo as equações apresentadas, entretanto, neste caso, a produção de biomassa foi calculada, desprezando-se as parcelas relativas à nitrificação e oxidação de sulfetos, por meio da equação 23, e a vazão de descarte de lodo, Q_9 , foi calculada segundo a

equação 24. A demanda total de oxigênio ($WO_{2,t}$) composta pela parcela relativa à oxidação de matéria orgânica, oxidação da amônia, oxidação de sulfetos ($WO_{2,s}$) e respiração endógena ($WO_{2,resp}$), foi calculada segundo a equação 17. As parcelas $WO_{2,s}$ e $WO_{2,resp}$ representam a parcela estimada de $WO_{2,t}$, com base em dados da literatura e dados operacionais.

É importante destacar que a etapa anóxica foi considerada na modelagem matemática simplificada, isto significa que foi possível estimar o abatimento de DQO nesta etapa (estimativa com base na capacidade de aeração teórica no reator BAE-2B) e a geração de alcalinidade. As equações 23 e 24 são utilizadas somente para simulação do caso de adição de água ácida (AA') no efluente.

$$TRH_{2B} = V_{1B}/Q_1 \quad \text{equação (1)}$$

$$TRH_{2B} = V_{2B}/Q_1 \quad \text{equação (2)}$$

$$F/M_{2B} = [Q_2/24 \times (DBO_2)] / (V_{2B} \times SSV_{2B}) \quad \text{equação (3)}$$

$$\theta_t = (V_{1B} \times SSV_{1B}/1000 + V_{2B} \times SSV_{2B}/1000) / \Delta SSV \quad \text{equação (4)}$$

$$\theta_{2B} = (V_{2B} \times SSV_{2B}/1000) / \Delta SSV \quad \text{equação (5)}$$

$$\Delta SSV = Q_9/24 \times SSV_9/1000 + Q_5/24 \times SSV_5/1000 \quad \text{equação (6)}$$

$$Q_5 = Q_1 \quad \text{equação (7)}$$

$$r_{qn,1B} = (Q_1 \times DQO_1/1000 + Q_6 \times DQO_6/1000 + Q_8 \times DQO_8/1000) / (Q_1 \times NTK_1/1000 + Q_6 \times NTK_6/1000 + Q_8 \times NTK_8/1000) \quad \text{equação (8)}$$

$$r_{an,2B} = Alc_2 / NTK_2 \quad \text{equação (9)}$$

$$\Delta N_{nv,2B} = (\Delta N_{n,o} + \Delta N_{n,h}) / (V_{2B} \times SSV_{2B}) \quad \text{equação (10)}$$

$$\Delta N_{n,o} = (NTK_1/1000 - NH_3-N_5/1000) \times Q_1/24 - \Delta N_{n,h} \quad \text{equação (11)}$$

$$\Delta N_{n,h} = r_{nq} \times (DQO_1/1000 - DQO_5/1000) \times Q_1/24 \quad \text{equação (12)}$$

$$WO_{2,n} = 4,57 \times \Delta N_{n,o} \quad \text{equação (13)}$$

$$WO_{2,s} = (Q_1/24) \times (S_1 - S_5)/1000 \quad \text{equação (14)}$$

$$WO_{2,resp} = 1,42 \times k_d \times (V_{1B} + V_{2B}) \times [(SSV_{1B}/1000 + SSV_{2B}/1000)/2] \quad \text{equação (15)}$$

$$WO_{2,dqo} = (Q_1/24) \times (DQO_1 - DQO_5)/1000 \quad \text{equação (16)}$$

$$WO_{2,t} = WO_{2,dqo} + WO_{2,resp} + WO_{2,OD} \quad \text{equação (17)}$$

$$k_d = \text{Max} [k_{d,lit}; (1/\theta_t) \times (Y_{lit}/Y_{obs} - 1)] \quad \text{equação (18)}$$

$$Y_{obs} = \Delta SSV / (WO_{2,dqo} - WO_{2,s} - WO_{2,resp}) \quad \text{equação (19)}$$

