



UNIVERSIDADE FEDERAL DO RIO GRANDE DO SUL  
ESCOLA DE ENGENHARIA  
DEPARTAMENTO DE ENGENHARIA QUÍMICA  
ENG07053 - TRABALHO DE DIPLOMAÇÃO EM ENGENHARIA QUÍMICA



# Potencial de reuso do efluente gerado na DSM Elastômeros Brasil como água clarificada para torre de resfriamento

*Autor: Lucas Minotti Bienert*

*Orientadora: Prof.<sup>a</sup> Dr.<sup>a</sup> Liliana Amaral Féris*

Porto Alegre, dezembro de 2011

## Sumário

1	Introdução	8
1.1	Objetivos	9
2	Revisão Bibliográfica	10
2.1	Geração de Efluentes na Indústria	10
2.1.1	Indústria petroquímica	13
2.2	Torres de resfriamento	14
2.3	Técnicas de tratamento de efluentes petroquímicos	17
2.3.1	Processos Físicos	17
2.3.2	Processos Químicos	19
2.3.3	Processos Biológicos	21
2.4	Reuso de água na indústria petroquímica	22
2.5	Caracterização da área de estudo	22
2.5.1	A empresa Lanxess	23
2.5.2	Unidade Triunfo	23
2.5.3	Sistema de resfriamento	28
3	Metodologia	30
3.1	Mapeamento dos recursos hídricos da empresa	30
3.2	Caracterização do efluente orgânico	30
3.3	Caracterização da água clarificada usada na torre de resfriamento	30
3.4	Estudo de viabilidade da técnica de troca iônica	31
4	Resultados e Discussão	32
4.1	Identificação dos pontos de geração de efluentes no processo industrial	32
4.2	Caracterização do efluente orgânico	33
4.3	Caracterização da água clarificada usada na torre de resfriamento	35
4.4	Estudo de viabilidade da técnica de troca iônica	36
5	Conclusões e Sugestões para Trabalhos Futuros	39
6	Referências	40
	Apêndice A	42
	Apêndice B	43
	Apêndice C	44

## **Agradecimentos**

Agradeço, em primeiro lugar, a Deus, por me possibilitar a vida e me prover de tantas graças.

À minha orientadora, Liliana Féris, pela orientação e conforto nos momentos de desânimo.

À minha grande amiga e colega Natália pelo auxílio no uso dos equipamentos de laboratório.

À empresa DSM Elastômeros Brasil pela oportunidade de aprendizado de Engenharia Química. Aos profissionais José Paulo de Candido e Jorge Schmatz, pela orientação. Ao Vinícius e Samuel, pela disponibilidade e assistência. À Ana Paula e ao Diego, da empresa Kurita do Brasil, pela inestimável contribuição ao trabalho.

Aos amigos, em especial a Denise, Maurício, Ísis e Aline, que participaram das alegrias e tristezas dessa etapa, obrigado pela grande amizade.

Aos meus pais, Jandira e Valmor, pelo amor e por sempre acreditarem em mim. Aos meus irmãos, Gabriel e Maria Eduarda, pelas alegrias do dia-a-dia.

A minha namorada, Josi, pelo carinho, dedicação e paciência.

## Resumo

A água é um recurso tem grande valor econômico utilizada em quase todas as operações do dia-a-dia. Na indústria há a geração de efluentes líquidos, pois o aproveitamento deste recurso não é completo. O conhecimento de características dos efluentes industriais permite definir o tipo de tratamento a fim de enquadrar seus parâmetros na legislação ambiental e possibilitar o reuso de tal corrente. Tendo isto em vista, este trabalho objetivou a identificação do potencial de reuso do efluente pré-tratado de uma indústria petroquímica como água de reposição na torre de resfriamento utilizando-se da técnica de troca iônica. O uso de recursos hídricos na empresa foi mapeado, utilizando-se *software* da mesma, as correntes do efluente pré-tratado e da água de reposição da torre no período de abril a junho de 2011 foram caracterizadas, comparando a primeira com a Licença de Operação concedida pelo órgão ambiental estadual e a segunda com dados do contrato firmado com a empresa fornecedora. Por fim, foram conduzidos ensaios com amostra do efluente pré-tratado e resina de troca iônica comercial selecionada para o estudo. Os dois materiais foram colocados em contato e os parâmetros variados foram pH e tempo de contato. Averiguou-se que as vazões das correntes de efluente e água de reposição eram compatíveis, porém concentração maior de cloretos impediria o reuso direto. A comparação dos parâmetros de efluente com os da Licença de Operação mostraram que o tratamento existente hoje é eficaz na remoção dos contaminantes advindos da fabricação da borracha. No entanto, notou-se um contraste entre os valores estabelecidos em contrato para fornecimento de água clarificada e os analisados no período, principalmente no que se refere ao pH deste. A remoção dos cloretos pela resina de troca iônica se mostrou pouco eficaz nos ensaios realizados, não atingindo a concentração adequada para torre de resfriamento. A principal suspeita é que outros ânions interferiram na ação da resina.

