

UNIVERSIDADE FEDERAL DE MINAS GERAIS

**PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM SANEAMENTO,
MEIO AMBIENTE E RECURSOS HÍDRICOS**

**Avaliação da eficiência de um sistema de
flotação por ar dissolvido para tratamento de
águas residuárias de uma refinaria de petróleo**

Christian do Espírito Santo Ferreira

Belo Horizonte

2011

Christian do Espírito Santo Ferreira

**AVALIAÇÃO DA EFICIÊNCIA DE UM SISTEMA DE
FLOTAÇÃO POR AR DISSOLVIDO PARA
TRATAMENTO DE ÁGUAS RESIDUÁRIAS DE UMA
REFINARIA DE PETRÓLEO**

Monografia apresentada ao Curso de Especialização em Engenharia Sanitária e Meio Ambiente da Universidade Federal de Minas Gerais, como requisito parcial à obtenção do certificado de Especialista em Engenharia Sanitária.

Área de Concentração: Engenharia Sanitária

Orientador: Marcos von Sperling

Belo Horizonte
Escola de Engenharia da UFMG

2011

AGRADECIMENTOS

Agradeço a Deus pela inspiração nos momentos de incerteza e perseverança quando o desânimo ameaçava a continuidade deste projeto. Em especial, agradeço também minha esposa pelos ternos conselhos, pela infinita paciência e pela solidariedade nos pequenos sacrifícios de nossa vida pessoal.

RESUMO

A contaminação de rios e lagos com hidrocarbonetos é uma preocupação crescente na sociedade atual, tanto pelo impacto causado nos ecossistemas quanto pela deterioração da qualidade da água. As principais fontes são vazamentos durante o transporte de petróleo e derivados e os efluentes oriundos de refinarias de petróleo e plantas petroquímicas. Nestas indústrias, o tratamento físico-químico dos efluentes para quebra de emulsões e remoção de óleos e graxas é fundamental para atender a padrões cada vez mais restritivos de lançamento de efluentes, bem como viabilizar o reúso da água. A flotação por ar dissolvido (FAD) é um dos processos mais aplicados, podendo atingir eficiências superiores a 90% de remoção de contaminantes. Entretanto, as condições de operação de um sistema de flotação são essenciais para se atingir estes resultados. Neste trabalho foi avaliado o sistema de flotação aplicado para efluentes contaminados com óleo em uma refinaria de petróleo. Verificou-se uma baixa eficiência na redução do teor de óleos e graxas e sólidos suspensos totais, relacionada principalmente ao descontrole da unidade. São propostas alternativas para melhoria do controle da unidade, sobretudo através de pequenas intervenções na sua operação.

ABSTRACT

Rivers and lakes contamination with hydrocarbons is a growing concern in contemporary society, either by the impact on ecosystems as degradation of water quality. The main sources are leaks during the carriage of petroleum and derivatives and wastewater from refineries and petrochemicals. In these industries the wastewater physical-chemical treatment to broke emulsions and remove oil and greases is essential to achieve more and more restrictive standards for effluent discharges as well as water reuse. The dissolved-air flotation (DAF) is currently one of the most common processes applied, reaching contaminants removal efficiency above 90%. However the operating conditions of a flotation system are essential to achieve these results. In this work was available the flotation system applied for oil wastewater in a petroleum refinery. There was a low efficiency in reducing the content of oil and greases and total suspended solids, mainly related to the runaway of drive parameters. Options were proposed for improvement of the unit control, especially through small interventions in the operation.

SUMÁRIO

LISTA DE FIGURAS	V
LISTA DE TABELAS	VI
1 INTRODUÇÃO.....	1
2 OBJETIVOS.....	3
2.1 OBJETIVO GERAL.....	3
2.2 OBJETIVOS ESPECÍFICOS	3
3 REVISÃO DA LITERATURA	4
3.1 EFLUENTES DE REFINARIAS DE PETRÓLEO	4
3.2 EMULSÕES	4
3.3 FLOTAÇÃO	6
4 MATERIAL E MÉTODOS	11
4.1 SISTEMA DE TRATAMENTO DE EFLUENTES ESTUDADO	11
4.2 METODOLOGIA APLICADA	12
5 RESULTADOS E DISCUSSÃO	14
5.1 CARACTERIZAÇÃO DA ENTRADA E SAÍDA DO FLOTADOR	14
5.2 ANÁLISE GRÁFICA DE DADOS	15
5.2.1 <i>Teor de Óleos e Graxas</i>	15
5.2.2 <i>Sólidos Suspensos Totais</i>	17
5.2.3 <i>Potencial Hidrogeniônico (pH)</i>	18
5.2.4 <i>Vazão e Carga de Contaminantes</i>	19
5.2.5 <i>Taxa de Aplicação e Tempo de Retenção Hidráulica</i>	21
5.3 EFICIÊNCIA DE REMOÇÃO DE CONTAMINANTES	22
5.4 MELHORIAS NO PROCESSO DE FLOTAÇÃO	25
6 CONCLUSÕES E RECOMENDAÇÕES	28
7 REFERÊNCIAS	29

LISTA DE FIGURAS

Figura 1. Emulsão de óleo de amêndoa doce em água.....	5
Figura 2. Tipos de processo de flotação. Fonte: próprio autor.....	6
Figura 3. Unidade de Flotação por Ar Dissolvido (FAD). (1) câmara de mistura rápida e floculação; (2) tanque de flotação; (3) tanque de equilíbrio; (4) vaso saturador; (5) válvula redutora de pressão; (6) tanque de lodo; (A) produtos químicos para auxiliar a coagulação e floculação; (B) entrada de efluente; (C) ar comprimido; (D) saída de efluente tratado e (E) descarte de lodo. Fonte: próprio autor.	7
Figura 4. Vista Geral da Unidade de Flotação.	11
Figura 5. OG na entrada do FAD.	16
Figura 6. OG no efluente tratado do FAD.....	16
Figura 7. SST na entrada do FAD.	17
Figura 8. SST no efluente tratado do FAD.....	17
Figura 9. pH na entrada do FAD.	18
Figura 10. pH no efluente tratado pelo FAD.....	18
Figura 11. Vazão de alimentação do FAD.	19
Figura 12. Carga de óleo do FAD.	20
Figura 13. Carga de sólidos do FAD.....	21
Figura 14. Taxa de aplicação do FAD.....	21
Figura 15. Tempo de retenção nas células de flotação.....	22
Figura 16. Eficiências de remoção de OG (preto) e SST (vermelho) ao longo do período de estudo. ...	23
Figura 17. <i>boxplot</i> para eficiências de remoção de OG e SST.....	23
Figura 18. Eficiência de remoção de óleo do FAD em relação à carga de óleo admitida.....	24
Figura 19. Eficiência de remoção de sólidos do FAD em relação à carga de sólidos admitida.	25
Figura 20. Rotâmetros para indicação da vazão de recirculação de água (esquerda) e de ar (direita) para vaso de pressurização.	26

LISTA DE TABELAS

Tabela 1. Solubilidade do ar em água.	8
Tabela 2. Eficiência média de remoção de óleo em refinarias para flotadores circulares, com uso de produtos químicos.	10
Tabela 3. Características da carga do FAD.	14
Tabela 4. Características do efluente tratado do FAD.....	15
Tabela 5. Eficiência de remoção de OG e SST do efluente.	22

1 INTRODUÇÃO

As principais fontes de hidrocarbonetos na água são os vazamentos ocorridos durante o transporte de derivados de petróleo e a descarga de efluentes industriais nos cursos d'água (MOURSY e EL-ELA, 1982). O refino de petróleo possui, em diversas etapas, o contato da água com correntes oleosas, em diferentes proporções. O efluente formado pela emulsão de óleo em água necessita ser tratado, sobretudo para prevenir interferências em unidades de tratamento de água para abastecimento, reduzir a incrustação em equipamentos, evitar problemas nas etapas de tratamento biológico e garantir o cumprimento dos parâmetros de lançamento (PINOTTI e ZARITZKY, 2001). Entretanto, os processos convencionais aplicados em refinarias e indústrias, como caixas separadoras de água e óleo, frequentemente não são capazes de reduzir o teor de contaminantes a um nível admissível (para óleos minerais, a Resolução CONAMA nº 430/2011 estabelece o limite de até 20 mg/L no lançamento).

Por causa da estabilidade das emulsões, não há uma solução geral para seu tratamento (BENSADOK *et al.*, 2007). Dessa forma, vários métodos de tratamento físico-químicos e microbiológicos vêm sendo utilizados em refinarias (HAMI *et al.*, 2007). A flotação por ar dissolvido (FAD) é um destes processos e consiste na remoção de partículas suspensas e emulsionadas da massa líquida através da injeção de ar dissolvido em água a altas pressões. A água pressurizada libera micro-bolhas de ar que se aderem e arrastam as partículas para a superfície, sendo o lodo formado removido mecanicamente.

Embora seja um processo capaz de atingir eficiências de remoção acima de 90% (ECKENFELDER JR., 2000), há diversos parâmetros de processo, como o tamanho, quantidade e distribuição de bolhas, razão mássica de ar/sólidos, razão de reciclo, uso de produtos químicos etc., que influenciam na eficácia do tratamento (AL-SHAMRANI *et al.*, 2002). Dessa forma, a determinação e acompanhamento da eficiência bem como identificação e compreensão das causas que afetam seu resultado são etapas cruciais para a melhoria da qualidade do efluente gerado, que melhorará também as etapas seguintes de tratamento, possibilitando uma qualidade final de efluente adequada a padrões mais rigorosos de lançamento, e torna mais factível o reúso da água a um menor custo de tratamento.