$$R_l = Q_8/Q_1 \quad \text{equação (20)}$$

$$SST_8 = [(R_l + 1) / R_l] \times SST_{2B} - SST_5 / R_l \quad \text{equação (21)}$$

$$Q_6 = R_e \times Q_1/24 \quad \text{equação (22)}$$

$$\Delta SSV' = Y_{obs} \times (W'_{O2,dqo} - W'_{O2,s} - W'_{O2,resp}) \text{ e fazer } \Delta SSV = \Delta SSV' \quad \text{equação (23)}$$

$$Q'_9 = [1/(SST_8/1000)] \times (SSV/SST)_{12} \times [Q'_1 \times SST'_1/1000 \times (SSV/SST)_{12} \times \Delta SSV'/24 - Q'_1 \times SST_5 \times (SSV/SST)_{12}] \quad \text{equação (24)}$$

$$W_{NO3,r} = Q_6 \times NO_{3,6}/1000 + Q_8 \times NO_{3,8}/1000 \quad \text{equação (25)}$$

$$Alc_2 = Q_1 \times Alc_1/1000 + Q_6 \times Alc_6/1000 + Q_8 \times Alc_8/1000 + 3,57 \times W_{NO3,r}/Q_2 \quad \text{equação (26)}$$

$$Alc_3 = [(Q_2 \times Alc_2/1000 - 7,14 \times \Delta N_{n,o})/Q_3] \times 1000 \quad \text{equação (27)}$$

$$WO_{2,OD} = OD_{2B}/1000 \times Q_1/24 \quad \text{equação (28)}$$

RESULTADOS DO MODELO SIMPLIFICADO PARA C1 E C2

Com o modelo simplificado, foi possível obter os valores históricos dos parâmetros chave que traduzem o comportamento e desempenho da ETDI. A Figura 7 e a Figura 8 apresentam a evolução histórica de θ_{2B} , respectivamente, para os casos C1 e C2. É possível observar que o caso C2 apresenta, em média, idade de lodo no reator aeróbio maior do que a idade de lodo calculada para o caso C1.

A Figura 9 e a Figura 10 apresentam a evolução histórica de F/M_{2B} , respectivamente, para os casos C1 e C2. É possível observar que o caso C2 apresenta, em média, razão F/M maior do que a calculada para o caso C1.

A Tabela 11 apresenta os resultados dos principais parâmetros calculados com base nos dados históricos dos casos C1 e C2. LS e LI, nesta tabela, representam, respectivamente, limite superior e limite inferior. Os dados apresentados na Tabela 11, indicam que os principais parâmetros indicadores de desempenho da ETDI, são estatisticamente diferentes, com 95% de confiança, para C1 e C2. Estes dados também esclarecem a diferença histórica de desempenho da ETDI, em termos de η_{NH_3-N} e η_{DQO} , entre os dois casos.

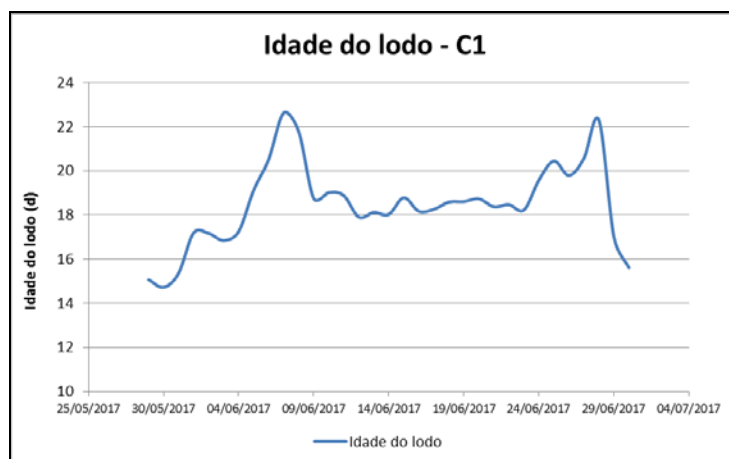


Figura 7 – Histórico de θ_{2B} para o caso C1.