Palavras chave: reuso de água, resina de troca iônica, torre de resfriamento.

## Lista de Figuras

<b>Figura 2.1:</b> Uso de água por setores de atividade, Brasil 1993-1997 e 1998-2002. ....	10
<b>Figura 2.2:</b> Exemplo de processo petroquímico típico: extração de butadieno pelo processo BASF.....	13
<b>Figura 2.3:</b> Esquema simplificado de torre de resfriamento. ....	14
<b>Figura 2.4:</b> Fluxograma simplificado do processo de fabricação de EP(D)M.....	24
<b>Figura 4.1:</b> Mapa de Recursos hídricos da empresa .....	32
<b>Figura 4.2:</b> Variação da turbidez, pH, condutividade, alcalinidade, cloretos, sulfatos e dureza total da água clarificada nos meses de abril a junho de 2011. ....	35
<b>Figura 4.3:</b> Variação da concentração de cloretos com a variação do tempo de contato amostra/resina. ....	37
<b>Figura 4.4:</b> Variação da dureza com o aumento do tempo de contato amostra/resina. ...	38

**Lista de Tabelas****Tabela 4.1:** Médias mensais dos parâmetros da Licença de Operação..... 34**Tabela 4.2:** . Caracterização água clarificada nos meses de abril a junho de 2011..... 36

## Lista de Quadros

<b>Quadro 2.1:</b> Distribuição média do consumo em diversos segmentos industriais.....	11
<b>Quadro 2.2:</b> Típicos contaminantes dos efluentes industriais.....	12
<b>Quadro 2.3:</b> Controle físico-químico do tratamento de água de resfriamento. Adaptado pelo autor.....	17
<b>Quadro 3.1:</b> Métodos utilizados pela Kurita para análise de diferentes parâmetros da água clarificada.....	30
<b>Quadro 4.1:</b> Especificações da água clarificada fornecidas pela Braskem UNIB a DSM .....	36
<b>Quadro 4.2:</b> Características da resina de troca iônica utilizada nos ensaios.....	37

## 1 Introdução

A água é um recurso natural renovável de grande importância para a vida no planeta. Esse recurso tem grande valor econômico e é utilizado em todos os setores da economia, diversos processos de produção, em quase todas as operações do dia-a-dia.

De acordo com a NBR 9800/1987, efluente líquido industrial é o despejo líquido proveniente do estabelecimento industrial, compreendendo emanções de processo industrial, águas de refrigeração poluídas, águas pluviais poluídas e esgoto doméstico. Os processos utilizados na indústria acabam por alterar a qualidade da água, de forma que é importante caracterizar e tratar corretamente estes efluentes antes de serem postos em contato com o meio ambiente.

As características físicas, químicas e biológicas do efluente industrial são variáveis com o tipo de indústria, período de operação, matéria-prima utilizada, entre outros fatores. Ainda, o efluente líquido pode ser solúvel ou com sólidos em suspensão, com ou sem coloração, orgânico ou inorgânico, com temperatura baixa ou elevada.

O conhecimento da vazão e da composição do efluente industrial possibilita a determinação da carga de poluição, que é fundamental para definir o tipo de tratamento, avaliar o enquadramento na legislação ambiental e a possibilidade de reuso deste.

Na implantação e operação de indústrias, é importante considerar que a utilização dos recursos hídricos é um benefício inquestionável e único, mas precisa ser acompanhada do uso racional da água, sendo fundamental a redução e o controle do lançamento de efluentes industriais no meio ambiente.

