

RAMON HELENO MOREIRA

**DESENVOLVIMENTO DE UM PROCESSO DE REÚSO DO EFLUENTE DE
REFINARIA BASEADO EM SISTEMA DE OSMOSE REVERSA COMBINADO COM
PRECIPITAÇÃO**

São Paulo
2017

RAMON HELENO MOREIRA

**DESENVOLVIMENTO DE UM PROCESSO DE REÚSO DO EFLUENTE DE
REFINARIA BASEADO EM SISTEMA DE OSMOSE REVERSA COMBINADO COM
PRECIPITAÇÃO**

Dissertação apresentada à Escola
Politécnica da Universidade de São
Paulo para obtenção do título de Mestre
em Ciências

São Paulo
2017

RAMON HELENO MOREIRA

**DESENVOLVIMENTO DE UM PROCESSO DE REÚSO DO EFLUENTE DE
REFINARIA BASEADO EM SISTEMA DE OSMOSE REVERSA COMBINADO COM
PRECIPITAÇÃO**

Dissertação apresentada à Escola
Politécnica da Universidade de São
Paulo para obtenção do título de Mestre
em Ciências

Área de Concentração: Departamento de
Engenharia Química
Orientador: Prof. Dr. Marcelo M. Seckler

São Paulo
2017

Este exemplar foi revisado e corrigido em relação à versão original, sob responsabilidade única do autor e com a anuência de seu orientador.

São Paulo, _____ de _____ de _____

Assinatura do autor: _____

Assinatura do orientador: _____

Catálogo-na-publicação

Moreira, Ramon

DESENVOLVIMENTO DE UM PROCESSO DE REÚSO DO EFLUENTE DE REFINARIA BASEADO EM SISTEMA DE OSMOSE REVERSA COMBINADO COM PRECIPITAÇÃO / R. Moreira -- versão corr. -- São Paulo, 2017.

112 p.

Dissertação (Mestrado) - Escola Politécnica da Universidade de São Paulo. Departamento de Engenharia Química.

1. Operações Unitárias 2. Membranas de Separação 3. Cristalização Industrial I. Universidade de São Paulo. Escola Politécnica. Departamento de Engenharia Química II. t.

DEDICATÓRIA

Aos meus pais, *Estevão* e *Luzia*, meu irmão, *Vitor*, por todo apoio na minha formação e ao meu orientador, *Marcelo*, por todo respeito e suporte para o meu desenvolvimento.

AGRADECIMENTOS

Ao meu orientador, Prof. Marcelo Seckler pela amizade, respeito e suporte em todos os momentos. Todos os valiosos ensinamentos carregarei sempre comigo.

Aos meus amigos do Departamento de Engenharia Química, por compartilharmos experiências e conhecimentos que contribuíram com meu trabalho.

A Profa. Marcilei A. Guazzeli da Silveira, pela amizade e por sempre alimentar meu interesse pela ciência e pesquisa.

Aos colaboradores da Petrobras que contribuíram diretamente e indiretamente com o desenvolvimento do trabalho.

*“A maior aventura de um ser humano é viajar,
E a maior viagem que alguém pode empreender
É para dentro de si mesmo.
E o modo mais emocionante de realizá-la é ler um livro,
Pois um livro revela que a vida é o maior de todos os livros,
Mas é pouco útil para quem não souber ler nas entrelinhas
E descobrir o que as palavras não disseram...”*

Augusto Cury

RESUMO

O processo de osmose reversa produz um permeado com elevada pureza, pois a membrana é praticamente uma barreira absoluta para partículas sólidas, coloides, íons e orgânicos. No entanto, alguns parâmetros devem ser controlados para proteger a membrana de oxidações por cloro, incrustações por partículas metálicas, compostos orgânicos e por sais concentrados acima ou próximos da supersaturação. Este processo é consolidado em aplicações de dessalinização e desmineralização para geração de água de nobre, porém requer maior avanço conceitual e prático em tratamento de efluentes em função das características particulares em termos de contaminantes para cada tipo de efluente.

A presença de sais de metais alcalinos terrosos pode formar incrustação (scaling) por precipitados indesejados, tais como: sulfato de bário (BaSO_4), sulfato de estrôncio (SrSO_4), carbonato de estrôncio (SrCO_3), carbonato de cálcio (CaCO_3) e hidróxido de magnésio (Mg(OH)_2), além de sílica (SiO_2). Para redução do potencial de scaling, podem ser aplicados na água compostos anti-incrustantes, bem como soluções para ajuste de pH para dissolução de cristais de certos compostos incrustantes, porém estas aplicações são dependentes do estudo de impacto nos processos e equipamentos (JANG et 2002).

Este estudo foi realizado com o efluente de uma refinaria no Brasil após ser tratado pela ETAC (Estação de tratamento de águas contaminadas). Este efluente foi submetido a um novo processo de remoção de sais dissolvidos baseado em sistema de osmose reversa integrado com precipitação. Foram também analisados os índices de saturação dos sais dissolvidos nas correntes de alimentação e de rejeito do sistema de osmose reversa, de modo a verificar a incrustação de sais nas membranas e dimensionar adequadamente a unidade sem a adição de anti-incrustantes. Também foi verificado o atendimento da qualidade da água de permeado do sistema de osmose reversa com os requisitos de qualidade de água recomendados pela ASME (American Society of Mechanical Engineers) para caldeiras a vapor.

Neste estudo foi identificado que, mediante uma dosagem que eleve o pH da solução para o valor de 9,5 no precipitador, é possível precipitar 90% dois íons presentes e que

em valores de pH maiores (maiores dosagens) essa eficiência de precipitação diminui. Nesta condição, o consumo de reagentes Na_2CO_3 e Na_2SO_4 foi de 3,23 mmol e para o MgCl_2 foi de 0,16 mmol por litro de efluente bruto a ser tratado. O pré-tratamento de precipitação antes do sistema de osmose reversa pode reduzir a precipitação de sais superfície das membranas. Nas condições aplicadas neste estudo, foram atingidas as reduções de sais de barita em 96%, de sílica em 91,6% e complexos de apatita em 99,97%. Esta melhoria reflete diretamente na vida útil das membranas visto que a precipitação de barita e de sílica são os maiores complicadores de remoção nas membranas mesmo que seja realizada a limpeza química.

Para avaliação do custo de investimento e de consumo de químicos, também foi desenvolvido um estudo de implantação de uma unidade de capacidade de tratamento de $150 \text{ m}^3/\text{h}$. Esta vazão foi definida como referência com base no estudo de produção de efluentes pelas refinarias no Brasil. O custo de implantação e de operação foi aplicado na avaliação de três cenários distintos que poderiam haver a necessidade de implantação do sistema de reúso na refinaria, tais como: implantação em uma refinaria nova em local com baixa disponibilidade de água para captação ou com grande variação sazonal do aquífero, expansão da refinaria sem alterar as plantas com sistema de tratamento água e tratamento de água desmineralizada existentes e de expansão da refinaria com a possibilidade de implantação de novos sistemas de tratamento de água e tratamento de água desmineralizada. Os resultados apresentam que os cenários estudados foram favoráveis a iniciativa de implantar o sistema de reúso nas refinarias.

Palavras-chave: Operações Unitárias, Membranas de Separação, Cristalização Industrial. Universidade de São Paulo. Escola Politécnica. Departamento de Engenharia Química.

ABSTRACT

The reverse osmosis process produces a permeate with high purity because the membrane is almost an absolute barrier to solid particles, colloids, and organic ions. However, some parameters must be controlled to protect the membrane from oxidation by chlorine, inlays for metal particles, organic compounds and salts above concentrated or near supersaturation. This process is consolidated in desalination and demineralization applications for boiler water generation, but requires more conceptual and practical advances in wastewater treatment according to the particular characteristics in terms of contaminants for each type of wastewater.

The presence of alkaline earth metal salts may form unwanted precipitates such as barium sulfate (BaSO_4), strontium sulfate (SrSO_4), strontium carbonate (SrCO_3), calcium carbonate (CaCO_3) and magnesium hydroxide ($\text{Mg}(\text{OH})_2$) and silica (SiO_2). This phenomenon of fouling salts is also known as "scaling". To reduce the scaling potential is usual to apply anti-fouling compounds, as well as pH adjustment to dissolve crystals of certain fouling compounds, but these applications are dependent upon impact study on processes and equipment (Jang et al., 2002).

This study was conducted with the wastewater of a refinery in Brazil after being treated by ETAC (Wastewater Treatment Plant). The wastewater was subjected to a new process for removal of dissolved salts based on reverse osmosis system integrated with precipitation. The saturation index of the dissolved salt was also analyzed in the feed and concentrate streams of the reverse osmosis system, in order to verify salts fouling the membranes and properly sizing the unit without the addition of antifoulants. It was also checked the water quality in the permeate of the reverse osmosis with the quality requirements of water recommended by the ASME (American Society of Mechanical Engineers) for steam boilers.

In this study it was identified through a dose that raise the pH to a value of 9.5, that it is possible to precipitate 90% of the ions dissolved in the wastewater and at higher pH (higher doses) this precipitation efficiency decreases. In this condition, the consumption of reagents Na_2CO_3 and Na_2SO_4 was 3.23 mmol and MgCl_2 was 0.16 mmol per liter of raw wastewater to be treated. The pre-treatment with precipitation before the reverse osmosis

system can reduce the precipitation on the surface of the membranes of barite salts in 96%, 91.6% to silica, and for complex apatite mineral of 99.97%. This improvement directly reflects the life-time of the membranes since the precipitation of barite and silica are the most complicating particles to the membranes even if chemical cleaning is applied. To evaluate the cost of investment and consumption of chemicals, it has also developed a study of deployment of a unit treatment capacity of 150 m³/h. This flow was defined as a reference based on the study of production of wastewater by refineries in Brazil. The cost of deployment and operation was applied in the evaluation of three different scenarios that could be a need to reuse the water in the refinery, such as: implementation of a new refinery in location with low water availability for pickup or large variation seasonal aquifer, refinery expansion without changing the plants water treatment system, and demineralized water treatment and existing refinery expansion with the possibility of developing new water treatment systems and treatment of demineralized water. The results show that the scenarios studied were favorable to initiative of introducing the system of reuse in refineries.

Keywords: Unit Operations, Membrane Separation, Industrial Crystallization. Universidade de São Paulo. Escola Politécnica. Departamento de Engenharia Química.

LISTA DE FIGURAS

FIGURA 1 – ETAPAS DE TRATAMENTO DOS CONTAMINANTES EM UMA PLANTA TÍPICA DE TRATAMENTO DE ÁGUA BRUTA E ÁGUA DESMINERALIZADA EM UMA REFINARIA.....	29
FIGURA 2 - ESQUEMÁTICO SIMPLIFICADO DE UMA PLANTA TÍPICA DE TRATAMENTO DE ÁGUAS CONTAMINADAS	33
FIGURA 3 – FAIXAS DE FILTRAÇÃO PARA PROCESSOS DE SEPARAÇÃO SÓLIDO-LÍQUIDO POR MEMBRANAS	46
FIGURA 4 – ILUSTRAÇÃO DAS CORRENTES DE ENTRADA E SAÍDA NO PROCESSO DE SEPARAÇÃO POR MEMBRANAS...	47
FIGURA 5 – ILUSTRAÇÃO DOS PROCESSOS DE OSMOSE EM TANQUES COM SOLUÇÕES COM DIFERENTES CONCENTRAÇÕES SEPARADAS POR UMA MEMBRANA SEMIPERMEÁVEL.....	48
FIGURA 6 - CURVAS DAS CONCENTRAÇÕES DE Ba^{2+} , Ca^{2+} E Sr^{2+} DISSOLVIDOS EM FUNÇÃO DOS PHS PARA CADA COMPOSIÇÃO DE REAGENTES DOSADOS NA SOLUÇÃO A SER TITULADA DO EFLUENTE DE REFINARIA	66
FIGURA 7 - CURVAS DAS CONCENTRAÇÕES DE CO_3^{2-} , Mg^{2+} , H_4SiO_4 E SO_4^{2-} DISSOLVIDOS EM FUNÇÃO DOS PHS PARA CADA COMPOSIÇÃO DE REAGENTES DOSADOS NA SOLUÇÃO A SER TITULADA DO EFLUENTE DE REFINARIA	69
FIGURA 8 - CURVAS DAS CONCENTRAÇÕES DE Ba^{2+} E Ca^{2+} DISSOLVIDOS EM FUNÇÃO DOS PHS PARA CADA TITULAÇÃO DE Na_2CO_3 , Na_2SO_4 E $MgCl_2$ EM DIFERENTES CONCENTRAÇÕES A SEREM TITULADOS NO EFLUENTE DE REFINARIA E CURVA DA PORCENTAGEM DE Ba^{2+} DISSOLVIDO PELA CONCENTRAÇÃO DE Na_2SO_4 PURO ADICIONADO NA SOLUÇÃO (MMOL/L).....	71
FIGURA 9 - CURVAS DAS CONCENTRAÇÕES DE Sr^{2+} , Mg^{2+} , H_2SO_4 , SO_4^{2-} E CO_3^{2-} DISSOLVIDOS EM FUNÇÃO DOS PHS PARA CADA TITULAÇÃO DE Na_2CO_3 , Na_2SO_4 E $MgCl_2$ EM DIFERENTES CONCENTRAÇÕES A SEREM TITULADOS NO EFLUENTE DE REFINARIA	72
FIGURA 10 – FLUXOS DE ESCOAMENTO DA ÁGUA NO PRIMEIRO ESTÁGIO DO SISTEMA DE OSMOSE REVERSA.....	83
FIGURA 11 – FLUXOS DE ESCOAMENTO DA ÁGUA NO SEGUNDO ESTÁGIO DO SISTEMA DE OSMOSE REVERSA	84
FIGURA 12 – FLUXOS DE ESCOAMENTO DA ÁGUA NO SEGUNDO PASSO DO SISTEMA DE OSMOSE REVERSA.....	84
FIGURA 13 - ESQUEMÁTICO SIMPLIFICADO DO DIAGRAMA DE BLOCOS DO SISTEMA DE OSMOSE REVERSA COM DOIS ESTÁGIOS NO PRIMEIRO PASSO E DUPLO PASSO	88
FIGURA 14 – FLUXOGRAMA P&ID DO SISTEMA DE OSMOSE REVERSA COMBINADO COM PRECIPITADOR	96

LISTA DE GRÁFICOS

GRÁFICO 1 - CURVAS DE TITULAÇÃO PARA AS CONCENTRAÇÕES DE TITULANTES Na_2CO_3 E Na_2SO_4 EM FUNÇÃO DOS PHS PARA O EFLUENTE DE REFINARIA	74
GRÁFICO 2 - CURVA DA PORCENTAGEM DE PRECIPITADOS FORMADOS DA BASE DOS ÍONS TOTAIS DE Ca^{2+} , Mg^{2+} , Ba^{2+} , Sr^{2+} E H_4SiO_4 EM FUNÇÃO DO PH, CONSIDERANDO A TITULAÇÃO COM Na_2CO_3 , Na_2SO_4 E MgCl_2	75

LISTA DE TABELAS

TABELA 1 – PONTOS DE MUDANÇA PARA USUFRUTO SUSTENTÁVEL DA ÁGUA E OS FATOS SEGUNDO A UNSGAB (CONSELHO DE ACESSORAMENTO AO SECRETÁRIO-GERAL DA ONU PARA ASSUNTOS DE ÁGUA E SANEAMENTO)	22
TABELA 2 – DADOS DE PRODUÇÃO DE DERIVADOS DE PETRÓLEO ENERGÉTICOS E NÃO ENERGÉTICOS, POR REFINARIAS, REFERENTE AO ANO DE 2013	26
TABELA 3 – PRINCIPAIS CONTAMINANTES PRESENTES NA ÁGUA BRUTA DE REFINARIAS DO BRASIL EM FUNÇÃO DO TIPO DE MANANCIAL UTILIZADO COMO FONTE DE ABASTECIMENTO	28
TABELA 4 – CARACTERÍSTICA TÍPICA DE EFLUENTE DE REFINARIA NO BRASIL	35
TABELA 5 – CLASSIFICAÇÃO DA ÁGUA PELO GRAU DE DUREZA EM CONCENTRAÇÃO EQUIVALENTE DE CaCO_3	41
TABELA 6 – PARÂMETROS DOS FORNECEDORES DE MEMBRANAS DE OSMOSE REVERSA PARA O LIMITE MÁXIMO ADMISSÍVEL PARA OPERAÇÃO NORMAL DAS MEMBRANAS	50
TABELA 7 – LISTA DE REAGENTES QUÍMICOS EMPREGADOS NA PRECIPITAÇÃO	52
TABELA 8 - EQUIPAMENTOS E MATERIAIS PARA O SISTEMA DE OSMOSE REVERSA COMBINADO COM UNIDADE DE PRECIPITAÇÃO	56
TABELA 9 – COMPOSIÇÃO DE ESPÉCIES QUÍMICAS NO EQUILÍBRIO QUÍMICO E BALANÇO DE CARGA DO EFLUENTE BRUTO TÍPICO DE REFINARIA NO BRASIL	60
TABELA 10 – DISTRIBUIÇÃO DA CONCENTRAÇÃO DE ÍONS TOTAIS, DISSOLVIDOS E PRECIPITADOS NA CONDIÇÃO DE EQUILÍBRIO QUÍMICO DA EFLUENTE BRUTO TÍPICA DE UMA REFINARIA NO BRASIL	62
TABELA 11 – ÍNDICES DE SATURAÇÃO DOS PRINCIPAIS COMPOSTOS IÔNICOS QUE PODEM SER FORMADOS PELO EFLUENTE ANTES DE ATINGIR O EQUILÍBRIO QUÍMICO	63
TABELA 12 – CONCENTRAÇÃO E CONSUMO ESPECÍFICO DOS REAGENTES UTILIZADOS PARA COPRECIPITAÇÃO DE 90% DOS ÍONS Ca^{2+} , Mg^{2+} , Ba^{2+} , Sr^{2+} E H_4SiO_4 PRESENTES NO EFLUENTE DE REFINARIA	76
TABELA 13 – DISTRIBUIÇÃO DA CONCENTRAÇÃO DE ÍONS TOTAIS, DISSOLVIDOS E PRECIPITADOS NA CONDIÇÃO DE EQUILÍBRIO QUÍMICO DO EFLUENTE NA ETAPA DE PRECIPITAÇÃO	77
TABELA 14 – ÍNDICES DE SATURAÇÃO DOS PRINCIPAIS COMPOSTOS IÔNICOS QUE PODEM SER FORMADOS PELO EFLUENTE AO ATINGIR O EQUILÍBRIO QUÍMICO NA ETAPA DE PRECIPITAÇÃO	78
TABELA 15 – DADOS DE PRODUÇÃO DE DERIVADOS, VAZÃO PROCESSADA, CONSUMO DE ÁGUA E PRODUÇÃO DE EFLUENTE PARA CADA REFINARIA EM OPERAÇÃO NO BRASIL REFERENTE AO ANO DE 2013	79
TABELA 16 – RESULTADOS DO MODELO INDICANDO A QUANTIDADE DE SISTEMAS PARA CADA REFINARIA, RELACIONANDO A CAPACIDADE DE PRODUÇÃO DE EFLUENTE COM A CAPACIDADE DE TRATAMENTO DE CADA SISTEMA	80
TABELA 17 – PARÂMETROS DE PROJETO DO SISTEMA DE MEMBRANAS DE OSMOSE REVERSA RECOMENDADOS PELOS FORNECEDORES DE MEMBRANAS	82
TABELA 18 – PARÂMETROS E CONFIGURAÇÃO DO SISTEMA DE OSMOSE REVERSA COM DOIS ESTÁGIOS E DUPLO PASSO PARA DESMINERALIZAÇÃO DO EFLUENTE DE REFINARIA PARA UMA VAZÃO DE PROJETO DE 150 M ³ /H	88
TABELA 19 – CONCENTRAÇÕES DAS ESPÉCIES QUÍMICAS DO EFLUENTE APÓS A ETAPA DE PRECIPITAÇÃO NA CORRENTE QUE ALIMENTA O SISTEMA DE OSMOSE REVERSA, ASSIM COMO NAS CORRENTES DE CONCENTRADO E PERMEADO DOS DOIS ESTÁGIOS NO PRIMEIRO PASSO E DO SEGUNDO PASSO	89
TABELA 20 – PARÂMETROS DE QUALIDADE DA ÁGUA RECOMENDADOS PELA ASME PARA CONSUMO EM CALDEIRAS À VAPOR EM FUNÇÃO DA CLASSE DE PRESSÃO	90
TABELA 21 – ÍNDICES DE SATURAÇÃO DOS PRINCIPAIS COMPOSTOS IÔNICOS QUE PODEM SER FORMADOS PELO EFLUENTE DE REFINARIA AO ATINGIR O EQUILÍBRIO QUÍMICO APÓS A ETAPA DE PRECIPITAÇÃO NO SISTEMA DE OSMOSE REVERSA	91
TABELA 22 – CONCENTRAÇÕES DOS SÓLIDOS FORMADOS NA SUPERFÍCIE DAS MEMBRANAS DO SISTEMA DE OSMOSE REVERSA APÓS ATINGIREM O EQUILÍBRIO QUÍMICO COM O PRÉ-TRATAMENTO DE PRECIPITAÇÃO	92
TABELA 23 – ÍNDICES DE SATURAÇÃO DOS PRINCIPAIS COMPOSTOS IÔNICOS QUE PODEM SER FORMADOS PELO EFLUENTE BRUTO DA REFINARIA AO ALIMENTAR DIRETAMENTE O SISTEMA DE OSMOSE REVERSA, NA CORRENTE DE CONCENTRADO DO PRIMEIRO E SEGUNDO ESTÁGIO NO PRIMEIRO PASSO	93
TABELA 24 – CONCENTRAÇÕES DOS SÓLIDOS FORMADOS NA SUPERFÍCIE DAS MEMBRANAS DO SISTEMA DE OSMOSE REVERSA APÓS ATINGIREM O EQUILÍBRIO QUÍMICO SEM O PRÉ-TRATAMENTO DE PRECIPITAÇÃO	94
TABELA 25 – COMPOSIÇÕES E VAZÕES DAS CORRENTES NO PRECIPITADOR E NO SISTEMA DE OSMOSE REVERSA	97

TABELA 26 - LISTA DE CUSTOS MÉDIOS DE CADA EQUIPAMENTOS, SERVIÇOS E MATERIAIS CONSIDERADOS PARA COMPOSIÇÃO DO CUSTO DE INVESTIMENTO DO SISTEMA DE TRATAMENTO.....	99
TABELA 27 – CONSUMOS ANUAIS DE CADA QUÍMICO PARA O SISTEMA DE TRATAMENTO, O VALOR CONSIDERADO DE REFERÊNCIA PARA COMPRA E O RESPECTIVO CUSTO ANUAL.....	100
TABELA 28 – COMPARATIVO ENTRE O CUSTO DE INVESTIMENTO E DE OPERAÇÃO ENTRE A SOLUÇÃO DE REÚSO E DE EXPANSÃO SISTEMA DE TRATAMENTO DE ÁGUA E TRATAMENTO DE ÁGUA DESMINERALIZADA	102

SUMÁRIO

1	INTRODUÇÃO	16
2	OBJETIVO	20
3	REVISÃO DA LITERATURA.....	21
3.1	IMPORTÂNCIA DA PRESERVAÇÃO DA ÁGUA E AS NECESSIDADES FUTURAS DA INDÚSTRIA	21
3.2	PRODUÇÃO DE DERIVADOS DE PETRÓLEO PELAS REFINARIAS NO BRASIL	25
3.3	DEMANDA DE ÁGUA PELAS REFINARIAS DE PETRÓLEO	26
3.4	ABORDAGENS PARA REDUZIR O CONSUMO DE ÁGUA EM REFINARIAS	31
3.5	PROCESSO TÍPICO DE TRATAMENTO DO EFLUENTE DE REFINARIA	32
3.6	INCRUSTAÇÃO EM PROCESSOS INDUSTRIAIS POR SAIS POUCO SOLÚVEIS.....	35
3.7	CIÊNCIA DA CRISTALIZAÇÃO	36
3.7.1	ASPECTOS GERAIS DA CRISTALIZAÇÃO.....	36
3.7.2	SUPERSATURAÇÃO	38
3.7.3	CARACTERÍSTICAS DOS PRODUTOS CRISTALINOS.....	38
3.7.4	PRECIPITAÇÃO	39
3.8	PROCESSO QUÍMICO DE ABRANDAMENTO	40
3.8.1	ESTEQUIOMETRIA E MODELOS DE EQUILÍBRIO PARA REAÇÕES DE PRECIPITAÇÃO	43
3.9	PROCESSO DE OSMOSE REVERSA	45
4	METODOLOGIA.....	51
4.1	CARACTERÍSTICA DO EFLUENTE AQUOSO	51
4.2	MODELAGEM MATEMÁTICA DO PRECIPITADOR BASEADO EM EQUILÍBRIO QUÍMICO	51
4.3	SELEÇÃO DOS QUÍMICOS PARA COPRECIPITAÇÃO DOS SAIS	52
4.4	PROJETO DO SISTEMA DE OSMOSE REVERSA.....	53
4.5	ANÁLISE DE CUSTO DE INVESTIMENTO E DE CONSUMO DE QUÍMICOS.....	55
5	RESULTADOS E DISCUSSÕES	60
5.1	CARACTERÍSTICAS DO EFLUENTE NO EQUILÍBRIO QUÍMICO	60
5.2	ANÁLISE DA COMPOSIÇÃO DOS REAGENTES QUÍMICOS PARA COPRECIPITAÇÃO	63
5.3	AValiação DA CONCENTRAÇÃO DOS QUÍMICOS PARA COPRECIPITAÇÃO	70
5.4	ANÁLISE DA PRODUÇÃO DE EFLUENTE DAS REFINARIAS NO BRASIL PARA PROJETO DO SISTEMA DE TRATAMENTO	78
5.5	PROJETO DO SISTEMA DE OSMOSE REVERSA.....	81
5.6	AValiação DOS ÍNDICES DE SATURAÇÃO NO SISTEMA DE OSMOSE REVERSA.....	89
5.7	LEVANTAMENTO DO CUSTO DE INVESTIMENTO DO SISTEMA DE OSMOSE REVERSA COMBINADO COM PRECIPITADOR	95
6	CONCLUSÕES	104
7	REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	107

1 INTRODUÇÃO

Uma refinaria ou uma unidade petroquímica consome uma grande quantidade de água para processo, geração de vapor, resfriamento, combate a incêndio, lavagem etc.. Além disso, uma refinaria processa a água contida no petróleo. Após o uso ou processamento, todas as correntes de efluente oleoso são reunidas em uma única corrente, denominada água oleosa de refinaria ou efluente oleoso. Este efluente é contaminado com óleos, hidrocarbonetos, ácidos, álcalis, sais inorgânicos e produtos químicos adicionados, sendo danoso ao meio ambiente. Deste modo, o efluente é tratado para recuperar ou remover uma quantidade significativa de contaminantes antes do descarte do efluente aquoso em emissário submarino e os resíduos sólidos em aterros industriais (CHAUDHURI, 2011). O efluente é tratado para atender a legislações ambientais como as regidas pelo CONAMA 430 de 13 de maio de 2011 para lançamento de efluentes provenientes do continente (onshore). A termografia “onshore” trata de serviços industriais que estão localizados em terra.

Os efluentes oleosos das refinarias são destinados e tratados na Estação de tratamento de águas contaminadas (ETAC) as quais englobam tratamentos físico-químicos e biológicos (CHAUDHURI, 2011), o primeiro identificado como tratamento primário e o segundo como tratamento secundário (BERNÉ; CORDONNIER, 1995).

Como os efluentes de refinaria consistem de grandes volumes de água destinadas ao descarte, a crescente escassez de água faz crescer o interesse científico e industrial para seu reuso no processo, como por exemplo, em torres de resfriamento ou caldeiras. Os processos existentes e aplicados ao tratamento do efluente de refinaria atendem aos limites definidos pelos órgãos ambientais, porém não são suficientes para atingir a qualidade requerida para reuso. Dependendo da aplicação, as principais limitações para o reuso do efluente de refinaria se deve aos padrões de qualidade requeridos nessas operações, dentre estes parâmetros estão às concentrações de sais dissolvidos que podem formar incrustações na superfície dos equipamentos.

O dimensionamento do tratamento terciário será conforme a qualidade e produção do efluente obtido com o tratamento secundário, bem como a qualidade da água de reuso. Como parte desse tratamento, podem ser requeridos controles de parâmetros de

qualidade com agente químicos, injeção de biocidas e controle de pH com dosagem química de ácidos ou bases, remoção de particulados por processos de separação sólido-líquido por clarificadores, membranas de ultrafiltração, filtros de cartucho ou filtros de área, adsorção de matéria orgânica na forma carbono-orgânico total (COT) ou de matéria oleosa por filtros de carvão granulares ativados ou casca-de-nozes.