Tendo em vista a importância da eficiência do tratamento físico-químico para remoção de contaminantes, o presente trabalho busca analisar, a partir de dados coletados em uma

refinaria de petróleo localizada em Minas Gerais, a eficiência do sistema de flotação na desestabilização da emulsão de seus efluentes e separação de óleos e sólidos suspensos da água. Entendendo-se os fatores que influenciam nos resultados observados, buscou-se também propor soluções, principalmente do ponto de vista operacional, que aumentem a remoção de contaminantes promovida pelo processo.

2 OBJETIVOS

2.1 *Objetivo geral*

Avaliar a eficiência de remoção de óleos e sólidos suspensos do efluente de uma refinaria de petróleo, através de um processo existente de flotação por ar dissolvido (FAD).

2.2 *Objetivos específicos*

- Caracterizar as correntes de entrada e saída da unidade de flotação;
- Determinar as eficiências de remoção de óleos e graxas e sólidos suspensos totais;
- Interpretar as variações observadas e levantar as possíveis causas;
- Propor soluções, do ponto de vista operacional, que possam ser adotadas para melhorar a eficiência global da unidade.

3 REVISÃO DA LITERATURA

3.1 Efluentes de Refinarias de Petróleo

Em uma refinaria de petróleo há diversos processos onde a água entra em contato com hidrocarbonetos. O petróleo transportado e estocado já possui uma quantidade de água, sais dissolvidos e sedimentos oriundos da sua extração (água de formação), com valores de até 1% em volume. Como a presença de sais, sobretudo os cloretos, é indesejável para o processamento do petróleo, por atacar a metalurgia dos equipamentos em diversos pontos da refinação, o petróleo passa por um processo de dessalgação, utilizando-se injeção de água e um processo eletrolítico de separação. O efluente gerado (salmoura) possui alta concentração de sais dissolvidos e arrasta consigo quantidade significativa do petróleo original. Valores usuais vão de 5 a 20 mL/L, mas podem chegar a mais de 100 mL/L, quando ocorrem descontroles na dessalgação.

Em diversos momentos do processo de refino, para adequação das propriedades dos derivados do petróleo (gasolina, querosene, diesel etc.), é necessário realizar um processo de “stripping” com vapor, que consiste em contatar a corrente de hidrocarbonetos com vapor, em um leito de pratos ou recheios, removendo-se contaminantes como H_2S e NH_3 e componentes leves ($C5+$). Após ser condensado, o efluente líquido resultante (*sour water*) possui teores elevados de contaminação, sendo impraticável seu descarte, por questões de segurança. Após ser condicionado em unidades especiais, o grau de contaminação é expressivamente reduzido, mas persiste uma quantidade de hidrocarbonetos na água que inviabiliza seu reaproveitamento para geração de vapor.

A despressurização de equipamentos, pontos de amostragem, vazamentos em gaxetas de bombas, sistemas de lubrificação, liberação e limpeza de linhas e equipamentos, lavagem de piso etc., são alguns exemplos de outros pontos, contínuos ou não, de geração de efluentes contaminados com óleos, que se encontra livre e/ou emulsionado.

3.2 Emulsões

Uma emulsão é formada quando dois líquidos imiscíveis são misturados e um deles (fase dispersa) encontra-se na forma de pequenos glóbulos distribuídos no seio do outro líquido (Figura 1). As emulsões são misturas termodinamicamente instáveis, tendendo a separar-se em duas fases com o tempo. Para serem formadas é necessário o fornecimento de energia, sob a forma da agitação, de homogenizadores ou processos de spray.

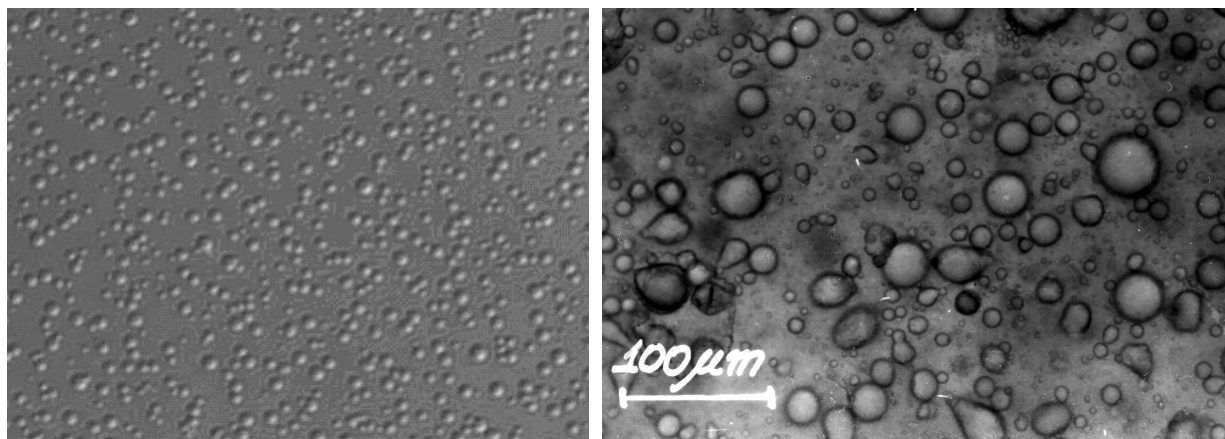


Figura 1. Emulsão de óleo de amêndoa doce em água.

Fonte: <http://www.visaoacademica.ufpr.br/v3n1/hidrofilo.htm>, acessado em 03/04/2011

Os agentes emulsificantes (ou surfactantes) são substâncias adicionadas a emulsões com a finalidade de aumentar a estabilidade cinética. Podem ser desde materiais naturais a sólidos finamente divididos, e agem basicamente em três propriedades: a sedimentação, a floculação e a coalescência.

A sedimentação resulta da diferença de densidades entre as duas fases e consiste na migração da fase menos densa para a superfície. A floculação ocorre com a aglomeração de partículas em um conjunto maior, quando é desestabilizado o estado coloidal da emulsão pelo cancelamento das forças de Van der Waals e/ou eletrostáticas (BENSADOK *et al.*, 2007). Com o aumento do número de colisões, os flocos podem coalescer em glóbulos maiores, reduzindo sua área superficial e favorecendo a separação de fases.

Os seguintes fatores interferem na estabilidade das emulsões (ATKINS e DE PAULA, 2003):

- Tensão superficial: a adsorção de surfactantes reduz a energia interfacial;
- Elasticidade mecânica do filme interfacial: a estabilidade das emulsões é favorecida pela proteção mecânica dada pelo filme adsorvido ao redor das gotas. A elasticidade do filme também é importante para permitir a recuperação da emulsão após distúrbios localizados;
- Dupla camada elétrica: quanto maior a repulsão entre as partículas, menos choques ocorrerão e conseqüentemente menor a probabilidade de floculação;
- Volume da fase dispersa;

- Tamanho de gotículas: gotas grandes são menos estáveis devido à sua menor razão área/volume, que aumentam a tendência de crescimento;
- Viscosidade: uma fase contínua com viscosidade alta retarda o número de colisões.

3.3 Flotação

A flotação é uma técnica de tratamento de água e efluentes na qual as partículas dispersas na água são separadas pela adesão à superfície de micro-bolhas que ascendem na massa líquida (ZOUBOULIS E AVRANAS, 2000). Pode-se dividir a flotação de acordo com os mecanismos usados para geração de bolhas, conforme representado no diagrama a seguir (Figura 2):

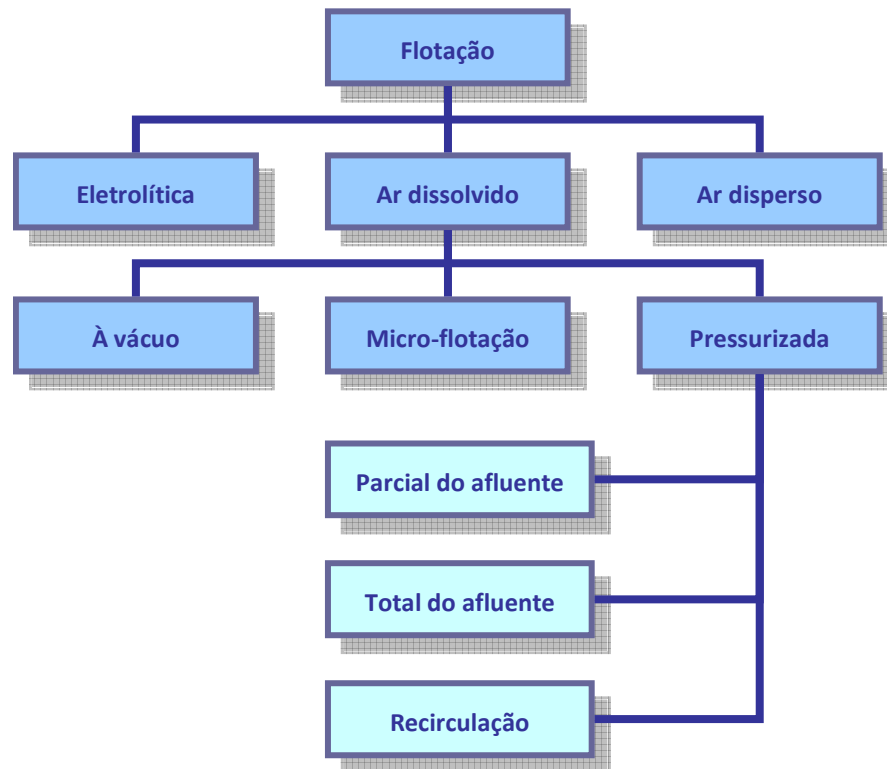


Figura 2. Tipos de processo de flotação. Fonte: próprio autor.