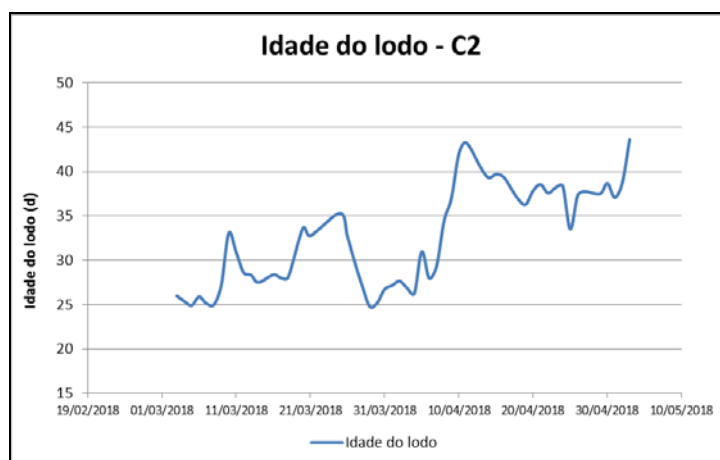


Figura 8 – Histórico de θ_{2B} para o caso C2.

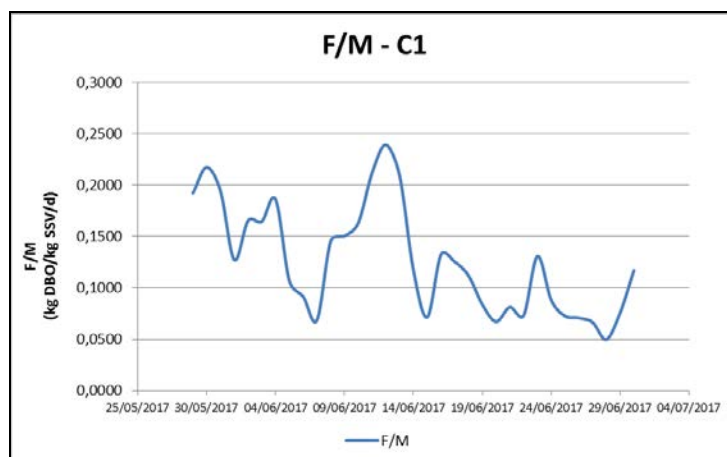


Figura 9 – Histórico de F/M_{2B} para o caso C1.

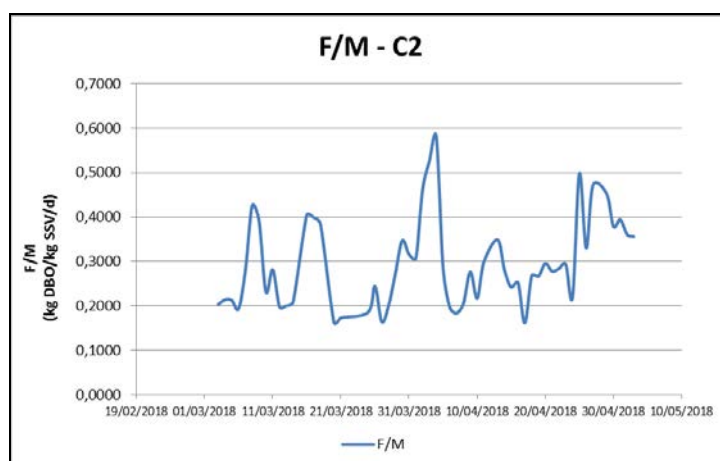


Figura 10 – Histórico de F/M_{2B} para o caso C2.

O valor de F/M_{2B} é um indicador chave para explicar a maior eficiência da ETDI em termos de remoção de contaminantes para o caso C1. Quanto menor este valor maior deverá ser a eficiência de remoção de contaminantes, principalmente em relação à nitrificação, pois impõe ao sistema uma escassez alimentar que aumenta a avidez da população microbiana por alimento, além de favorecer o desenvolvimento das bactérias nitrificantes. Observa-se na Tabela 11, que F/M_{2B} é menor para C1.