Já foram realizados estudos para tratamento do efluente de refinaria visando o reúso em processo ou até mesmo para geração de vapor em caldeiras, sendo uma fração pequena ou nenhuma descartada como efluente pela indústria. Segundo AMORIM (2005) e o CENPES (2010), a Petrobras possui o projeto de pesquisa “Reúso de Efluentes de Refinaria”, com coordenação do CENPES o qual foram implantadas unidades piloto para estudos de reúso de efluente que estão em operação desde 2008, com tecnologias de biorreatores de membranas, eletrodialise reversa, osmose reversa, carvão granular ativado e clarificadores de alta taxa. Para atender ao descarte zero, tratamentos com osmose reversa, eletrodialise, ozonização etc, não são suficientes (CHAUDHURI, 2011). Em operação com membranas, 50% a 75% da água contida no efluente é recuperada, mas resulta também um rejeito aquoso salino. Este rejeito passa por uma etapa de cristalização evaporativa para recuperar o restante da água e produzir uma pequena quantidade de resíduo sólido.

O processo recém descrito de membranas seguido de cristalização evaporativa permite recuperar a maior parte da água na primeira operação, que é mais econômica e consome menos energia que a segunda. Esta só é empregada com uma corrente que já não pode ser tratada na primeira. Usualmente a recuperação de água na operação com membranas é limitada pela presença de compostos incrustantes, o qual é usualmente avaliado pela concentração de SDI (silt density index) no efluente.

No presente trabalho propõe-se desenvolver um processo alternativo para melhorar a recuperação de água da etapa de membranas pela sua integração a uma operação de precipitação, com a função de remover os compostos incrustantes. O processo foi baseado em características típicas de água de refinaria. A etapa de precipitação foi descrita com relações de equilíbrio termodinâmico, determinados pelo modelo termodinâmico de Debye-Hückel. O sistema de membranas por osmose reversa foi descrito utilizando o aplicativo de um representante de membranas de osmose reversa o ROSA v.9.1 da DOW Water and Process. Buscou-se nas projeções do sistema de

membranas de osmose reversa atingir a maior recuperação e a qualidade de permeado recomendada pela ASME para aplicação nobre em caldeiras de geração de vapor.

Para atingir o objetivo principal, foram feitos do trabalho:

- Avaliação do efluente típico de refinaria e identificação das espécies químicas que estariam supersaturadas através de estudo de equilíbrio químico.
- Avaliação da utilização de diferentes tipos de químicos em concentrações diversas para realizar a precipitação das espécies químicas dos sais poucos solúveis no precipitador.
- Realização do estudo da produção de efluentes em cada refinaria com base em dados publicados pela ANP (Agência Nacional do Petróleo) e em revisões da literatura, para desenvolver um modelo que identifique a melhor capacidade de um sistema de tratamento em termos de quantidade de unidades e cobertura de efluentes produzidos pelas refinarias no Brasil para escolha da escala de capacidade de tratamento da unidade de osmose reversa combinado com precipitação.
- Estudo de equilíbrio químico das espécies químicas em cada corrente do sistema de osmose reversa com a qualidade da água após o processo de precipitação, identificando os índices de saturação para cada composto químico presente.
- Projeto do sistema de osmose reversa com simulações no aplicativo ROSA v.9.1 da DOW Water and Process e considerando os dados de equilíbrio químico do Visual MINTEQ, a capacidade de tratamento da unidade e as recomendações de parâmetros de projeto dos fornecedores de membranas.
- Análise comparativa dos índices de saturação das espécies químicas em cada corrente do sistema de osmose reversa sem considerar o pré-tratamento com unidade de precipitação, avaliação da eficiência de separação pelas membranas e a qualidade de água desmineralizada obtida em ambos os cenários verificando a qualidade da água obtida após o sistema de osmose reversa com a qualidade de água recomendada pela ASME (American Society of Mechanical Engineers) para caldeiras de geração de vapor.
- Elaboração de um fluxograma de processo P&ID (Process & Instrumentation Design) com base no dimensionamento do sistema, e com essas informações um

levantamento de custo estimado com fornecedores de equipamentos, materiais e serviços para estimativa do custo do sistema e dos produtos químicos utilizados no tratamento.

2 OBJETIVO

Desenvolver um processo para tratamento de efluente aquoso com alta recuperação de água para reúso em refinaria, baseado em sistema de osmose reversa a jusante da precipitação.

O estudo será desenvolvido considerando um efluente de uma refinaria do Brasil, considerando o reúso como água de caldeira de geração de vapor.

Analisar a viabilidade técnica e econômica do processo proposto.

3 REVISÃO DA LITERATURA

3.1 Importância da preservação da água e as necessidades futuras da indústria

A água, essencial ao surgimento e à manutenção da vida em nosso planeta, é indispensável para o desenvolvimento das diversas atividades criadas pelo ser humano, e apresenta, por essa razão, valores econômicos, sociais e culturais. Além de dar suporte à vida, a água pode ser utilizada para o transporte de pessoas e mercadorias, geração de energia elétrica, produção e processamento de alimentos, processos industriais diversos, recreação e paisagismo, além de assimilação de poluentes – sendo essa, talvez, uma das aplicações menos nobres deste recurso tão essencial (HESPANHOL, MIERZAWA; 2005).

A UNSGAB (Conselho de Assessoramento ao Secretário-Geral da ONU para Assuntos de Água e Saneamento) constitui-se de um grupo de 20 indivíduos escolhidos pelo escritório do Secretário-Geral que utilizam suas redes e influência a fim de colaborar para a continuidade da agenda da água onde esta mais precisava de estímulo, sendo criado em 2004 pelo então ex-Secretário-Geral das Nações Unidas, Kofi Annan. O conselho publicou em 2016 o que identificaram ao longo dos anos para que mudanças transformadoras ocorressem, as quais exigem a mais urgente atenção e que nestas fossem aplicadas as pressões necessárias para melhorar o bem-estar das pessoas. Foram apresentados 7 pontos de mudança para transformação da água no mundo que estão apresentados na Tabela 1. Os pontos 5 e 6 remetem a importância de estudos de tratamento das águas residuais para fins de reúso para melhor gestão dos recursos hídricos.

Tabela 1 – Pontos de mudança para usufruto sustentável da água e os fatos segundo a UNSGAB (Conselho de Assessoramento ao Secretário-Geral da ONU para Assuntos de Água e Saneamento)

	Pontos de Mudança	Fatos
1	Aumentar o interesse pela água e pelo saneamento: Criar a vontade de agir agora	<ul style="list-style-type: none"> • O setor de negócios classifica a crise hídrica como o risco global nº 1, com base em impactos na sociedade. • Projeção de crescimento da demanda global por água entre 2000 e 2050: 55%. • O número de pessoas atualmente vivendo em bacias hidrográficas onde a utilização da água excede o abastecimento é acima de 1,7 bilhão.
2	Água potável: Mais. Gerida. Monitorada. Segura	<ul style="list-style-type: none"> • Pessoas que ainda não possuem acesso a fontes melhoradas de água potável: 1 em 10 (663 milhões no total). • Pessoas sem acesso à água potável melhorada: 8 em 10 vivem em zonas rurais; o número de pessoas sem tal acesso está aumentando em áreas urbanas e na África subsaariana. • Número de pessoas que utilizam uma fonte de água potável com contaminação fecal: pelo menos 1,8 bilhão.
3	Disponibilizar o saneamento a todos	<ul style="list-style-type: none"> • O mundo não concretizou a meta dos ODM (Objetivos de Desenvolvimento do Milênio) para o saneamento básico para quase 700 milhões de pessoas. • Pessoas que ainda não possuem instalações sanitárias melhoradas: 1 em 3 (2,4 bilhões no total). • Pessoas que praticam a defecação a céu aberto: 1 em 8 (946 milhões no total).
4	Impulsionar fluxos financeiros maiores e melhores	<ul style="list-style-type: none"> • Perda estimada em países em desenvolvimento em razão da ausência de acesso a fontes de água melhoradas e ao saneamento básico: 1,5% do PIB. • A prioridade dada a gastos públicos com água varia amplamente entre países: de menos de 0,5% a mais de 2% do PIB. • Serviços hídricos em países em desenvolvimento incapazes de cobrir seus custos de operações básicas e de gestão: acima de 1/3 (de cerca de 1700 pesquisados)
5	Catalisar a melhor gestão dos recursos hídricos dentro e entre países, intersetorial	<ul style="list-style-type: none"> • Espera-se que a captação de água doce para a produção de energia aumente em 20% até 2035. Parcela da agricultura na captação mundial de água doce: em torno de 70%. • Expectativa de aumento de pessoas vivendo em bacias hidrográficas sob severo stress hídrico: de 1,6 bilhão em 2000 a 3,9 bilhões em 2050 (acima de 40% da população mundial).
6	Exigir a atenção das Nações Unidas para a prevenção de poluição, tratamento e reutilização segura de águas residuais	<ul style="list-style-type: none"> • Número de países sem informação disponível ao público a respeito de fluxos de águas residuais geradas, tratadas ou reutilizadas: 57. • Taxa média de tratamento de águas residuais nos países: renda alta, 70%; renda média, cerca de 33%; renda baixa, 8%. • A projeção de crescimento global de efluentes de nitrogênio vindos de águas residuais é de 180% e a mesma projeção de efluentes de fósforo é de mais de 150%, entre 2000 e 2050.
7	Promover a proteção e prevenir mortes e danos advindos de desastres relacionados à água	<ul style="list-style-type: none"> • Número de pessoas afetadas por enchentes, secas e tempestades entre 1992 e 2012: 4,2 bilhões (95% de todas as pessoas afetadas por desastres). • Perdas econômicas em desastres relacionados à água entre 1992 e 2012: 1,3 trilhão de dólares. • Valor econômico esperado de bens em risco até 2050: 45 trilhões de dólares (crescimento acima de 340% desde 2010).

Fonte: A Jornada do UNSGAB, ANA, 2016.

A água encontra-se disponível sob várias formas na natureza cobrindo cerca de 70% da superfície do planeta, sendo que desta, 97,5% é água salgada, e apenas 2,5% é água doce. Do volume disponível de água doce 68,9% estão nas calotas polares e geleiras, 29,9% é água subterrânea, 0,9% outros reservatórios e 0,3% em rios e lagos (SHIKLOMANOV, 1998). Assim sendo, apesar da abundância de água no planeta, a quantidade de água disponível para uso humano é limitada.

Segundo TSUTIYA ET AL. (2008), no Brasil com o aumento da população e o incremento industrial, a água passou a ser cada vez mais utilizada, como se fosse um recurso abundante e infinito. O conceito de abundância de água ainda é muito forte, principalmente no Brasil, um dos países que mais dispõem desse recurso, pois cerca de 13% de toda a água doce do planeta encontra-se em território brasileiro. O problema com a água no Brasil diz respeito à sua distribuição. A escassez de água atinge áreas de climatologia desfavorável e regiões altamente urbanizadas, como é o caso das principais áreas metropolitanas. As perdas de água totais em sistemas de abastecimento de água no Brasil têm uma média de 40,5%, valor considerado muito elevado, necessitando, portanto, urgentemente uma redução de pelo menos 30% a curto prazo e de 50% a médio prazo.

No Brasil em 1997 foi criada a Lei 9.433/97 que constituiu o Sistema Nacional de Gerenciamento de Recursos Hídricos (SINGREH), que tem como objetivos:

- Implementar a Política Nacional de Recursos Hídricos;
- Coordenar a gestão integrada dos recursos hídricos, bem como arbitrar administrativamente os conflitos;
- Planejar, regular e controlar o uso, a preservação e a recuperação e promover a cobrança pelo uso de recursos hídricos.

Fazem parte do Sistema Nacional de Gerenciamento de Recursos Hídricos: o Conselho Nacional de Recursos Hídricos; a ANA (Agência Nacional de Águas); os Conselhos de Recursos Hídricos dos Estados e do Distrito Federal; os Comitês de Bacia Hidrográfica; os órgãos dos poderes públicos federal, estaduais, do Distrito Federal e municipais cujas competências se relacionem com a gestão de recursos hídricos.

No Brasil a lei de criação da ANA Lei nº 9.984, de 17 de julho de 2000, determinou que sua atuação se dê em articulação com órgãos e entidades públicas e privadas integrantes

do SINGREH (Sistema Nacional de Gerenciamento de Recursos Hídricos), com as atribuições relacionadas de “estimular e apoiar as iniciativas voltadas para a criação de comitês de bacias hidrográficas” e “prestar apoio aos estados na criação de órgãos gestores de recursos hídricos”. Além disso, cabe à ANA “estimular a pesquisa e a capacitação de recursos humanos para a gestão de recursos hídricos”, o que contribui para a qualificação técnica e o aprendizado profissional dos entes do sistema, mas também para a capacitação de setores da sociedade de uma forma em geral. Também cabe a ANA a competência de disciplinar, em caráter normativo, a implementação, a operacionalização, o controle e a avaliação dos instrumentos da Política Nacional de Recursos Hídricos. A Agência é responsável por implementar a outorga do direito de uso de recursos hídricos e a cobrança, em sua esfera de atuação, e pelo funcionamento do Sistema Nacional de Informações sobre Recursos Hídricos (SNIRH) (ANA, 2016).

Foi a partir da década de 80 e com maior crescimento na década de 90, que o reúso de água se tornou popular como meio para reduzir a demanda total de água. Neste caminho, não apenas reduziria os custos nos tratamentos de água bruta, mas também redução de custos no tratamento de efluentes (BAGAJEWICZ, 2000). Segundo BAGAJEWICZ (2000), os tratamentos que usualmente são centralizados, portanto ineficientes devido à dificuldade de tratar efluentes compostos por uma mistura de um grande número de poluentes, com o tempo tendem a ganhar maior aceitação na descentralização das correntes distribuindo em tratamentos para os poluentes de cada corrente.

Dependendo da disponibilidade hídrica, além de iniciativas para a redução do consumo de água, a produção industrial fica condicionada às seguintes opções, que não são necessariamente excludentes (MANUAL DE CONSERVAÇÃO E REÚSO DE ÁGUA NA INDÚSTRIA, 2006):

- I - Manter a situação tradicional, utilizando água de sistemas públicos de distribuição e dos recursos hídricos superficiais e subterrâneos;
- II - Adquirir água de reúso ou água de utilidade, produzida por companhias de saneamento, através de tratamento complementar de seus efluentes secundários; ou,
- III - Reusar, na medida do possível, os seus próprios efluentes, após tratamento adequado.

A prática do reúso em sistemas industriais proporciona benefícios ambientais significativos, pois permite que um volume maior de água permaneça disponível para

outros usos. Em certas condições, pode reduzir a poluição hídrica por meio da minimização da descarga de efluentes. Existem também benefícios econômicos, uma vez que não há os custos relativos ao uso da água. Para a prática adequada do reúso, deve ser identificada a qualidade mínima da água necessária para um determinado processo ou operação industrial (MANUAL DE CONSERVAÇÃO E REÚSO DE ÁGUA NA INDÚSTRIA, 2006).

Para a aplicação da prática do reúso de água em indústrias, existem duas alternativas. Uma delas é o reúso macro externo, definido como o uso de efluentes tratados provenientes das estações administradas por concessionárias ou outras indústrias. A segunda, é o reúso macro interno, definido como o uso interno de efluentes, tratados ou não, provenientes de atividades realizadas na própria indústria. A adoção do reúso macro interno pode ser de duas maneiras distintas: reúso em cascata e de efluentes tratados. No processo de reúso em cascata o efluente gerado em um determinado processo industrial é diretamente utilizado, sem tratamento, em um outro subsequente, pois o efluente gerado atende aos requisitos de qualidade da água exigidos pelo processo subsequente e o reúso de efluentes tratados tem sido mais utilizado na indústria, que consiste na utilização de efluentes gerados localmente, após tratamento adequado para a obtenção da qualidade necessária aos usos pré-estabelecidos (MANUAL DE CONSERVAÇÃO E REÚSO DE ÁGUA NA INDÚSTRIA, 2006).

3.2 Produção de derivados de petróleo pelas refinarias no Brasil

A ANP (Agência Nacional do Petróleo, Gás Natural e Biocombustíveis) é o órgão regulador das atividades que integram as indústrias de petróleo, gás natural e de biocombustíveis no Brasil. Implantada pelo Decreto nº 2.455, de 14 de janeiro de 1998, ela está vinculada ao Ministério de Minas e Energia, é a autarquia federal que executa a política nacional para o setor, com foco na garantia do abastecimento de combustíveis e na defesa dos interesses dos consumidores, de acordo com a Lei do Petróleo nº 9.478/1997. Na área de refino, é parte das atribuições da ANP autorizar empresas a construir, operar e ampliar refinarias, instalações de processamento e de armazenamento de gás natural, bem como o transporte de gás, petróleo e derivados, cabendo a agência também fiscalizar todas essas atividades. Anualmente a ANP publica os dados referentes

ao desempenho da indústria e do sistema de abastecimento nacionais de petróleo, gás natural e biocombustíveis.

A Tabela 2 apresenta os dados de produção de derivados de petróleo energéticos e não energéticos, por refinarias, referente ao ano de 2013. O Brasil possui um parque de refino com o total de 16 refinarias, sendo 12 pertencentes à Petrobras que correspondem a 98,1% da capacidade total de refino e no mesmo ano de 2013, segundo a ANP (2014), o Brasil bateu o recorde de produção no segmento do refino, com a produção de derivados atingindo 2,1 milhões de barris por dia colocando o Brasil na 8ª colocação no ranking dos países com capacidade de refino instalada.

Tabela 2 – Dados de produção de derivados de petróleo energéticos e não energéticos, por refinarias, referente ao ano de 2013

Refinaria	Localização	Produção de Derivados (m³)
Riograndense	RS	772.584
LUBNOR	CE	495.070
Manguinhos	RJ	157.359
RECAP	SP	3.412.594
REDUC	RJ	14.690.956
REFAP	RS	11.357.373
REGAP	MG	9.555.487
REMAN	AM	2.531.908
REPAR	PR	12.571.951
REPLAN	SP	24.534.471
REVAP	SP	15.522.009
RLAM	BA	17.843.440
RPBC	SP	10.404.147
RPCC	RN	2.506.847
RNEST	PE	63.302
UNIVEN	SP	395
DAX OIL	BA	48.140
TOTAL		126.468.033

Fonte: ANP, conforme Anuário Estatístico Brasileiro do Petróleo, Gás Natural e Biocombustíveis de 2014.

3.3 Demanda de água pelas refinarias de petróleo

O petróleo é a principal matéria prima para processamento pelas refinarias. Neste processo a água é indispensável para produção dos derivados de petróleo. Segundo

BRESCIANI (2006), o uso da água na refinaria destina-se 15% para processos e serviços, 23% para produção de água desmineralizada, 40% para as torres de resfriamento, 20% como reserva para combate a incêndio e 2% para geração de água potável. Segundo AMORIM (2005), o grande consumo de água para incêndio decorre do fato da rede de distribuição estar presente praticamente em todos os pontos da refinaria. Esta facilidade faz com que a água de combate a incêndio seja utilizada não somente para prevenção e combate a emergências, mas também, para realização de testes hidrostáticos de tanques e equipamentos, lavagem de equipamentos, deslocamento de óleo derramado em tubovias, etc..

O consumo de água captada para a refinaria segue a relação de aproximadamente 0,9 metro cúbico de água para cada metro cúbico de óleo processado, segundo DIEPOLDER (1992), AMORIM (2005) e BRESCIANI (2009). Por sua vez, a produção média de efluente pela refinaria segue a relação de aproximadamente 0,5 metro cúbico de efluente para cada metro cúbico de óleo processado segundo AMORIM (2005) e SCHOR (2006), e dentro da faixa de valores apresentado por BARBOSA ET AL. (2005) de 0,4 a 1,6. Portanto, a refinaria demanda um grande consumo de água principalmente para o processamento do petróleo, sendo que esta demanda, varia bastante em função de sua configuração, localização, complexidade, capacidade, projeto e tecnologias aplicadas. Conforme publicado pela ANP no anuário estatístico brasileiro do petróleo, gás natural e biocombustíveis do ano de 2014, a produção total de derivados de petróleo pelas refinarias no Brasil foi de 126.468.033 m³, este volume é equivalente a uma vazão aproximada de 346.488 m³/d. Considerando a relação de água captada por óleo processado de 0,9 e efluente produzido por óleo processado de 0,5, indicados anteriormente, portanto foi captada uma vazão de água de aproximadamente 311.839 m³/d e produzidos uma vazão média de efluente de 173.244 m³/d.

Em função da grande demanda de água e da importância de sua qualidade e disponibilidade no processo produtivo, e conseqüentemente um grande volume de efluente que também requer tratamento para descarte ou reuso, é que as refinarias normalmente têm instalados seus próprios sistemas de tratamento de água bruta, tratamento de água desmineralizada e tratamento de efluentes, este normalmente designado como Estação de tratamento de águas contaminadas (ETAC).

Os requisitos de qualidade de água variam para cada ponto de consumo em função da especificidade de uma determinada aplicação para atendimento a critérios de projeto de engenharia, normas internacionais e locais e portarias regulamentadas por instituições públicas. O tratamento que será aplicado depende da impureza presente na água. Na Tabela 3, são apresentados os principais contaminantes em função do tipo de manancial utilizado como fonte de abastecimento.

Tabela 3 – Principais contaminantes presentes na água bruta de refinarias do Brasil em função do tipo de manancial utilizado como fonte de abastecimento

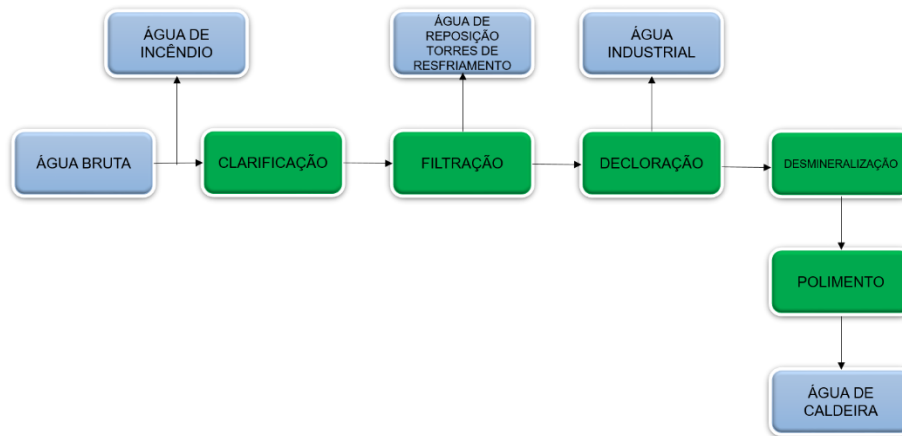
Potenciais contaminantes presentes na água em função de sua origem	
Tipo de manancial	Principais contaminantes
Superficial (Rios e Lagos)	Areia, material coloidal, sólidos em suspensão, compostos orgânicos, sais dissolvidos, bactérias e vírus. Sais dissolvidos, material coloidal, compostos orgânicos, algas, endotoxinas, bactérias, vírus e gases dissolvidos.
Águas subterrâneas	Amônia, gás sulfídrico, metais dissolvidos, compostos orgânicos e sais dissolvidos.
Águas pluviais	Sólidos em suspensão, compostos orgânicos, sólidos dissolvidos, microorganismo, cor e turbidez.

Fonte: Amorim, 2005.

A água consumida em uma refinaria é de origem subterrânea, pluvial ou marinha. No caso da água do mar, por ser salina, esta requer tratamento de dessalinização, este processo visa remover a expressiva concentração de sais dissolvidos da água do mar. Por sua vez, as águas de origem subterrâneas e de rio, usualmente doce, requerem abrandamento ou desmineralização antes do uso em processos industriais que exigem melhor qualidade de água, tal como a aplicação em caldeiras para geração de vapor. O consumo de água na refinaria também abrange as demandas de água tratada nos processos de refino do petróleo. Após o uso da água nos processos, geração de vapor, resfriamento, combate a incêndio, lavagem etc., é gerado o efluente da refinaria contaminado com óleos, hidrocarbonetos, ácidos, álcalis, sais e químicos utilizados.

AMORIM (2005) descreveu brevemente cada etapa de tratamento desde a captação passando pelo sistema de tratamento de água bruta ao tratamento de desmineralização até a geração de vapor na caldeira. O fluxograma apresentado na Figura 1 representa estas etapas de tratamento.

Figura 1 – Etapas de tratamento dos contaminantes em uma planta típica de tratamento de água bruta e água desmineralizada em uma refinaria



Fonte: Produção do próprio Autor

O início do tratamento, tradicionalmente, é composto pelo sistema de clarificação, onde são dosados coagulantes, que neutralizam as cargas das partículas suspensas na água e reagem com a alcalinidade natural ou adicionada formando flocos que, quando decantados, propiciam a remoção dos sólidos presentes. Os produtos químicos mais utilizados como coagulante são o sulfato de alumínio ($\text{Al}_2(\text{SO}_4)$) ou o cloreto férrico (FeCl_3) e para adição de alcalinidade, a barrilha (Na_2CO_3), hidróxido de cálcio ($\text{Ca}(\text{OH})_2$) ou hidróxido de sódio (NaOH). Nesta etapa do processo também é realizada destruição química dos microrganismos, sendo os produtos mais largamente utilizados o cloro gás (Cl_2), o hipoclorito de sódio (NaClO) ou o ozônio (O_3).

Após o processo de clarificação, a água passa por filtros, normalmente tendo areia como meio filtrante. O objetivo dos filtros é remover os sólidos suspensos remanescentes e os flocos que porventura são arrastados do processo de clarificação. A água filtrada é utilizada para reposição do sistema de resfriamento e distribuída como água de processo e serviço. Parte da água filtrada sofre desinfecção adicional para sua utilização como

água potável. Como alternativa aos processos de clarificação e filtros de areia, em algumas refinarias, vem sendo instalados processos de tratamento por membranas de ultra ou microfiltração que apresentam como vantagens a diminuição do consumo de produtos químicos, área ocupada, geração de sólidos, além de produzir água de melhor qualidade em relação ao teor de sólidos suspensos. O uso de membrana tem como desvantagem o maior custo de implantação e da vida útil da mesma que variam entre três a cinco anos dependendo da qualidade da água e da operação do sistema.

Os sólidos retirados nos processos de clarificação e filtração são enviados a um espessador e, posteriormente, a um sistema de filtros prensa ou centrífugas para remoção da maior parte da água presente.

A etapa de desmineralização consiste na remoção dos sólidos dissolvidos presentes na água clarificada e filtrada. Duas tecnologias, ou a combinação das duas, normalmente são utilizadas: troca iônica ou osmose reversa. Para proteção das resinas de troca iônica e das membranas de osmose reversa é necessária a remoção do cloro remanescente. Com esse objetivo, são utilizados filtros de carvão ativo ou bissulfito de sódio (NaHSO_3).

A operação do sistema de troca iônica é realizada na seguinte sequência: a água passa pelos vasos de resinas catiônicas, onde os cátions presentes são retidos pela resina e há a liberação do íon hidrogênio (H^+); pelos vasos aniônicos, onde há retenção dos ânions e a liberação do íon hidroxila (OH^-) e, finalmente, pelos vasos de leito misto, que contém resinas catiônica e aniônica, para remoção dos sais dissolvidos remanescentes, produzindo a chamada “água polida” apropriada para alimentar caldeiras de alta pressão. O processo, como o próprio nome diz, troca os íons dissolvidos presentes na água por íons H^+ e OH^- , produzindo água praticamente isenta de sais dissolvidos. Quando a capacidade de troca das resinas é esgotada, os vasos são retirados de operação para regeneração. As resinas catiônicas são regeneradas com solução de ácido sulfúrico (H_2SO_4) e as resinas aniônicas são regeneradas com solução de soda cáustica (NaOH). A sequência de vasos é chamada de cadeia de desmineralização.

Já no processo de osmose reversa, a água, sob pressão, atravessa membranas semi-permeáveis. A água que passa através da membrana é praticamente pura e os sais contidos na água de alimentação continuam no processo não atravessando a membrana. Assim, são produzidas duas correntes: uma de água praticamente isenta de sais dissolvidos e outra, que é descartada, concentrada em sais. O arranjo da unidade pode

utilizar mais de uma passagem (passo) pelas membranas para diminuir o volume de água a ser descartada. Em função da pressão de operação das caldeiras, pode ser necessário o polimento da água produzida pela osmose reversa.

3.4 Abordagens para reduzir o consumo de água em refinarias

ANZE (2013) aborda, a partir de uma extensa revisão bibliográfica, diversos modelos que preveem a redução do consumo de água pelas refinarias, dos quais destaca a importância que não apenas métodos de tratamento de efluentes podem ser enfocados, mas também metodologias de processo que podem reduzir o consumo de água pela otimização da eficiência da planta. Um dos pontos abordados seria a substituição dos condensadores a água para condensadores a ar, os quais são grandes consumidores de água de resfriamento nas caldeiras de geração de vapor.