A produção de micro-bolhas através de reações eletrolíticas ou por ar disperso é menos aplicada (ZOUBOULIS E AVRANAS, 2000), principalmente pelas desvantagens de (i) não serem adequadas para tratamento de correntes com elevada turbidez, (ii) produzirem bolhas muito pequenas e (iii) elevado consumo de energia elétrica ou produtos químicos (DI BERNARDO E SABOGAL PAZ, 2008). Na flotação por ar dissolvido (FAD), as micro-bolhas são produzidas pela redução de pressão de uma corrente de água saturada com ar. Das

três formas de saturação da água (a vácuo, micro-flotação e pressurização), a última é a mais amplamente utilizada.

Segundo Di Bernardo e Sabogal Paz (2008), das opções de pressurização, obtêm-se os melhores resultados com a pressurização de parte do efluente clarificado do flotador, sobretudo quando os flocos formados são mecanicamente frágeis (AL-SHAMRANI *et al.*, 2002).

A Figura 3 demonstra o funcionamento de uma unidade de flotação por ar dissolvido com condicionamento químico (agentes coagulantes e/ou floculantes).

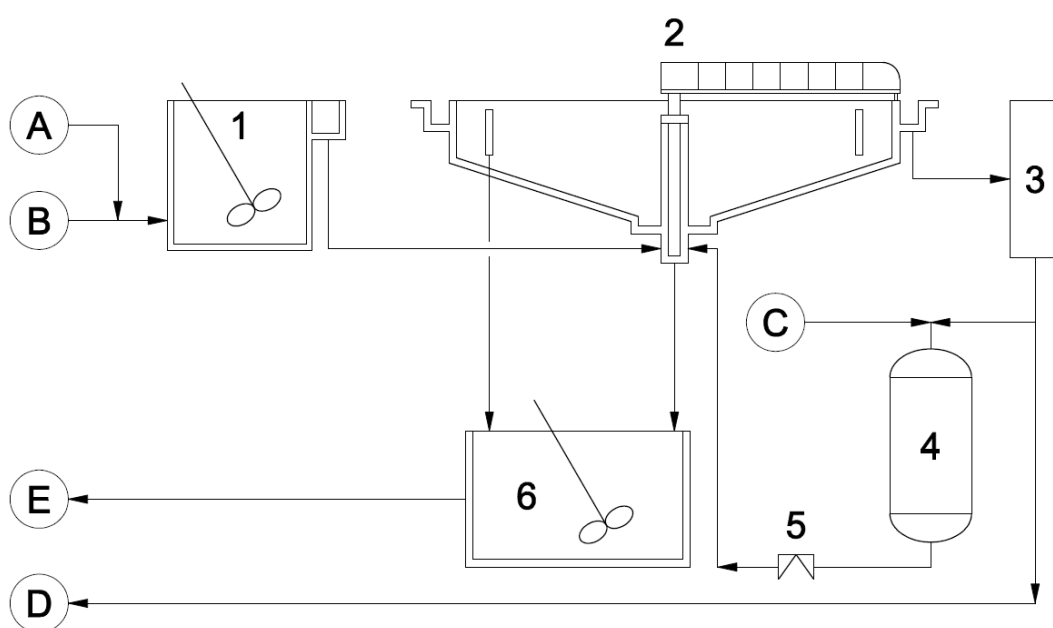


Figura 3. Unidade de Flotação por Ar Dissolvido (FAD). (1) câmara de mistura rápida e floculação; (2) tanque de flotação; (3) tanque de equilíbrio; (4) vaso saturador; (5) válvula redutora de pressão; (6) tanque de lodo; (A) produtos químicos para auxiliar a coagulação e floculação; (B) entrada de efluente; (C) ar comprimido; (D) saída de efluente tratado e (E) descarte de lodo. Fonte: próprio autor.

Dependendo da qualidade da água/efluente, é adicionado um coagulante e/ou floculante (A) ao efluente bruto (B) em uma câmara de mistura rápida. A água passa por um floculador (1) que permita o crescimento de flocos e em seguida entra na parte inferior do flotador (2), onde por meio de tubos difusores ou injetores é misturada à água saturada com ar. Pequenas bolhas de ar, com tamanhos de 30 a 100 μm (ECKENFELDER JR., 2000), são liberadas na súbita

redução de pressão da água, aderindo-se aos flocos e auxiliando a ascensão destes no meio líquido, graças à menor massa específica do conjunto bolha + floco. Os flocos na superfície se aglomeram na forma de uma manta de lodo, que é retirada mecanicamente, para posterior adensamento e disposição. A água clarificada sai pela parte superior do flotor, vertendo por um septo, e parte dela é reciclada para o vaso saturador (4).

O vaso saturador opera com uma pressão entre 200 a 600 kPa. Conforme descrito em Al-Shamrani *et al.* (2002), estudos sugerem que a eficiência máxima possível de ser obtida na maioria dos sistemas de saturação é de cerca de 90% da saturação teórica (Tabela 1). A razão para este limite é o fato de que o ar é uma mistura de gases, essencialmente nitrogênio e oxigênio, e que o oxigênio possui uma solubilidade maior do que o nitrogênio, solubilizando-se mais facilmente e produzindo uma atmosfera rica em nitrogênio no saturador. No equilíbrio, o ar no saturador é composto de aproximadamente 88,5% de nitrogênio e 11,5% de oxigênio, com uma redução em torno de 9% na capacidade de dissolução se comparado a 100% de saturação com ar atmosférico.

Tabela 1. Solubilidade do ar em água.

Temperatura	Solubilidade	Massa Específica
°C	mL/L	g/L
0	28,8	1,293
10	23,5	1,249
20	20,1	1,206
30	17,9	1,166
40	16,4	1,130
50	15,6	1,093
60	15,0	1,061
70	14,9	1,030
80	15,0	1,000
90	15,3	0,974
100	15,9	0,949

Fonte: Eckenfelder Jr., 2000

As principais vantagens da flotação, em relação à sedimentação em decantadores, para o tratamento de águas, são (NUNES, 2001):

- Lodos mais concentrados;
- Remoção de sólidos de difícil sedimentação;
- Ocupação de menor área e volume;
- Maiores taxas de aplicação superficial.

O dimensionamento dos sistemas de flotação por ar dissolvido depende da relação entre a massa de ar liberada (A) e a massa de partículas na água residuária (S) (NUNES, 2001). A quantidade de ar teórica que é liberada de uma solução quando a pressão é reduzida para pressão atmosférica pode ser descrita conforme Equação 1:

$$s = s_a \frac{P}{P_a} - s_a \quad (1)$$

Onde s = quantidade de ar liberada à pressão atmosférica por unidade de volume, mL/L
 s_a = solubilidade do ar à pressão atmosférica, mL/L
 P = pressão do sistema de saturação
 P_a = pressão atmosférica

A quantidade real de ar liberada dependerá, sobretudo, das condições de mistura no ponto de redução de pressão e do grau de saturação obtido no sistema de pressurização (ECKENFELDER JR., 2000). Considerando-se a saturação incompleta, um fator de correção pode ser aplicado à Equação 1.

$$s = s_a \left(\frac{fP}{P_a} - 1 \right) \quad (2)$$

Onde f = fração de saturação (normalmente varia de 0,85 a 0,90)

A relação ótima A/S determinada experimentalmente define o ponto de operação do flotador. Como S é considerado constante, um valor baixo de A leva a uma flotação parcial, enquanto um valor alto provoca agitação excessiva na câmara de flotação, sem nenhum ganho adicional (NUNES, 2001). A relação A/S pode ser representada conforme Equação 3:

$$\frac{A}{S} = \frac{s\rho R}{CQ} = \frac{s_a\rho R}{CQ} \left(\frac{fP}{P_a} - 1 \right) \quad (3)$$

Onde Q = vazão de carga do flotador, L/s
 R = vazão de reciclo pressurizado, L/s
 C = concentração de sólidos e/ou óleo na carga, g/L
 ρ = massa específica do ar, g/mL

A pressão, a razão de recirculação, a concentração de partículas e o tempo de retenção são os parâmetros iniciais para o projeto de um FAD. Segundo Eckenfelder Jr. (2000), o tempo de retenção no flotador usualmente varia de 20 a 30 minutos. A taxa de aplicação varia de 3,7 a 9,8 m³/m².h.

A aplicação de condicionamento químico seguido de flotação pode remover uma quantidade significativa de óleo emulsionado, com resultados superiores a 95% (MOURSY E ABO EL-ELA, 1982; ZOUBOULIS E AVRANAS, 2000). Eckenfelder Jr. (2000) apresenta alguns resultados de eficiência média de remoção de óleo para efluentes de refinarias de petróleo (Tabela 2).

Tabela 2. Eficiência média de remoção de óleo em refinarias para flotadores circulares, com uso de produtos químicos.

Concentração de óleo (mg/L)		Eficiência de remoção (%)
Entrada	Saída	
1.930	128	93
580	68	88
125	30	71
100	10	90
133	15	89
94	13	86

Fonte: Eckenfelder Jr., 2000

4 MATERIAL E MÉTODOS

4.1 *Sistema de Tratamento de Efluentes Estudado*

A refinaria de petróleo em Minas Gerais entrou em operação em 1968. A estação de tratamento de despejos industriais (ETDI) construída na época consistia somente de separadores de água e óleo (SAO) e uma bacia de retenção de óleo (BRO), construída para conter distúrbios no processo. Ao longo dos anos, foram agregadas novas unidades para melhoria do tratamento primário e tratamento secundário dos efluentes, visando à redução da carga orgânica e de contaminantes no efluente final, sobretudo nitrogênio amoniacal.