Uma forma de proteger os recursos hídricos naturais é através da adoção de leis que assegurem que estes são utilizados de forma racional e que ao serem liberados no meio ambiente não causem distúrbios às populações ali presentes. No Brasil a legislação é restritiva na medida em que há condições para a outorga e captação da água e por haver o controle de qualidade dos efluentes lançados ao ambiente.

Também se deve considerar que condicionar a água bruta, captada do meio ambiente, deve passar por várias etapas de purificação antes de poder ser utilizada nos processos industriais. Esse conjunto de operações de tratamento torna o recurso adequado para uso, mas também o encarece.

Desta forma, se torna economicamente vantajoso para a indústria reutilizar a água captada e tratada. Esta, quando já utilizada uma vez pode entrar diretamente em outro processo ou passar por um tratamento intermediário entre estes dois. Esse tratamento adicional, muitas vezes, possibilita a eliminação de contaminantes de interesse. Com isso, pode-se obter um efluente tratado com características de qualidade equivalentes a água que alimenta determinado processo industrial.

## **1.1 Objetivos**

Tendo em vista a importância da reutilização das águas dentro da indústria este trabalho tem por objetivo geral a identificação do potencial de reuso do efluente pré-tratado da DSM Elastômeros Brasil, situada no município de Triunfo, Rio Grande do Sul.

Os objetivos específicos são:

- caracterização do efluente orgânico da empresa;
- comparação dos parâmetros do efluente orgânico com os limites da Licença de Operação estabelecidos pelo órgão ambiental;
- caracterização da água clarificada utilizada para a torre de resfriamento da empresa;
- estudo preliminar de utilização da técnica de troca iônica para preparação da água para uso em torres de resfriamento;

## 2 Revisão Bibliográfica

Neste capítulo serão apresentados os fundamentos teóricos necessários para compreensão do presente estudo. O capítulo é dividido em cinco seções, na primeira é apresentado um panorama geral do uso de água pela indústria, com foco na indústria petroquímica. A segunda seção descreve fundamentos teóricos sobre torres de resfriamento. A terceira seção descreve as etapas de tratamento de efluentes industriais. A quarta seção expõe as vantagens do reuso de água nas indústrias petroquímicas. Na última seção há a caracterização da área de estudo, com a descrição do processo da empresa em que este foi realizado.

### 2.1 Geração de Efluentes na Indústria

A água é um importante bem de consumo para toda sociedade. Segundo dados das Nações Unidas foram consumidos no Brasil cerca de  $60 \times 10^9$  m<sup>3</sup> de água no ano de 2002. A **Figura 4.4** Figura 2.1 explicita que o setor industrial é responsável por aproximadamente por 20% do consumo de toda água utilizada no Brasil.



**Figura 2.1:** Uso de água por setores de atividade, Brasil 1993-1997 e 1998-2002.

Fonte: AquaStat – Land and water development division of Food and Agriculture Organization / UN (FAO). Adaptado pelo autor.

Em atividades industriais, utilizam-se matérias-primas e insumos para a obtenção de produtos. Em geral, nenhum processo de transformação é totalmente eficiente na conversão das matérias-primas em produtos e nem todos os insumos utilizados irão compor o produto final. Isto implica na geração de resíduos, dentre estes estão os efluentes líquidos (ANA, 2009).

A água, além de ser utilizada como agente transportador de contaminantes, também é empregada como matéria prima, insumo de fornecimento de energia ao processo e em outros fins que não impactam diretamente na fabricação do produto. O Quadro 2.1 esquematiza a distribuição do uso da água nos diversos segmentos industriais.

Quadro 2.1: Distribuição média do consumo em diversos segmentos industriais

Segmento Industrial	Distribuição do consumo de água (%)		
	Resfriamento sem contato	Processos e atividades afins	Uso Sanitário e outros
Abatimento e limpeza de aves	12	77	12
Aço	56	43	1
Açúcar de beterraba	31	67	2
Açúcar de cana-de-açúcar	30	69	1
Alumínio primário	72	26	2
Automóveis	28	69	3
Bebidas maltadas	72	13	15
Borracha sintética	83	17	+
Carne enlatada	42	46	12
Cimento	82	17	1
Cloro e Álcalis	85	14	1
Cobre primário	52	46	2
Fábricas de celulose e papel	18	80	1
Fertilizantes fosfatados	71	28	1
Fertilizantes nitrogenados	92	8	+
Fibras de celulose sintéticas	69	30	1
Fibras orgânicas não celulósicas	94	6	+
Frutas e vegetais congelados	19	72	8
Frutas e vegetais enlatados	19	67	13
Fundição de ferro e aço	34	58	8
Gases Industriais	86	13	1
Indústria têxtil	57	37	6
Laticínios	53	27	19
Materiais plásticos e resinas	93	7	+
Moagem de milho a úmido	36	63	1
Negro de fumo	57	38	6
Pigmentos inorgânicos	41	58	1
Pneus	81	16	3
Produtos químicos inorgânicos	83	16	1
Produtos químicos orgânicos	91	9	1
Refinaria de petróleo	95	5	+
Serrarias	58	36	6
Tintas e pigmentos	79	17	4