Estes estudos sugerem o mapeamento, análise e elaboração do modelo para redução do consumo. BRESCIANI (2009) otimizou o método publicado por BAGAJEWICZ (2000) e propõe as seguintes etapas para desenvolvimento do estudo de otimização do consumo de água pela indústria:

1. Avaliação dos processos industriais (literatura, documentos de projeto, tais como: diagrama de blocos, fluxograma P&ID, manuais de operação, etc. e visitas de campo);
2. Identificação dos pontos de consumo de água;
3. Identificação dos pontos geradores de efluentes;
4. Quantificação das demandas de água e geração de efluentes;
5. Caracterização dos pontos consumidores de água (identificação dos requisitos de qualidade da água para cada aplicação);
6. Caracterização dos efluentes gerados (separar os efluentes por tipo de contaminantes: orgânicos e inorgânicos, tóxicos e não tóxicos, etc .
7. Compilação das informações obtidas (diagramas de blocos dos fluxos de água e efluentes, tabelas e gráficos de distribuição do consumo de água por categoria de uso, tabelas de oportunidade

8. Identificação de opções para otimizar o uso da água e minimizar efluentes (identificar e estudar oportunidades de racionalização, reuso e reciclo, regeneração);
9. Avaliação das opções identificadas;
10. Otimização individual de cada processo que utiliza água;
11. Elaboração de modelo global dos processos que utilizam água;
12. Otimização do conjunto, através de ferramentas matemáticas;
13. Análise prática das soluções geradas na otimização;
14. Elaboração de projeto conceitual das alternativas mais adequadas;
15. Desenvolver estudos preliminares sobre tratamentos a serem implantados;
16. Identificar potenciais ganhos econômicos;
17. Identificar os benefícios institucionais;

Desse modo, existem estudos enfocados em metodologias para otimização no consumo de água pela planta, assim como em avanços tecnológicos nos processos de tratamento de águas e efluentes. Portanto, ambas as linhas de estudo são de grande importância ambiental e econômica tanto para a indústria quanto para a sociedade que faz e fará uso da água. BRESCIANI (2009) indica alguns dos benefícios:

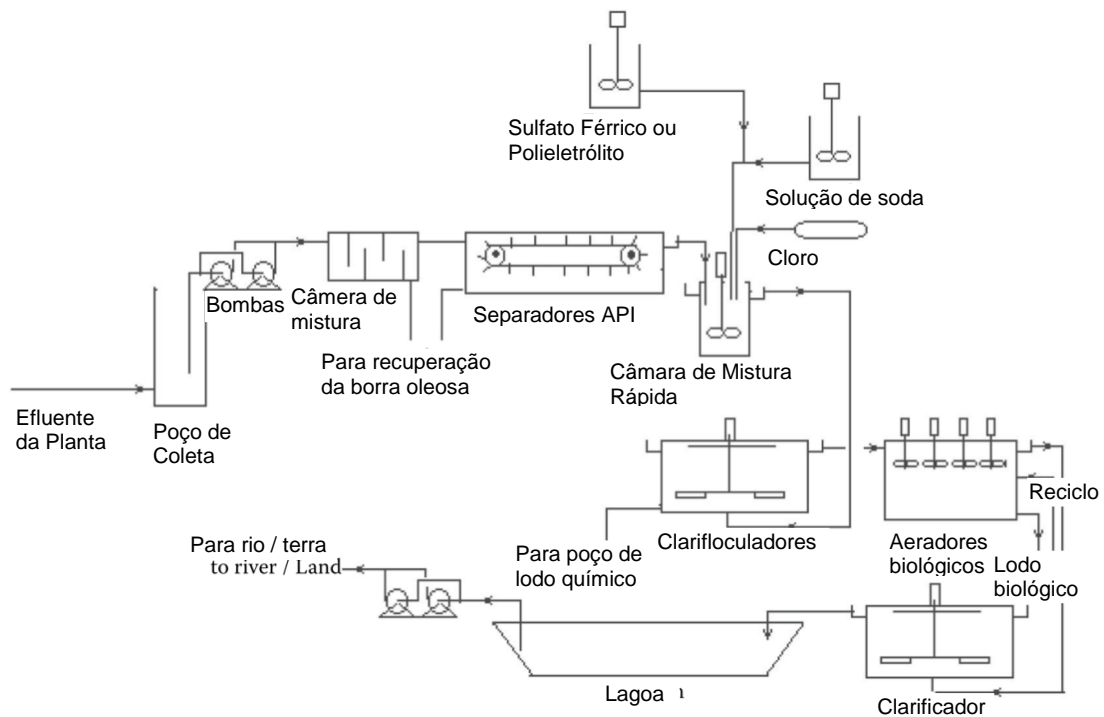
1. Redução de custos (matérias-primas e insumos diversos, energia, água, gestão de resíduos, infrações ambientais)
2. Aumento de produtividade e competitividade
3. Melhoria da imagem corporativa (mercado e pública)
4. Reforço para manutenção e conquista de clientes importantes ou estratégicos
5. Maior facilidade de acesso a linhas de crédito/crédito barato
6. Diminuição de riscos ambientais
7. Seguros mais baratos
8. Melhor relacionamento com órgãos ambientais e entorno
9. Melhoria das condições de saúde e de segurança do trabalhador

3.5 Processo típico de tratamento do efluente de refinaria

Segundo BAGAJEWICZ (2000), a maior parte dos poluentes no efluente da refinaria é proveniente do óleo cru, ou seja, não são gerados dentro da própria refinaria, e grande

parte dos demais poluentes são sub-produtos do processo de refino que são difíceis de serem removidos nos processos tradicionais de tratamento de efluentes das refinarias. Uma planta moderna de tratamento de águas contaminadas (ETAC) engloba tratamentos físico-químicos, químicos e biológicos (CHAUDHURI, 2011). A Figura 2 representa os estágios típicos da estação de tratamento de águas contaminadas.

Figura 2 - Esquemático simplificado de uma planta típica de tratamento de águas contaminadas



Fonte: Chaudhuri (2011)

Na primeira etapa ocorre a separação gravitacional por sedimentação de grande parte da matéria suspensa e o arraste do óleo sobrenadante, neste processo, usualmente são utilizados sistemas de separação API por correntes e raspador, separadores de placas, flutuadores por gás dissolvidos etc.. O óleo coletado destas etapas é conhecido como borra oleosa, o qual geralmente é reprocessado com o óleo cru. Depois do tratamento físico, é feito o tratamento químico com sulfato férrico, cal ou polieletrólitos, estes são misturados em alta velocidade e posteriormente floculam o residual de óleo e de partículas finas para sedimentar por gravidade, este processo é conhecido por clarificação. Na etapa seguinte o efluente passa pelo tratamento físico-químico que é

também conhecido como tratamento primário e logo em seguida pelo tratamento biológico conhecido como tratamento secundário. Logo após o tratamento primário, parte do óleo emulsionado e principalmente a matéria orgânica, são tratados em uma unidade de tratamento biológico. Um sistema de tratamento biológico constitui-se de uma variedade de unidades, tais como filtros de leito fixo, aeradores e lagoas ou biorreatores de membranas (MBR) e biorreatores de leito móvel (MBBR). No reator biológico, parte do óleo emulsionado e a matéria orgânica são convertidos em dióxido de carbono e biomassa. A biomassa é descartada como fertilizante ou incinerada. A água tratada é armazenada em uma lagoa para monitorar a qualidade antes do descarte em terra ou em emissário submarino.

A faixa típica de composição do efluente, após o tratamento biológico, de uma refinaria localizada no Brasil está apresentada na Tabela 4. Os dados representam a média de 88 amostras do mesmo ponto de coleta que passaram por análises físico-químicas durante o período de Agosto de 2010 à Julho de 2014.

Tabela 4 – Característica típica de efluente de refinaria no Brasil

Parâmetro	Dados
Sódio (mg/L)	179
Potássio (mg/L)	11,5
Magnésio (mg/L)	7,52
Cálcio (mg/L)	52,1
Bário (mg/L)	0,27
Estrôncio (mg/L)	1,83
Ferro Total (mg/L)	-
Cloreto (mg/L)	378
Brometo (mg/L)	-
Sulfato (mg/L)	163
Bicarbonato (mg/L)	55,9
Alcalinidade Total (mg/L)	55,9
Acetato (mg/L)	-
Formato (mg/L)	-
Propionato (mg/L)	-
Butirato (mg/L)	-
Lactato (mg/L)	-
Carbono Orgânico Total (COT) (mg/L)	42,70
Condutividade ($\mu\text{S}/\text{cm}$)	1.781
Dureza (mg/L)	230
Fluoreto (mg/L)	0,69
Fosfato (mg/L)	2,74
Nitrato (mg/L)	22,35
Nitrogênio amoniacal (mg/L)	< 0,6
Sílica	19,4
Sólidos dissolvidos totais (STD) (mg/L)	1.103
pH (25 °C)	6,74
Temperatura média (°C)	24

Fonte: Petrobrás

3.6 Incrustação em processos industriais por sais pouco solúveis

Incrustações ou da terminologia em inglês “scale”, são depósitos nas membranas formados por sais minerais inorgânicos. Uma das causas mais prevalentes de incrustação é a precipitação. A precipitação pode ocorrer pela queda de pressão, variações de temperatura, do pH ou da concentração dos compostos iônicos presentes no meio. A precipitação pode estar presente em qualquer parte da instalação industrial desde que o seu limite de solubilidade seja excedido (DONALDSON; CHILINGARIAN; YEN, 1985).

Problemas severos de incrustação podem acarretar redução drástica de produtividade no processo industrial e danos nos equipamentos, podendo mesmo forçar a parada total de produção, parada pré-matura ou elevado custo de operação e manutenção dos equipamentos (DONALDSON; CHILINGARIAN; YEN, 1985). Incrustações em tubulações, válvulas, trocadores de calor, torres de resfriamento ou em caldeiras para geração de vapor são exemplos comuns de equipamentos que podem ser afetados por problemas de incrustação.

A composição da incrustação pode variar dependendo da composição da água, os depósitos encontrados mais comuns são de carbonatado de cálcio (CaCO_3), sulfato de cálcio (CaSO_4), sulfato de bário (BaSO_4) e cloreto de sódio (NaCl). Segundo Tillman (1932) e Langelier (1946), os problemas mais comuns de incrustação são ocasionados pela precipitação de carbonato de cálcio. Frequentemente também são encontrados depósitos de sais de ferro, na forma de: carbonatos de ferro (FeCO_3), óxidos de ferro (Fe_2O_3) e sulfetos de ferro (FeS). Estes sais, entretanto, são mais encontrados como produtos de corrosão do que como precipitação direta. Precipitados raros incluem carbonatos de bário (BaCO_3), sulfatos de estrôncio (SrSO_4), carbonatos de estrôncio (SrCO_3), sulfatos de bário-estrôncio [$\text{BaSr}(\text{SO}_4)_2$] e outros sais insolúveis de metais pesados (DONALDSON; CHILINGARIAN; YEN, 1985).

3.7 Ciência da cristalização

3.7.1 Aspectos gerais da cristalização

A grande aplicação de cristalizadores se deve à elevada pureza e à formação de sólidos em uma única etapa a partir de soluções com pureza relativamente baixa. Um cristal pode ser definido como um sólido composto de átomos ou moléculas arranjadas de forma ordenada e com arranjos repetitivos. (PERRY; GREEN, 2008).

Para que processo de cristalização produza o produto particulado atendendo em eficiência de processamento e a aplicação final, não apenas o tamanho médio da partícula e a sua pureza devem ser garantidas, mas também distribuição de tamanhos das partículas, a sua forma, o grau de aglomeração (LEWIS et al., 2015).

A cristalização ocorre quando a concentração de um composto em uma solução está acima do seu limite de solubilidade. O processo de cristalização pode ser dividido em quatro fenômenos: nucleação, crescimento do cristal, agregação ou aglomeração e quebra. Estas etapas podem ocorrer de forma simultânea, mas alguns podem ser dominantes com relação aos outros dependendo do sistema e das condições de cristalização.

A nucleação é definida como o processo de geração de um núcleo, isto é, uma fase sólida termodinamicamente estável a partir de uma solução. Esta pode ser dividida em duas principais categorias: nucleação primária e nucleação secundária. A nucleação primária homogênea ocorre quando não se tem uma interface sólida presente. Por sua vez, a nucleação primária heterogênea ocorre na presença de uma superfície sólida (BRANHAM, 2004).

A nucleação secundária ocorre pelo contato entre cristais e/ou pelo contato de cristais com as paredes do cristizador e do agitador (PERRY; GREEN, 2008).

A taxa de crescimento de um cristal se caracteriza pelo transporte de íons ou moléculas da solução para a superfície do cristal. É um processo de crescimento de camada por camada, este será somente na face do cristal, para onde o material da solução será transportado. Para tanto, deve ser considerada a difusão das moléculas em movimento (ou íons) para a face em crescimento do cristal, bem como a integração dessas moléculas a esta face. (PERRY; GREEN, 2008).

O tempo de residência dos cristais em cristalizadores industriais, para o tamanho normalmente desejado, é frequentemente de 2 a 6 horas. As taxas de crescimento são usualmente menores que 1 a 2 $\mu\text{m}/\text{min}$ (PERRY; GREEN, 2008).

A aglomeração é o processo causado pela colisão de partículas em suspensão, essas partículas aderem umas nas outras devido à fraca força das ligações de Van der Waals, e depois solidificam o aglomerado pelo crescimento dos cristais que quimicamente mantêm as partículas juntas. Por sua vez a quebra destes aglomerados, é o processo de cisalhamento das partículas por ação de forças de externas, tal como a agitação (BRANHAM, 2004).

Quando um processo é contínuo, a aglomeração ocorre frequentemente na presença de uma solução supersaturada, pela combinação dos efeitos de estímulo mecânico e crescimento de cristais.

3.7.2 Supersaturação

Ambos os fenômenos nucleação e crescimento do cristal possuem em comum a força motriz dos processos, denominada de supersaturação. Portanto, a menos que a solução esteja supersaturada, os cristais não irão nuclear ou crescer. De modo geral, a supersaturação refere-se à quantidade de soluto presente em solução comparada com a quantidade que iria estar presente se a solução fosse mantida por muito tempo com a fase sólida em contato com a solução. Este último é o valor de equilíbrio, ou seja, a solubilidade na temperatura e pressão consideradas (PERRY; GREEN, 2008). A supersaturação pode ser expressa pela seguinte equação 1, onde S é a relação de supersaturação:

$$S = \frac{\frac{\text{partes de soluto}}{100 \text{ partes de solvente}}}{\frac{\text{partes de soluto no equilíbrio}}{100 \text{ partes de solvente}}} \quad (1)$$

A habilidade de manter as quantidades mensuráveis de supersaturação é largamente variável entre as soluções. Com alguns materiais, como a sacarose, é possível desenvolver uma supersaturação com coeficiente de 1,4 a 2,0 com pouca chance de ocorrer. Por outro lado, com algumas soluções inorgânicas comuns como o cloreto de sódio em água, o valor da supersaturação que pode ser gerada de modo estável é tão pequeno que torna difícil ou impossível sua medição (PERRY; GREEN, 2008).

3.7.3 Características dos produtos cristalinos

As principais características desejadas para um produto cristalino são a sua pureza, morfologia, tamanho médio das partículas, propriedades físico-químicas, cor e sabor.

A pureza do produto é desejada para um cristal que é produzido em uma região do diagrama de fases onde apenas um único tipo de: produto, substância ou molécula precipita. O cristal será formado com uma constituição que será pura, pois cresceu relativamente em baixas taxas e condições constantes (PERRY; GREEN, 2008).

A morfologia do cristal se refere aos tamanhos relativos das faces do cristal, sendo determinada pela estrutura interna e influências externas, tais como: taxa de crescimento, solvente utilizado e a presença de impurezas durante o período de crescimento cristalino (PERRY; GREEN, 2008).

A estrutura interna (célula unitária) pode ser diferente em cristais quimicamente idênticos, denominado de polimorfismo. O polimorfismo pode variar substancialmente nas propriedades físicas e químicas tais como biodisponibilidade e solubilidade (PERRY; GREEN, 2008).

3.7.4 Precipitação

A precipitação é um método de cristalização aplicado para compostos pouco solúveis (LEWIS et al., 2015). Muitos processos químicos, tais como preparação de catalisadores, pigmentos e produtos farmacêuticos, oil drilling em offshore, e em tratamento de águas, envolvem a precipitação em uma ou mais etapas de toda operação, sendo complexa, pois é influenciada pela interação de diversos fenômenos (MARCHISIO; BARRESI; GARBERO, 2002). A precipitação em processos de tratamento de água com objetivo de remoção de dureza é conhecida como abrandamento, o qual é apresentado com maiores detalhes no item 2.8.

O processo de precipitação ocorre através da mistura de reagentes de elevada solubilidade, os quais rapidamente reagem para produzir o particulado sólido desejado. De forma geral, os valores de supersaturação nos pontos de entrada são elevados, levando a alta nucleação e taxas de aglomeração. As melhorias na qualidade do produto particulado podem ser obtidas com o dimensionamento adequado da entrada de modo a reduzir o tempo de mistura ou com a aplicação de um meio avançado que seja límpido para aumentar a concentração de cristais no cristizador (LEWIS et al., 2015).

Como esclarecido anteriormente a precipitação ocorre nas seguintes etapas: nucleação, crescimento do cristal, e eventualmente agregação e quebra. Como o processo é rápido na precipitação, as misturas em diversas escalas representam um fenômeno crucial para determinar a distribuição final dos tamanhos de cristais e a morfologia do cristal.

A maioria das plantas utilizam equipamentos contínuos. Equipamentos contínuos permitem ajustar as variáveis de operação para um grau relativamente fino de modo a alcançar o melhor uso da energia e características do produto. Isso permite utilizar menos mão de obra que resultam uma demanda contínua, minimizando o tamanho das caldeiras, torres de resfriamento, e unidades de geração de energia. Além disso, reduz o custo de investimento requerido para o cristalizador e de armazenamento dos produtos (PERRY; GREEN, 2008).

3.8 Processo químico de abrandamento

O processo químico de abrandamento é uma das aplicações da precipitação. O abrandamento em tratamento de água envolve a adição de produtos químicos para alterar o estado físico dos sólidos suspensos e dissolvidos para facilitar sua remoção por sedimentação (TCHOBANOGLIOUS; BURTON; STENSEL, 2002).

A origem do abrandamento é datada de antes de 1841, quando cal foi adicionada na água do rio Tâmesa para redução de dureza por bicarbonatos através da precipitação de alcalinidade de cálcio como carbonato de cálcio e alcalinidade de magnésio como hidróxido de magnésio. Os processos modernos de abrandamento são referenciados como processo de abrandamento a frio, que operam pelo mesmo princípio (JURENKA, 2010).

Com o passar dos anos, um número de diferentes substâncias tem sido utilizadas como agentes precipitantes, principalmente a cal ($\text{Ca}(\text{OH})_2$), barrilha (Na_2CO_3) e a soda cáustica (NaOH). O grau de clarificação obtido por estes agentes precipitantes, depende da quantidade de produtos químicos usados e o cuidado no qual o processo é controlado (TCHOBANOGLIOUS; BURTON; STENSEL, 2002).

Nos processos convencionais de abrandamento a frio para remoção de dureza por cálcio e magnésio, o pH da água a ser tratada é elevado de modo significativo para precipitar carbonato de cálcio e, se necessário, hidróxido de magnésio. O pH normal da água varia entre 6,5 e 8,5. Em sistemas pequenos, o abrandamento a frio é tipicamente praticado com a adição de cal hidratada na água bruta para elevar o pH para aproximadamente 10. Neste nível irá remover carbonato de cálcio e para remover magnésio, o pH deve estar próximo de 11 (LEHR; KEELEY, 2005).

Os cátions bivalentes, como o cálcio e magnésio, que são tratados no processo de abrandamento a frio contribuem para os problemas de incrustação, e, por esse motivo, são conhecidos como íons de dureza. Como um parâmetro de qualidade da água, a dureza total é usualmente expressa como uma concentração equivalente em unidade de mg/L de CaCO_3 , significando que a dureza total na solução (de todos os íons de dureza) são equivalentes à dureza de uma solução que contém uma concentração específica de CaCO_3 e de nenhuma outra fonte de dureza. Esta convenção é consistente com o fato de que a maior parte da dureza em águas é devida à contribuição pelos íons Ca^{2+} , e é também conveniente, pois o peso molecular do CaCO_3 é igual a 100 (BENJAMIN; LAWLER, 2013).

A dureza da água é primariamente o resultado das concentrações de cálcio e magnésio. Outros íons que produzem a dureza incluem: ferro, manganês, estrôncio, bário, zinco e alumínio, mas estes íons de forma geral não estão presentes em quantidades significativas.

A dureza total pode se diferenciar em dureza carbonatada e não carbonatada. A dureza carbonatada é a fração da dureza total presente na forma de sais de bicarbonatos, por exemplo: $\text{Ca}(\text{HCO}_3)_2$ e $\text{Mg}(\text{HCO}_3)_2$, e compostos carbonatados como CaCO_3 e MgCO_3 . Dureza não carbonatada é a fração de cálcio e magnésio, presentes na forma de sais não carbonatados, tais como: sulfato de cálcio (CaSO_4), cloreto de cálcio (CaCl_2), sulfato de magnésio (MgSO_4), e cloreto de magnésio (MgCl). A soma da dureza carbonatada e não carbonatada é igual à dureza total (LEHR; KEELEY, 2005).

Para grande parte das aplicações, dureza total de 120 mg/L ou menor e dureza por magnésio de 40 mg/L ou menor são apresentados como critérios de projeto aceitáveis para unidades de abrandamento (LEHR; KEELEY, 2005). A Tabela 5 apresenta a classificação do grau de dureza da água em função da faixa de concentração de dureza.

Tabela 5 – Classificação da água pelo grau de dureza em concentração equivalente de CaCO_3

Dureza	mg/L de CaCO_3
Leve	0 a 75
Moderada	75 a 150
Dura	150 a 300
Muito dura	Acima de 300

Fonte: Water Treatment Plant Design, 1998.

O tratamento da dureza total na água contendo pouco ou nenhuma dureza não carbonatada podem ser abrandadas apenas com cal. Entretanto, água com elevada dureza não carbonatada pode requerer tanto cal (CaO), quanto carbonato de sódio (Na₂CO₃), também conhecido como soda ou barrilha, para atingir a dureza desejada na água (LEHR; KEELEY, 2005).

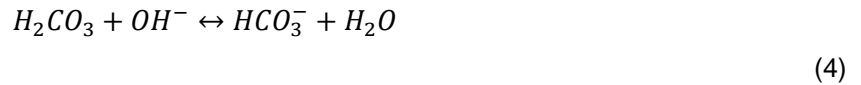
Abrandamento com cal ou cal-soda de modo geral, são mais econômicos que utilizar hidróxido de sódio (NaOH) ou soda cáustica. Abrandamento com soda cáustica eleva a concentração total de sólidos dissolvidos, enquanto o abrandamento com cal ou cal-soda costumam reduzir a concentração total de sólidos dissolvidos. Além disso, a soda cáustica produz menos lodo que o abrandamento com a cal ou a cal-soda. Entretanto, a soda cáustica não deteriora no armazenamento, enquanto a cal hidratada pode absorver dióxido de carbono e água no armazenamento. A seleção final é baseada em custo, qualidade da água, e a preferência do proprietário e operadores (LEHR; KEELEY, 2005). A cal se dissolve muito lentamente na água, portanto, é comum que seja convertida em “cal hidratada” (Ca(OH)₂(s)), antes de ser injetada no processo de tratamento. As etapas de hidratação são conhecidas como apagamento da cal (BENJAMIN; LAWLER, 2013), conforme equação 2.



Depois de apagar, a cal hidratada dissolve rapidamente para liberar o hidróxido (BENJAMIN; LAWLER, 2013), conforme equação 3.



Os íons OH⁻ liberados são fortes neutralizadores, e então progressivamente vão ficando mais fracos, devido aos grupos ácidos na solução. Se for dosada cal suficiente para atingir o pH 10,3 ou maior, a grande parte do ácido carbônico dissolvido (H₂CO₃) e bicarbonato (HCO₃⁻) são convertidos em carbonatos (CO₃²⁻) através das seguintes reações (BENJAMIN; LAWLER, 2013), conforme equações 4 e 5.



O carbonato pode reagir com o cálcio em solução para produzir $CaCO_3(s)$ (BENJAMIN; LAWLER, 2013), conforme equação 6.



Dosagem de cal como parte do processo de abrandamento não parece ser intuitiva, pois está sendo adicionado cálcio na solução na qual está sendo tratada para sua redução, entretanto, a cal não possui um custo elevado e é uma fonte pronta de alcalinidade, e a adição de cálcio é relativamente fácil de precipitar como $CaCO_3(s)$. Esta aproximação resulta em formação adicional de sólidos e maior gerenciamento dos custos (BENJAMIN; LAWLER, 2013).

3.8.1 Estequiometria e modelos de equilíbrio para reações de precipitação

A formação de sólidos em processos de tratamento de água e efluentes é pouco entendida, e desse modo, geralmente os projetos são conservadores. É razoável admitir que, qualquer sólido que precipite em um processo de tratamento está em uma fase pura de uma única espécie, a atividade deste é sempre igual a 1 (BENJAMIN; LAWLER, 2013).

Se os íons constituintes do sólido se comportarem de maneira ideal em uma solução (ou seja, se todos possuírem $\gamma = 1$), então pode ser feita a substituição da concentração molar dessas espécies por suas atividades. Por exemplo, para uma solução em equilíbrio com $BaSO_4(s)$ puro conforme equação 7 (BENJAMIN; LAWLER, 2013):

$$K_{s0, BaSO_4(s)} = a_{Ba^{2+}} a_{SO_4^{2-}} = c_{Ba^{2+}} \gamma_{Ba^{2+}} c_{SO_4^{2-}} \gamma_{SO_4^{2-}} = c_{Ba^{2+}} c_{SO_4^{2-}} = 1.05 \times 10^{-10} \quad (7)$$

Em geral a hipótese de coeficientes de atividades iguais a 1 não são aceitáveis, seus valores devem ser determinados por modelos termodinâmicos. Para soluções com eletrólitos diluídos, modelos como de Debye-Hückel são adequados.

A medição da concentração total de metais dissolvidos é normalmente mais fácil que a análise individual das espécies. Portanto, grupos contendo espécies metálicas podem ser referenciados como sendo a concentração total (a soma das formas sólidas e solúveis) como TOTM, e as concentrações totais de sólidos dissolvidos e na fase sólida como TOTM_(aq) e TOTM_(s), respectivamente. Essas definições são utilizadas para diferentes grupos de espécies contendo ligantes (BENJAMIN; LAWLER, 2013).

A composição de equilíbrio de qualquer sistema aquoso pode ser encontrada identificando todas as espécies que existem no equilíbrio, e escrevendo o número igual de equações independentes que descrevem suas variáveis. Essas equações incluem expressões de balanço material e expressões de adequadas de constante de equilíbrio (em alguns casos, o balanço de carga é substituído pelo balanço material de H⁺). Quando apenas algumas poucas espécies estão presentes, e quando as reações dominantes entre os solutos são reações de ácido e base, as famílias de equações resultantes podem ser resolvidas analiticamente ou graficamente (utilizando diagramas de logC – pH). Em sistemas mais complicados, é mais prático utilizar programas computacionais que foram projetados especificamente para resolver os problemas de equilíbrio químicos (BENJAMIN; LAWLER, 2013).

Em uma solução ideal, a concentração de um complexo solúvel de um metal ligante com a fórmula ML_x é dada pela equação 8 (BENJAMIN; LAWLER, 2013).

$$c_{ML_x^{m-x}} = \beta_{ML_x^{m-x}} c_{M^{m+}} c_{L^{n-}}^x \quad (8)$$

$\beta_{ML_x^{m-x}}$ é a constante de equilíbrio para a reação de formação de um complexo dada na equação 9 (BENJAMIN; LAWLER, 2013):



Por convenção, a constante de equilíbrio para $i = 1$ é usualmente escrita como $K_{L,1}$ em vez de $\beta_{L,1}$ (BENJAMIN; LAWLER, 2013).