Visando atender a padrões de lançamento mais restritivos e melhorar a operação e eficiência do tratamento secundário, prejudicado pela quantidade de óleo que passava pelos separadores, foi construída, em 1997, uma unidade de flotação por ar dissolvido (Figura 4).



Figura 4. Vista Geral da Unidade de Flotação.

A unidade, que recebe o efluente aquoso dos separadores de água e óleo, consiste de duas células de flotação, cada uma com capacidade para tratar 250 m³/h de efluente (vazão estimada de geração de efluente em condições normais da refinaria). Foi considerada uma

concentração na entrada de 150 mg/L de óleos e graxas (OG) e 150 mg/L de sólidos suspensos totais (SST). A pressão de trabalho dos saturadores é de 400 kPa, com consumo previsto de até 10 kg/h de ar comprimido para a carga normal. A vazão de recirculação de projeto é de 25% da carga.

O projeto da unidade de flotação foi concebido para atingir 20 mg/L de OG e 30 mg/L de SST. A eficiência esperada seria de aproximadamente 87% de remoção de óleos e 80% de remoção de sólidos. A relação A/S de projeto é de 0,047 kg ar / kg partículas na carga. A área superficial de cada célula é de aproximadamente 79,6 m², levando a uma taxa de aplicação mínima de 1,57 m³/m².h e máxima de 3,14 m³/m².h. O volume útil de cada célula de flotação é de aproximadamente 230 m³.

A unidade foi projetada para utilizar sulfato de alumínio como coagulante e um polieletrólito como floculante, ambos injetados na câmara de mistura rápida (hidráulica), antes dos floculadores. O ajuste de pH para a faixa adequada de floculação seria feito com ácido sulfúrico. Entretanto, devido a problemas operacionais no manuseio do ácido (corrosão prematura de linhas de dosagem), bem como por demandas de melhoria das condições de segurança industrial, foram realizados testes com outros produtos que trabalhassem satisfatoriamente na faixa de pH normal do efluente.

Após alguns testes de bancada, foi aprovado o uso de floculantes naturais a base de tanino, um polímero orgânico catiônico de baixo peso molecular e origem essencialmente vegetal, que além de dispensar o ajuste de pH, atua também como floculante. Na época da mudança, a eficiência de remoção de óleo pela unidade de flotação foi julgada como adequada.

4.2 Metodologia Aplicada

Foram levantados dados de análises de laboratório para a entrada e saída do flotador, no período de 1º de janeiro a 31 de dezembro de 2010, para as principais variáveis de controle de qualidade do efluente (pH, óleos e graxas e sólidos suspensos totais). A partir do sistema de aquisição de dados da refinaria, levantaram-se também os dados de vazão de alimentação do flotador.

Procedeu-se primeiramente a determinação dos principais parâmetros estatísticos que caracterizem as correntes do flotador. Em seguida, foram realizadas análises gráficas dos dados, no tempo, a fim de identificar comportamentos e correlações.

Foram calculadas as eficiências de remoção de óleos e graxas e sólidos suspensos e, à luz dos parâmetros de projeto da unidade e de resultados relatados na literatura, foi analisado o desempenho da flotação. Analisaram-se também as possíveis causas que levem aos resultados obtidos.

Por fim, avaliaram-se, de maneira preliminar, possíveis alterações no sistema que promovam uma melhoria do processo.

5 RESULTADOS E DISCUSSÃO

5.1 Caracterização da Entrada e Saída do Flotador

Para a carga da unidade de flotação, os valores para pH, óleos e graxas (OG), sólidos suspensos totais (SST) e vazão para o período de estudo estão descritos conforme Tabela 3:

Tabela 3. Características da carga do FAD.

Parâmetro	N	Média	Desvio Padrão	Mínimo	Perc. 25%	Mediana	Perc. 75%	Máximo	Amplitude
pH	361	7,60	0,40	6,95	7,37	7,60	7,85	9,15	2,20
OG, mg/L	209	85	67	11	49	64	94	483	472
SST, mg/L	200	52	26	15	34,25	44,5	65	152	137
Vazão, m³/h	365	275	49	168	238	278	308	391	223

O pH da entrada apresenta uma variação muito pequena, em torno da média de 7,60. Este é um resultado importante, pois o pH exerce grande influência no tratamento, interferindo no processo de coagulação. Não havendo grandes oscilações, espera-se uma menor influência deste parâmetro no processo.

Observa-se que tanto OG quanto SST estão, em média, abaixo do valor de projeto da unidade (150 mg/L). A maior parte dos dados está abaixo desse limite também, sendo o percentil 75% igual a 94 mg/L para OG e 65 mg/L para SST. Pode-se concluir que, em relação ao projeto, a unidade opera, na maior parte do tempo, em condições mais amenas, embora ocorram picos de contaminação por causa de distúrbios no processo (ex.: descontrole das dessalgadoras). Comparados aos resultados da literatura (Tabela 2), observa-se que em média os valores estão baixos. Uma possível razão seria a consideração de projeto com carga direta, contornando o sistema de separadores API, ou estes fora de operação, mas essa condição nunca ocorreu de fato.

Outro fator importante a ser considerado é a diluição das correntes contaminadas com óleo com efluente de outras redes de água contaminada, que podem variar bastante a vazão de água conforme cenário das unidades de processo (em paradas de manutenção, por exemplo, uma grande quantidade de água é consumida para limpeza de equipamentos).

A vazão de carga, embora dentro dos limites de projeto da unidade, apresentou variações, não atingindo em nenhum momento do período de estudo a máxima prevista de 500 m³/h. É

importante frisar que a unidade operou, mesmo com uma carga baixa, com as duas células de flotação.

O efluente tratado pelo flotador apresenta as características conforme Tabela 4:

Tabela 4. Características do efluente tratado do FAD.

Parâmetro	N	Média	Desvio Padrão	Mínimo	Perc. 25%	Mediana	Perc. 75%	Máximo	Amplitude
pH	361	7,70	0,30	7,05	7,40	7,60	7,90	9,10	2,05
OG, mg/L	211	26	15	3	17	25	34	93	90
SST, mg/L	202	23	14	1	14	22	30	87	86

Em relação ao pH, observa-se que o processo de flotação não altera o meio. Conforme relatado anteriormente, o processo atual utiliza um extrato vegetal como agente coagulante e floculante, que dispensa ajustes de pH do efluente. De acordo com a FISPQ (Ficha de Informações de Segurança de Produtos Químicos) do produto utilizado (TANFLOC® SG), quando solubilizado, o produto forma uma solução de caráter ácido (pH 1,8 a 2,7), mas pela dosagem usual (100 mg/L), não altera as características da carga significativamente.

Observa-se uma dispersão muito grande de valores de OG e SST no efluente tratado, embora com uma amplitude menor do que a da carga. Avalia-se este resultado como o reflexo do ajuste deficiente da unidade (que não possui analisadores em linha) conforme as variações da qualidade da carga.

5.2 Análise Gráfica de Dados

5.2.1 Teor de Óleos e Graxas

Os teores de óleos e graxas na entrada e na saída do flotador estão representados na Figura 5 e Figura 6, respectivamente.

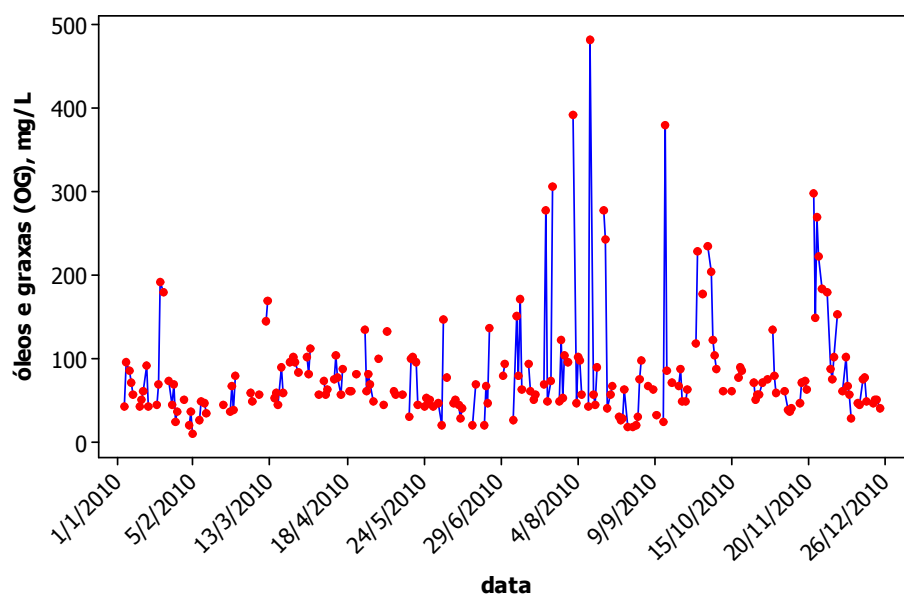


Figura 5. OG na entrada do FAD.