A idade do lodo, θ_{2B} , é outro fator relevante para avaliar o desempenho da ETDI no que tange à eficiência de remoção de contaminantes. Apesar de menor para C1, representa um valor capaz de produzir uma nitrificação consistente, em geral recomendam-se valores maiores do que 25 dias. Um fator que provavelmente compensa a menor idade de lodo para o caso C1, em comparação com C2, é a razão $r_{qn,2B}$, quanto menor este valor maior tende a ser a $\Delta N_{nv,2B}$, isto ocorre porque em valores maiores de $r_{qn,2B}$, a competição das espécies é favorecida no sentido da geração das bactérias heterotróficas. Observando os dados da Tabela 11, é possível concluir que há uma tendência de que $\Delta N_{nv,2B}$ seja menor para o caso C1, entretanto, não é possível afirmar, com 95% de confiança, que são valores diferentes para os dois casos. Ou seja, há um efeito compensatório de $r_{qn,2B}$ em relação à θ_{2B} nas condições operacionais do caso C1.

A alcalinidade é um fator importante para o grau de desempenho da ETDI, principalmente no que tange a nitrificação (etapa que consome alcalinidade), recomenda-se que $r_{an,2B}$ seja maior do que 7 (relação estequiométrica). Conforme pode ser observado tanto no caso C1 quanto no caso C2, esta recomendação é atendida. No que diz respeito à alcalinidade recomenda-se ainda que seja mantido um teor residual maior do

que 100 mg CaCO₃/l no reator aeróbio (BAE-2B). Conforme, pode ser observado, tanto na Tabela 7 quanto na Tabela 8 historicamente este alvo é atendido.

Tabela 11 – Parâmetros calculados para C1 e C2.

Parâmetros	C1			C2		
	Média	LI	LS	Média	LI	LS
F/M_{2B}	0,122	0,104	0,140	0,275	0,247	0,304
θ_{2B}	19	18	20	32	31	34
r_{qn,1B}	17,2	15,7	18,7	22,2	20,4	24,0
r_{qn,2B}	13,7	12,2	15,2	17,7	15,8	19,5
r_{an,2B}	15,8	14,1	17,5	24,6	22,1	27,0
SST₉	6488	6102	6874	1925	1693	2156
Y_{obs}	0,29	0,24	0,33	0,13	0,11	0,15
W_{O_{2,t}}	12186	10937	13434	7896	7241	8552
Q₉	15,5	15,5	15,6	14,1	13,6	14,6
ΔN_{nv,2B}	0,020	0,018	0,022	0,023	0,020	0,025

É importante destacar outras diferenças marcantes entre C1 e C2. O consumo total de oxigênio, W_{O_{2,t}}, incluindo a respiração endógena, é muito maior para o C1 do que para C2. Do mesmo modo Y_{obs}, é maior para C1, isto indica que pode estar havendo algum efeito inibitório quanto ao crescimento da biomassa heterotrófica na condição C2, que pode ser devido, por exemplo, aos teores de oxigênio residuais nos reatores, ou algum efeito tóxico (maior TOG como pode ser observado nos dados operacionais).

O parâmetro r_{qn,1B} é um importante indicativo no que tange à eficiência da etapa de desnitrificação, via de regra, quanto maior o valor mais alta será a eficiência da desnitrificação. Segundo Jordão (2017), valores maiores do que 9,0 kg DQO/ kg NTK são desejáveis. Os valores apresentados Tabela 11 indicam que, de modo geral, sob a perspectiva deste parâmetro, a desnitrificação é realizada em condições adequadas tanto no caso C1 quanto no caso C2.

Portanto, com base nos dados apresentados nesta seção, é possível observar que os casos C1 e C2, apresentam diferenças marcantes no que tange aos parâmetros operacionais relevantes e desempenho de remoção de contaminantes, constituindo-se, desta forma, de cenários históricos distintos, diferentes e relevantes para a avaliação do desempenho da ETDI quando do recebimento do novo efluente (AA'). O cenário C1 foi utilizado para verificar o desempenho da ETDI diante de um cenário com efeito de inibição de crescimento da biomassa.