Se a solução contiver diversos ligantes diferentes (por exemplo, OH^- , CO_3^{2-} , EDTA) que possam formar complexos com M^{m+} , uma expressão geral para a concentração total de metais dissolvidos, $\text{TOTM}_{(\text{aq})}$, que pode ser expressa pela seguinte equação 10 (BENJAMIN; LAWLER, 2013):

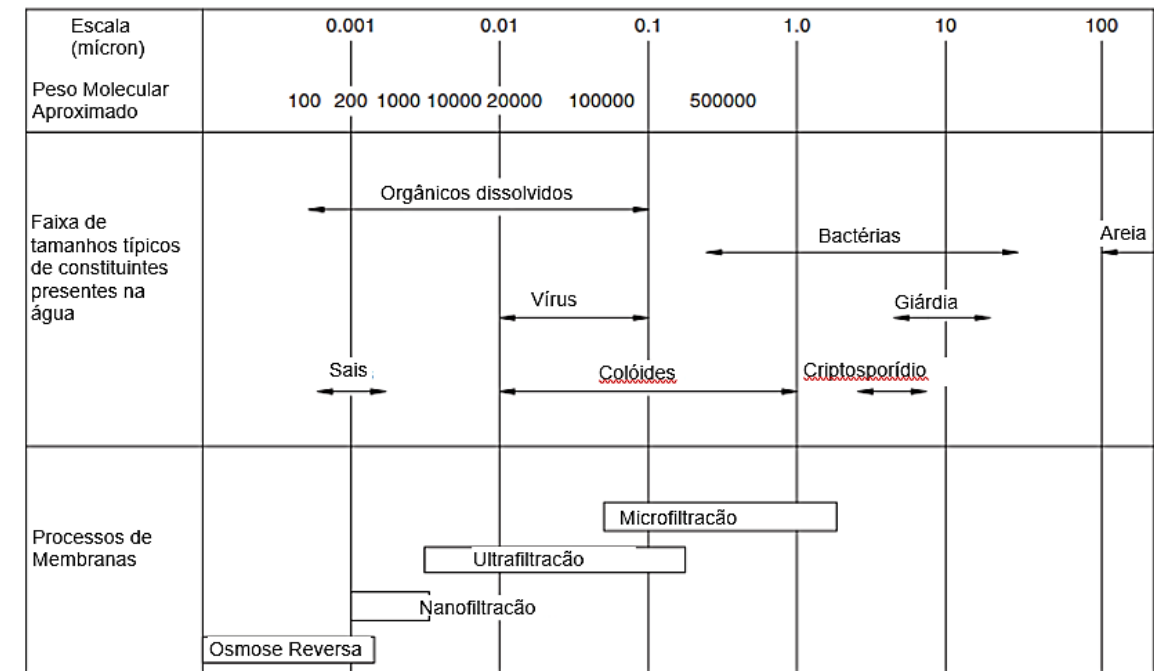
$$\text{TOTM}_{(\text{aq})} = c_M \left(1 + \sum_{i=1}^p \beta_M (L')_i c_{L'}^i + \sum_{i=1}^q \beta_M (L'')_i c_{L''}^i + \dots \right) \quad (10)$$

Na equação 10, L' e L'' representam diferentes ligantes e o produto C_M com os diferentes termos contados no parênteses, respectivamente, para os que contribuem para o $\text{TOTM}_{(\text{aq})}$ do íon livre no meio aquoso, M^{m+} , para todos os complexos de M com L' , para todos os complexos de M com L'' e assim por diante (BENJAMIN; LAWLER, 2013).

3.9 Processo de osmose reversa

Os sistemas de osmose reversa (RO), assim como os sistemas de ultrafiltração por membranas (UF) foram utilizadas em operações práticas no final dos anos de 1950 e início dos anos de 1960. O escopo dessa aplicação inicialmente era para dessalinização da água do mar e de água salobra. Contudo, foi com a elevação da demanda de água pela indústria, assim como para controle de poluentes, é que foram surgindo novas aplicações para os sistemas de membranas (FILMTEC REVERSE OSMOSIS MEMBRANE TECHNICAL MANUAL). Portanto, com o avanço da tecnologia de membranas ao passar dos anos e com a maior implantação destes sistemas, foi que, os valores de mercado das membranas diminuíram, elevaram a qualidade dos elementos com maiores rejeições de sais e menores pressões requeridas para operação. Na Figura 3, está sendo apresentado um guia com as faixas de filtração dos processos por membranas para remoção de cada tipo de constituinte na água.

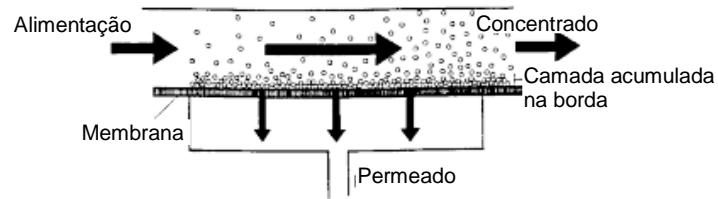
Figura 3 – Faixas de filtração para processos de separação sólido-líquido por membranas



Fonte: Water Quality & Treatment, 2011, p. 11.5.

As membranas de osmose reversa removem pequenos particulados e sais dissolvidos utilizando membranas que operam com fluxo cruzado, ou seja, o processo de filtração ocorre com a corrente pressurizada na alimentação que escoar em paralelo a superfície da membrana. Sendo que, uma fração do fluido passa através da membrana enquanto o rejeito com os particulados saem na corrente de concentrados. Desde que haja um escoamento contínuo sobre a superfície da membrana, o rejeito com os particulados não irão acumular em sua superfície (FILMTEC REVERSE OSMOSIS MEMBRANE TECHNICAL MANUAL). Portanto, o sistema de osmose reversa possui uma corrente de entrada e duas correntes de saída, sendo uma para o permeado que passou pela membrana e a outra de concentrado, como apresentado na Figura 4.

Figura 4 – Ilustração das correntes de entrada e saída no processo de separação por membranas

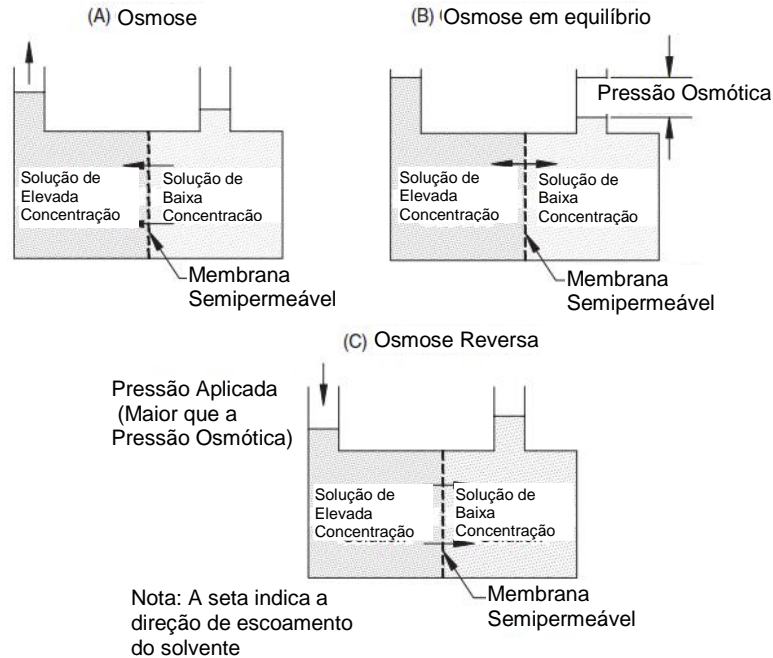


Fonte: FILMTEC reverse osmosis membrane technical manual

A membrana de osmose reversa atua como uma barreira para todos os sais dissolvidos, moléculas inorgânicas e moléculas orgânicas com peso molecular maior que aproximadamente 100 g/mol. Entretanto, as moléculas de água passam livremente pela membrana criando uma corrente de água purificada. A rejeição de sais dissolvidos é tipicamente de 95% até 99%. A pressão transmembrana para alimentação dos sistemas de osmose reversa variam de 5 bar para águas salobras até maiores que 84 bar para água do mar (FILMTEC REVERSE OSMOSIS MEMBRANE TECHNICAL MANUAL).

O fenômeno de osmose ocorre quando a água pura escoar de uma solução salina diluída através de uma membrana semipermeável para uma solução salina concentrada para equalizar a força da solução até atingir o equilíbrio. O fato de a membrana ser semipermeável significa que ela é permeável apenas para algumas espécies, mas não para os sais. O ponto de equilíbrio da coluna de água em termos de pressão de água contra a membrana é chamada de pressão osmótica. Se uma força for aplicada a esta coluna de água, então a direção do escoamento da água através da membrana pode ser revertida. Este é o fundamento do processo de osmose reversa, onde o escoamento revertido produz água pura da solução com sais, desde que a membrana não permeie os sais (FILMTEC REVERSE OSMOSIS MEMBRANE TECHNICAL MANUAL). A Figura 5 apresenta as condições para ocorrer à osmose (A), onde a água escoar através da membrana semipermeável da solução menos concentrada para mais concentrada até atingir a condição de equilíbrio em (B) e a condição de osmose reversa (C), quando aplicada uma pressão maior que a pressão osmótica no tanque com maior concentração de sais.

Figura 5 – Ilustração dos processos de osmose em tanques com soluções com diferentes concentrações separadas por uma membrana semipermeável



Fonte: Water Quality & Treatment, 2011, p. 11.18.

O transporte da água através da membrana ocorre pelo fenômeno de convecção sendo dependente da pressão, enquanto o transporte de soluto é independente da pressão. Termodinamicamente, a pressão osmótica é definida pela equação 11 (WATER QUALITY & TREATMENT, 2011, p. 11.47):

$$\pi = -\frac{R_g T}{V_w} \ln(x_w) \quad (11)$$

Onde π é a pressão osmótica, o volume molar da água V_w , a fração molar da água x_w e a constante ideal dos gases R_g . Em soluções diluídas, a pressão osmótica, pode ser estimada utilizando a lei de van't Hoff, no qual foi desenvolvido utilizando a lei dos gases ideais apresentada na equação 12.

$$\pi = -\frac{n_s}{V} R_g T \quad (12)$$

O número total de mols de solutos é n_s e V o volume total de solvente. Portanto, considerando a dissociação dos íons na solução, a equação de van't Hoff é apresentada pela equação 13.

$$\pi = i\phi CR_gT \quad (13)$$

C é a concentração molar do soluto na alimentação, i representa constante de dissociação, na qual é igual ao número de íons e moléculas por mol de soluto produzido pela dissociação do soluto e ϕ representa o fator de correção para comportamentos não-ideais. De modo geral, a pressão osmótica de águas salobras pode ser estimada considerando que para cada 100 mg/L da concentração total de sólidos dissolvidos (SDT) presente na água de alimentação será apresentada uma pressão osmótica dentro da câmara de alimentação da membrana de 7 kPa (1psi), conforme apresentado na equação 14 (WATER QUALITY & TREATMENT, 2011, p. 11.47).

$$\pi = \left(SDT \left[\frac{mg}{L} \right] \right) \cdot \frac{1 [psi]}{100 \left[\frac{mg}{l} \right] - SDT} \quad (14)$$

As principais terminologias utilizadas em processos de osmose reversa estão descritas a seguir:

Recuperação: a porcentagem da água de alimentação do sistema de membranas que saí do sistema como produto, ou seja, “permeado”. A recuperação é normalmente fixada no maior nível que irá maximizar a vazão de permeado enquanto deve ser prevenida a precipitação de sais supersaturados dentro do sistema de membranas.

Fluxo: a taxa de permeado transportado por unidade de área de membrana, sendo usualmente medido em litros por metro quadrado por hora (l/m².h).

O fluxo e a rejeição de sais de um sistema de membranas são as principais variáveis que são influenciadas quando se trata da eficiência do sistema de osmose reversa. Os fatores que afetam a eficiência são a pressão, temperatura, recuperação e concentração de sais na água de alimentação.

Com o aumento da pressão de alimentação, então haverá a redução da concentração de sólidos dissolvidos totais (SDT) no permeado, simultaneamente o fluxo de água para a corrente de permeado irá aumentar. Por sua vez, se apenas a temperatura da água de alimentação aumentar e todos os demais parâmetros se mantiverem constantes, nesta situação o fluxo de permeado e a passagem de sais também irão aumentar.

Para garantir a operação do sistema de membranas, alguns limites de qualidade de água de alimentação devem ser verificados, caso contrário as limpezas químicas serão mais frequentes e ou a sanitização das membranas pode ser necessária, e portanto, a redução da vida das membranas. Os parâmetros de qualidade da água de alimentação estão indicados na Tabela 6 (FILMTEC REVERSE OSMOSIS MEMBRANE TECHNICAL MANUAL).

Tabela 6 – Parâmetros dos fornecedores de membranas de osmose reversa para o limite máximo admissível para operação normal das membranas

Parâmetro	Limite máximo	Unidade
SDI (silt density index)	5	-
Óleos e graxas	0,1	mg/L
Carbono orgânico total (COT)	3	mg/L
Demanda Química de Oxigênio (DQO)	10	mg/L
Cloro livre	0,1	mg/L
Ferro bivalente (Fe ²⁺)	4	
Ferro trivalente (Fe ³⁺)	0,05	mg/L
Manganês (Mn ²⁺)	0,05	mg/L
Alumínio (Al)	0,05	mg/L

Fonte: Filmtéc Reverse Osmosis Membrane Technical Manual, p. 66.

O parâmetro SDI é uma unidade conhecida para determinar o índice de incrustação utilizando um teste de filtração programado em um intervalo de três momentos por onde a água escoar através de membranas de filtração com milíporos de 0,45 μm em escala laboratorial. O diâmetro interno do filtro utilizado é de 47 mm aplicando uma pressão de 207 kPag (30 psig) em um tempo de obtenção de dados que pode variar de 15 minutos a 2 horas dependendo da característica da água, conforme regulado pela ASTM D4189 (American Society for Testing and Materials) publicado em 2001.

4 METODOLOGIA

4.1 Característica do efluente aquoso

Foi selecionado um efluente de refinaria localizada no Brasil de característica apresentada na Tabela 4. Foram desconsiderados sólidos suspensos, óleos e graxas, gases e outros compostos que não sejam os sólidos inorgânicos dissolvidos. Quando presentes em quantidades significativas, tais componentes seriam removidos em operações unitárias a montante do processo estudado. Foram apenas considerados os íons em concentrações significativas que poderiam influenciar o equilíbrio químico, ou seja, serão considerados apenas os sais dissolvidos.

4.2 Modelagem matemática do precipitador baseado em equilíbrio químico

Para modelagem do precipitador, inicialmente foi determinado o equilíbrio químico do afluente indicado na Tabela 4, considerando especiação química e interação iônica por forças eletrostáticas. Os coeficientes de atividade foram calculados com a equação de Davies por intermédio do aplicativo Visual MINTEQ v3.1, visto que a aproximação seria mais adequada para a força iônica menor que 0,5 mol/L.

Os parâmetros requeridos para a concepção do precipitador são: vazão e concentrações dos íons dissolvidos na corrente de alimentação do precipitador, temperatura e pH no precipitador.

Neste precipitador, os reagentes serão adicionados continuamente em um tanque de mistura rápida em um processo contínuo, que é mais comum nos processos de precipitação, na qual devido ao consumo rápido da supersaturação que está relacionada à cinética de precipitação, o tempo de residência no tanque contínuo é curto.

Foram determinados os índices de saturação em relação a todos os sais dissolvidos, de forma a identificar os potenciais compostos incrustantes. Para tal, foram feitas simulações no programa Visual MINTEQ com dosagem de reagentes para precipitação a partir da condição do afluente. Foi analisada a influência dos diferentes reagentes na formação de precipitados, o índice de saturação de compostos que não precipitaram, os valores de pH,

força iônica e concentração de íons dissolvidos. Além disso, foi analisada a redução dos íons dissolvidos em função dos tipos e quantidades de reagentes dosados, sendo considerados como reagentes a cal (CaO), carbonato de sódio (Na₂CO₃), sulfato de sódio (Na₂SO₄) e cloreto de magnésio (MgCl₂).

4.3 Seleção dos químicos para coprecipitação dos sais

Os reagentes químicos selecionados foram identificados por meio de uma pesquisa de aplicações e estudos que visaram a precipitação de um ou mais íons presentes no efluente, os quais estão apresentados na Tabela 7. Segundo PARKS e EDWARDS (2006), é viável utilizar carbonato de sódio (soda) para precipitar componentes inorgânicos da água, tais como: As, Ba, Cr, Sr e V, com pH médio de 10,3 e segundo AL-MUTAZ e AL-ANEZI (2004), em processos de abrandamento da água com cal e soda para remoção de cálcio e magnésio, a sílica dissolvida é removida por adsorção dos precipitados e ainda mais eficiente com adição de cloreto de magnésio para precipitar formando silicato de magnésio com o pH ótimo entre 10-11 e uma eficiência de remoção média nesta faixa de 70%. He et al (2014) estudaram a coprecipitação de Sr e Ba de efluente do gás de xisto, utilizando excesso de sulfato de sódio (Na₂SO₄), e os resultados apresentaram uma elevada eficiência média de remoção de bário de 88% e bem menor para o estrôncio de 18%, atingindo o equilíbrio químico com sulfato em 30 min.

Tabela 7 – Lista de reagentes químicos empregados na precipitação

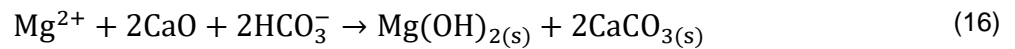
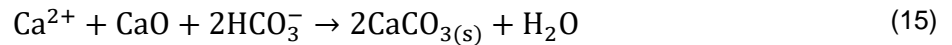
Reagente Químico (fórmula química)	Nomenclatura	Objetivo
CaO	óxido de cálcio (cal)	Fornecer excesso de cálcio e elevar o pH para precipitar sais contendo Ca ²⁺ e Mg ²⁺ . Requer o dobro de mols de CaO para precipitar Mg ²⁺ sem produzir Ca ²⁺ equivalente.
Na ₂ CO ₃	carbonato de sódio (soda)	Fornecer carbonato e elevar o pH para precipitar sais contendo Ca ²⁺ , Mg ²⁺ e Sr ²⁺
Na ₂ SO ₄	sulfato de sódio	Fornecer excesso de sulfato para precipitar o sal correspondente de Ba ²⁺
MgCl ₂	Cloreto de magnésio	Fornecer excesso de magnésio para precipitar H ₄ SiO ₄

Fonte: Produção do Próprio Autor

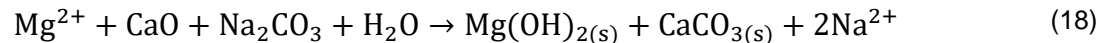
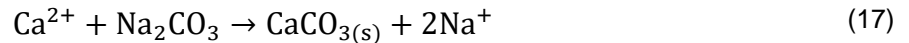
Como esclarecido no item 2.8, não foi considerada precipitação com hidróxido de sódio (NaOH), pois cal e a soda são mais econômicos e este não fornece carbonato para solução, o que poderia limitar a precipitação de Ca^{2+} e Sr^{2+} .

Algumas das reações químicas de precipitação com esses reagentes estão apresentadas a seguir.

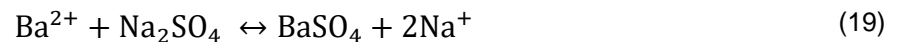
Reações com dosagem de CaO (cal) ou $\text{Ca}(\text{OH})_2$ (cal hidratada):



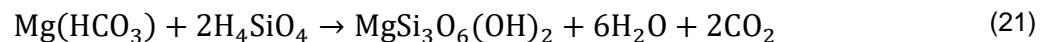
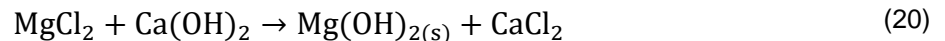
Reações com dosagem de Na_2CO_3 (soda):



Reação com dosagem de Na_2SO_4 :



Reações com dosagem de MgCl_2 :



4.4 Projeto do sistema de osmose reversa

Para projeto do sistema de osmose reversa, foi considerada a solução proveniente do precipitador. O projeto das membranas foi realizado utilizando o aplicativo de

um representante de membranas de osmose reversa o ROSA v.9.1 da DOW Water and Process.

Além disso, foi definida a vazão de projeto do sistema e o tipo de água que está sendo tratada no próprio programa. Para efluentes de processos convencionais de tratamento é requerido que o SDI (silt density index), medida de potencial de incrustação de sólidos suspensos, seja menor que 5.

Foram realizadas diversas simulações para identificar a condição hidráulica necessária para distribuição das correntes ao longo das membranas dentro dos vasos de pressão e de arranjo dos vasos para obter a maior eficiência de recuperação da água e de qualidade da água no permeado.

Os fatores que influenciam a eficiência do sistema de osmose reversa são a pressão efetiva, a temperatura, a recuperação e a concentração de sais na alimentação. A temperatura, concentração dos íons dissolvidos e a pressão foram mantidos constantes, a recuperação foi analisada em diversas proporções para conseguir o maior valor possível dentro das limitações hidráulicas e de saturação das membranas.

Para aumentar a recuperação do sistema de osmose reversa, foi analisado um sistema com mais de um estágio de membranas visando melhorar a recuperação até valores entre 50% e 75%. Em uma unidade de dessalinização da água do mar com um único estágio o máximo de recuperação é de 50% e por sua vez, unidades de desmineralização de água utilizam dois estágios de até 75% de recuperação.

Por se tratar de um efluente, para minimizar os problemas de incrustação das membranas são considerados os fluxos recomendados pelos fornecedores de membranas com SDI menor que 5, pois quanto maior o fluxo, maior é o potencial de incrustação nas membranas.

Como o efluente de refinaria não é amplamente estudado em aplicações de reúso com sistema de osmose reversa, portanto, foram utilizadas membranas de dessalinização de água do mar em função da maior resistência mecânica em operar com pressões maiores e por possuir maior rejeição de sais, ou seja, menor permeabilidade.

Para atingir a qualidade de água desmineralizada para caldeira, foi adicionado um segundo passo, alimentado pelo permeado do primeiro passo.

Por fim, os dados da característica da água da simulação do sistema de osmose reversa entre os estágios e do rejeito foram analisados no aplicativo Visual MINTEQ para

avaliação do índice de saturação dos compostos presentes nestas etapas de modo a avaliar o potencial de incrustação de sais nas membranas.

4.5 Análise de custo de investimento e de consumo de químicos

Para escolher a capacidade do sistema de tratamento que seria utilizado na análise de investimento, foi considerada a capacidade de tratamento que requer a menor quantidade total de sistemas instalados nas refinarias (item 3) e que teria a maior cobertura para atender a produção de efluente das refinarias no Brasil (item 4). Para tal, foram feitas as seguintes avaliações:

1. Foram identificadas e quantificadas as refinarias instaladas e em operação no Brasil, considerando a produção média diária de efluente e consumo médio diário de água de captação;
2. Foram definidas escalas de capacidade tratamento e calculada a quantidade de sistemas requeridos para cada refinaria;
3. Foram calculadas as quantidades totais de sistemas de tratamento requeridas em função da capacidade de tratamento;
4. Foram calculadas as porcentagens de cobertura de cada sistema de tratamento em função da produção de efluente por cada refinaria considerando uma variação de 10% para cima e para baixo da vazão de cada refinaria a ser atendida pelo sistema de tratamento.

Escolhida a capacidade de tratamento, foi feito o estudo de custo para construção desse sistema com levantamento de valores estimados com fornecedores de mercado para cada equipamento e material requerido.

A Tabela 8 apresenta a lista dos materiais orçados com pelo menos dois fornecedores do mercado, descritas as necessidades de cada equipamento e material que compõem o sistema de osmose reversa combinado com unidade de precipitação.

Tabela 8 - Equipamentos e materiais para o sistema de osmose reversa combinado com unidade de precipitação

Item	Equipamento, material ou serviço	Descritivo
1	Membranas de osmose reversa	Separação física das partículas
2	Vasos de membranas de osmose reversa	Armazenamento das membranas de osmose reversa para 6 elementos de membrana de 8" de diâmetro
3	Bomba de alta pressão para alimentar o sistema de osmose reversa	Fornecimento de pressão necessária para água permear a membrana de osmose reversa produzido a vazão requerida pelo sistema de osmose reversa. Para essa análise foi considerada bomba de alta pressão horizontal projetada conforme API 610 para aplicação em refinarias.
4	Fabricação de skid metálico	Estrutura metálica pré-fabricada para instalação dos equipamentos e matérias que compõe o sistema completo. Para essa análise de custo foi avaliado o preço por quilograma de material metálico e estimado o peso da estrutura metálica pelo fornecedor com base em uma unidade de osmose reversa de mercado para capacidade de 150 m ³ /h de alimentação.
5	Montagem de skid metálico, incluindo tubulação e infraestrutura de tubulação e de elétrica e instrumentação	Serviço de terceiros para instalação dos equipamentos e matérias no skid metálico e fornecimento de infraestrutura de integração dentro do skid. Para essa análise de custo foi avaliado o preço por quilograma e considerado o peso preliminar indicado pelo fornecedor de skid metálico.
6	Analisadores de condutividade	Medição da concentração total de sais dissolvidos que saem no permeado do sistema de osmose reversa. O controle da qualidade do permeado é feito junto a regulagem da válvula de controle de vazão no concentrado do sistema de osmose reversa (item 12).
7	Analisadores de pH	Medição de pH a montante do sistema de osmose reversa. O controle do pH será regulado pelo sistema de injeção de químicos na unidade de precipitação.
8	Analisadores de óleos e graxas	Medição da concentração de óleo e graxas a montante da unidade de precipitação para prevenir que o efluente entre no sistema com a concentração acima do limite permitido

9	Medidor e transmissor de vazão volumétrico tipo eletromagnético	<p>pelas membranas de osmose reversa.</p> <p>Medição de vazão volumétrica no permeado do sistema de osmose reversa. O controle da vazão de permeado é feita junto a regulagem da válvula de controle de vazão no concentrado do sistema de osmose reversa (item 12)</p>
10	Medidor e transmissor de pressão	<p>Medição de pressão a jusante da bomba de alta pressão do sistema de osmose reversa para controle da pressão que alimenta o sistema de osmose reversa. O controle pode ser feito com um inversor de frequência ou pela válvula de controladora de vazão (item 11)</p>
11	Painel de controle para unidade	<p>Para controle dos parâmetros necessário para atendimento das condições requeridas de processo no sistema, recebendo dados dos analisadores e instrumentos instalados, e atuando nas válvulas de controle e bombas de injeção e dosagem de químicos conforme necessidade. Para orçamento foi solicitado um painel padrão para unidade de osmose reversa de mercado, sem considerar área classificada e para os sinais analógicos e digitais de entrada e saída, foi indicado os instrumentos, analisadores e bombas listadas neste projeto conceitual.</p>
12	Válvula controladora de vazão	<p>Para atuar no controle da vazão e conseqüentemente na pressão, do sistema de osmose reversa.</p>
13	Sistema de limpeza química (CIP)	<p>Unidade completa para limpeza química ácida e básica de um sistema de osmose reversa. Para orçamento foi solicitado uma unidade padrão composta de bomba de recirculação, tanque, válvulas, tubulação e instrumentos para a quantidade de membranas requeridas no sistema de osmose reversa.</p>
14	Sistema de Injeção de químicos	<p>Unidade completa para injeção de químicos na unidade de precipitação, contemplando tanques, bombas de dosagem de químicos, instrumentos, válvulas e tubulação.</p>
15	Filtro cartucho	<p>Filtro cartucho para filtração de particulados maiores que 5 um a serem instalados a montante da unidade de precipitação para prevenir a entrada de sólidos suspensos no sistema de osmose reversa. Para orçamento foram solicitados dois filtros idênticos para atender a capacidade instalada do sistema de tratamento. Foi solicitado dois filtros</p>

16	Tanque de mistura em fibra de vidro	<p>para caso um destes necessite de substituição, o outro possa operar sem ser necessário a parada completa do sistema para substituição de cartuchos dentro do filtro. O filtro é composto conjunto de válvulas manuais, alívio de pressão e de analisados de pressão diferencial para identificar quando o filtro está saturado requerendo a substituição do cartucho.</p> <p>Tanque para mistura do efluente e dos químicos injetados para reação química dos sólidos dissolvidos com os químicos para formação dos precipitados. Para orçamento foi considerando o tanque de capacidade requerido conforme a capacidade de tratamento do sistema de tratamento e em fibra de vidro para evitar problemas de corrosão pelos químicos em um tanque metálico. Os produtos de corrosão produzem sais metálicos de ferro que são danosos para as membranas de osmose reversa.</p>
17	Misturador	<p>Misturador para homogeneizar os químicos injetados com efluente; Para orçamento foi avaliado em função da capacidade do tanque.</p>
18	Analisador de nível	<p>Analisador de nível do tanque de mistura para manter o nível constante sendo controlada pela válvula controladora de vazão instalada a jusante do precipitador (item 19).</p>
19	Válvula controladora de vazão do precipitador	<p>Válvula controladora de vazão do precipitador instalada a jusante do tanque para manter a vazão constante para a bomba do sistema de osmose reversa e o nível no tanque do precipitador. Caso a vazão ou o nível não esteja adequado poderá desviar o efluente para outra linha de processo.</p>

Fonte: Produção do Próprio Autor

Os valores obtidos foram estimados pelos fornecedores por ser um projeto de estudo conceitual sem informações detalhadas de um projeto de engenharia. As informações enviadas ao fornecedor se baseiam no dimensionamento de processo do sistema de osmose reversa desenvolvido com base na capacidade antes mencionada.