+ Valor inferior a 0,5% do volume total de água consumido

Fonte: VAN Der LEEDEN; TROISE e TODD, 1990

O Quadro 2.2 exemplifica alguns possíveis contaminantes de efluentes em diferentes tipologias industriais (GIORDANO, 2004):

**Quadro 2.2:** Típicos contaminantes dos efluentes industriais.

<b>Tipologia Industrial</b>	<b>Típicos contaminantes dos efluentes líquidos</b>
<b>Tintas</b>	<ul style="list-style-type: none"> <li>➤ Elevada carga orgânica (oleoso);</li> <li>➤ Pigmentos orgânicos não tóxicos;</li> <li>➤ Pigmentos orgânicos tóxicos (óxidos de metais pesados).</li> </ul>
<b>Têxtil</b>	<ul style="list-style-type: none"> <li>➤ Elevada carga orgânica;</li> <li>➤ Surfactantes;</li> <li>➤ Produtos químicos variados (corantes naturais e sintéticos).</li> </ul>
<b>Petroquímica</b>	<ul style="list-style-type: none"> <li>➤ Resíduos de petróleo (fenóis, metais pesados, hidrocarbonetos);</li> <li>➤ Óleos emulsionados;</li> <li>➤ Compostos nitrogenados.</li> </ul>
<b>Farmacêutica</b>	<ul style="list-style-type: none"> <li>➤ Elevada concentração de sais;</li> <li>➤ Elevada carga orgânica;</li> <li>➤ Presença de compostos tóxicos, aromáticos, cíclicos ou que apresentam cor residual.</li> </ul>
<b>Galvanoplastia</b>	<ul style="list-style-type: none"> <li>➤ Metais pesados;</li> <li>➤ Cianeto.</li> </ul>
<b>Bebidas (refrigerante)</b>	<ul style="list-style-type: none"> <li>➤ Ricos em açúcares e corantes;</li> <li>➤ Partículas de carvão;</li> <li>➤ pH muito alcalino (lavagem de embalagens);</li> </ul>
<b>Bebidas (cerveja)</b>	<ul style="list-style-type: none"> <li>➤ Ricos em açúcar (malte e cevada);</li> <li>➤ Partículas de terra de diatomáceas.</li> </ul>
<b>Laticínios</b>	<ul style="list-style-type: none"> <li>➤ Gorduras;</li> <li>➤ Resíduos de proteínas.</li> </ul>

A geração de efluentes líquidos pode chegar a até milhares de metros cúbicos nas indústrias petroquímicas.

Além do gasto na compra há o gasto no tratamento e descarte correto destes efluentes.