RESULTADOS DO MODELO SIMPLIFICADO PARA C1 E C2 COM ADIÇÃO DE AA'

A Tabela 12 apresenta os resultados do modelo simplificado para o caso C1 e C1+AA' (com adição da água ácida segundo – AA'). É importante observar que k_d e Y_{obs}, foram calculados, respectivamente, segundo as equações 18 e 19 para as características de C1 e C2 sem AA'.

Conforme pode ser observado, as alterações nos parâmetros chave são pequenas, menores do que 5%, não sendo possível garantir estatisticamente, com 95% de confiança, que são diferentes. Os cálculos foram conduzidos considerando que serão mantidos os mesmos teores de sólidos suspensos voláteis e totais nos reatores BAE-1B e BAE-2B, conforme reportado no histórico operacional.

Considerando o percentil 90% de W_{O_{2,t}}, calculado para o histórico operacional C1, a adição de AA', não causará impacto significativo na provisão de ar para o sistema, ou seja, a adição da corrente AA' não irá alterar o perfil de demanda de oxigênio em relação ao percentil 90%.

A Tabela 13 apresenta os resultados do modelo simplificado para o caso C2 e C2+AA' (com adição da água ácida). É importante observar que k_d e Y_{obs} foram calculados, respectivamente, segundo as equações 18 e 19 para as características de C2 sem AA'. Do mesmo modo que para o caso C1, não foi possível observar alterações significativas nos parâmetros chave.

Tabela 12 – Parâmetros calculados para C1 + AA'.

Parâmetros	C1			C1 + AA'			DR (%)
	Média	LI	LS	Média	LI	LS	
F/M_{2B}	0,122	0,104	0,140	0,126	0,108	0,145	3,5%
θ_{2B}	19,1	18,4	19,8	18,8	18,2	19,5	-1,6%
$r_{qn,1B}$	17,2	15,7	18,7	17,9	16,3	19,5	4,0%
$r_{qn,2B}$	13,7	12,2	15,2	13,9	12,4	15,4	1,6%
$r_{an,2B}$	15,8	14,1	17,5	16,5	14,7	18,2	4,2%
SST_9	6488	6102	6874	6711	6314	7108	3,4%
Y_{obs}	0,29	0,24	0,33	0,29	0,24	0,33	-
Q_9	15,5	15,5	15,6	15,2	15,2	15,3	-1,9%

Tabela 13 – Parâmetros calculados para C2 + AA'.

Parâmetros	C2			C2 + AA'			DR (%)
	Média	LI	LS	Média	LI	LS	
F/M_{2B}	0,275	0,247	0,304	0,287	0,257	0,316	4,1%
θ_{2B}	32,4	31,1	33,8	31,8	30,4	33,2	-2,0%
$r_{qn,1B}$	22,2	20,4	24,0	22,1	20,3	23,9	-0,3%
$r_{qn,2B}$	17,7	15,8	19,5	17,8	15,9	19,6	0,8%
$r_{an,2B}$	24,6	22,1	27,0	25,0	22,5	27,5	1,7%
SST_9	1925	1693	2156	1969	1731	2207	2,3%
Y_{obs}	0,13	0,11	0,15	0,13	0,11	0,15	-
Q_9	14,1	13,6	14,6	14,1	13,6	14,6	-0,4%

A Figura 11 e a Figura 12 apresentam, respectivamente, a capacidade de oxigenação total calculada ($W_{O_{2,t}}$ – ver equação 17) dos sistemas de aeração instalados na BAE-1B e BAE-2B, para os casos C1 e C2. Também foram representados nestes gráficos os valores de $W_{O_{2,p}}$ (dados de projeto) e $W_{O_{2,d}}$ (informação operacional – média histórica).

A Tabela 14 e a Tabela 15 apresentam, respectivamente, os valores de $W_{O_{2,t}}$, e alguns indicadores estatísticos, para os casos C1 e C2. Conforme pode ser observado nestas tabelas, $W_{O_{2,t}}$ é significativamente maior no caso C1 (em média 1,5 vezes maior) quando comparado, em termos médios, com o caso C2. Tal fato também pode ser observado nos perfis históricos da Figura 11 e da Figura 12.