Com a estimativa do custo de construção do sistema de osmose reversa combinado com a unidade de precipitação, foi feita também a análise complementar do custo de consumo

anual de químicos pelo sistema para comparação com o custo de compra de água desmineralizada de uma refinaria para aplicação em caldeiras de geração de vapor e da opção de expansão da estação de tratamento de água e da estação de água desmineralizada de uma refinaria existente.

5 RESULTADOS E DISCUSSÕES

5.1 Características do efluente no equilíbrio químico

A composição do efluente de refinaria com base nas espécies químicas após o tratamento biológico de uma refinaria localizada no Brasil foi apresentada na Tabela 4. O balanço de cargas foi calculado a partir da concentração dos componentes e suas cargas, conforme mostrado na Tabela 9. Foi observada maior concentração de ânions do que cátions. Essa diferença pode estar relacionada aos erros analíticos de medição da concentração dos íons.

Tabela 9 – Composição de espécies químicas no equilíbrio químico e balanço de carga do efluente bruto típico de refinaria no Brasil

Constituintes	mg/L	Massa molar	mM	meq/mmol	meq/L
Ba ⁺²	0,27	137	0,002	2	0,00
Ca ⁺²	52,10	40	1,300	2	2,60
Cl ⁻	377,97	35	10,662	1	-10,66
CO ₃ ⁻²	67,09	44	1,524	2	-3,05
F ⁻	0,69	19	0,036	1	-0,04
H ⁺	1,93	1	1,918	1	1,92
H ₄ SiO ₄	31,04	96	0,323	4	1,29
K ⁺	11,50	39	0,294	1	0,29
Mg ⁺²	7,52	24	0,309	2	0,62
Na ⁺	179,00	23	7,786	1	7,79
NH ₄ ⁺	0,60	18	0,033	1	0,03
NO ₃ ⁻	22,35	62	0,360	1	-0,36
PO ₄ ⁻³	2,74	95	0,029	3	-0,09
SO ₄ ⁻²	163,00	96	1,697	2	-3,39
Sr ⁺²	1,83	88	0,021	2	0,04
					Balanço de carga calculado: -4,293
					Balanço de carga equilíbrio químico: -4,292

Fonte: Produção do Próprio Autor

A concentração total de H₄SiO₄ foi obtida através da conversão molar de SiO₄ dissolvido presente na solução inicial.

As concentrações totais dos íons H^+ e CO_3^{2-} foram obtidas através da simulação do equilíbrio químico na condição inicial utilizando o aplicativo Visual MINTEQ para as condições iniciais de pH de 6,74 e temperatura de 24 °C .

Considerando a concentração molar dos íons presentes e suas respectivas cargas, a força iônica foi calculada através da equação 22.

$$I = \frac{1}{2} \sum_1^n C_i Z_i^2 = 0,0158 \quad (22)$$

Calculada a força iônica, o aplicativo Visual MINTEQ também calcula os coeficientes de atividade dos íons monovalentes e bivalentes, corrigindo as constantes de equilíbrio com a temperatura e determinando as concentrações molares no equilíbrio químico dos compostos e íons presentes.

No equilíbrio químico, a simulação no Visual MINTEQ forneceu a distribuição de concentração dos íons totais dissolvidos na fase aquosa e precipitados na forma de sais conforme apresentado na Tabela 10.

Tabela 10 – Distribuição da concentração de íons totais, dissolvidos e precipitados na condição de equilíbrio químico da efluente bruto típica de uma refinaria no Brasil

Constituintes	Concentração dos íons totais (mg/L)	Concentração de íons dissolvidos totais (mg/L)	Concentração de precipitados totais (mg/L)	Porcentagem de precipitados (%)
Ba ⁺²	0,27	0,028	0,242	89,7%
Ca ⁺²	52,10	49,864	2,235	4,3%
Cl ⁻	377,97	377,968	0,000	0,0%
CO ₃ ⁻²	67,09	66,776	0,316	0,5%
F ⁻	0,69	0,408	0,282	40,9%
H ⁺	1,93	1,933	0,000	0,0%
H ₄ SiO ₄	31,04	9,295	21,740	70,0%
K ⁺	11,50	11,499	0,000	0,0%
Mg ⁺²	7,52	7,498	0,021	0,3%
Na ⁺	179,00	178,952	0,050	0,0%
NH ₄ ⁺	0,60	0,600	0,000	0,0%
NO ₃ ⁻	22,35	22,352	0,000	0,0%
PO ₄ ⁻³	2,74	0,012	2,728	99,6%
SO ₄ ⁻²	163,00	162,831	0,169	0,1%
Sr ⁺²	1,83	1,830	0,000	0,0%

Fonte: Produção do Próprio Autor

Como pode ser verificado na Tabela 10, os íons Ba²⁺, H₄SiO₄, F⁻ e PO₄³⁻ precipitaram em maior proporção. O motivo para tais elevadas concentrações de precipitados se deve à supersaturação desses íons e também pelo íon ser o limitante do composto formado. No caso do composto BaSO₄, quase todo Ba²⁺ precipita, mas apenas 0,1% do SO₄²⁻ precipita por este estar em excesso. A Tabela 10 refere-se a um sistema em equilíbrio onde o índice de saturação igual a 0 (log(S)=0) para os compostos que precipitaram e log(S)<0 para os demais. A Tabela 11 apresenta os sólidos que podem se formar na solução ao atingir o equilíbrio químico. Os índices de saturação maiores que zero (log(S)>0) indicam que o efluente está supersaturado em relação a uma determinada espécie química e que por tal motivo, irá formar precipitados do respectivo composto iônico indicado na tabela até atingir o equilíbrio químico. Portanto, foi possível constatar que bário (Ba²⁺) na forma de sulfato de bário (BaSO₄) e sílica ácida dissolvida (H₄SiO₄) como quartzo (SiO₂), são os principais compostos iônicos formados.

Tabela 11 – Índices de saturação dos principais compostos iônicos que podem ser formados pelo efluente antes de atingir o equilíbrio químico

Compostos Iônicos	Mineral	Índice de Saturação (log(S))
CaSO ₄	Anidrita	-1,856
CaCO ₃	Aragonita	-1,451
CaCO ₃	Calcita	-1,307
CaCO ₃	Vaterita	-1,876
CaSO ₄	Gesso	-1,602
Ca(OH) ₂	Cal	-22,5
CaF ₂	Fluorite	-1,672
Ca ₅ (PO ₄) ₃ (OH)	Hidroxiapatita	2,467
Ca _{9,49} Na _{0,36} Mg _{0,14} (PO ₄) _{4,8} (CO ₃) _{1,2} F _{2,48}	Carbonato- Fluorapatita	12,121
Mg(OH) ₂	Brucita	-7,471
Mg(CO) ₃	Magnesita	-2,927
Mg ₃ (Si ₂ O ₅)(OH) ₄	Crisótilo	-10,205
Mg ₄ (Si ₂ O ₅) ₃ (OH) ₂ .6H ₂ O	Sepiolita	-6,903
SiO ₂	Quartzo	0,524
BaSO ₄	Barita	0,986
BaCO ₃	Witherita	-4,006
SrSO ₄	Celestita	-1,377
SrCO ₃	Estrationita	-2,298

Fonte: Produção do Próprio Autor

5.2 Análise da composição dos reagentes químicos para coprecipitação

Com a avaliação dos íons presentes no efluente de refinaria que foram apresentados na Tabela 10 e os sais que poderiam ser formados no equilíbrio químico indicados na Tabela 11, foram feitas simulações de equilíbrio químico no Visual MINTEQ com a dosagem dos reagentes químicos apresentados na Tabela 7, ao passo da titulação destes reagentes de 0,001 L para uma solução de 1 L.

Na Figura 6, estão apresentadas as misturas de reagentes químicos utilizados com titulação contínua em passos de concentrações pré-definidas de 0,1 mol/L para cada reagente. A Figura 6 também apresenta os gráficos das concentrações dos íons

dissolvidos Ba^{2+} , Ca^{2+} e Sr^{2+} , em função do pH para cada mistura de reagentes dosados no efluente de refinaria.

O gráfico referente ao íon Ba^{2+} , mostra que na ausência de sulfato não há precipitação de barita (linha azul escuro). Ao contrário, há alguma dissolução da barita inicial (a água bruta já tinha barita sólida). Em todos os outros casos, onde houveram dosagem de sulfato (SO_4^{2-}), foi observada precipitação de Ba^{2+} na forma de BaSO_4 (barita).

Comparando as diferentes dosagens na presença de sulfato, notou-se que adição de cálcio na forma de cal é prejudicial para precipitar barita. Isto ocorre porque a adição concomitante de Ca^{2+} e SO_4^{2-} promove a precipitação de sulfato de cálcio (ver adiante), impedindo o acúmulo de íons sulfato no meio.

Comparando-se as adições de sulfato na ausência de cálcio (linhas verde e azul clara), observa-se um efeito positivo com a presença de magnésio. Isso ocorre porque o magnésio aumenta a disponibilidade de SO_4^{2-} no meio, pois o seu excesso irá promover a precipitação de mais carbonato, como será visto adiante.

O gráfico referente ao íon Ca^{2+} , apresenta que a dosagem de cal hidratada $\text{Ca}(\text{OH})_2$ promove a conversão de bicarbonato (HCO_3^-) em carbonato (CO_3^{2-}) pela elevação do pH e o CO_3^{2-} reage com Ca^{2+} para precipitar CaCO_3 . Com o excesso de dosagem de cal haverá esgotamento do CO_3^{2-} e aumento da concentração de Ca^{2+} dissolvido (linha roxa). Com a dosagem de cálcio e soda (linha azul escuro) haverá maior disponibilidade de CO_3^{2-} para aumentar a precipitação de CaCO_3 .

A dosagem de cálcio, soda e sulfato não afeta a concentração de Ca^{2+} em solução (comparar linhas azul escuro e vermelha). Este comportamento é explicado pela precipitação do próprio reagente na forma de sulfato de cálcio.

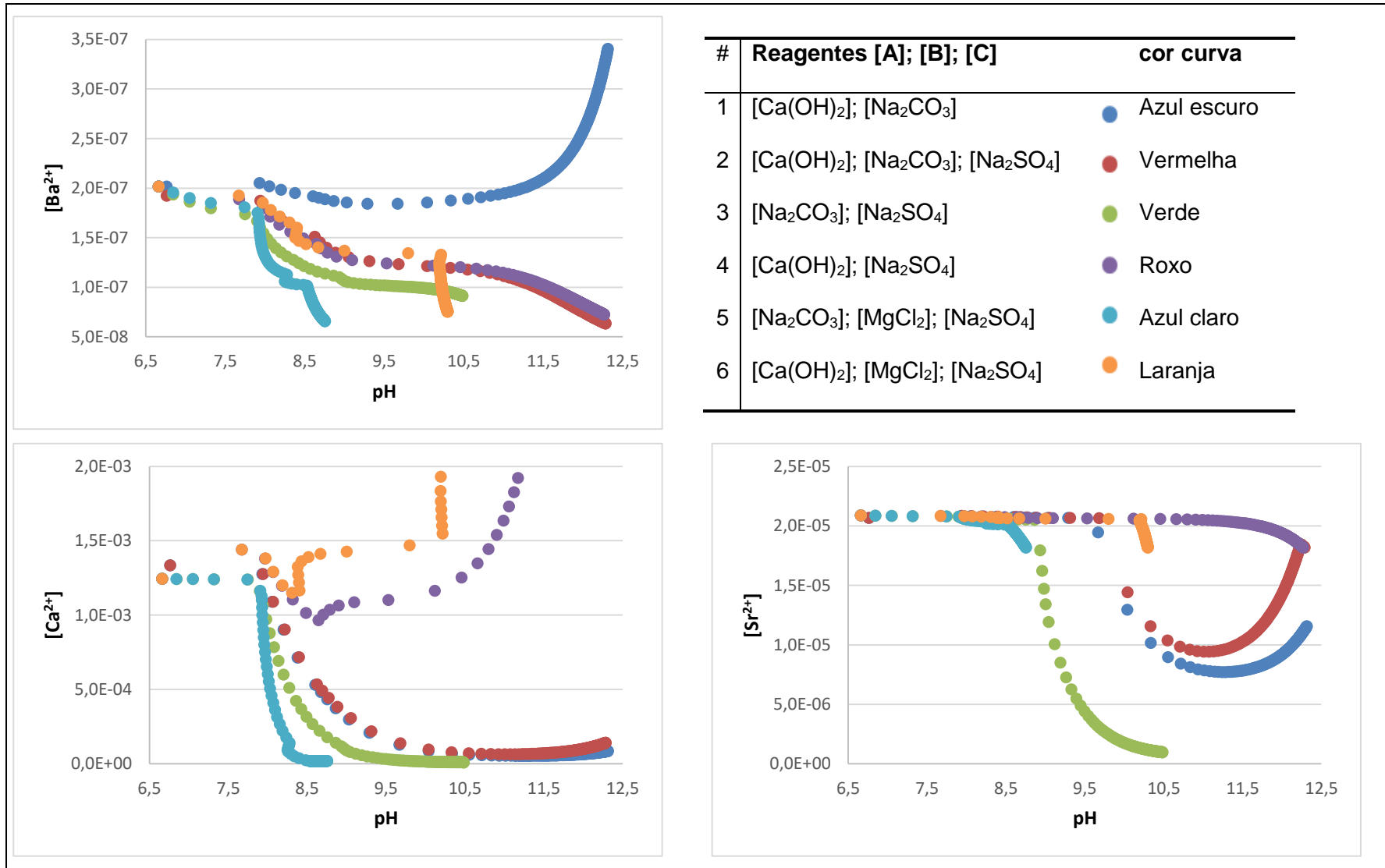
A dosagem de soda (linha verde) promove o aumento do pH e suprime o meio do íon limitante carbonato, promovendo uma grande remoção do carbonato de cálcio. A dosagem adicional de magnésio promove uma precipitação em um pH menor devido ao consumo da alcalinidade pela precipitação do magnésio (linha azul claro), como será visto adiante.

O gráfico referente ao íon Sr^{2+} , mostra que o estrôncio pode ser precipitado na forma de SrSO_4 ($K_{ps} = 3,44\text{E-}7$) e SrCO_3 ($K_{ps} = 5,6\text{E-}10$). Sendo assim, o estrôncio tende a precipitar mais rapidamente por excesso de CO_3^{2-} do que pelo SO_4^{2-} (linhas azul escuro, vermelho, verde).

A dosagem de Ca(OH)_2 apresentou menor capacidade de precipitação de Sr^{2+} (linha azul escuro e vermelho), pois o excesso de Ca^{2+} na solução acaba por consumir alcalinidade para formar CaCO_3 e CaSO_4 .

A dosagem de MgCl_2 apresentou menor capacidade de precipitação de Sr^{2+} (linha azul claro e laranja), principalmente quando não há dosagem de Na_2SO_4 , pois o excesso de Mg^{2+} na solução acaba por consumir alcalinidade para formar Mg(OH)_2 .

Figura 6 - Curvas das concentrações de Ba^{2+} , Ca^{2+} e Sr^{2+} dissolvidos em função dos pHs para cada composição de reagentes dosados na solução a ser titulada do efluente de refinaria



Fonte: Produção do Próprio Autor

A Figura 7 apresenta os gráficos das concentrações de Mg^{2+} , H_4SiO_4 , CO_3^{2-} e SO_4^{2-} dissolvidos em função dos pHs para cada composição de reagentes dosados na solução a ser titulada no efluente de refinaria.

O gráfico referente ao íon Mg^{2+} , mostra que o magnésio é precipitado principalmente na forma de $Mg(OH)_2$ como brucita ($K_{ps} = 5,61E-12$) ou amorfo ($K_{ps} = 3,91E-11$), mas também pode precipitar sílica dissolvida. Como apresentado nas curvas, a precipitação desses compostos ocorre pelo consumo de alcalinidade do meio e formação de compostos sílica, e quando há dosagem de $MgCl_2$, o seu excesso faz aumentar a concentração de íons Mg^{2+} na solução.

O gráfico referente ao composto H_4SiO_4 dissolvido, mostra que a sílica ácida pode ser removida com a adição de $MgCl_2$. Íons Mg^{2+} reagem com H_4SiO_4 para formar $Mg_4Si_6O_{15}(OH)_2 \cdot 6H_2O$ (Sepiolita) e $Mg_3(Si_2O_5)(OH)_4$ (Crisolita).

A proximidade do pH 8,5 para precipitar a sílica ácida se deve ao consumo de Mg^{2+} inicial devido à elevação do pH com soda ou cal para formar $Mg(OH)_2$ e também pela formação dos compostos de sílica requererem um meio alcalino com presença de íons Mg^{2+} (linhas azul claro e laranja). Quando não há dosagem de $MgCl_2$, ocorre a precipitação de Mg^{2+} formando principalmente $Mg(OH)_2$, fazendo com que aumente a concentração de sílica ácida dissolvida (linha roxa).

O gráfico referente ao composto CO_3^{2-} dissolvido, mostra que a dosagem de CO_3^{2-} na forma de Na_2CO_3 ou com a elevação do pH por $Ca(OH)_2$ transformando HCO_3^- em CO_3^{2-} , irá supersaturar a solução nesse íon até um determinado pH onde irá ocorrer a precipitação dos sais de cátions bivalentes de, tais como Ca^{2+} e Sr^{2+} .

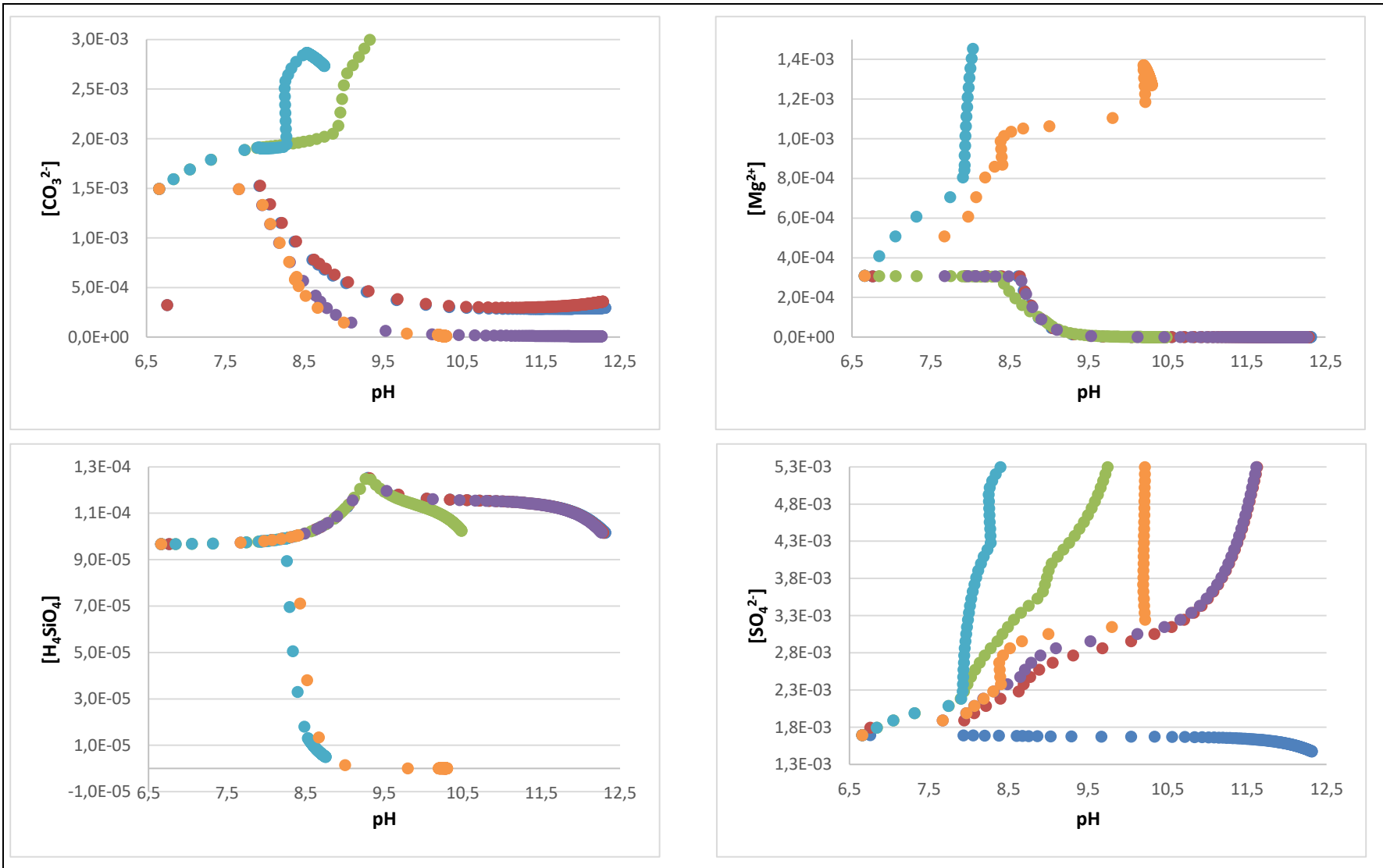
A diferença na queda das curvas significa que há um excesso de Na_2CO_3 sendo dosado que está produzindo novos precipitados com Ca^{2+} que está sendo dosado na forma de $Ca(OH)_2$ (linhas roxa e azul escuro).

As curvas ascendentes indicam que o íon Mg^{2+} está consumindo alcalinidade e, portanto, reduzindo a conversão de HCO_3^- em CO_3^{2-} e principalmente que há falta de Ca^{2+} para ser consumido pelo excesso de CO_3^{2-} que está sendo dosado na forma de Na_2CO_3 (linhas verde e azul clara).

O referente ao composto SO_4^{2-} dissolvido, mostra que o SO_4^{2-} está sendo dosado com principal objetivo de precipitar Ba^{2+} na forma de $BaSO_4$ e este íon é apresentado em baixa concentração na solução, portanto, praticamente todas as curvas ascendentes

indicam dosagem em excesso de SO_4^{2-} que está dissolvido em solução. Nos casos em que sulfato e cálcio são adicionados simultaneamente, a concentração de sulfato não se eleva tão rapidamente pois há formação de sulfato de cálcio (linhas laranja, roxa e vermelha). Desse modo, foi possível avaliar que o melhor modo de redução de sais bivalentes na solução seria dosar Na_2SO_4 para remoção de Ba^{2+} na forma de BaSO_4 , Na_2CO_3 para precipitar Ca^{2+} na forma de CaCO_3 e Sr^{2+} na forma de SrCO_3 . O CO_3^{2-} dosado também irá elevar o pH para precipitar Mg^{2+} na forma de $\text{Mg}(\text{OH})_2$. De modo a precipitar sílica ácida, seria necessário dosar MgCl_2 , porém avaliando previamente a saturação do meio para não ter excesso do íon Mg^{2+} que irá consumir a alcalinidade.

Figura 7 - Curvas das concentrações de CO_3^{2-} , Mg^{2+} , H_4SiO_4 e SO_4^{2-} dissolvidos em função dos pHs para cada composição de reagentes dosados na solução a ser titulada do efluente de refinaria



Fonte: Produção do Próprio Autor

5.3 Avaliação da concentração dos químicos para coprecipitação

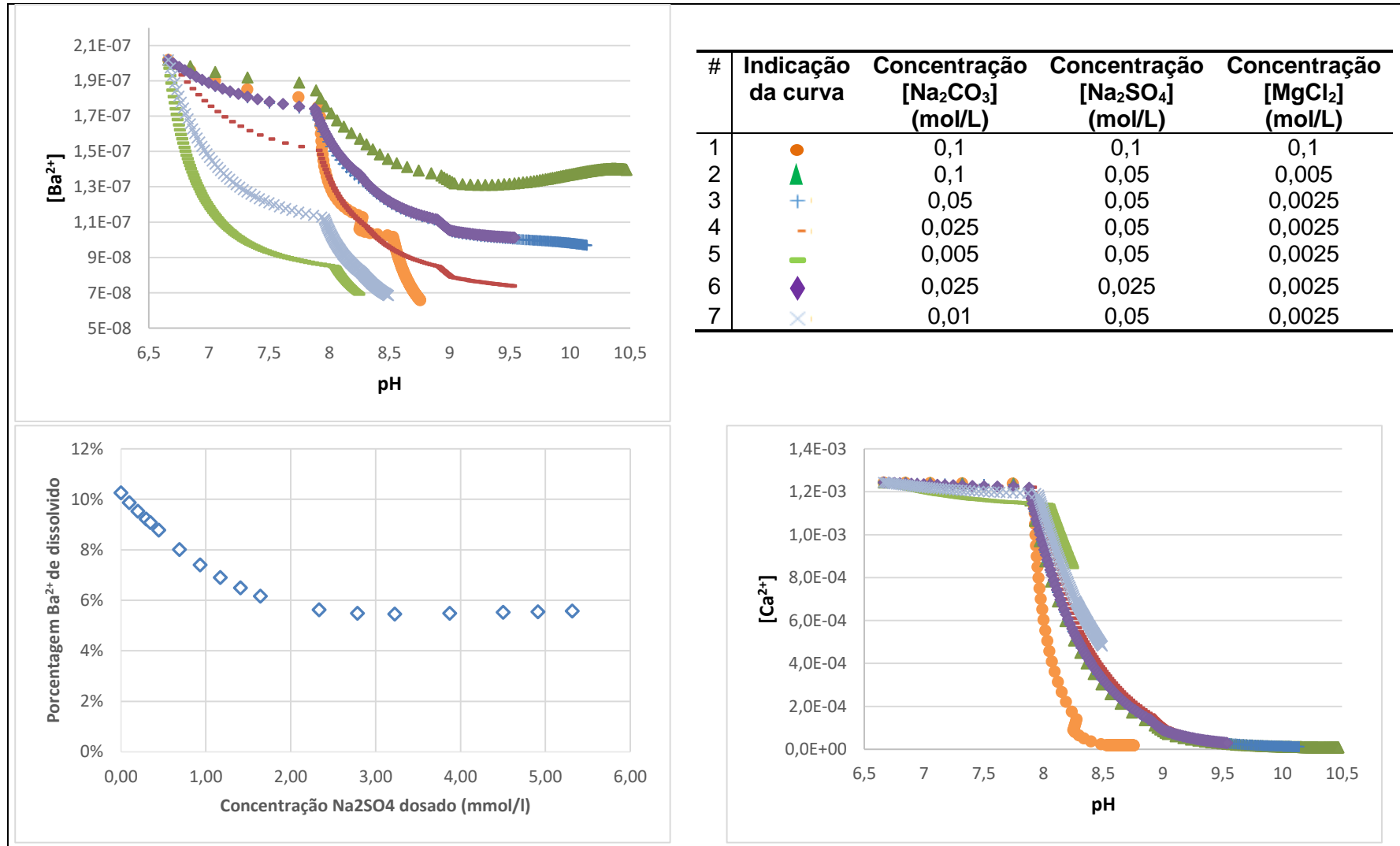
Vejamos a seguir, considerando a dosagem dos químicos como sendo de Na_2CO_3 , Na_2SO_4 e MgCl_2 , o efeito das concentrações desses reagentes sobre a quantidade de precipitados dos sais de interesse. Foram avaliadas as condições indicadas nas Figura 8 e Figura 9, que apresentam os gráficos das concentrações dos componentes dissolvidos Ba^{2+} , Ca^{2+} , Sr^{2+} , Mg^{2+} , H_4SiO_4 , CO_3^{2-} e SO_4^{2-} em função do pH.

O gráfico referente ao íon Ba^{2+} , mostra que é mais eficiente remover Ba^{2+} mediante a maior concentração de SO_4^{2-} e menor concentração de CO_3^{2-} . Pode-se entender que o excesso de CO_3^{2-} em solução dificulta a formação de BaSO_4 pela saturação da solução com carbonatos.

A precipitação de BaSO_4 não está diretamente relacionada a elevação do pH, mas a presença de SO_4^{2-} no meio. Portanto, para o íon Ba^{2+} , também foi elaborado o gráfico que relaciona a concentração de Na_2SO_4 adicionado ao meio em função da precipitação de Ba^{2+} na forma de BaSO_4 . Este gráfico apresentou que a eficiência máxima de remoção do íon Ba^{2+} dissolvido na forma de precipitado BaSO_4 está entre 94% e 95%. A eficiência de remoção estabiliza na faixa de concentração de adição de Na_2SO_4 próximo de 3 mmol/L.