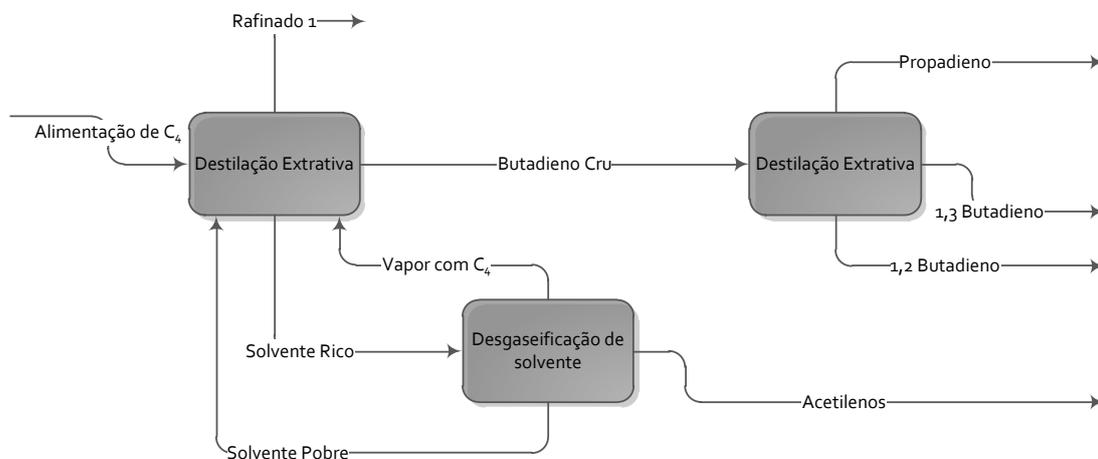
### 2.1.1 Indústria petroquímica

A indústria petroquímica é uma categoria ampla e complexa, ela inclui o tratamento de correntes de hidrocarbonetos da indústria de refino de petróleo e produção de gás. Algumas das matérias-primas utilizadas na indústria petroquímica incluem petróleo gás natural, etano, nafta, frações pesadas de petróleo, querosene e gás de petróleo (GLP).

Este tipo de indústria produz solventes e produtos químicos de vários graus ou especificações que são usados para produzir produtos químicos orgânicos industriais, incluindo benzeno, butilenos, etileno, naftaleno, parafinas, propileno, tolueno, e xilenos. Os produtos produzidos a partir de produtos petroquímicos estão empregados em outras indústrias petroquímicas como as de plásticos e resinas, fibras sintéticas, elastômeros, plastificantes e também na fabricação de explosivos, corantes, revestimentos de superfície, produtos farmacêuticos e pesticidas.

Um processo petroquímico converte matéria-prima em produtos, subprodutos, produtos intermediários ou correntes de resíduos. Os principais processos realizados na indústria de produtos petroquímicos básicos são separação e purificação. Alguns processos químicos de conversão tais como craqueamento, hidrogenação, isomerização e desproporcionamento também são realizados. (PERRY, 2008)

A Figura 2.2 apresenta o processo de extração do 1,3 butadieno da corrente crua de corte C4, um típico processo da indústria petroquímica.



**Figura 2.2:** Exemplo de processo petroquímico típico: extração de butadieno pelo processo BASF  
Fonte: Butadiene Extraction Technology, Folha técnica Extração de Butadieno

A água utilizada em petroquímicas é empregada principalmente como insumo para geração de vapor e nos serviços de resfriamento de processo. Em menor volume é empregada na remoção de componentes solúveis em água, estoque de água de incêndio, água potável e outros.

Há uma divisão clara quanto à qualidade dos efluentes da indústria petroquímica:

- efluentes do processo podendo conter contaminantes inorgânicos provenientes da desativação das reações de polimerização e, em alguns casos, borras oleosas advindas do processamento dos derivados de petróleo;

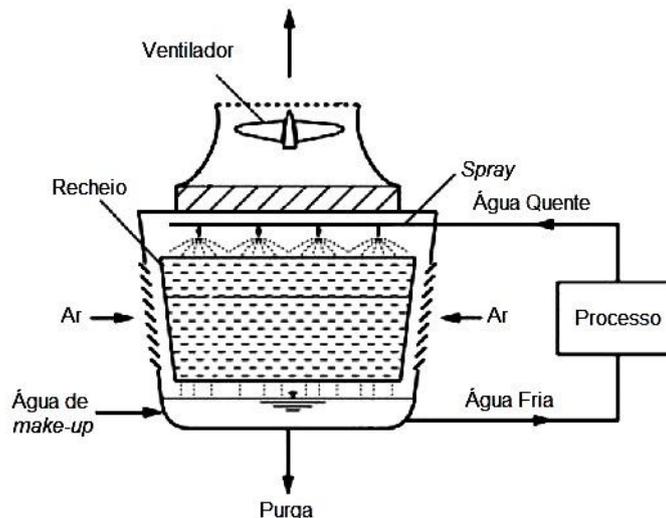
- efluentes orgânicos em que há uma considerável carga de matéria orgânico, advinda de refeitórios, sanitários e todo setor administrativo da indústria;
- efluentes carregados de contaminantes inorgânicos advindos principalmente de sistemas de suprimento/retirada de carga térmica dos processos (purificação de águas para geração de vapor/purga de torre de resfriamento). Neste caso fala-se majoritariamente do sistema de resfriamento, geralmente composto por tubulações, trocadores de calor e torre de resfriamento.