Segundo os dados históricos, para o caso C1, em 57,9% das observações a capacidade do sistema de aeração ultrapassa $W_{O_{2,d}}$ (ver Figura 11). Considerando-se o caso C2, este valor é reduzido para 10,2% (ver Figura 12). Portanto, houve uma redução considerável na disponibilidade ou eficiência dos sistemas entre os períodos relativos à C1 e C2. De certo modo, isto explica, dentre outros fatores, o crescimento limitado da biomassa quando comparamos o caso C1, com o caso C2.

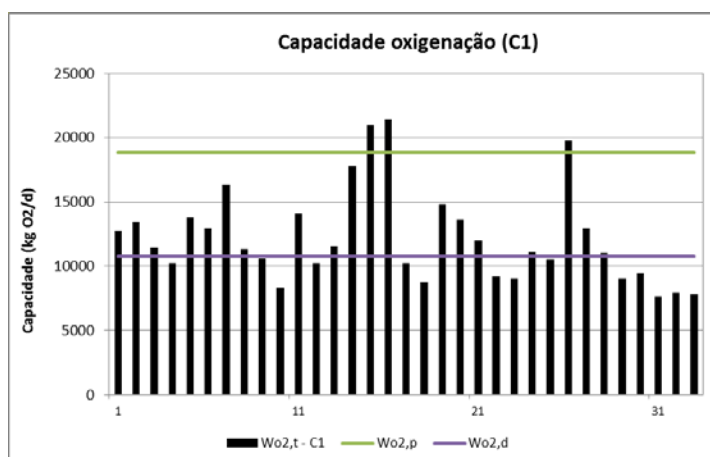


Figura 11 – Capacidade de oxidação para o caso C1.

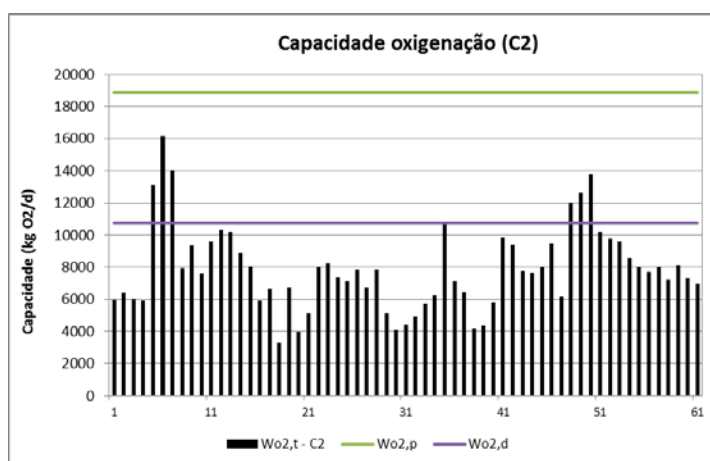


Figura 12 – Capacidade de oxidação para o caso C2.

A Tabela 14 e a Tabela 15 também apresentam os resultados da capacidade de oxigenação necessária para que a ETDI opere com desempenho histórico inalterado mesmo após a adição de AA'. Estes resultados foram obtidos utilizando o modelo simplificado.

Para C1, houve um aumento de 1,2% em $W_{O_2,t}$, e para C2 um aumento de 1,4% em relação aos casos base (sem AA'). Apesar dos aumentos relativos serem pequenos, haverá um déficit de oxigênio comparado com os valores históricos calculados para $W_{O_2,t}$. Os saldos de vazão de oxigênio, na verdade déficits, calculados para os casos C1 + AA' e C2 + AA' estão apresentados na Tabela 16.

Tabela 14 – Valores de $W_{O_2,t}$ para C1 e C1 + AA'.

Parâmetros	C1			C1 + AA'		
	Média	LI	LS	Média	LI	LS
$W_{O_2,t}$	12186	13434	10937	12329	11079	13579

Tabela 15 – Valores de $W_{O_2,t}$ para C2 e C2 + AA'.