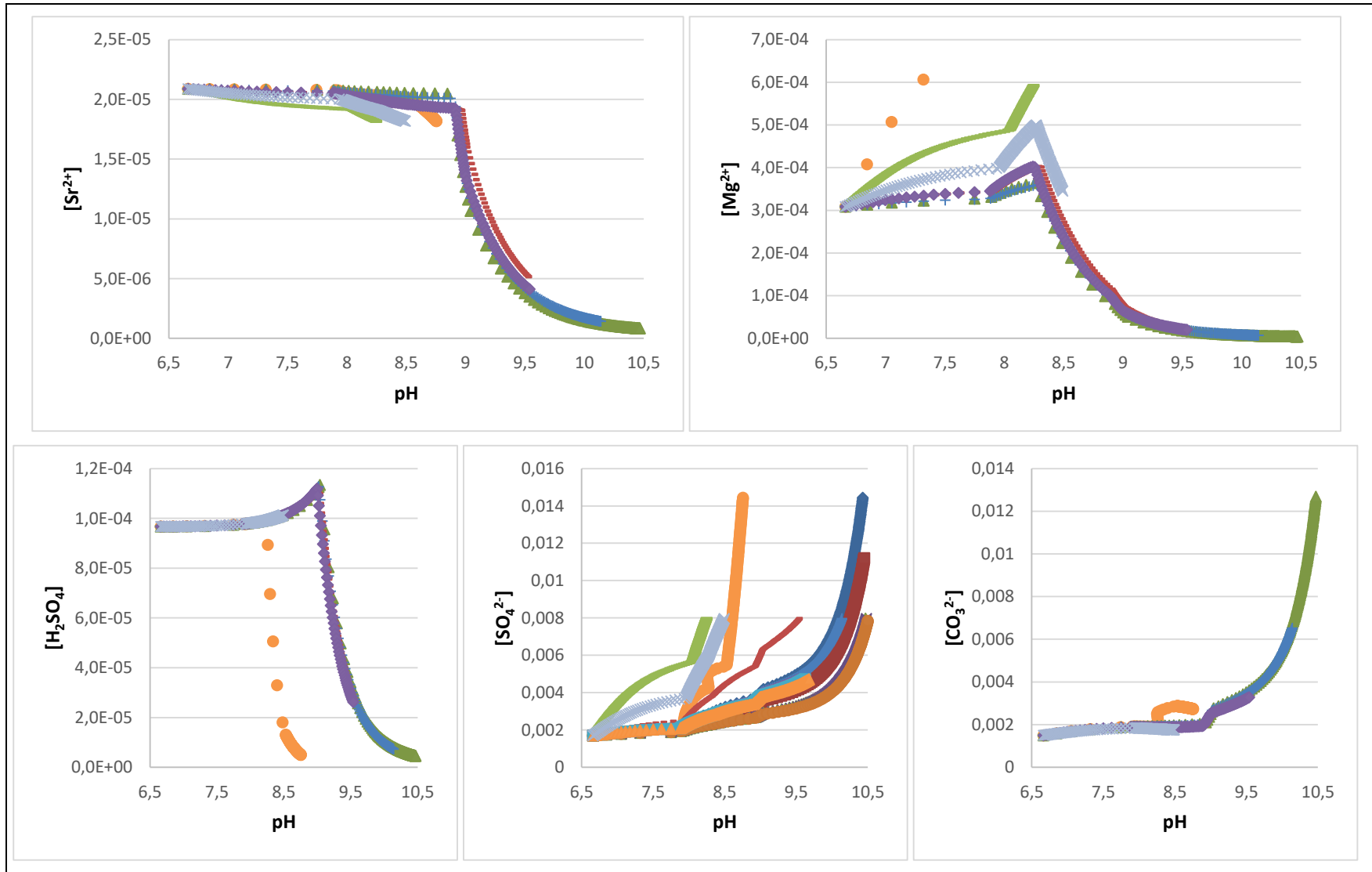
O gráfico referente ao íon Ca^{2+} , mostra que quanto maior a concentração de CO_3^{2-} no meio, mais favorável será a formação de CaCO_3 (curvas laranja, roxa e verde escuro), sendo o pH de transição entre 7,5 e 8,5. O gráfico referente ao íon Sr^{2+} , mostra que a remoção de Sr^{2+} é unicamente controlada pelo pH, pois há carbonato suficiente para a formação do SrCO_3 . O gráfico referente ao íon Mg^{2+} , mostra que a precipitação do magnésio requer elevação do pH como esclarecido anteriormente e que quanto maior a disponibilidade de CO_3^{2-} no meio, maior será a formação de $\text{Mg}(\text{OH})_2$. O gráfico referente ao composto H_4SiO_4 dissolvido, mostra que é mais eficiente remover a sílica ácida, quanto maior for a concentração de Mg^{2+} , e não deve ter excesso de CO_3^{2-} pois este irá também precipitar Mg^{2+} como $\text{Mg}(\text{OH})_2$ (curva laranja), mas deve ter CO_3^{2-} suficiente para elevar o pH acima de 8,75. O gráfico referente ao composto SO_4^{2-} dissolvido, mostra que como SO_4^{2-} está sendo dosado com principal objetivo de precipitar Ba^{2+} na forma de BaSO_4 e este íon é apresentado em baixa concentração na solução, portanto, praticamente todas as curvas ascendentes indicam dosagem em excesso de SO_4^{2-} .

Figura 8 - Curvas das concentrações de Ba^{2+} e Ca^{2+} dissolvidos em função dos pHs para cada titulação de Na_2CO_3 , Na_2SO_4 e $MgCl_2$ em diferentes concentrações a serem titulados no efluente de refinaria e curva da porcentagem de Ba^{2+} dissolvido pela concentração de Na_2SO_4 puro adicionado na solução (mmol/l)



Fonte: Produção do Próprio Autor

Figura 9 - Curvas das concentrações de Sr^{2+} , Mg^{2+} , H_2SO_4 , SO_4^{2-} e CO_3^{2-} dissolvidos em função dos pHs para cada titulação de Na_2CO_3 , Na_2SO_4 e MgCl_2 em diferentes concentrações a serem titulados no efluente de refinaria

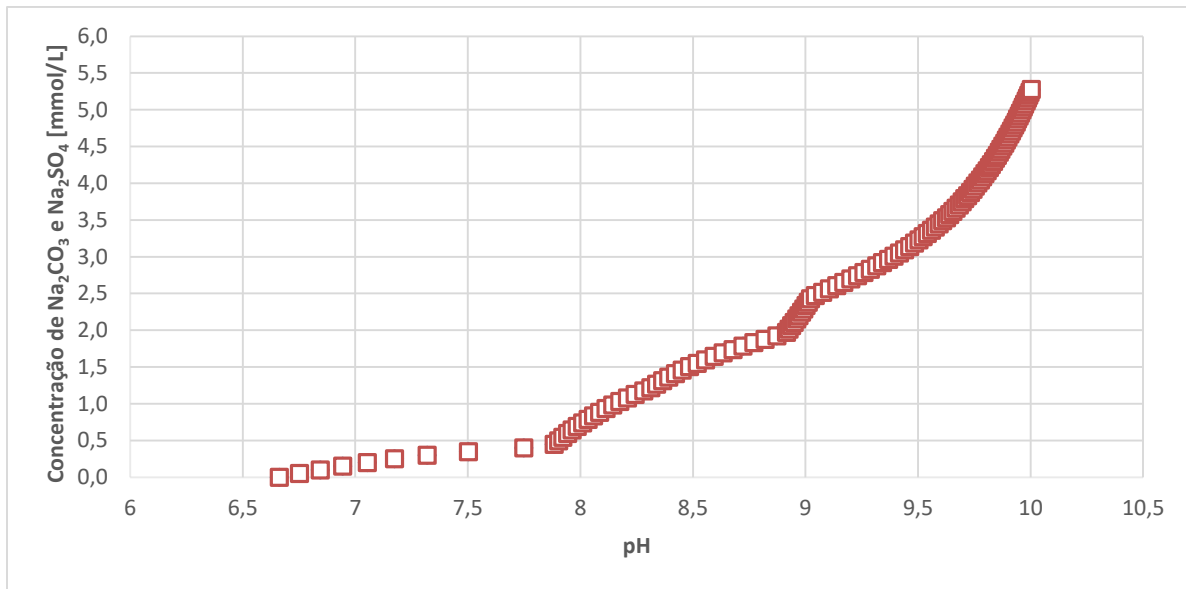


Fonte: Produção do Próprio Autor

A análise dos gráficos da concentração dos íons dissolvidos em função do pH com curvas de diferentes relações de concentração entre os reagentes utilizados, apresentou que dentre as relações avaliadas, a mais adequada para coprecipitação dos íons bivalentes e sílica seria com Na_2CO_3 a 0,05 mol/L, Na_2SO_4 a 0,05 mol/L e MgCl_2 a 0,0025 mol/L. Isso porque acompanhando a curva laranja do gráfico com as curvas de concentração do magnésio na Figura 9, onde está sendo adicionado todos os reagentes na mesma concentração de 0,1 mol/L. Esta indicou que a proporção de adição de Mg^{2+} tem que ser bem menor para remoção de sílica, visto que seu excesso irá consumir o próprio carbonato adicionado apresentado no gráfico com as curvas de concentração do carbonato, onde a concentração do carbonato dissolvido fica praticamente constante. As curvas azul claro e verde claro nos gráficos com as curvas de concentração de Ca^{2+} e Sr^{2+} nas Figuras 8 e 9 respectivamente, indicaram que para remoção dos mesmos é necessária maior concentração de carbonato no meio e que as dosagens com concentrações menores que 0,01 mol/L não foram eficientes para precipitação destes íons, mesmo com a concentração de MgCl_2 adicionado sendo bem menor em 0,0025 mol/L. O gráfico com as curvas de concentração de Ba^{2+} na Figura 8, apresentou que as menores concentrações foram atingidas com as curvas laranja, azul claro e verde claro, onde foram adicionados Na_2SO_4 e Na_2CO_3 na mesma proporção ou maior para Na_2SO_4 , porém como é necessário elevar o pH com carbonato para precipitação dos demais compostos foi escolhida a mesma proporção entre os dois reagentes.

Considerando estas concentrações de reagentes e titulando em passo constante de 0,001 L para uma solução de 1 L a ser titulada, foi realizada a simulação da condição de equilíbrio químico em cada passo, iniciando a simulação com a qualidade do efluente bruto. Portanto, foi obtida a seguinte curva de concentração dos reagentes em solução em função do pH indicada no Gráfico 1. Como as relações são fixas, a curva dos titulantes Na_2CO_3 e Na_2SO_4 é única, pois estes estão sendo dosados na mesma proporção em cada passo, por sua vez o titulante MgCl_2 não está representado pois sozinho não está diretamente relacionado ao pH, mas segue a proporção de concentração vinte vezes menor.

Gráfico 1 - Curvas de titulação para as concentrações de titulantes Na_2CO_3 e Na_2SO_4 em função dos pHs para o efluente de refinaria

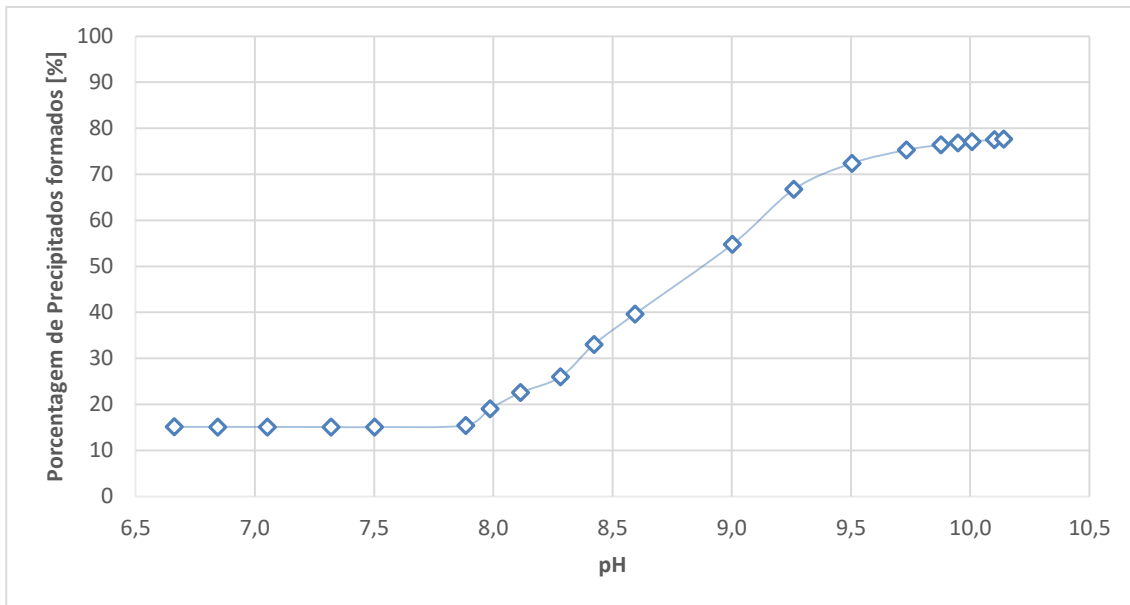


Fonte: Produção do Próprio Autor

Como a dosagem de CO_3^{2-} está diretamente relacionada à mudança de pH do meio, pode ser feita uma análise aproximada do pH em função da dosagem de Na_2CO_3 . Neste caso, em condições estequiométricas calculadas anteriormente, com a dosagem de 1,27 mM de CO_3^{2-} , o pH atingido será de aproximadamente 8,35.

Considerando a simulação no Visual MINTEQ, na condição de equilíbrio para cada passo partindo da mesma condição, foi possível obter a curva de porcentagem de precipitados formados na base dos íons totais de Ca^{2+} , Mg^{2+} , Ba^{2+} , Sr^{2+} e H_4SiO_4 em função do pH, com o objetivo de identificar o melhor aproveitamento da formação de precipitados com dosagem contínua dos reagentes Na_2CO_3 a 0,05 mol/L, Na_2SO_4 a 0,05 mol/L e MgCl_2 a 0,0025 mol/L, conforme indicado no Gráfico 2.

Gráfico 2 - Curva da porcentagem de precipitados formados da base dos íons totais de Ca^{2+} , Mg^{2+} , Ba^{2+} , Sr^{2+} e H_4SiO_4 em função do pH, considerando a titulação com Na_2CO_3 , Na_2SO_4 e MgCl_2



Fonte: Produção do Próprio Autor

Foi identificado que no pH 9,5 é possível precipitar na média em massa 90% dos íons presentes Ca^{2+} , Mg^{2+} , Ba^{2+} , Sr^{2+} e H_4SiO_4 do efluente de refinaria. Elevação adicional do pH aumenta pouco a proporção dos sais precipitados. Portanto, é nesta condição que os sais dissolvidos remanescentes na água serão alimentados ao sistema de membranas de osmose reversa.

Nesta condição, a concentração em solução dos reagentes necessários para coprecipitação estão apresentados na Tabela 12.

Tabela 12 – Concentração e consumo específico dos reagentes utilizados para coprecipitação de 90% dos íons Ca^{2+} , Mg^{2+} , Ba^{2+} , Sr^{2+} e H_4SiO_4 presentes no efluente de refinaria

Reagentes	Concentração mmol/L
Na_2CO_3	3,23
Na_2SO_4	3,23
MgCl_2	0,16
Consumo específico	
mol CO_3^{2-} adicionado / mol Ca^{2+} removido	2,63
mol SO_4^{2-} adicionado / mol Ba^{2+} removido	1.793,41
mol Mg^{2+} adicionado / mol H_4SiO_4 removido	0,52
mol CO_3^{2-} adicionado / mol Sr^{2+} removido	203,07

Fonte: Produção do Próprio Autor

O equilíbrio químico da condição apresentada no precipitador com remoção na média mássica de 90% dos sais dissolvidos, considerando a coprecipitação dos íons Ca^{2+} , Mg^{2+} , Ba^{2+} , Sr^{2+} e H_4SiO_4 , tem a composição indicada na Tabela 13. A coluna concentração dos íons totais inclui os íons que foram adicionados no precipitador pela adição dos agentes precipitantes.

Tabela 13 – Distribuição da concentração de íons totais, dissolvidos e precipitados na condição de equilíbrio químico do efluente na etapa de precipitação

Constituintes	Concentração dos íons totais (mg/L)	Concentração de íons dissolvidos totais (mg/L)	Concentração de precipitados totais (mg/L)	Porcentagem de precipitados (%)
Ba ⁺²	0,25	0,014	0,239	94,5%
Ca ⁺²	48,74	1,214	47,523	97,5%
Cl ⁻	365,03	365,029	0,000	0%
CO ₃ ⁻²	203,83	151,923	51,905	25,5%
F ⁻	0,65	0,381	0,264	41,0%
H ⁺	2,65	2,650	0,000	0%
H ₄ SiO ₄	29,03	3,037	25,995	89,5%
K ⁺	10,76	10,757	0,000	0%
Mg ⁺²	10,96	0,494	10,462	95,5%
Na ⁺	464,24	464,191	0,046	1%
NH ₄ ⁺	0,56	0,561	0,000	0%
NO ₃ ⁻	20,91	20,909	0,000	0%
PO ₄ ⁻³	2,56	0,005	2,558	99,8%
SO ₄ ⁻²	462,49	462,327	0,167	3,6%
Sr ⁺²	1,71	0,368	1,344	78,5%

Fonte: Produção do Próprio Autor

Os índices de saturação dos principais minerais que podem precipitar no precipitador estão apresentados na Tabela 14.

Tabela 14 – Índices de saturação dos principais compostos iônicos que podem ser formados pelo efluente ao atingir o equilíbrio químico na etapa de precipitação

Compostos iônicos	Mineral	Índice de Saturação (log(S))
CaSO ₄	Anidrita	-3,259
CaCO ₃	Aragonita	-0,145
CaCO ₃	Calcita	0
CaCO ₃	Vaterita	-0,569
CaSO ₄	Gesso	-3,004
Ca(OH) ₂	Cal	-18,805
CaF ₂	Fluorita	-4,037
Ca ₅ (PO ₄) ₃ (OH)	Hidroxiapatita	-2,749
Ca _{9,49} Na _{0,36} Mg _{0,14} (PO ₄) _{4,8} (CO ₃) _{1,2} F _{2,48}	Carbonato- Fluorapatita	0
Ca(Mg)(CO ₃) ₂	Dolomita	0
Mg(OH) ₂	Brucita	-3,276
Mg(CO ₃) ₃	Magnesita	-1,121
Mg ₃ (Si ₂ O ₅)(OH) ₄	Crisótilo	0
Mg ₄ (Si ₂ O ₅) ₃ (OH) ₂ .6H ₂ O	Sepiolita	-2,081
SiO ₂	Quartzo	-0,665
BaSO ₄	Barita	0
BaCO ₃	Witherita	-2,282
SrSO ₄	Celestita	-1,788
SrCO ₃	Estracionita	0

Fonte: Produção do Próprio Autor

5.4 Análise da produção de efluente das refinarias no Brasil para projeto do sistema de tratamento

Conforme visto no capítulo 2, no ano de 2013 as refinarias no Brasil produziram aproximadamente 7.218 m³/h de efluente de refinaria e a captação de água destinada ao processamento de petróleo foi de 12.993 m³/h. Na Tabela 15 estes dados estão apresentados para cada refinaria no Brasil, onde a produção de derivados segue conforme publicação pelo anuário estatístico brasileiro do petróleo, gás natural e biocombustíveis do ano de 2014 e respectivos dados de vazão média equivalente para o consumo de água e produção de efluentes. O cálculo da vazão foi realizado utilizando as referências descritas no mesmo capítulo, onde a relação de consumo de água captada para a refinaria é de aproximadamente 0,9 metro cúbico de água para cada metro cúbico

de óleo processado e a produção média de efluente pela refinaria de aproximadamente 0,5 metro cúbico de efluente para cada metro cúbico de óleo processado.

Tabela 15 – Dados de produção de derivados, vazão processada, consumo de água e produção de efluente para cada refinaria em operação no Brasil referente ao ano de 2013

Refinaria	Localização	Produção de Derivados (m³)	Vazão Processada (m³/d)	Consumo de Água (m³/d)	Efluente Produzido (m³/d)
Riograndense	RS	772.584	2.117	1.905	1.058
LUBNOR	CE	495.070	1.356	1.221	678
Manguinhos	RJ	157.359	431	388	216
RECAP	SP	3.412.594	9.350	8.415	4.675
REDUC	RJ	14.690.956	40.249	36.224	20.125
REFAP	RS	11.357.373	31.116	28.004	15.558
REGAP	MG	9.555.487	26.179	23.561	13.090
REMAN	AM	2.531.908	6.937	6.243	3.468
REPAR	PR	12.571.951	34.444	30.999	17.222
REPLAN	SP	24.534.471	67.218	60.496	33.609
REVAP	SP	15.522.009	42.526	38.273	21.263
RLAM	BA	17.843.440	48.886	43.998	24.443
RPBC	SP	10.404.147	28.505	25.654	14.252
RPCC	RN	2.506.847	6.868	6.181	3.434
RNEST	PE	63.302	173	156	87
UNIVEN	SP	395	1,1	1,0	0,5
DAX OIL	BA	48.140	132	119	66
TOTAL		126.468.033	346.488	311.839	173.244

Fonte: Produção do Próprio Autor

Visando identificar a capacidade do sistema de tratamento de osmose reversa combinado com o precipitador para ser utilizado como referência no estudo da avaliação financeira, foram definidas escalas de capacidade tratamento com variação de 10% para cima ou para baixo da vazão de efluente de cada refinaria. Na Tabela 16, são apresentados os resultados do modelo indicando a quantidade de sistemas para cada refinaria, relacionando a produção de efluente com a capacidade de tratamento de cada unidade. Os valores em vazio significam que o sistema de tratamento não poderá atender a produção de efluente da respectiva refinaria.

Tabela 16 – Resultados do modelo indicando a quantidade de sistemas para cada refinaria, relacionando a capacidade de produção de efluente com a capacidade de tratamento de cada sistema

Vazão (m³/h)		Escala de capacidades de tratamento de efluente																					
		50	75	100	125	150	175	200	225	250	275	300	325	350	375	400	425	450	475	500	550	575	600
Efluente produzido por cada refinaria	44,1																						
	28,3																						
	9,0																						
	194,8	4		2				1															
	838,5	17	11	8	7	6	5	4	4		3	3				2	2	2					
	648,3	13	9	6	5	4	4	3	3			2	2	2									1
	545,4	11	7	5	4	4	3	3		2	2	2								1	1	1	1
	144,5	3	2			1																	
	717,6	14	10	7	6	5	4		3	3				2	2								
	1400,4	28	19	14	11	9	8	7	6	6	5	5	4	4	4		3	3	3	3			
	886,0	18	12	9	7	6	5		4		3	3	3				2	2	2				
	1018,5	20	14	10	8	7	6	5	5	4	4		3	3	3				2	2	2		
	593,8	12	8	6	5	4		3			2	2	2								1	1	1
	143,1	3	2			1																	
	3,6																						
0,0																							
2,7																							
Quantidade	143	94	67	53	47	35	26	25	15	19	17	14	11	9	2	7	7	7	6	4	2	3	
Cobertura pelo modelo para cada refinaria	99%	96%	95%	92%	96%	84%	73%	76%	51%	73%	68%	63%	52%	43%	12%	43%	43%	46%	41%	30%	16%	25%	

Fonte: Produção do Próprio Autor

Com base na Tabela 16, foram excluídas da avaliação o total de 06 refinarias em função da baixa produção de efluente, as quais representam juntas menos de 1,5% da produção total de efluentes pelas refinarias no Brasil. Para escolher a capacidade de tratamento, foi considerado o modelo com a menor quantidade de sistemas para a maior cobertura possível de refinarias, buscando reduzir o custo de investimento para implantação da unidade. A escolha da capacidade de tratamento poderá facilitar a implantação em função da repetitividade das unidades, podendo reduzir principalmente nos custos de serviço de engenharia e de instalação, como também os custos de produção dos equipamentos e materiais.

A capacidade de tratamento escolhida que apresentou as condições mais favoráveis em relação a menor quantidade pela maior cobertura para tratamento no sistema foi de 150 m³/h, requerendo o total de 47 unidades de tratamento e que poderá cobrir 96% de todo o efluente produzido pelas refinarias em operação no Brasil.

5.5 Projeto do sistema de osmose reversa

A água tratada no processo de precipitação na condição de tratamento para remoção de 90% dos íons de Ca²⁺, Mg²⁺, Ba²⁺, Sr²⁺ e H₄SiO₄ da água bruta no pH de 9,5, será parcialmente recuperada pelo sistema de osmose reversa. As características de qualidade da água na corrente de alimentação deste sistema foram apresentadas na Tabela 13.

Como apresentado na Tabela 14, a água após passar pelo processo de precipitação não estará supersaturada ($S > 0$) dos compostos iônicos presentes, ou seja, sujeita a precipitação de sais na alimentação do sistema de membranas, porém caberá a análise de equilíbrio químico em cada estágio do sistema de membranas visto que, variações nas concentrações dos íons dissolvidos no processo de separação poderão elevar os índices de saturação acarretando em incrustações nas membranas.

As simulações do sistema de osmose reversa foram realizadas visando identificar diferentes condições de operação do sistema de membranas em função da concentração dos íons dissolvidos nas diversas correntes, a recuperação de água e a configuração das membranas. Como referência para os parâmetros de

dimensionamento, foram estabelecidos os seguintes dados de partida com base na recomendação dos fornecedores de membranas para aplicação em tratamento de efluentes conforme apresentado na Tabela 17.

Tabela 17 – Parâmetros de projeto do sistema de membranas de osmose reversa recomendados pelos fornecedores de membranas

Parâmetro	Dado	Complemento
Recuperação por elemento no primeiro passo	7% a 12%	Limitação de recuperação para cada elemento de membrana para SDI < 5 ou efluente de tratamento terciário após microfiltração convencional
Recuperação por elemento no segundo passo	até 30%	Limitação de recuperação para cada elemento de membrana para SDI < 1 ou água de permeado de osmose reversa.
Fluxo médio no primeiro passo	14 L/m ² /h	Recomendando em tratamento terciário de efluentes municipais
Fluxo médio no segundo passo	32 a 40 L/m ² /h	Recomendado para permeado de osmose reversa (SDI<1)
Fator de segurança	0,6	SDI < 5
Tipo de membrana	Para água do mar de 8" ou (203 mm) e área superficial ativa de 40,876 m ²	Maior rejeição de sais, ou seja, menor permeabilidade.
Tipo de vaso	Para 6 elementos de membrana	

Fonte: FILMTEC reverse osmosis membrane technical manual

Para desenvolver as simulações até a condição ótima de operação foi definida a seguinte sequência de projeções.

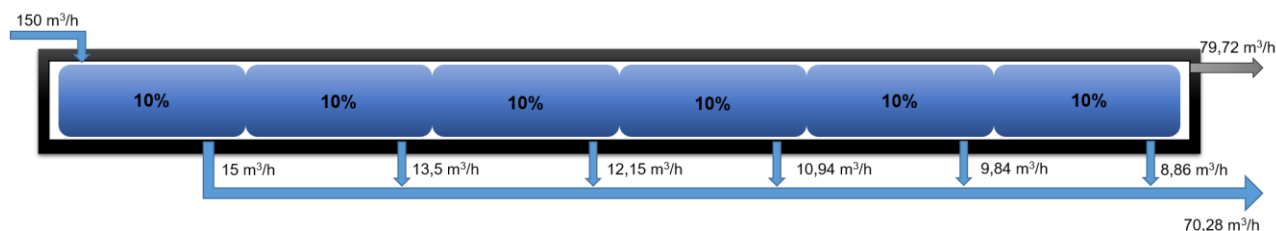
1. Definição da característica físico-química da água (concentração dos íons dissolvidos, temperatura e pH)
2. Cálculo preliminar da recuperação em cada estágio no primeiro passo e no segundo passo
3. Definição da configuração do sistema (quantidade de vasos e número de membranas por vaso)
4. Cálculo do fluxo para cada passo pelo número de membranas necessárias

5. Simulação no aplicativo dos fornecedores de membranas para validação dos parâmetros e quantidade de membranas
6. Simulação do equilíbrio químico nas correntes de rejeito e permeado para análise dos índices de saturação de cada composto iônico nas membranas

O cálculo da recuperação em cada estágio e passo do sistema de membranas pode ser feito com base nas recuperações por elemento associados às perdas de capacidade de permear do mesmo.

Para a vazão de $150 \text{ m}^3/\text{h}$ da água de alimentação, o primeiro passo do sistema de osmose reversa com 6 elementos em cada vaso, irá permear de 7% a 12% em cada elemento. No esquemático apresentado na Figura 10, estão representadas as vazões de permeado para cada elemento de membrana para o primeiro estágio sem considerar as perdas em cada elemento e na estimativa inicial de 10% de permeado em cada elemento.

Figura 10 – Fluxos de escoamento da água no primeiro estágio do sistema de osmose reversa

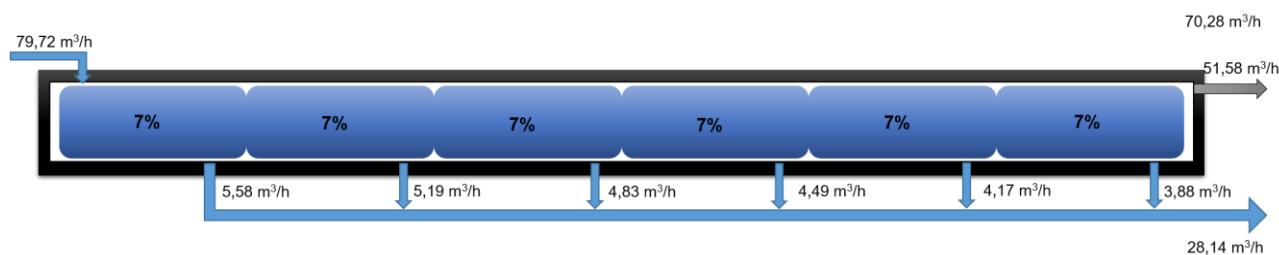


Fonte: Produção do Próprio Autor

Com este cálculo, foi obtida a recuperação de 46,85% para o primeiro estágio.