## 2.2 Torres de resfriamento

Industrialmente a refrigeração de água é realizada em torres de recheio ou em lagoas de pulverização. Apesar de ser de conceito simples, as torres são grandes e caras, de modo que a eficiência é o aspecto mais importante. O design é um fator importante para eficiência da torre, ele que promove o maior ou menor contato água-ar de modo que quando se considera seu design este é propriedade industrial dos fabricantes (HENSELEY, 2009).

A quantidade de calor possível de ser removida em uma torre de resfriamento está relacionada principalmente com a temperatura da água afluyente, temperatura e umidade do ar. Idealmente, a temperatura de bulbo úmido é a menor temperatura a qual a corrente de água pode chegar. Na prática a água se aproxima dessa temperatura, mas não se iguala a ela, pois é impossível todas moléculas de água entrarem em contato com ar (PERRY, 2008).

Torres de resfriamento são projetadas e fabricadas em diversos tipos e tamanhos. A Figura 2.3 apresenta uma representação simplificada das torres de resfriamento.



**Figura 2.3:** Esquema simplificado de torre de resfriamento.

Fonte: Water Reuse: Issues, Technologies, and Applications. Adaptado pelo autor.

Nem todos os tipos de torres são adequados para todas as cargas térmicas. Entre os tipos mais importantes tem-se:

- atmosféricas: não utilizam nenhum equipamento para criar corrente de ar através do equipamento. O tipo mais conhecido são as torres de tiragem

natural hiperbólicas, extremamente seguras e previsíveis. O ar circula dentro dessa torre porque há diferença na densidade do ar aquecido dentro da torre e o frio de fora desta (HENSELEY, 2009);

- ar forçado: o ar é soprado para dentro das torres por ventiladores. Há grande possibilidade de recirculação do ar e por isso se considera que tem menor estabilidade operacional que as de ar induzido. Também pode acontecer a deposição de gelo em suas pás, o que ocasiona um desequilíbrio em suas pás e perda de segurança operacional (HENSELEY, 2009);
- ar induzido divide-se em:
  - contracorrente: mais comumente utilizados nas indústrias de processos (MCCABE, 2005). O ar se move verticalmente para cima, através do recheio da torre contra o fluxo descendente de água (HENSELEY, 2009). O fluxo de ar é uniforme a uma alta velocidade. Sua descarga é positiva, o que diminui a possibilidade de recirculação de ar úmido (MCCABE, 2005) É termodinamicamente a configuração mais eficiente, pois a água mais fria entra em contato com o ar mais frio, obtendo-se o maior potencial de entalpia (PERRY, 2008).
  - fluxo cruzado: a configuração da torre é tal que o ar circula horizontalmente através do fluxo descendente de água, e por isso oferecem menos resistência ao fluxo de ar e podem operar em velocidades mais altas, o que significa menos potência necessária do que para torres contracorrente, mas a trajetória mais curta viajar a torna menos eficiente termicamente (MCCABE, 2005).

Devido à operação da torre de resfriamento, parte da água evapora, retirando calor e concentrando a corrente do processo em sais, microrganismos e impurezas diversas. Essas consequências requerem que ações sejam tomadas para que a torre opere continuamente por um período de tempo maior (MORTESEN, 2003), entre elas destacam-se as apresentadas a seguir:

- reposição contínua da água perdida para o ambiente (evaporação e arraste) com água de *make-up* (água clarificada);
- purga de parte da água de resfriamento para diminuir a concentração dos componentes nela dissolvidos;
- tratamento contra corrosão e incrustações químicas e biológicas com agentes químicos apropriados;

Esta última está ligada à conservação física do sistema e dos equipamentos.

Esses três fatores podem ser relacionados pela equação abaixo:

$$R = E + A + D$$

Onde: R é a reposição de água;

E é a perda de água por evaporação;

A é a perda de água por arraste;

D representa as purgas ou descargas do sistema.

Tem-se então que os ciclos de concentração de componentes na torre são dados pela seguinte equação:

$$CC = \frac{E + A + D}{A + D} \rightarrow CC = \frac{E}{A + D} + 1$$

Onde: CC é o ciclo de concentração dos componentes na água de resfriamento (número de vezes que a água é concentrada).