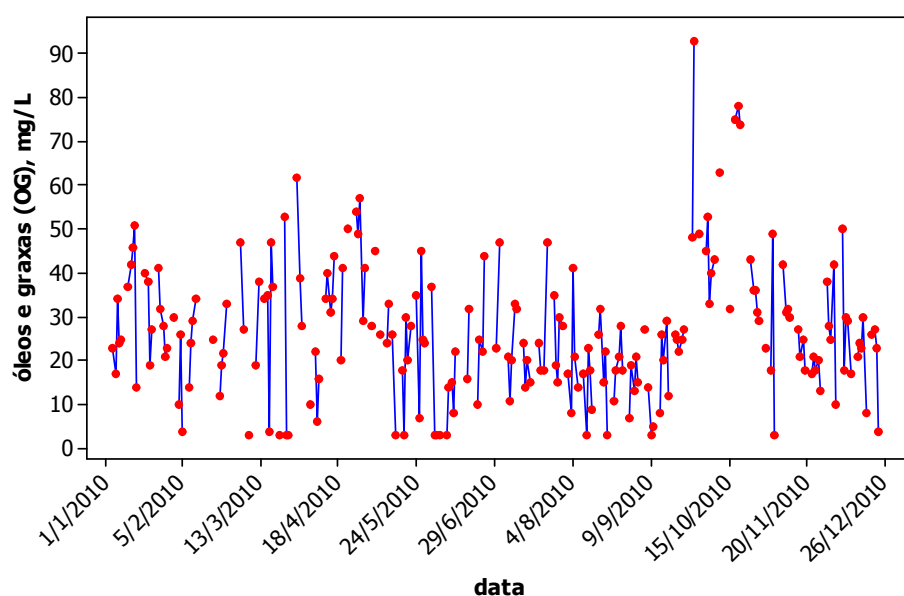


Figura 6. OG no efluente tratado do FAD.

No período estudado, não são evidentes tendências de elevação ou redução no teor de óleos do sistema. Entretanto, são claros os momentos onde ocorrem distúrbios no processo, que afetam a entrada, como entre junho e agosto, ou em descontroles no sistema de flotação, evidenciado entre setembro e outubro.

5.2.2 Sólidos Suspensos Totais

A Figura 7 e a Figura 8 representam a concentração de sólidos suspensos totais (SST) na alimentação e no efluente tratado do flotador, respectivamente.

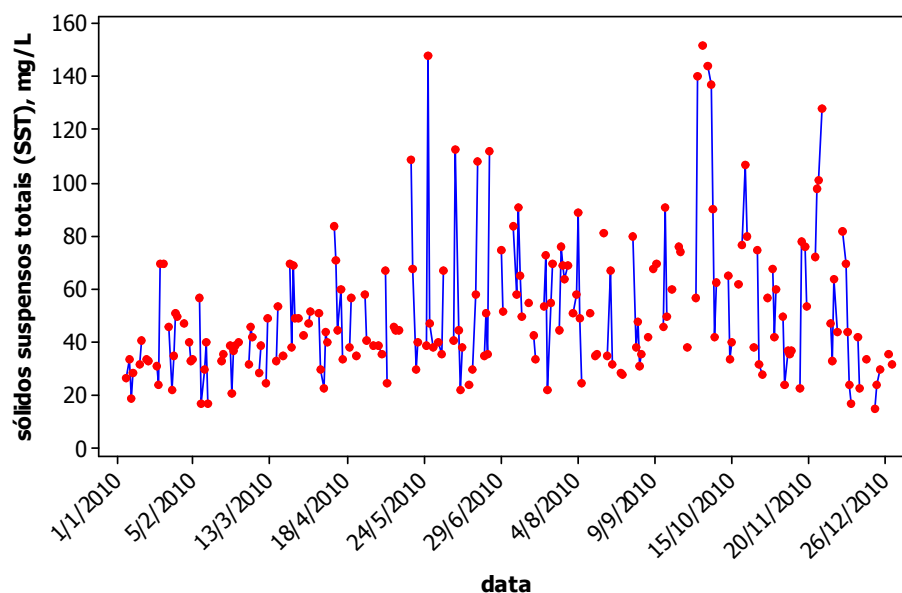


Figura 7. SST na entrada do FAD.

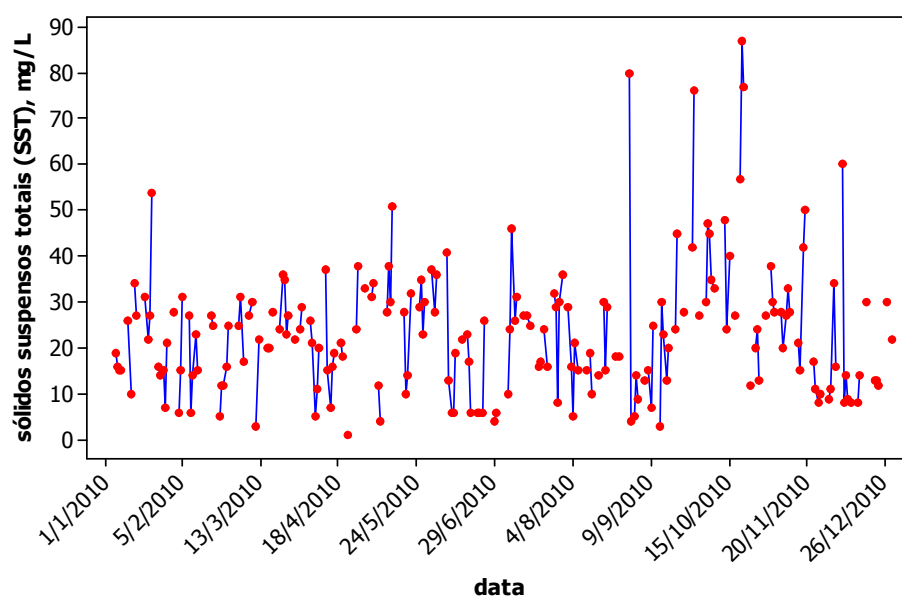


Figura 8. SST no efluente tratado do FAD.

Como visto para OG, o teor de sólidos suspensos totais também não apresentou tendências no período estudado, apenas distúrbios pontuais.

5.2.3 Potencial Hidrogeniônico (pH)

O pH na carga e no efluente tratado varia conforme a Figura 9 e a Figura 10.

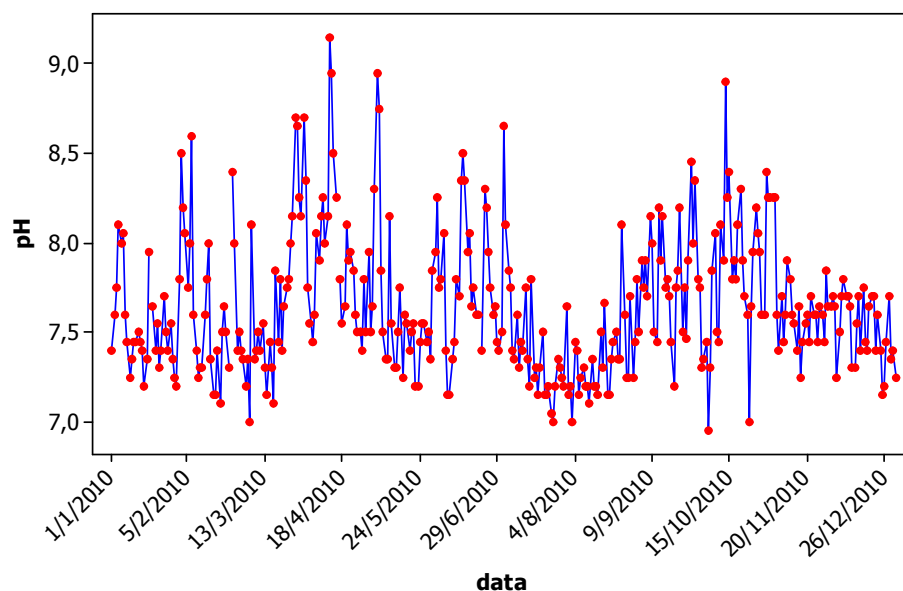


Figura 9. pH na entrada do FAD.

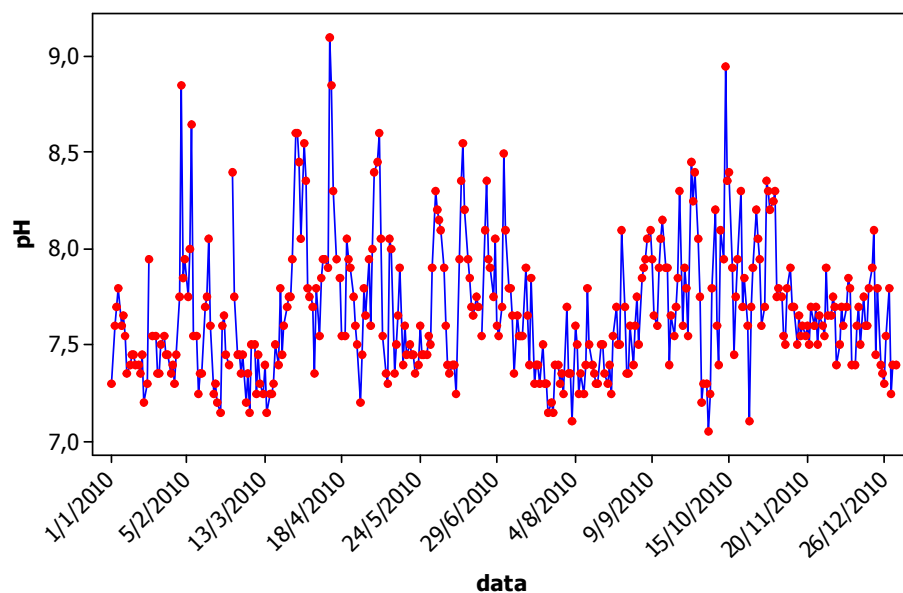


Figura 10. pH no efluente tratado pelo FAD.