No segundo estágio, foi considerado inicialmente 7% de recuperação por elemento, por se tratar do concentrado do primeiro estágio. O rejeito do primeiro estágio, é a alimentação do segundo estágio. A Figura 11, apresenta os fluxos no segundo estágio.

Figura 11 – Fluxos de escoamento da água no segundo estágio do sistema de osmose reversa



Fonte: Produção do Próprio Autor

Para o segundo estágio foi obtida a recuperação de 35,3%.

A recuperação global para o primeiro passo, considerando as vazões de permeado do sistema de osmose, foi calculada da forma apresentada na equação 23.

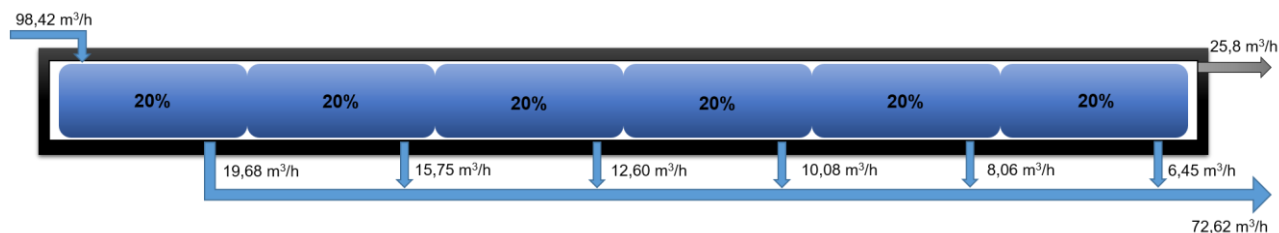
$$R_{1o\ passo} = \frac{Q_{p1estagio} + Q_{p2estagio}}{Q_a} \times 100 \quad \therefore \quad R_{1o\ passo} = \frac{70,28 + 28,14}{150} \times 100 \quad (23)$$

$$= 65,6\%$$

A recuperação do primeiro passo está dentro da faixa de valor indicada pela Dow Chemicals para osmose de reúso na faixa de 60% a 70%.

O segundo passo é alimentado pelo permeado do primeiro passo na vazão de 98,42 m³/h. Para o primeiro cálculo, foi considerada a recuperação por elemento de 20%, sendo mais conservador que o limite de 30% indicado na Tabela 17. A Figura 12, apresenta os fluxos no segundo passo.

Figura 12 – Fluxos de escoamento da água no segundo passo do sistema de osmose reversa



Fonte: Produção do Próprio Autor

A recuperação no segundo passo foi de 73,8%.

Portanto, foi possível calcular a recuperação global do sistema de osmose pela equação 24.

$$R_{RO} = \frac{72,62}{150} \times 100 = 48,4\% \quad (24)$$

Com o cálculo da recuperação do sistema de osmose reversa foi possível calcular o número de elementos necessário para cada passo pela seguinte equação 25.

$$Ne = \frac{Qp \cdot R}{f \cdot Se} \quad (25)$$

Sendo, Ne o número de elementos, Qp a vazão de projeto de permeado, R recuperação, f o fluxo médio e Se a área ativa superficial da membrana.

No primeiro passo, o número total de elementos seria conforme indicado na equação 26 .

$$Ne = \frac{150 \times 1000 \times 0,656}{14 \times 40,876} = 172 \text{ elementos} \quad (26)$$

Para o cálculo do número de vasos, foi utilizada a equação 27.

$$Nv = \frac{Ne}{Nepv} \quad (27)$$

Sendo, Nv o número de vasos e $Nepv$ o número de elementos por vaso. Para sistemas grandes o padrão dos fornecedores de vasos é de 6 elementos e para sistemas pequenos com 8 elementos por vaso.

$$Nv = \frac{172}{6} = 28 \text{ vasos} \quad (28)$$

Portanto, como o valor não é inteiro o número de elementos e o fluxo podem ser recalculados pelas equações 29 e 30.

$$Ne = 28 * 6 = 168 \text{ elementos} \quad (29)$$

$$f = \frac{Qp.R}{Ne.Se} = \frac{150 \times 1000 \times 0,656}{168 \times 40,876} = 14,33 \frac{L}{m^2 \cdot h} \quad (30)$$

A definição da quantidade de vasos por estágio pode ser calculada pela equação 31, a qual relaciona a razão do número de vasos por estágio em função da recuperação.

$$R = \left[\frac{1}{(1 - Y)} \right]^{\frac{1}{n}} \quad (31)$$

Sendo, R a razão dos estágios, n o número de estágio e Y a recuperação do sistema. Portanto, a razão dos estágios foi calculada pela equação 32.

$$R = \left[\frac{1}{(1 - 0,656)} \right]^{\frac{1}{2}} = 1,7 \quad (32)$$

Portanto, o número de vasos no primeiro estágio e no segundo estágio pode ser calculado pelas equações 33, 34 e 35.

$$Nv(1) = \frac{Nv}{1 + R^{-1}} \quad (33)$$

$$Nv(1) = \frac{28}{1 + 1,7^{-1}} = 18 \text{ vasos} \quad (34)$$

$$Nv(2) = Nv - Nv(1) = 28 - 18 = 10 \text{ vasos} \quad (35)$$

Para o segundo passo o número de elementos, vasos e o fluxo foram calculados pelas equações 36, 37 e 38, considerando o fluxo médio de 36 L/m²/h dentro dos valores indicados na Tabela 17.

$$N_e = \frac{98,42 \times 1000 \times 0,738}{36 \times 40,867} = 49 \text{ elementos} \quad (36)$$

$$N_v = \frac{49}{6} = 8 \text{ vasos} \quad (37)$$

$$f = \frac{Q_p}{N_e \cdot S_e} = \frac{98,42 \times 1000 \times 0,738}{8 \times 6 \times 40,876} = 37,02 \frac{L}{m^2 \cdot h} \quad (38)$$

Como indicando anteriormente, o fluxo de água no sistema de membranas deve ser adequado para cada elemento de modo que a vazão de permeado nos primeiros elementos seja próxima das vazões de permeado nos últimos elementos do vaso. Este problema é resultado principalmente da perda de carga ao longo do vaso de membranas o qual irá influenciar diretamente nas recuperações de cada elemento ao longo do vaso.

Para avaliar a projeção da vazão de permeado por elemento ao longo do vaso de membranas sucedeu a utilização dos aplicativos dos fornecedores de membranas, assim como também na determinação da pressão requerida para operar o sistema e a qualidade de água nas frações de permeado e concentrado. Portanto, através dessa modelagem tornou possível o cálculo de recuperação em cada elemento dentro do vaso até atingir o limite máximo de recuperação permitido para a membrana conforme critérios indicados na Tabela 17. Com a identificação da recuperação máxima de cada passo e revisados os fluxos de escoamento pela membrana, foram obtidos os resultados apresentados na Tabela 18.

Tabela 18 – Parâmetros e configuração do sistema de osmose reversa com dois estágios e duplo passo para desmineralização do efluente de refinaria para uma vazão de projeto de 150 m³/h

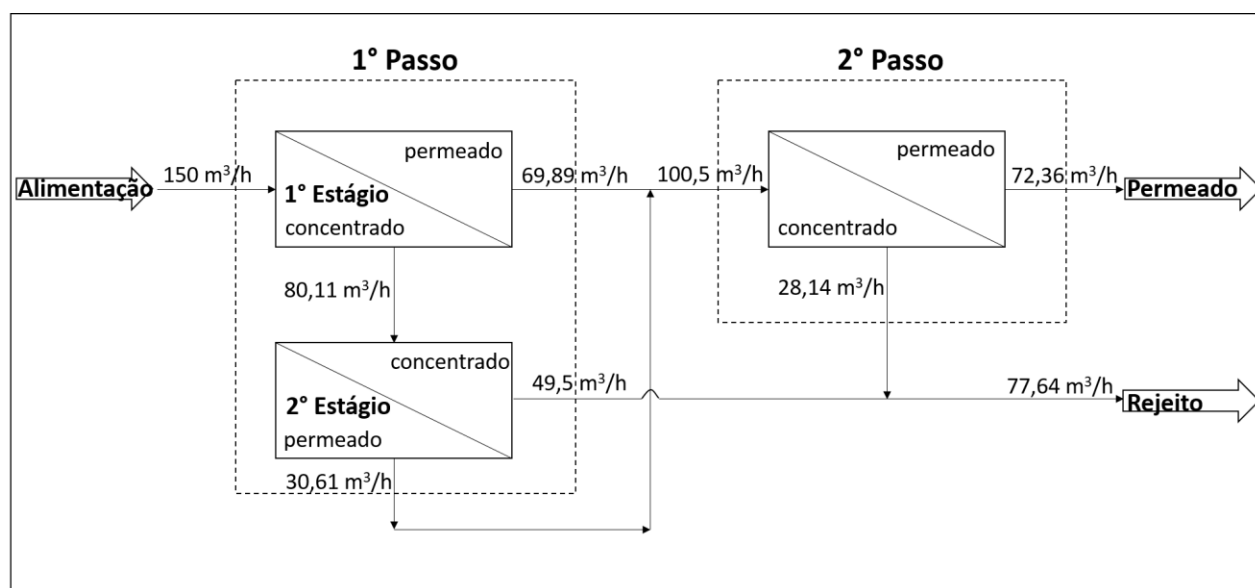
Item	1º Passo	2º Passo	Sistema	Unidades
Ne	168	48	216	-
Nv	28	8	36	-
Nv(1)	18	8	-	-
Nv(2)	10	-	-	-
f	14,63	36,88	-	L/m ² /h
Y	67%	72%	48,24%	%
Palim.	1.215	2.677	-	kPa
Qp	100,5	72,36	72,36	m ³ /h

Fonte: Produção do Próprio Autor

A recuperação global obtida pela modelagem de 48,24% apresentada na Tabela 18 foi muito próxima do valor calculado inicialmente de 48,4%. Desse modo, para um cálculo inicial pode ser feita a aproximação sem considerar as perdas ao longo dos elementos no vaso no sistema de osmose reversa.

O diagrama de blocos representado na Figura 13 ilustra cada corrente do sistema de osmose reversa com base na recuperação obtida em cada estágio e passo como apresentado.

Figura 13 - Esquemático simplificado do diagrama de blocos do sistema de osmose reversa com dois estágios no primeiro passo e duplo passo



Fonte: Produção do Próprio Autor

5.6 Avaliação dos índices de saturação no sistema de osmose reversa

A água tratada no processo de osmose reversa através da modelagem descrita no item 5.5 apresentou as concentrações de íons dissolvidos em cada etapa de tratamento indicadas na Tabela 19.

Tabela 19 – Concentrações das espécies químicas do efluente após a etapa de precipitação na corrente que alimenta o sistema de osmose reversa, assim como nas correntes de concentrado e permeado dos dois estágios no primeiro passo e do segundo passo

(mg/L como íon)								
Nome	Alimentação	Concentrado			Permeado			
		1º Estágio	2º Estágio	2º Passo	1º Estágio	2º Estágio	1º Passo Total	2º Passo
Ba ⁺²	0,014	0,020	0,040	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000
Ca ⁺²	1,214	2,120	3,470	0,010	0,000	0,000	0,000	0,000
Cl ⁻¹	365,029	654,320	1065,550	17,630	3,830	8,140	5,310	0,030
F ⁻¹	0,381	0,660	1,080	0,020	0,000	0,010	0,010	0,000
H ₄ SiO ₄	3,037	5,263	8,542	0,240	0,048	0,112	0,064	0,000
K ⁺¹	10,757	18,190	28,760	3,420	0,780	1,600	1,060	0,050
Mg ⁺²	0,494	0,860	1,410	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000
Na ⁺¹	464,191	808,040	1318,090	14,310	3,120	6,610	4,320	0,040
NH ₄ ⁺¹	0,561	1,310	1,900	0,450	0,370	0,400	0,380	0,350
NO ₃ ⁻¹	20,909	35,020	54,730	8,670	1,990	4,040	2,690	0,130
PO ₄ ⁻³	0,005	0,008	0,013	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000
SO ₄ ⁻²	462,327	806,520	1318,710	3,730	0,810	1,710	1,120	0,000
Sr ⁺²	0,368	0,640	1,050	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000
SDT	1329,287	2332,97	3803,345	48,48	10,948	22,622	14,954	0,6

Fonte: Produção do Próprio Autor

Conforme dados apresentados na Tabela 19, foi possível identificar que a eficiência de separação dos íons bivalentes no primeiro passo do sistema de osmose reversa foi elevada, mesmo para o íon sulfato que apresentou eficiência de separação de 99,76% e a sílica por sua vez apresentou uma eficiência de 97,89%. Desse modo, ficou para o segundo passo o polimento do sistema de desmineralização para remoção de sílica, sulfato e dos demais íons monovalentes.

A qualidade do permeado do segundo passo apresentou uma concentração de sólidos dissolvidos totais (SDT) de 0,60 ppm.

A condutividade pode ser calculada através da aproximação com a relação da condutividade e da concentração de sólidos dissolvidos com a força iônica dados pelas equações 39, 40 e 41 (SNOEYINK;JENKINS, 1980).

$$I = 1,6 \cdot 10^{-5} \cdot (C) \quad (39)$$

$$I = 2,5 \cdot 10^{-5} \cdot (SDT) \quad (40)$$

$$SDT = 0,64 \cdot (C) \therefore C = \frac{0,6}{0,64} = 0,938 \mu S/cm \quad (41)$$

A Tabela 20 apresenta o guia da ASME para Qualidade da Água em Caldeiras Tubulares de Água em Indústrias Modernas com Operação Contínua.

Tabela 20 – Parâmetros de qualidade da água recomendados pela ASME para consumo em caldeiras à vapor em função da classe de pressão

Água de alimentação da caldeira			Água na Caldeira			
Pressão do Tambor (psi)	Ferro (ppm Fe)	Cobre (ppm Cu)	Dureza Total (ppm CaCO ₃)	Sílica (ppm SiO ₂)	Alcalinidade Total (ppm CaCO ₃)	Condutividade específica (μS/cm) (não neutralizado)
0 - 300	0,1	0,05	0,3	150	700	7000
301 - 450	0,05	0,025	0,3	90	600	6000
451 - 600	0,03	0,02	0,2	40	500	5000
601 - 750	0,025	0,02	0,2	30	400	4000
751 - 900	0,02	0,015	0,1	20	300	3000
901 - 1000	0,02	0,015	0,05	8	200	2000
1001 - 1500	0,01	0,01	0	2	0	150
1501 - 2000	0,01	0,01	0	1	0	100

Fonte: Boilers for Power and Process, 2009, p.155.

Portanto, comparando com os requisitos de qualidade da ASME, foi possível identificar que os parâmetros avaliados se enquadram nas condições mais restritivas da qualidade da água para caldeiras de alta pressão.

A Tabela 21 apresenta os índices de saturação dos principais compostos iônicos com potencial de incrustação nas membranas nas correntes de concentrado do primeiro passo.

Tabela 21 – Índices de saturação dos principais compostos iônicos que podem ser formados pelo efluente de refinaria ao atingir o equilíbrio químico após a etapa de precipitação no sistema de osmose reversa

Compostos iônicos	Mineral	Índices de Saturação (log(S))		
		Alimentação o RO	Concentrado - 1º Estágio	Concentrado - 2º Estágio
CaSO ₄	Anidrita	-3,259	-2,965	-2,746
CaCO ₃	Aragonita	-0,145	0,209	0,561
CaCO ₃	Calcita	0	0,354	0,705
CaCO ₃	Vaterita	-0,569	-0,215	0,136
CaSO ₄	Gesso	-3,004	-2,711	-2,493
Ca(OH) ₂	Cal	-18,805	-18,228	-17,749
CaF ₂	Fluorita	-4,037	-3,473	-3,006
Ca ₅ (PO ₄) ₃ (OH)	Hidroxiapatita	-2,749	-0,781	0,748
Ca _{9,49} Na _{0,36} Mg _{0,14} (PO ₄) _{4,8} (CO ₃) _{1,2} F _{2,48}	Carbonato-Fluorapatita	0	3,870	6,992
Ca(Mg)(CO ₃) ₂	Dolomita	0	0,719	1,444
Mg(OH) ₂	Brucita	-3,276	-2,688	-2,189
Mg(CO ₃) ₃	Magnesita	-1,121	-0,755	-0,382
Mg ₃ (Si ₂ O ₅)(OH) ₄	Crisótilo	0	2,050	3,741
Mg ₄ (Si ₂ O ₅) ₃ (OH) _{2.6}	Sepiolita	-2,081	-0,478	0,810
H ₂ O				
SiO ₂	Quartzo	-0,665	-0,523	-0,426
BaSO ₄	Barita	0	0,239	0,580
BaCO ₃	Witherita	-2,282	-1,984	-1,509
SrSO ₄	Celestita	-1,788	-1,478	-1,230
SrCO ₃	Estracionita	0	0,370	0,752

Fonte: Produção do Próprio Autor

A Tabela 21 indica que a membrana está protegida contra incrustações de sais pouco solúveis na corrente de alimentação do sistema de osmose reversa ($S \leq 0$), porém com a elevação da concentração dos íons dissolvidos nas correntes de rejeito do primeiro passo, ocorrem também a elevação dos índices de saturação de alguns compostos iônicos acima do limite de solubilidade ($S > 0$), que por consequência, ocorre a elevação do potencial de incrustação desses compostos na membrana. Contudo, com a redução da quantidade de íons incrustantes na entrada, a deposição nas membranas será pequena. Os sais de cálcio e magnésio quando precipitados na superfície da

membrana são normalmente removidos nos processos de limpeza química da membrana denominado CIP (clean-in-place).

Considerando que os compostos iônicos apresentados na Tabela 21 atinjam o equilíbrio químico na saída da corrente de concentrado ao final do segundo estágio, as concentrações dos precipitados que podem ser formados na superfície das membranas serão conforme os dados apresentados na Tabela 22.

Tabela 22 – Concentrações dos sólidos formados na superfície das membranas do sistema de osmose reversa após atingirem o equilíbrio químico com o pré-tratamento de precipitação

Compostos iônicos	Mineral	Concentração (mg/l)
CaCO_3	Calcita	6,946
$\text{Ca}_{9,49}\text{Na}_{0,36}\text{Mg}_{0,14}$ $(\text{PO}_4)_{4,8}(\text{CO}_3)_{1,2}\text{F}_{2,48}$	Carbonato- Fluorapatita	0,005
$\text{Mg}_3(\text{Si}_2\text{O}_5)(\text{OH})_4$	Crisótilo	4,078
BaSO_4	Barita	0,050
SrCO_3	Estracionita	1,454

Fonte: Produção do Próprio Autor

Para comparação com os resultados apresentados nas Tabela 21 e 22, foi realizada a simulação do sistema de osmose reversa porém sem considerar a etapa de precipitação, ou seja, o efluente bruto da refinaria sendo direcionado diretamente para o sistema de membranas. Os dados dos índices de saturação dos principais compostos iônicos na corrente de alimentação e das correntes de rejeito do primeiro passo estão na Tabela 23.

Tabela 23 – Índices de saturação dos principais compostos iônicos que podem ser formados pelo efluente bruto da refinaria ao alimentar diretamente o sistema de osmose reversa, na corrente de concentrado do primeiro e segundo estágio no primeiro passo

Compostos Iônicos	Mineral	Índices de Saturação (log(S))		
		Alimentação RO	Concentrado - 1º Estágio	Concentrado - 2º Estágio
CaSO ₄	Anidrita	-1,854	-1,538	-1,252
CaCO ₃	Aragonita	-1,580	-1,200	-0,865
CaCO ₃	Calcita	-1,435	-1,056	-0,721
CaCO ₃	Vaterita	-2,004	-1,625	-1,290
CaSO ₄	Gesso	-1,602	-1,284	-0,998
Ca(OH) ₂	Cal	-22,498	-22,337	-22,193
CaF ₂	Fluorita	-1,671	-1,082	-0,553
Ca ₅ (PO ₄) ₃ (OH)	Hidroxiapatita	2,475	3,604	4,975
Ca _{9,49} Na _{0,36} Mg _{0,14} (PO ₄) _{4,8} (CO ₃) _{1,2} F _{2,48}	Carbonato-Fluorapatita	11,980	14,945	18,127
Ca(Mg)(CO ₃) ₂	Dolomita	-3,370	-2,611	-1,940
Mg(OH) ₂	Brucita	-7,469	-7,308	-7,164
Mg(CO ₃) ₃	Magnesita	-3,055	-2,676	-2,340
Mg ₃ (Si ₂ O ₅)(OH) ₄	Crisótilo	-10,201	-9,243	-8,380
Mg ₄ (Si ₂ O ₅) ₃ (OH) _{2.6}	Sepiolita	-6,900	-5,866	-4,932
H ₂ O				
SiO ₂	Quartzo	0,524	0,761	0,977
SiO ₂	Calcedônia	0,072	0,310	0,525
SiO ₂	Cristobalita	-0,128	0,110	0,325
BaSO ₄	Barita	0,988	1,312	1,602
BaCO ₃	Witherita	-4,134	-3,747	-3,407
SrSO ₄	Celestita	-1,374	-1,056	-0,721
SrCO ₃	Estrationita	-2,426	-2,045	-1,707

Fonte: Produção do Próprio Autor

Conforme a Tabela 23, sem a etapa de precipitação haverá maior incrustação nas membranas uma vez que a corrente de alimentação está supersaturada, antes mesmo de passar pela concentração nas membranas.

Assim como na Tabela 22, foi feita a análise com o equilíbrio químico atingido na saída da corrente de concentrado ao final do segundo estágio, para obtenção da concentração de precipitados na superfície das membranas apresentado na Tabela 24.

Tabela 24 – Concentrações dos sólidos formados na superfície das membranas do sistema de osmose reversa após atingirem o equilíbrio químico sem o pré-tratamento de precipitação

Compostos Iônicos	Mineral	Concentração (mg/l)
Ca _{9,49} Na _{0,36} Mg _{0,14} (PO ₄) _{4,8} (CO ₃) _{1,2} F _{2,48}	Carbonato- Fluorapatita	15,806
SiO ₂	Quartzo	48,834
BaSO ₄	Barita	1,276

Fonte: Produção do Próprio Autor

Comparando as Tabelas 22 e 24, foi possível avaliar que o pré-tratamento de precipitação antes do sistema de osmose reversa pode reduzir a precipitação de sais de barita em 96%, a sílica em 91,6% e complexos de apatita em 99,97% na superfície das membranas. Esta melhoria reflete diretamente na vida útil das membranas visto que a precipitação de barita e de sílica são os maiores complicadores de remoção nas membranas mesmo que seja realizada a limpeza química.

Avaliando a concentração total de íons de cálcio e estrôncio antes e depois da precipitação apresentados nas Tabelas 9 e 19, foi possível verificar que a precipitação proporcionou uma redução da concentração desses íons em 97,7% e 79,9%, respectivamente. Contudo, mesmo com redução de íons de cálcio e de estrôncio os resultados das Tabelas 22 e 24 apresentaram que pode haver precipitação de carbonato de cálcio e estrôncio na superfície das membranas. Esta mesma condição não foi verificada no cenário sem o precipitador mesmo com a concentração mais elevada para estes íons. Para reduzir o potencial de incrustação desses compostos pode ser feita a dosagem ácida para redução do pH antes de alimentar o sistema de membranas.

Portanto, com os dados apresentados foi possível verificar que o sistema de osmose reversa combinado com precipitador foi eficiente na remoção dos íons dissolvidos característicos do efluente de refinaria e, possivelmente, sem a necessidade de dosagem de anti-incrustantes. Contudo, visto que ainda haverá precipitação de compostos na superfície da membrana, o processo não exclui a necessidade de limpeza química para remoção destes compostos incrustados, mas possivelmente irá reduzir a frequência que são realizados estes procedimentos. A limpeza química é

necessária para manutenção do fluxo de escoamento e prolongamento da vida útil das membras, contudo os usos destes produtos também agredem a superfície da membrana, além de ser necessária a parada de produção da unidade para realizar o procedimento, ter o custo com ácido, base e do operador para realizar ou acompanhar a intervenção.

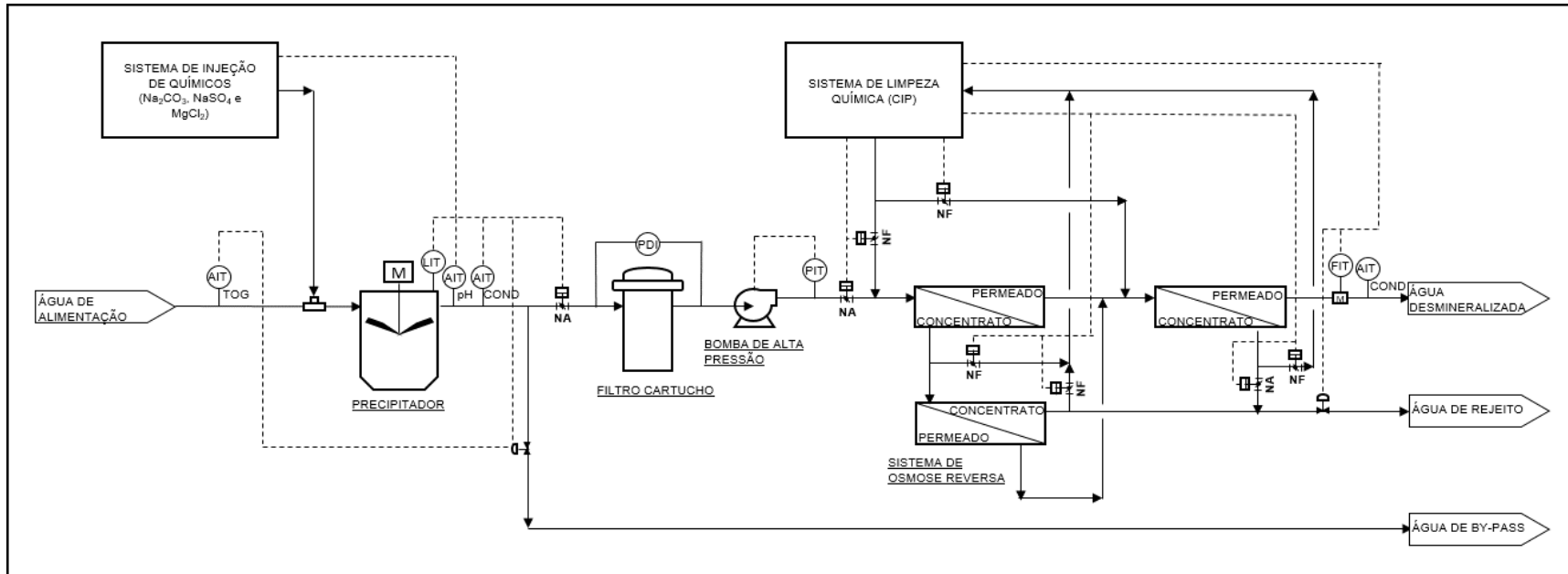
5.7 Levantamento do custo de investimento do sistema de osmose reversa combinado com precipitador

Para análise de custo de implantação do sistema de osmose reversa combinado com precipitador, foi elaborado um fluxograma de processo e instrumentação ou P&ID (Piping & Instrumentation Design), o dimensionamento dos equipamentos e levantamento dos materiais necessários para construção, bem como consulta com os respectivos fornecedores. Foi projetada uma unidade com capacidade de tratamento de 150 m³/h.

O P&ID apresentado na Figura 14, ilustra os equipamentos de processo, os instrumentos e as correntes considerados no conceito do sistema de osmose reversa combinado com o precipitador.

As composições das correntes e as respectivas vazões estão apresentadas na Tabela 25, que unifica os dados já apresentados nas Tabelas 9 e 19 e as distribuições das correntes no sistema de osmose reversa que foram apresentados na Figura 13.