O cálculo da dosagem de produtos para a torre é feita através da equação abaixo:

$$w = \frac{C \times (A + D)}{1000} = \frac{C \times R}{CC \times 1000}$$

Onde: w é a quantidade de Produtos (kg/h);

C é a concentração desejada de produto na corrente (ppm).

O Quadro 2.3 dá uma breve explicação com respeito aos parâmetros a serem controlados para se ter uma operação prolongada da torre de resfriamento sem danificação do equipamento:

**Quadro 2.3:** Controle físico-químico do tratamento de água de resfriamento. Adaptado pelo autor.

Parâmetro de Controle	Faixa sugerida	Observações
pH	6,5 – 8,5	Águas com pH abaixo de 6,5 aumentam a corrosão (ácido). Acima de 8,5, pode causar precipitação de sais e prejudicam a ação dos biocidas.
Condutividade ( $\mu\text{S}/\text{cm}$ )	Máx. 3000	Valores elevados de condutividade aceleram os processos corrosivos. Também indicam maior concentração de material dissolvido
Alcalinidade Total (ppm $\text{CaCO}_3$ )	Máx. 400	Alcalinidade elevada indica presença de carbonatos e bicarbonatos, que podem constituir incrustações.
Sólidos Totais Dissolvidos (ppm STD)	Máx. 2800	Valores elevados de sólidos dissolvidos indicam tendência incrustante da água.
Dureza Total (ppm $\text{CaCO}_3$ )	Máx. 400	Visa controlar a concentração de sais de cálcio e magnésio, potenciais formadores de incrustações.
Cloretos (ppm $\text{Cl}^-$ )	Máx. 200	Indica o grau de concentração da água e também uma medida da característica corrosiva.
Sílica (ppm $\text{SiO}_2$ )	Máx. 150	O controle visa evitar incrustações de sílica e silicatos, muito duras e aderentes.
Ferro (ppm $\text{Fe}$ )	Máx. 5,0	Estimativa da intensidade dos processos corrosivos. Concentrações elevadas de ferro podem se incrustar.
Sólidos Suspensos (ppm SS)	Máx. 20	Indica material em suspensão. Concentrações altas indicam pré-tratamento deficiente ou excesso de material orgânico (microbiológico).
Sulfatos (ppm $\text{SO}_4^{2-}$ )	Máx. 300	Associado a características corrosivas da água. Baixas concentrações ajudam a combater as bactérias redutoras de sulfato.
Turbidez (NTU)	Máx. 20	Permite avaliar o crescimento microbiológico, detectar contaminações externas e concentrações excessivas de sais.

### 2.3 Técnicas de tratamento de efluentes petroquímicos

Os sistemas de tratamentos de efluentes objetivam primordialmente atender à legislação ambiental e em alguns casos ao reuso de águas.

Para a definição do processo de tratamento dos efluentes industriais são testadas e utilizadas diversas operações unitárias. Os processos podem ser classificados em físicos, químicos e biológicos em função da natureza dos poluentes a serem removidos e ou das operações unitárias utilizadas para o tratamento (FIESP, 2004).

#### 2.3.1 Processos Físicos

Processos físicos tem por finalidade separar da água a maior quantidade possível de materiais que por seu tamanho ou natureza trariam problemas nos tratamentos posteriores. É comum haver um sistema de gradeamento para separar os materiais mais grosseiros capazes de causar obstruções em bombas (GIORDANO, 2004). As operações podem ser classificadas em:

#### a) Gradeamento

O gradeamento tem o objetivo da remoção de sólidos grosseiros capazes de causar entupimentos e aspecto desagradável nas unidades do sistema de tratamento. Pode-se utilizar grades mecânicas ou de limpeza manual. O espaçamento entre as barras varia normalmente entre 1 e 10cm (FÉRIS, 2008).

#### b) Peneiramento

Essa etapa de tratamento objetiva principalmente evitar entupimento de tubulações e desgaste em bombas e tanques. São placas metálicas perfuradas ou ranhuradas que atuam como filtros e permitem a passagem somente de água e sólidos muito finos. Deve-se ter especial atenção no peneiramento de efluentes gordurosos, pois o óleo presente pode entupir as chapas, diminuindo a eficiência da peneira, causando o transbordamento do sistema e esforço excessivo sobre o motor da bomba do sistema (FÉRIS, 2008).