Parâmetros	C2			C2 + AA'		
	Média	LI	LS	Média	LI	LS
$W_{O_2,t}$	7896	7241	8552	8003	7347	8659

Tabela 16 – Déficit de oxigênio devido à adição de AA’.

Parâmetros	C1+AA’			C2+AA’		
	Média	LI	LS	Média	LI	LS
Saldo O ₂ (kg O ₂ /d)	-143	-148	-138	-107	-112	-102

É difícil mensurar todos os efeitos do déficit de oxigênio, contudo, tendo em vista as diferenças marcantes nas taxas de crescimento das bactérias heterotróficas e autotróficas, pode-se inferir que o primeiro processo a sentir a carência de oxigênio será a nitrificação. Portanto, para avaliar o efeito da carência de oxigênio, foi definido o percentual de atendimento da ETDI para o lançamento de amônia segundo o padrão apresentado na CONAMA 430/2011, para os casos C1, C1 + AA’, C2 e C2 + AA’.

Para o caso C1, o percentual de atendimento é pouco afetado pela adição de AA’, redução em torno de 5% em relação ao caso sem adição de AA’. Isto ocorre, porque este caso apresenta alta eficiência de remoção de amônia e também, conforme visto anteriormente, uma capacidade de aeração ($W_{O_2,t}$) significativamente maior do que o caso C2, compatível com o valor de $W_{O_2,d}$.

Por outro lado, o caso C2 apresenta uma redução drástica no percentual de atendimento ao CONAMA 430/2011, em torno de 16% em relação ao caso sem adição de AA’. Isto está relacionado à menor eficiência de remoção de amônia e à menor capacidade de aeração ($W_{O_2,t}$) neste cenário. Neste caso, C2, o aumento da demanda de oxigênio pela adição de AA’ não poderia ser absorvida pela ETDI, considerando que será mantido o mesmo nível de eficiência de remoção de contaminantes e a mesma configuração operacional em termos dos parâmetros chave, conforme apresentados na Tabela 13.

De modo a possibilitar o tratamento da corrente de AA’, e considerando-se a redução da eficiência do sistema de aeração, que contribui para a limitação do crescimento da biomassa no sistema, na condição do cenário C2, foi proposto um aumento da capacidade do sistema de aeração. Os resultados calculados para o aumento proposto são apresentados na Figura 13.

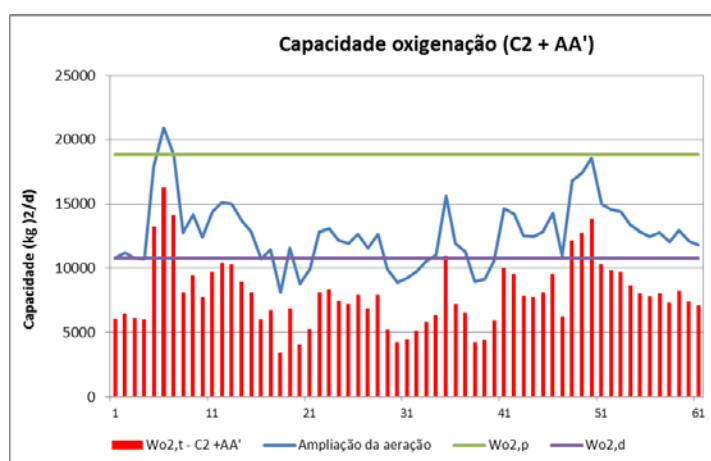


Figura 13 – Capacidade ampliada de oxidação para o caso C2.

Considerando para o caso C2 + AA’, a vazão adicional de ar na BAE-2B, é possível observar, após cálculos segundo o modelo simplificado, conforme apresentado na Figura 13, que o aumento de capacidade irá prover quantidade mais do que suficiente para atender a demanda segundo os requisitos históricos. Portanto, neste caso, a adição de água ácida não alteraria o desempenho histórico reportado para o caso C2.

RESUMO E CONCLUSÃO

Foram apresentados aspectos relevantes quanto à geração e gestão de efluentes de refinarias e UPGNs. Pelos dados apresentados, baseados em casos reais, foi possível verificar que efluentes gerados em UPGNs, são, de modo geral, muito mais limpos do que aqueles gerados em refinarias, demandando um grau de tratamento muito menor, sendo restrito a um tratamento primário, composto unicamente por um SAO.