Figura 14 – Fluxograma P&ID do sistema de osmose reversa combinado com precipitador



Fonte: Produção do Próprio Autor

Tabela 25 – Composições e vazões das correntes no precipitador e no sistema de osmose reversa

(mg/L como Íon)									
Nome	Efluente bruto para precipitação	Alimentação da Osmose Reversa	Concentrado			Permeado			
			1º Estágio	2º Estágio	2º Passo	1º Estágio	2º Estágio	1º Passo	2º Passo
Ba ⁺²	0,27	0,014	0,020	0,040	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000
Ca ⁺²	52,10	1,214	2,120	3,470	0,010	0,000	0,000	0,000	0,000
Cl ⁻¹	377,97	365,029	654,320	1065,550	17,630	3,830	8,140	5,310	0,030
F ⁻¹	0,69	0,381	0,660	1,080	0,020	0,000	0,010	0,010	0,000
H ₄ SiO ₄	31,04	3,037	5,263	8,542	0,240	0,048	0,112	0,064	0,000
K ⁺¹	11,50	10,757	18,190	28,760	3,420	0,780	1,600	1,060	0,050
Mg ⁺²	7,52	0,494	0,860	1,410	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000
Na ⁺¹	179,00	464,191	808,040	1318,090	14,310	3,120	6,610	4,320	0,040
NH ₄ ⁺¹	0,60	0,561	1,310	1,900	0,450	0,370	0,400	0,380	0,350
NO ₃ ⁻¹	22,35	20,909	35,020	54,730	8,670	1,990	4,040	2,690	0,130
PO ₄ ⁻³	2,74	0,005	0,008	0,013	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000
SO ₄ ⁻²	163,00	462,327	806,520	1318,710	3,730	0,810	1,710	1,120	0,000
Sr ⁺²	1,83	0,368	0,640	1,050	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000
SDT	1103	1329,3	2333,0	3803,3	48,5	11,0	22,6	15,0	0,6
Vazão (m³/h)	150,0	150,0	80,1	49,5	28,1	69,9	30,6	100,5	72,4

Fonte: Produção do Próprio Autor

A Tabela 26 apresenta a lista de itens, quantidades e custos médios de equipamentos, serviços e materiais considerados com o objetivo de compor o custo de investimento da unidade. O descritivo de cada item foi apresentado no item 4.4 e as quantidades levantadas com base no dimensionamento do sistema de osmose reversa apresentado na Tabela 18 e no P&ID da Figura 14.

Os custos apresentados foram estimativas de ao menos dois fornecedores no período de 2015. Os valores não incluem os impostos, transporte, serviço de engenharia, gerenciamento de projeto, montagem, comissionamento no campo, inspeções, testes de fabricação e atendimento a normas de engenharia de projeto. Estes serviços e contingências foram estimados pelo método apresentado por PETERS e TIMMERHAUS (1991).

Nesta avaliação também foram levantados os custos anuais previstos com o consumo de químicos pelo sistema, tanto no precipitador, quanto no sistema de limpeza das membranas de osmose reversa (clean-in-place - CIP) que estão apresentados na Tabela 27.

Tabela 26 - Lista de custos médios de cada equipamentos, serviços e materiais considerados para composição do custo de investimento do sistema de tratamento

Item	Equipamento, material ou serviço	Quantidade	Custo médio total (valores sem impostos, em reais)
1	Membranas de osmose reversa	216	R\$ 210.250,00
2	Vasos de membranas de osmose reversa	36	R\$ 160.300,00
3	Bomba de alta pressão para alimentar o sistema de osmose reversa (75 m ³ /h e 4.800 kPa man)	2	R\$ 710.000,00
4	Fabricação de skid metálico (R\$ 17,45/kg e 6.000 kg)	1	R\$ 104.700,00
5	Montagem de skid metálico, incluindo tubulação e infraestrutura de tubulação e de elétrica e instrumentação (R\$ 24,00/kg)	1	R\$ 480.000,00
6	Analísadores de condutividade	1	R\$ 8.700,00
7	Analísadores de pH	1	R\$ 11.750,00
8	Analísadores de óleos e graxas	1	R\$ 120.000,00
9	Medidor e transmissor de vazão volumétrico tipo eletromagnético	1	R\$ 7.100,00
10	Medidor e transmissor de pressão	1	R\$ 2.000,00
11	Painel de controle para unidade	1	R\$ 140.000,00
12	Válvula controladora de vazão	1	R\$ 21.100,00
13	Sistema de limpeza química (CIP)	1	R\$ 200.000,00
14	Sistema de Injeção de químicos	1	R\$ 84.000,00
15	Filtro cartucho	2	R\$ 182.000,00
16	Tanque de mistura em fibra de vidro (10 m ³)	1	R\$ 31.400,00
17	Misturador	1	R\$ 34.100,00
18	Analísador de nível	1	R\$ 2.450,00
19	Válvula controladora de vazão do precipitador	1	R\$ 21.100,00
CUSTO TOTAL DO EQUIPAMENTO		1	R\$ 2.530.950,00
	Fator de serviço de engenharia e supervisão	10%	
	Fator de construção	8%	
	Fator de margem do empreiteiro	8%	
	Fator de contingência	7%	
	Fator de composição sobre o custo total do investimento	33%	R\$ 1.246.587,31
CUSTO TOTAL DO INVESTIMENTO		1	R\$ 3.777.537,31

Fonte: Produção do Próprio Autor

Na Tabela 27 estão apresentados os consumos anuais e o preço de mercado de referência para cada químico usado no sistema de tratamento de osmose reversa combinado com a unidade de precipitação.

Tabela 27 – Consumos anuais de cada químico para o sistema de tratamento, o valor considerado de referência para compra e o respectivo custo anual

Produto químico	Concentração no ponto de dosagem (mmol/L) e (kg/L)	Vazão mássica de dosagem (ton/ano)	Preço de mercado (R\$/kg) e pureza do produto químico	Custo anual (R\$/ano)
Carbonato de sódio (Na ₂ CO ₃)	3,23 mmol/L / 0,29 kg/m ³	381,62	R\$ 1,71 /kg @ 99,44%	R\$ 851.967,18
Sulfato de sódio (Na ₂ SO ₄)	3,23 mmol/L / 0,458 kg/m ³	602,35	R\$ 1,31 /kg @ 99,2%	R\$ 656.245,00
Cloreto de magnésio (MgCl ₂)	0,16 mmol/L / 0,015 kg/m ³	20,19	R\$ 1,15 /kg @ 99%	R\$ 23.467,09
Limpeza alcalina do CIP da osmose reversa com hidróxido de sódio (NaOH)	0,1% em massa	0,024	R\$ 4,95 /kg @ 98%	R\$ 120,01
Limpeza ácida do CIP da osmose reversa com ácido clorídrico (HCl)	0,2% em massa	0,048	R\$ 1,37 /kg @ 37%	R\$ 175,95
CUSTO DE QUÍMICOS TOTAL ANUAL				R\$ 1.531,975,23

Fonte: Produção do Próprio Autor

Avaliaremos 03 cenários distintos para implantação do sistema de reúso na refinaria:

- 1- Implantação de uma refinaria nova em local com baixa disponibilidade de água para captação ou com grande variação sazonal do aquífero;
- 2- Expansão da refinaria sem alterar as plantas com sistema de tratamento de água e tratamento de água desmineralizada existentes, ou seja, será necessário implantar um sistema de reúso ou adquirir água desmineralizada de fonte externa;
- 3- Expansão da refinaria com a possibilidade de implantação de novos sistemas de tratamento de água e tratamento de água desmineralizada ou implantação do sistema de reúso.

Cenário 1:

Implantação de um sistema de reúso em uma refinaria nova, onde a disponibilidade de água não seja suficiente para atender a demanda. Esta opção pode viabilizar a construção da refinaria em locais geograficamente com menor disponibilidade de água

ou que apresentem variações sazonais no aquífero que possam comprometer a produção da refinaria. Neste cenário, portanto, a implantação do reúso poderia mitigar o risco de exposição a falta de água ou viabilizar a implantação da refinaria em regiões que tenham menor disponibilidade de água, e dessa forma, garantir maior flexibilidade na geração de água pelo déficit de água disponível ou durante os períodos sazonalidade do aquífero.

O custo de investimento e de operação desse sistema poderá ser reduzido do custo de implantação com um sistema menor para tratamento da água bruta e de água desmineralizada, sendo a redução a depender da capacidade de tratamento do sistema a ser implantado em função da disponibilidade de água. Os custos estimados do investimento e de consumo de químicos para um sistema de tratamento de água para reúso com unidade de precipitação estão apresentados nas Tabelas 26 e 27.

Cenário 2:

Neste cenário, foi considerado um valor de referência de compra de água desmineralizada R\$ 7,57 /m³ atribuindo o mesmo valor de produção de água desmineralizada avaliada por FILHO (2009) com água tratada fornecida pela DMAE (2009), outro valor próximo foi indicado por LIRA (2006) de R\$ 7,40 /m³. Para cálculo do valor presente, foi feita a atualização do valor de referência de R\$ 7,57 /m³, com base na inflação acumulada (IPCA – Índice Nacional de Preços ao Consumidor Amplo) divulgado pelo IBGE (Instituto Brasileiro de Geografia e Estatística) até o mês de agosto de 2016, onde obteve-se o valor corrigido de R\$ 13,13 /m³. O reajuste foi feito com base no IPCA, pois os reajustes das tarifas de água e esgoto acompanham a inflação do país.

Considerando a vazão adicional sendo de 150 m³/h para comparação com uma unidade de reúso, o valor de compra de água desmineralizada seria de R\$ 17.252.820,00 por ano, o qual seria inviável frente a implantação do sistema de reúso incluindo os custos de químicos apresentados nas Tabelas 26 e 27 com o valor estimado de investimento para o primeiro ano de R\$ 5.309.512,54. Nesta comparação, não foi considerada a infraestrutura para distribuição da água e a mão-de-obra para operação. A infraestrutura irá variar em cada projeto e a mão-de-obra é considerada baixa em função do elevado nível de automação desses sistemas.

Cenário 3:

Neste cenário, foi considerado o custo de referência de implantação e operação de um novo sistema de tratamento de água para 150 m³/h no valor de R\$ 1.000.000,00 e o custo de operação de R\$ 82.000,00 por ano (FERNADEZ et al., 2006) e para o tratamento de água desmineralizada de R\$ 11,000,00 /m³ para implantação e de R\$ 0,54 /m³ para operação (VANELLI, 2004), neste último, para o cálculo estimativo em reais foi considerada a conversão do câmbio de R\$ 3,60 por dólar. Os valores foram atualizados com base na inflação acumulada pelo índice IGP-M (Índice Geral de Preços de Mercado) da FGV (Fundação Getúlio Vargas) até o mês de agosto de 2016. O reajuste foi feito com base no IGP-M, pois este índice registra a inflação de preços desde matérias-primas agrícolas, industriais, bens e serviços.

A Tabela 28 apresenta o comparativo entre o custo de investimento e de operação entre a solução de reúso e de expansão sistema de tratamento de água e tratamento de água desmineralizada.

Tabela 28 – Comparativo entre o custo de investimento e de operação entre a solução de reúso e de expansão sistema de tratamento de água e tratamento de água desmineralizada

	Sistema de Reúso	Expansão do sistema de Tratamento de Água e Tratamento de Água Desmineralizada		
		ETA	Desmineralização	TOTAL
Custo de Investimento	R\$ 3.777.537,31	R\$ 1.749.134,91	R\$ 3.268.057,28	R\$ 5.017.192,19
Custo de operação anual (químicos)	R\$ 1.531,975,23	R\$ 143.429,06	R\$1.405.383,47	R\$1.548.812,53

Fonte: Produção do Próprio Autor

Como verificado na Tabela 28, a estimativa do custo de investimento para o sistema de reúso combinado com a unidade de precipitação foi 24,7% menor comparado com a expansão do sistema de tratamento de água convencional e de tratamento de água desmineralizada por resinas de troca iônica. Por sua vez, o custo de operação anual

para os produtos químicos no sistema de reúso apresentou ser equivalente com custo com o tratamento da água bruta para desmineralização.

A diferença no custo de operação no sistema de reúso pode ser otimizado uma vez que sejam negociados contratos com fornecimento de químicos e também com estudos em unidades piloto visando reduções de consumo de químicos. Outros fatores que podem afetar os valores apresentados seriam o consumo de energia e a infraestrutura civil e mecânica para integração dos sistemas de tratamento na refinaria. É esperado maior custo de implantação e integração dos sistemas de tratamento da ETA e da desmineralização em função do maior volume de equipamentos a serem instalados. Com relação ao consumo de energia, mesmo havendo um número maior de bombas de transferência na ETA e desmineralização, é esperado maior custo de energia no sistema de reúso em função das bombas de alta pressão do sistema de osmose reversa. Foi estimado que cada bomba de 75 m³/h e 48.000 kPa apresentados na Tabela 26, consumam cada uma aproximadamente 220 kW de potência. Este consumo de energia é equivalente ao custo anual com energia de R\$ 385.440,00 considerando o valor de energia no mercado livre de R\$ 0,1/kWh.

6 CONCLUSÕES

Um processo de reúso do efluente de refinaria, baseado em sistema de osmose reversa integrado com precipitação, foi proposto e aplicado para um efluente típico de uma refinaria do Brasil.

O efluente bruto da refinaria mostrou-se estar supersaturado em sílica e barita e ter índices de saturação próximos de zero para composto de cálcio e estrôncio. Como o sistema de membranas iria elevar ainda mais índice de saturação dos sais dissolvidos, propôs-se uma operação de precipitação para remover estes componentes.

No processo de coprecipitação de sais, foi avaliada a utilização de diferentes tipos de químicos e de suas concentrações, buscando identificar a condição mais eficiente para precipitação. Concluiu-se que o melhor modo de redução de sais bivalentes na solução seria dosar Na_2SO_4 para remoção de Ba^{2+} na forma de BaSO_4 , Na_2CO_3 para precipitar Ca^{2+} na forma de CaCO_3 e Sr^{2+} na forma de SrCO_3 . O CO_3^{2-} dosado também eleva o pH para precipitar Mg^{2+} na forma de $\text{Mg}(\text{OH})_2$. Para precipitar sílica ácida, foi necessário dosar MgCl_2 , porém avaliando previamente a saturação do meio para não ter excesso do íon Mg^{2+} que irá também consumir a alcalinidade.

Dentre as avaliações feitas a relação de concentração entre os químicos mais eficiente requerida para precipitação dos íons bivalentes e sílica dissolvidos foi de Na_2CO_3 a 0,05 mol/L, Na_2SO_4 a 0,05 mol/L e MgCl_2 a 0,0025 mol/L. Foi identificado que, mediante uma dosagem que eleve o pH da solução para o valor de 9,5, é possível precipitar 90% dois íons presentes e que em valores de pH maiores (maiores dosagens) essa eficiência de precipitação diminui. Portanto, essa condição foi considerada adequada para a operação do precipitador. Nesta condição, o consumo de reagentes Na_2CO_3 e Na_2SO_4 é de 3,23 mmol e para o MgCl_2 é de 0,16 mmol por litro de efluente bruto a ser tratado.

Foi verificado que em função da etapa de precipitação, os índices de saturação na corrente de alimentação do sistema de osmose reversa estavam iguais ou abaixo de zero e para alguns compostos iônicos estariam levemente supersaturados (acima de zero) nas correntes de rejeito do primeiro passo. Contudo, como houve uma redução

de 90% de compostos precipitados na etapa de precipitação, a concentração dos compostos iônicos calcita, carbonato-fluorapatita, crisótilo, barita e estracionita que poderiam precipitar na membrana foi muito menor que quando comparado com a alimentação do efluente bruto diretamente no sistema de membranas. O pré-tratamento de precipitação antes do sistema de osmose reversa pode reduzir a precipitação de sais de barita em 96%, a sílica em 91,6% e complexos de apatita em 99,97% na superfície das membranas. Esta melhoria reflete diretamente na vida útil das membranas visto que a precipitação de barita e de sílica são os maiores complicadores de remoção nas membranas mesmo que seja realizada a limpeza química. Portanto, possivelmente não seria necessária a dosagem de anti-incrustante na alimentação do sistema de osmose reversa.

Foi verificado que a etapa de precipitação proporcionou a redução da concentração íons cálcio em 97,7% e estrôncio em 79,9%. Contudo, ainda assim, estes sais poderiam precipitar na corrente de rejeito das membranas do primeiro passo na forma de calcita e estracionita. Esta mesma condição não foi verificada no cenário sem o precipitador mesmo com a concentração mais elevada para estes íons. Foi identificado que o motivo para precipitação desses compostos seria o excesso de carbonato na corrente de alimentação após etapa de precipitação visto a dosagem de Na_2CO_3 . Para reduzir o potencial de incrustação desses compostos poderia ser feita a dosagem ácida para redução do pH antes de alimentar o sistema de membranas.

A qualidade de água obtida após o tratamento permite a sua aplicação em unidades de grande consumo de água pela indústria, como torres de resfriamento e caldeiras. A unidade com maior restrição com relação à qualidade de água são as caldeiras, e mesmo neste caso a água obtida pode ser aplicada em qualquer classe de pressão da caldeira de baixa, média ou alta uma vez que os valores de condutividade de 0,938 $\mu\text{S}/\text{cm}$ e a concentração de sílica de zero no permeado do segundo passo da osmose, o qual ficou menor que o sugerido pela ASME de 100 $\mu\text{S}/\text{cm}$ de condutividade e 1 ppm de SiO_2 na condição mais restritiva.

Foi feito um projeto do sistema de osmose reversa para uma vazão de projeto de 150 m^3/h e com a qualidade típica do efluente de refinaria que seria destinada a emissário marinho. O sistema seria composto de 18 vasos de 6 elementos de membranas no

primeiro estágio, 10 vasos no segundo estágio e 8 vasos no segundo passo, desse modo, totalizando 216 elementos e uma recuperação global do sistema de osmose reversa de 48,24%, sendo 67% no primeiro passo e 72% no segundo passo, ou seja, a vazão de permeado para distribuição de água de reúso de 72,36 m³/h.

Foi proposto e simulado um fluxograma P&ID, descritivo de cada equipamento, material e serviço e dimensionamento do sistema. Uma análise de viabilidade econômica foi realizada por intermédio de fornecedores a estimativa de custos para equipamentos, materiais, serviços e químicos. Para implantação do sistema de reúso em uma refinaria nova a viabilidade de implantação depende principalmente da disponibilidade de água para consumo, e em uma refinaria visando a expansão do consumo será favorável a implantação do reúso frente a compra de água desmineralizada, onde logo no primeiro ano pagaria o investimento com economia de 46,6%. Por sua vez, em comparação com a expansão da planta de tratamento de água e de tratamento de água desmineralizada, o custo de implantação do sistema de reúso apresentou ser equivalente no custo operacional de consumo de químicos com valores de aproximadamente R\$ 1.550.000,00 por ano e o custo de investimento apresentou ser 24,7% menor para o sistema de reúso combinado com a unidade de precipitação. Outros fatores que podem influenciar na decisão sobre a implantação do reúso seriam: limitação de área para expansão da planta de tratamento de água e de tratamento de água desmineralizada, restrições ambientais de descarte do efluente de refinaria, implantação do descarte zero de efluentes com unidade de cristalização para tratamento do rejeito da unidade de reúso.

7 REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

AHMADUN, F. et. al. Review of technologies for oil and gas produced water treatment. *Journal of Hazardous Materials*, 2009.

AL-MUTAZ, I. S.; AL-ANEZI, I. A. Silica Removal During Lime Softening in Water Treatment Plant, 2004.

AMORIM, R. S. Abastecimento de Água de uma Refinaria de Petróleo: caso Replan. Dissertação de Mestrado, Universidade Federal Fluminense, Rio de Janeiro, 2005.

ANA – AGÊNCIA NACIONAL DE ÁGUAS. A Jornada do UNSGAB, ANA, 2016. Disponível em: <<http://www2.ana.gov.br/Paginas/default.aspx>>. Acesso em: 24/02/2016.

ANP – AGÊNCIA NACIONAL DO PETRÓLEO. Anuário Estatístico Brasileiro do Petróleo, Gás Natural e Biocombustíveis, 2014. Disponível em: <<http://www.anp.gov.br/?pg=82346&m=&t1=&t2=&t3=&t4=&ar=&ps=&1474760536954>>. Acesso em: 24/02/2016.

ANZE, M. Otimização do Uso de Água em Refinarias de Petróleo. Tese de Doutorado, Universidade de São Paulo, São Paulo, 2013.

BAGAJEWICZ, M. A review of recent design procedures for water networks in refineries and process plants. *Computers & Chemical Engineering*, 24, S2093-2113, 2000.

BAHADORI, A. Waste Management in the Chemical and Petroleum Industries. John Wiley & Sons, United Kingdom, 2014.

BARBOSA, F. L. et al. Regulamentação do Reuso da Água em Refinarias – Análise do Modelo Americano e Perspectivas para o Cenário Nacional. 3º Congresso Brasileiro de P&D em Petróleo e Gás. Instituto Brasileiro de Petróleo e Gás – IBP, 2005.

BARUTH, E. E.. Water Treatment Plant Design. 4 ed.. McGRAW-HILL, United States of America, 1990.

BENJAMIN, M. M.; LAWLER, D. F. Water Quality Engineering Physical/Chemical Treatment Process. John Wiley & Sons, New Jersey, 2013.

- BERNÉ, F.; CORDONNIER, J. Industrial Water Treatment Refining Petrochemicals and Gas Processing Techniques. Institut Français du Pétrole Publications, 1995.
- BRANHAM, J. M. Determination of Reaction Kinetics of Barium Sulfide with Sodium Carbonate and Sodium Sulfate to Reduce Deadload in the Recovery Cycle. *Institute of Paper Science and technology*, 2004.
- BRESCIANI, A. E. et al. Água nas Indústrias: Otimização do Uso e Reúso. *Revista Brasileira de Engenharia Química*, v. 12, p. 18-23, 2006.
- BRESCIANI, A. E. Análise do Processo de Dessalgação de Petróleo - Otimização do Uso de Água. Tese de Doutorado, Universidade de São Paulo, São Paulo, 2009.
- CENPES – Centro de Pesquisa e Desenvolvimento da Petrobras. Pesquisas e Implantação de Tecnologias de Ponta no Tratamento e Reúso de Efluentes Hídricos em Refinarias. VII Simpósio Internacional de Qualidade Ambiental, Centro de Eventos da PUCRS, Porto Alegre, 2010.
- CHAUDHURI, U. R.. Fundamentals of Petroleum and Petrochemical Engineering. CRC Press, New York, 2011.
- CONSELHO NACIONAL DO MEIO AMBIENTE - CONAMA. Resolução n. 430, de 13 de maio de 2011. Dispõe sobre as condições e padrões de lançamento de fluentes, complementa e altera a Resolução no 357, de 17 de março de 2005, do Conselho Nacional do Meio Ambiente - CONAMA. Disponível em: <http://www.mma.gov.br/port/conama/res/res11/propresol_lanceflue_30e31mar11.df>. Acesso em: 20/09/2015.
- DAVEY, R. J.; GARSIDE, J.. From Molecules to Crystallizers: An Introduction to Crystallization. Oxford University Press, Oxford, England, 2000.
- DIEPOLDER, P. Is 'zero discharge' realistic?. *Hydrocarbon Processing*, 1992.
- DONALDSON, E. C.; CHILINGARIAN, G. V.; YEN, T. F.. Enhanced Oil Recovery, I Fundamentals and Analyses. Elsevier, New York, 1985.
- Dow Filmtec Membranes. Technical Manual, FILMTEC™ Reverse Osmosis Membranes. Disponível em: <http://msdssearch.dow.com/PublishedLiteratureDOWCOM/dh_08db/0901b803808db77d.pdf?filepath=liquidseps/pdfs/noreg/609-00071.pdf&fromPage=GetDoc>. Acesso em: 20/09/2015.

- EDZWALD, J. K.. Water Quality and Treatment A Handbook on Drinking Water. 6 ed.. McGRAW-HILL, United States of America, 2011.
- ESPÍRITO SANTO, C. M. Análise, Avaliação e Optimização do Sistema de Tratamento das Águas Residuais de uma Refinaria de Petróleo. Doutorado, Faculdade de Engenharia da Universidade do Porto, Programa de pós-graduação em engenharia do Ambiente. Portugal, 2010.
- FAUST, S. D.; ALY, O. M.. Chemistry of Water Treatment. 2nd ed, CRC Press, Florida, 1998.
- FERNANDEZ M. F. et al. Estimativas de Preços de Implantação, Operação e Manutenção de Unidades e de Sistemas de Adução, de Bombeamento e de Tratamento de Água. AIDIS, p.1-13, 2006.
- FILHO, A. S. Tratamento Terciário de Efluentes de uma Indústria de Refrigerantes Visando ao Reúso – um estudo de caso. Dissertação de Mestrado, Universidade Federal do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro, 2009.
- HE C. et al. Kinetics and Equilibrium of Barium and Strontium Sulfate Formation in Marcellus Shale Flowback Water, 2014.
- HESPANHOL, I.; MIERZAWA, J. C. Água na Indústria. Uso Racional e Reúso. Oficina de textos, São Paulo, 2005.
- HESPANHOL, I. et al. Manual de Conservação e Reúso da Água na Indústria. 1^a ed, DIM, Rio de Janeiro, 2006.
- JANG, Y. H. et al. The MSXX Force Field for Barium Sulfate. *Water Interface. American Chemical Society*, 2002.
- JURENKA, B.. Lime Softening. Reclamation Managing Water in West. Disponível em: <<http://www.usbr.gov/tsc/water/publications/reportpdfs/Primer%20Files/07%20-%20Lime%20Softening.pdf>>. Acesso em: 20/09/2015.
- LANGELIER, W. F.. Chemical Equilibria in Water Treatment and Effect of Temperature on the pH of Natural Waters. Journal of the American Water Works Association, 1946.
- LEHR, J. H.; KEELEY, J.. Water Encyclopedia Domestic, Municipal, and Industrial Water Supply and Waste Disposal. John Wiley & Sons, New Jersey, 2005.
- LEWIS, A.; SECKLER M.; KRAMER, H.; ROSMALEN G. V.. Industrial Crystallization Fundamentals and Applications. Cambridge University Press, United Kingdom, 2015.

- LIRA, D. C. B. Estudo de Degradação Fotoquímica para Reúso de Águas de Processo em Complexo Industrial Petroquímico. Dissertação de Mestrado, Universidade de São Paulo, São Paulo, 2006.
- LOPES, P. M. da C.. Tratamento Intermediário de Concentrado de Osmose Inversa por Precipitação para Aumento da Recuperação de Água de Dessalinização. Dissertação de Mestrado em Engenharia Metalúrgica, Materiais e Minas, Universidade Federal de Minas Gerais, 2015.
- MACHISIO, D. L.; BARRESI, A. A.; GARBERO, M.. Nucleation, Growth, and Agglomeration in Barium Sulfate Turbulent Precipitation. American Institute of Chemical Engineers, AIChE Journal, vol. 48, 2002.
- McCABE, W. L.. Crystal Growth in Aqueous Solutions. Industrial and Engineering Chemistry, vol. 21, No 1, 1929.
- MULLIN, M. W.. Crystallization and Precipitation. ULLMANN's Encyclopedia of Industrial Chemistry, 2003.
- PARKS, J. L.; EDWARDS, M.. Precipitative Removal of As, Ba, B, Cr, Sr, and V Using Sodium Carbonate. Journal of Environmental Engineering, 2006.
- PERRY, R. H.; GREEN, D. W.. Perry's Chemical Engineers' Handbook. 8 ed., United States of America, 2008.
- PETERS, M. S.; TIMMERHAUS, K. D.. Plant Design and Economics for Chemical Engineers. 4 ed., Edição Internacional, 1991.
- RANDOLPH, A. D.; LARSON, M. A.. Theory of Particulate Process: Analysis and Techniques of Continuous Crystallization. 2 ed., Academic Press, San Diego, 1988.
- RAYAPROLU, K.. Boilers for Power and Process. CRC Press, Florida, 2009.
- SCHOR, A. R. Riscos e Alternativas para o Abastecimento de Água em uma Refinaria de Petróleo – Estudo de Caso: Refinaria Duque de Caxias – REDUC. Dissertação de Mestrado, Universidade Federal do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro, 2006.
- SHIKLOMANOV, I. A. World water resources: a new appraisal and assessment for the 21st Century. IHP, Unesco, 37p., 1998.
- SNOEYINK, V. L.; JENKINS, D. Water Chemistry. Wiley, 1980.
- SPELLMAN, F. R.. Handbook of Water and Wastewater Treatment Plant Operations. United States of America, 2003.

TAGUCHI, K.; GARSIDE, J.; TAVARE N. S.. Nucleation and Growth Kinetics of Barium Sulphate in Batch Precipitation. *Journal of Crystal Growth*, 1996.

TCHOBANOGLIOUS, G.; BURTON F. L.; STENSEL, H. D.. *Wastewater Engineering: Treatment and Reuse*. Metcalf & Eddy, 4 ed., 2002.

TILLMAN, J.. *Die Chemische Untersuchung von Wassen und Abwassen*. Wilhelm Knap, Halle, 2 ed., 1932.

TSUTIYA, M. T. et al. Gerenciamento de perdas de água e energia elétrica em sistemas de abastecimento: nível 2. Secretaria Nacional de Saneamento Ambiental. ReCESA, 139p, 2008.

VANELLI, C. A. *Conservação da Água em Refinaria de Petróleo: o caso da REVAP*. Dissertação de Mestrado, Universidade Federal de Itajubá, Itajubá, 2004.