Observa-se que o pH não tem grandes alterações no processo de flotação, seguindo as mesmas variações na entrada e saída. Esse resultado indica que o condicionamento químico com o tanino não afeta significativamente o caráter básico do efluente. As oscilações podem ser atribuídas às descargas de soda cáustica utilizada no processo de refino (remoção e neutralização de compostos de enxofre de derivados). Estas descargas são feitas em bateladas, de maneira irregular, conforme descarte de soda gasta, e em volume pequenos (cerca de 60 m³ por mês, menos de 0,1% da vazão média de efluentes gerados).

5.2.4 Vazão e Carga de Contaminantes

No período considerado, embora a vazão estivesse dentro dos limites de projeto (125 a 500 m³/h), foi observada uma grande oscilação de valores (Figura 11).

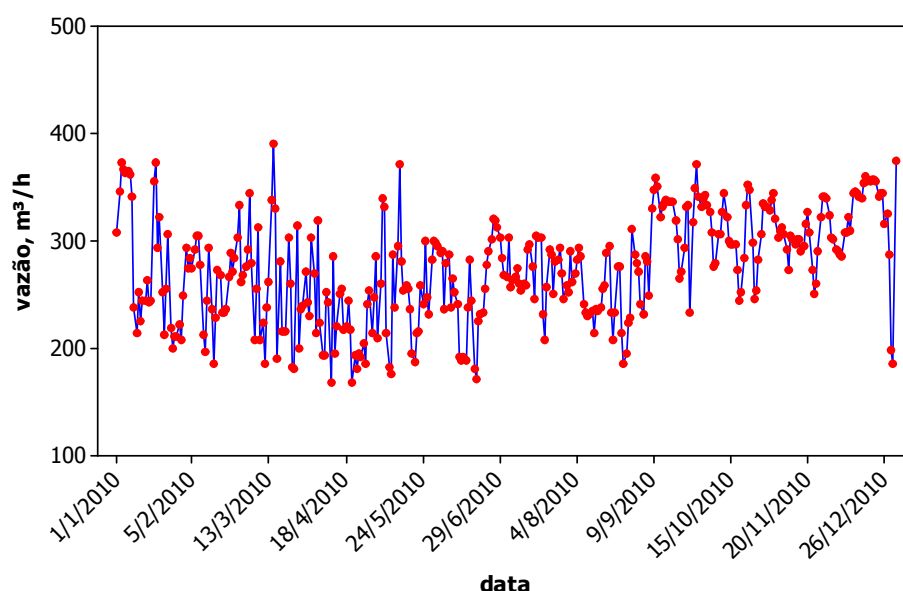


Figura 11. Vazão de alimentação do FAD.

Estas oscilações podem ser atribuídas à forma como a alimentação do flotador é realizada. A unidade recebe, conforme cenário de operação da estação de tratamento de efluentes, a carga bombeada logo após os separadores de água e óleo (SAO), ou do tanque pulmão. O bombeio a partir dos separadores é feito por duas bombas (principal e reserva) que possuem conversor de frequência e são controladas pelo nível da caixa de sucção das bombas. O nível desta caixa varia conforme a geração de efluentes da refinaria, variando-se assim a vazão de alimentação da unidade de flotação (desvio padrão = 49 m³/h, amplitude = 223 m³/h).

Quando utilizado o tanque pulmão, a água pode ser enviada aos flotadores tanto por desnível quanto bombeio. Mas devido à constante indisponibilidade das bombas do tanque pulmão (há problemas de longa data na alimentação elétrica dos motores), bem como uma tendência dos operadores do sistema evitar encaminhar a saída dos SAO para o tanque pulmão devido a sua precariedade de remoção de óleo, esta opção raramente é adotada.

Com os valores de OG e SST na entrada, determinou-se a carga mássica média de óleos e sólidos em suspensão do flotador (Figura 12 e Figura 13). Nota-se que na maior parte do tempo a unidade de flotação opera com cargas abaixo da esperada para ambos os parâmetros (cerca de 40 kg/h, conforme dados de projeto).

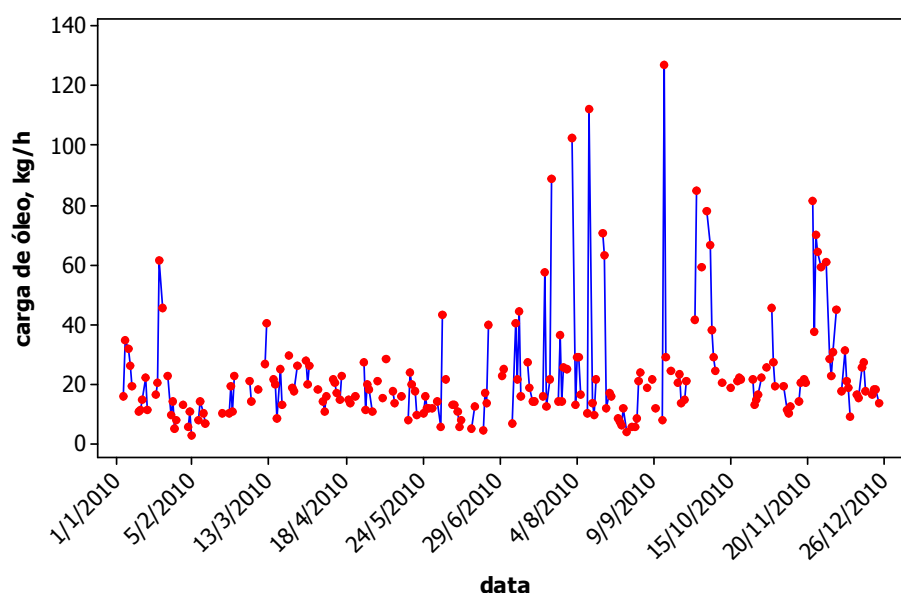


Figura 12. Carga de óleo do FAD.

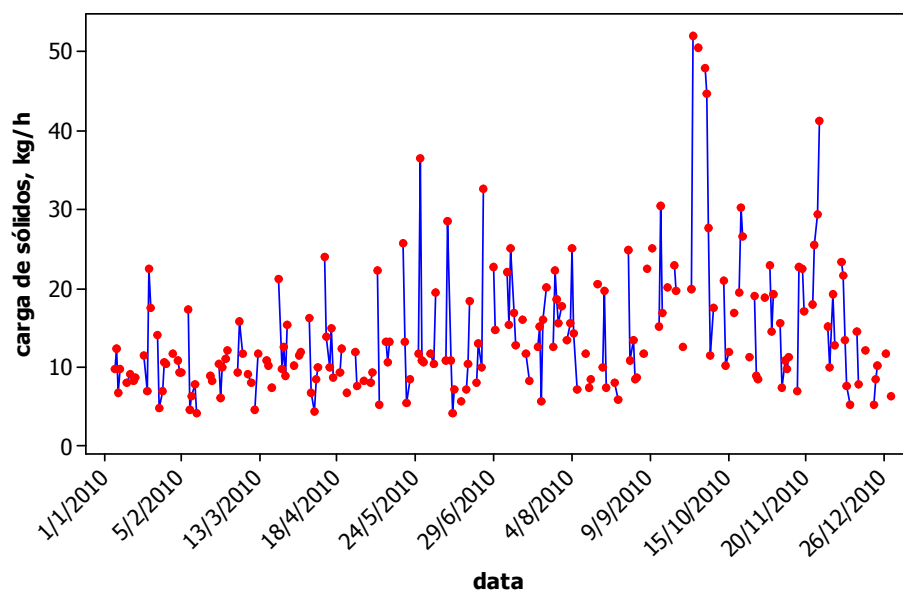


Figura 13. Carga de sólidos do FAD.

5.2.5 Taxa de Aplicação e Tempo de Retenção Hidráulica

Através dos dados de vazão de alimentação, calculou-se a taxa de aplicação nas células de flotação e comparou-se com os valores esperados para a unidade (mínimo e máximo). Observa-se, conforme Figura 14, que a unidade opera com uma taxa de aplicação próxima ao seu limite inferior ($1,57 \text{ m}^3/\text{m}^2.\text{h}$), com vários valores (cerca de 32% dos pontos) abaixo desse limite.

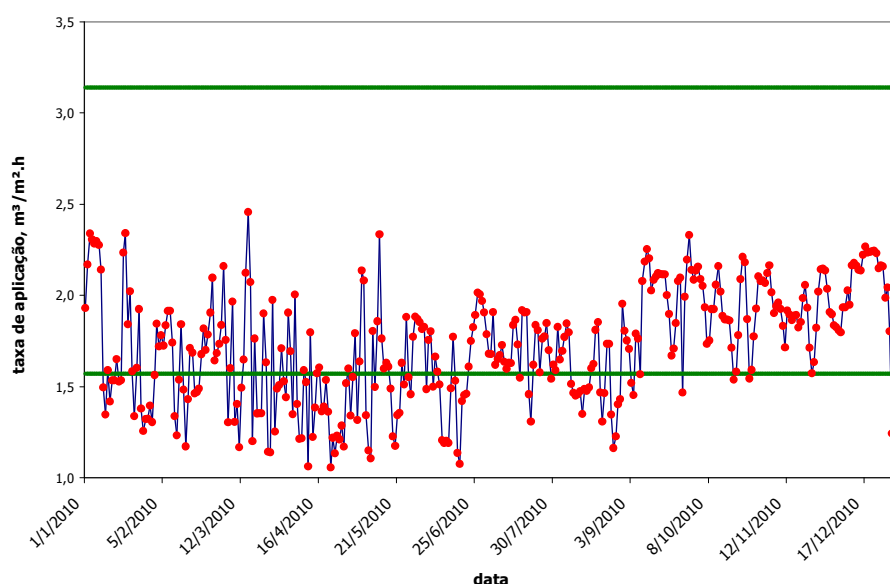


Figura 14. Taxa de aplicação do FAD.