Foram reportados também, aspectos relevantes quanto ao pré-tratamento, coleta e acúmulo de efluentes, no contexto de refinaria e UPGNs, e sua vital importância para o desempenho da ETDI como um todo. A segregação dos efluentes seguida da limitação de vazão e acúmulo do excedente de chuva garante, por exemplo, a correta operação do tratamento primário, onde é realizada a remoção de óleo livre e emulsionado, que por sua vez, possibilita e até mesmo viabiliza, o tratamento biológico, pois o teor de óleo é reduzido a níveis permissíveis para os microrganismos. A prática histórica confirma que a ausência de uma estratégia correta de segregação, coleta e acúmulo do excedente da chuva, traz impactos significativos no desempenho da ETDI como um todo.

O estudo de caso apresentado, com base em dados industriais históricos, considerando dois cenários operacionais, um dos quais em que foi observado efeito de inibição do crescimento da biomassa por limitações tais como alto teor de TOG e baixa disponibilidade de oxigênio, por exemplo. Cabe ressaltar, que os dois cenários operacionais foram, em média, capazes de enquadrar devidamente o efluente para descarte no corpo receptor. Para cálculos de parâmetros operacionais relevantes para a análise dos dados históricos foi utilizado um modelo simplificado para o tratamento biológico, sendo considerada a etapa anóxica. O estudo teve como objetivo avaliar o comportamento do tratamento biológico considerando a adição de uma corrente de água ácida retificada (AA') na corrente principal. Foi verificado que, para os parâmetros chave, indicadores de desempenho da ETDI, as alterações foram estatisticamente irrelevantes, entretanto, foi identificada uma limitação do sistema de aeração, segundo eficiência identificada para o caso C2. Neste caso, foram avaliados os efeitos do incremento da vazão de ar no tanque aerado, considerando o reparo e adição de novos dispositivos de aeração. Deste modo, considerando contribuição adicional de ar e a reparação do sistema instalado, foi possível identificar que não haveria problemas quanto à adição de água ácida no sistema, ou seja, a carência de oxigênio no sistema seria evitada.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

1. OLIVEIRA, S. A. Confiabilidade operacional de estação de tratamento de efluentes industriais (ETEI) de Refinaria de Petróleo: Estudo de Caso. 189 p. Dissertação de Mestrado (Mestrado em Engenharia Ambiental). Universidade do Estado do Rio de Janeiro. Rio de Janeiro, RJ, Brasil, 2014.
2. WANG, L. K., SHAMMAS, N. K., SELKE, W. A., AULENBACH, D.B. Flotation technology. Vol. 12. Humana Press, 2010.
3. JORDÃO, P. J., PESSÔA, C. A. Tratamento de esgotos domésticos. 8a ed. Rio de Janeiro. ABES, 2017.
4. BRASIL. Conselho Nacional do Meio Ambiente. Resolução nº 430, de 13 de Maio de 2011. Dispõe sobre as condições e padrões de lançamento de efluentes, complementa e altera a Resolução nº 357, de 17 de Março de 2005, do Conselho Nacional do Meio Ambiente-CONAMA. Diário Oficial da República Federativa do Brasil, Brasília, DF, n. 92, p. 89-98, mai. 2011.
5. WANG, L. K., SHAMMAS, N. K., SELKE, W. A., AULENBACH, D.B. Flotation technology. Vol. 12. Humana Press, 2010.
6. MARIANO, J. B. Impactos ambientais do refino de petróleo. 216 p. Tese de Doutorado. COPPE/UFRJ. Rio de Janeiro, RJ, Brasil, 2001.
7. COELHO, A. D. Tratamento das águas ácidas de refinaria de petróleo pelos processos fenton e foto-fenton. 110 p. Dissertação de Mestrado (Mestrado em Engenharia Química). COPPE/UFRJ. Rio de Janeiro, RJ, Brasil, 2004.