Ressalta-se também que os limites de projeto da taxa de aplicação estão abaixo da faixa encontrada na literatura (ECKENFELDER JR., 2000; DI BERNARDO E SABOGAL PAZ, 2008).

Calculou-se também o tempo de retenção hidráulica (TRH) do sistema (Figura 15). Observa-se que tanto pela baixa taxa de aplicação utilizada quanto pela operação de duas células em paralelo continuamente, o TRH excede em até cinco vezes o tempo adequado para separação e concentração de lodo (ECKENFELDER JR., 2000).

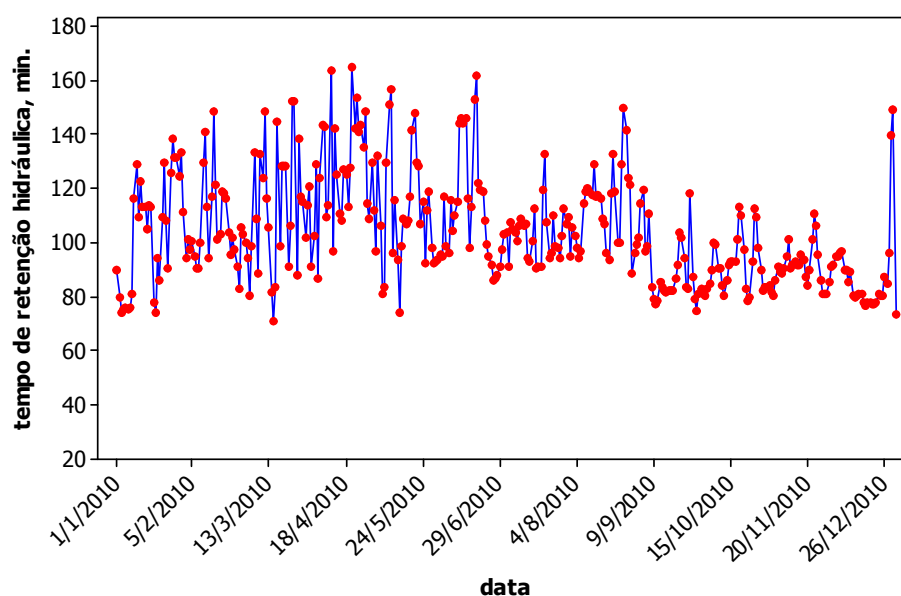


Figura 15. Tempo de retenção nas células de flotação.

5.3 Eficiência de Remoção de Contaminantes

A eficiência de remoção foi calculada para o período de estudo. Os resultados estão resumidos na Tabela 5 e representados na Figura 16 e Figura 17.

Tabela 5. Eficiência de remoção de OG e SST do efluente.

Eficiência (%)	N	Média	Desvio Padrão	Mínimo	Perc. 25%	Mediana	Perc. 75%	Máximo	Amplitude
OG	208	60	24	0	44	61	78	99	99
SST	199	50	26	0	27	51	72	97	97

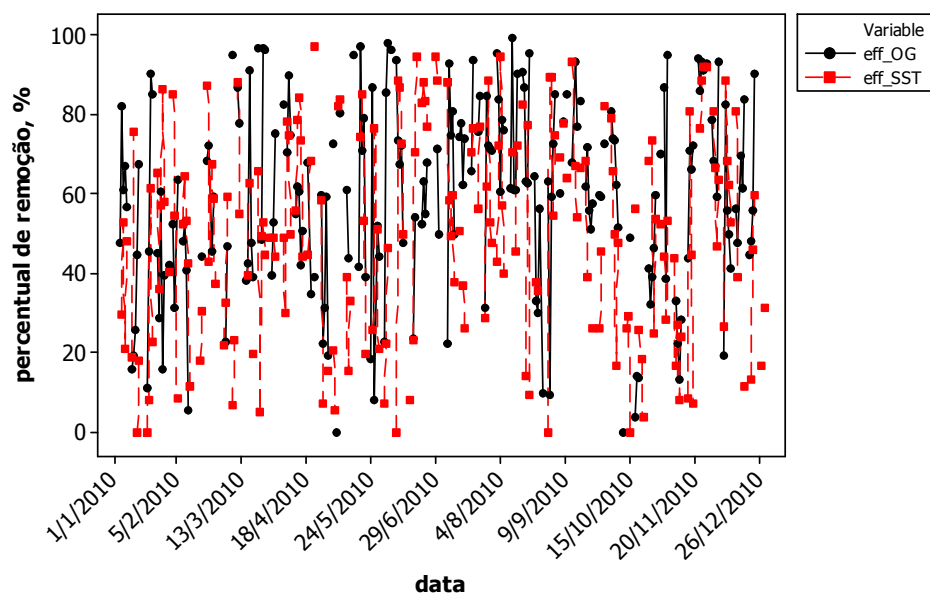


Figura 16. Eficiências de remoção de OG (preto) e SST (vermelho) ao longo do período de estudo.

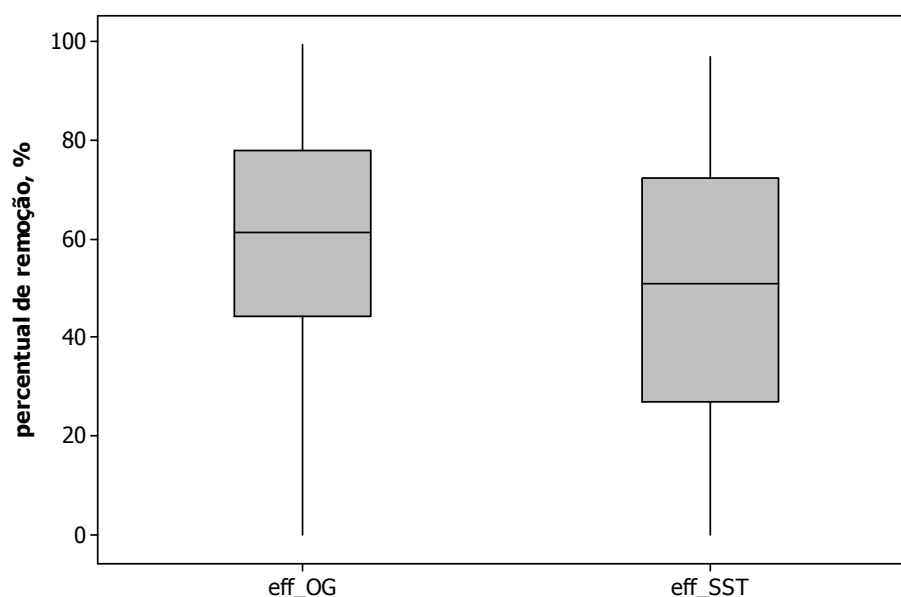


Figura 17. *boxplot* para eficiências de remoção de OG e SST.

A eficiência média de remoção de óleo é de 60%, sendo observados momentos em que foram obtidos quase 100% de remoção e outros onde ela foi praticamente nula. Já a remoção média de sólidos suspensos ficou em torno de 50%, com uma dispersão ainda maior de valores. Os valores determinados estão baixos se comparados a outros sistemas de flotação de refinarias

de petróleo (ECKENFELDER JR., 2000), e bastante aquém de resultados obtidos em laboratório (MOURSY E ABO EL-ELA, 1982; ZOUBOULIS E AVRANAS, 2000).

A Figura 18 apresenta uma importante evidência de que as ações de controle da operação são fundamentais para se alcançar altos valores de remoção de óleo. A carga de óleo do flotador, a exceção de alguns eventos pontuais, é bem estável, variando de 13 a 25 kg/h. Entretanto, independente do valor, a eficiência oscila de zero a 100%. Para valores maiores que 25 kg/h, obtêm-se uma menor faixa de variação da eficiência de remoção de óleo, com um mínimo observado em torno de 60%. Os resultados sugerem ainda que, para cargas superiores a 100 kg/h, a eficiência é superior a 90%. A carga de óleo de projeto, para a vazão normal esperada, é de 37,5 kg/h.

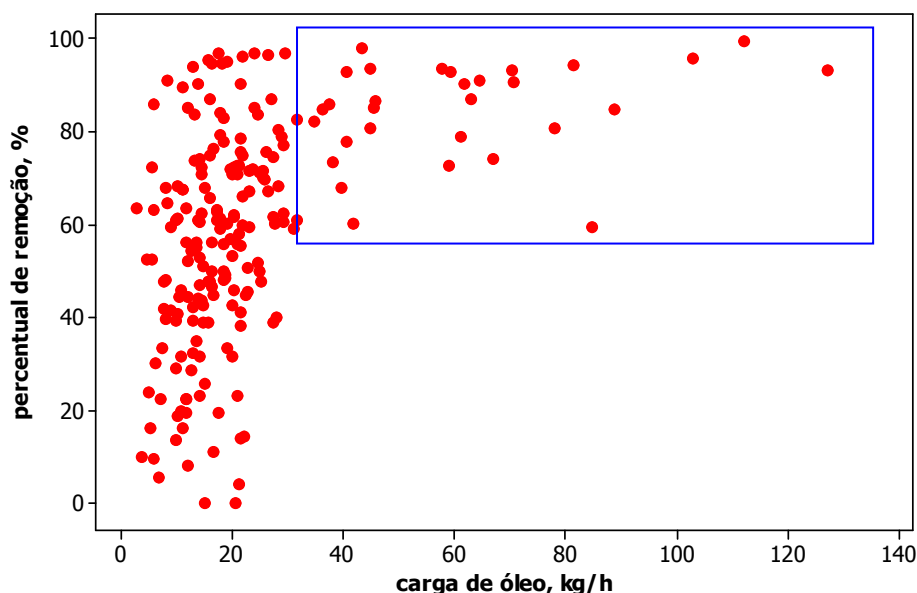


Figura 18. Eficiência de remoção de óleo do FAD em relação à carga de óleo admitida.

O mesmo comportamento pode ser evidenciado, embora em menor proporção, para o percentual de remoção de sólidos, conforme demonstrado na Figura 19.

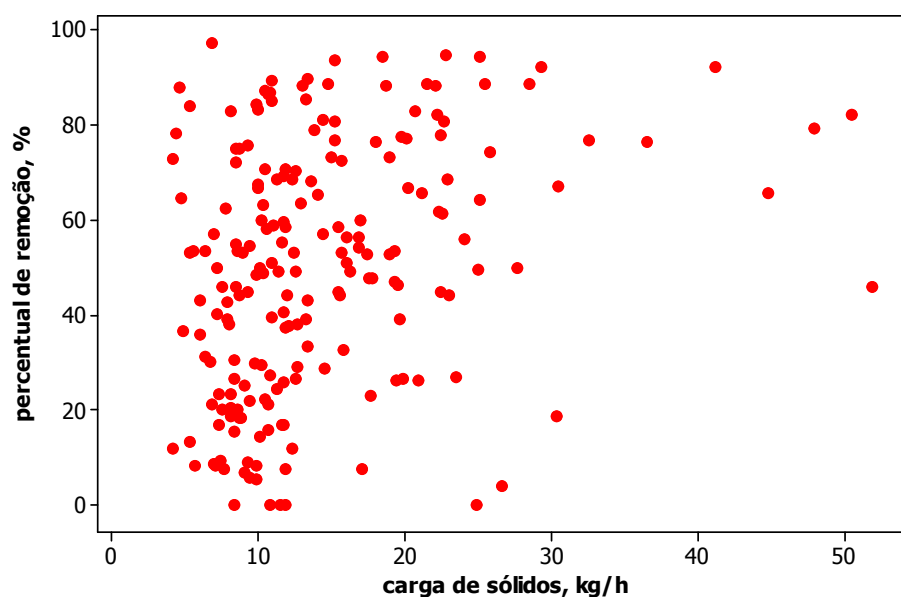


Figura 19. Eficiência de remoção de sólidos do FAD em relação à carga de sólidos admitida.

5.4 Melhorias no Processo de Flotação

Conforme os resultados apresentados, avalia-se que as variações de vazão na entrada da unidade e o controle de variáveis de processo são as principais causas da baixa eficiência média observada para o flotador por ar dissolvido.

Conforme exposto anteriormente, a alimentação da unidade de flotação é feita preferencialmente através das bombas após os SAO, e o controle da vazão nas bombas é feito pelo nível da caixa de sucção, cuja oscilação depende da geração de efluentes da refinaria. A utilização do tanque pulmão como alimentação da unidade de flotação, ou ainda a implementação de um controle que permita o ajuste de uma vazão fixa para a unidade de flotação, controlando apenas variações na caixa de sucção com o envio para tanque pulmão (quando a geração de efluentes for maior que a vazão ajustada para os flotadores) ou recebimento de água deste (quando a geração for menor), permitiria um melhor controle da carga de óleo e sólidos suspensos na unidade e consequentemente, uma menor variação da eficiência do processo.

Do ponto de vista do controle operacional, a distribuição de cargas inferiores a 250 m³/h em duas células não tem se demonstrado uma boa prática. Para o período de estudo, esta condição

representou 32% do tempo, que é compatível ao resultado observado para a taxa de aplicação (Figura 14).

Além disso, o controle da dosagem de coagulante é manual, mantida em cerca de 100 mg/L. Também é manual a regulação do ar no saturador e da recirculação, e os dispositivos para leitura de vazão (rotâmetros) são precários, conforme Figura 20.



Figura 20. Rotâmetros para indicação da vazão de recirculação de água (esquerda) e de ar (direita) para vaso de pressurização.

Não há, nos procedimentos de operação, instruções claras para alteração destes parâmetros conforme a qualidade da entrada da unidade, nem evidência nos relatórios de área que os operadores procurem fazê-lo. A eficácia do processo de flotação, quando verificada, baseia-se na observação da quantidade e aparência dos flocos formados. Conforme estudos de Al-Shamrani *et al.* (2002), a eficiência de remoção de óleos e sólidos é alterada conforme a quantidade de ar introduzida no sistema. Esta quantidade pode ser regulada tanto pela pressão do saturador quanto da razão de reciclo, mas esta última é mais simples de ser alterada.

Ganhos adicionais podem ser obtidos alterando-se o agente coagulante. Pinotti e Zaritzky (2001) encontraram importantes resultados na desestabilização de emulsões utilizando sulfato de alumínio como coagulante, com vantagens inclusive sobre os polieletrólitos.

6 CONCLUSÕES E RECOMENDAÇÕES

A partir dos resultados encontrados, observou-se que a unidade de flotação avaliada, tratando um efluente de refinaria de petróleo, está operando com uma eficiência global baixa, tanto para a remoção de óleos e graxas (60%) quanto para sólidos suspensos (50%), quando comparada a outras unidades industriais e testes em laboratório, onde a eficiência pode ser maior que 90%.

Observou-se também uma correlação entre a eficiência de remoção de óleo e a carga de óleo recebida na unidade. Quando esta carga está abaixo da esperada em projeto (cerca de 40 kg/h), a eficiência de remoção fica extremamente dependente dos fatores de controle, como dosagem de coagulante, pressão de ar, vazão de recirculação etc.. Porém, quando a carga aumenta, uma eficiência mínima de aproximadamente 60% é observada, e aumenta quanto maior for a carga de óleo.

Associou-se a baixa eficiência global a dois fatores: às oscilações na alimentação da unidade e à forma como são manipulados os principais parâmetros de controle da unidade. A regularização da carga, através do uso preferencial do tanque pulmão, permitiria um ajuste eficiente da razão de reciclo e, conseqüentemente, uma melhoria do processo de flotação e remoção de óleos e sólidos.

Além do ajuste de vazões, o condicionamento químico antes da flotação pode ser reavaliado e novos produtos testados a fim de se aumentar a coagulação e facilitar a separação entre óleo e água.

A proposta deste trabalho foi uma avaliação preliminar de um sistema considerado robusto pela refinaria, mas os resultados apresentados sugerem que melhorias podem ser realizadas com pouco investimento, e os ganhos serão percebidos em todo o sistema de tratamento de efluentes. Recomenda-se um aprofundamento do estudo apresentado, avaliando-se soluções para pendências conhecidas do sistema, como os pontos que possuem restrição de escoamento, além de uma melhor compreensão do processo de pressurização da água e geração de micro-bolhas, bem como da hidrodinâmica destas na célula de flotação. O condicionamento químico com o ajuste de pH também seria uma linha de estudo da unidade.

7 REFERÊNCIAS

- AL-SHAMRANI, A. A.; JAMES, A.; XIAO, H. Separation of Oil from Water by Dissolved Air Flotation, *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, nº 209, pg. 15-26, Elsevier Sci. Ltd., 2002.
- ATKINS, P. W.; DE PAULA, J. *Físico-Química – Fundamentos*. 3ª ed. Editora LTC, 2003.
- BENSADOK, K.; BELKACEM, M.; NEZZAL, G. Treatment of Cutting Oil/Water Emulsion by Coupling Coagulation and Dissolved Air Flotation. *Desalination*, nº 206, pg. 440-448, Elsevier Sci. Ltd., 2007.
- BRASIL. Ministério do Meio Ambiente. Conselho Nacional do Meio Ambiente. *Dispõe sobre as condições e padrões de lançamento de efluentes, complementa e altera a Resolução nº 357, de 17 de março de 2005, do CONAMA*. Resolução nº 430, de 13 de maio de 2011. Disponível em: < <http://www.mma.gov.br/port/conama/>>. Acesso em 28 de julho de 2011.
- DI BERNARDO, L.; SABOGAL PAZ, L. P. *Seleção de Tecnologias de Tratamento de Água*. Vol. 1. São Carlos: Editora LDIBE Ltda., 2008.
- ECKENFELDER JR., W. W. *Industrial Water Pollution Control*. 3rd ed. McGraw-Hill, 2000.
- HAMI, M. L.; AL-HASHIMI, M. A.; AL-DOORI, M. M. Effect of Activated Carbon on BOD and COD removal in a Dissolved Air Flotation Unit Treating Refinery Wastewater, *Desalination*, nº 216, pg. 116-122, Elsevier Sci. Ltd., 2007.
- MOURSY, A. S.; ABO EL-ELA, S. E. Treatment of Oily Refinery Wastes Using a Dissolved Air Flotation Process. *Environment International*, Vol. 7, pg. 267-270, Pergamon Press Ltd., 1982.
- NUNES, J. A. *Tratamento Físico-Químico de Águas Residuárias Industriais*. 3ª ed. Aracaju: Gráfica e Editora Triunfo Ltda., 2001.
- PINOTTI, A.; ZARITZKY, N. Effect of Aluminum Sulfate and Cationic Polyelectrolytes on the Destabilization of Emulsified Wastes. *Waste Management*, nº 21, pg. 535-542, Elsevier Sci. Ltd., 2001.
- ZOUBOULIS, A. I.; AVRANAS, A. Treatment of Oil-in-Water Emulsions by Coagulation and Dissolved-Air Flotation, *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, nº 172, pg. 153-161, Elsevier Sci. Ltd., 2000.