#### c) Sedimentação

A sedimentação é a operação empregada para a remoção de sólidos em suspensão não retido pelas grades. A sedimentação é necessária especialmente para efluentes com alta turbidez (FÉRIS, 2008).

O processo de sedimentação deve observar as características de cada efluente e do processo de tratamento.

No caso dos processos que gerem lodos orgânicos deve-se evitar a permanência exagerada desses no fundo dos sedimentadores, reduzindo a sua anaerobiose e a consequente formação de gases. Por ser um processo físico, deve-se evitar condições para ocorrência da atividade microbiana.

Para lodos originados nos processos químicos ou com efluentes originados em processos industriais inorgânicos admite-se um tempo de retenção maior.

Os sedimentadores apresentam diversas formas construtivas (circulares ou retangulares, geralmente) e de remoção de lodo (por pressão hidrostática ou com remoção de lodo mecanizada por raspagem ou sucção) (GIORDANO, 2004).

#### d) Separação água/óleo

O processo de separação do óleo ocorre por diferença de densidade, sendo normalmente as frações oleosas mais leves recolhidas na superfície. No caso de óleos ou borras oleosas mais densas que a água, esses são sedimentados e removidos por limpeza de fundo do tanque. Este processo não é capaz de remover óleo emulsionado (GIORDANO, 2004).

### 2.3.2 Processos Químicos

São considerados como processos químicos aqueles que através de reações químicas promovem a remoção dos poluentes ou condicionem a mistura de efluentes a ser tratada aos processos subsequentes (GIORDANO, 2004).

#### a) Coagulação/Floculação

A coagulação tem por objetivo aglomerar as impurezas que se encontram em suspensões finais ou em estado coloidal (1nm a 0,1nm). Colóides, por apresentarem carga eletrostática, criam uma força repulsiva que impede que se aglomerem e sedimentação. A adição de cátions de valência elevada (sais metálicos) permite diminuir a dupla camada elétrica das partículas coloidais, possibilitando sua aglomeração e formando 'coágulos'. Este é um processo rápido, que possibilita desestabilizar a coalescência inicial das partículas (POLLO, 2004).

Em adição a este processo, a floculação tem por função aglomerar os 'coágulos' em flocos que tenham maior tamanho e peso, características que facilitam a deposição e posterior separação das partículas. Esse processo se dá principalmente através da adição de polímeros de baixo peso molecular, chamados polieletrólitos, que contêm diversas cargas elétricas não compensadas ao longo de sua cadeia carbônica.

Pode-se dizer, de modo geral, que a coagulação requer uma alta energia de mistura, propiciando a melhor mistura entre as partículas coloidais e o coagulante o quanto possível e que a floculação requer uma energia de mistura mais baixa, de forma que os flocos formados não desintegram pela ação da agitação (POLLO, 2004).

Outro fator importante a ser considerado é o pH. Existe um pH ótimo de floculação, que deve ser determinado experimentalmente, por *jar-test*.

#### b) Desinfecção

O propósito da desinfecção é destruir seletivamente os organismos causadores de doenças. Os agentes químicos comumente utilizados são cloro (e seus compostos) ozônio, bromo, iodo, e peróxido de hidrogênio. Os principais fatores a serem considerados na escolha do produto químico para desinfecção são: tempo de contato, intensidade e natureza do agente químico, temperatura e tipo e número de organismos (SPELLMAN, 2009).

#### c) Sorção

Adsorção e troca iônica têm tantas características comuns que podem ser agrupadas como sorção para um tratamento unificado. Esses processos envolvem a transferência e distribuição resultante de um ou mais solutos entre uma fase fluida e as partículas.

### Adsorção

Adsorção envolve, em geral, a acumulação (ou esgotamento) de moléculas de soluto em uma interface. A acumulação por unidade de superfície é pequena, assim, sólidos altamente porosos com grande área por unidade de volume são preferidos.

Na adsorção, busca-se promover a adsorção física ou fisissorção, que envolve as forças de Van der Waals, e retardar adsorção química ou quimissorção, que envolve a ligação química. O primeiro é bem adequado para um processo regenerável, enquanto o último geralmente destrói a capacidade do adsorvente.

Adsorventes são materiais naturais ou sintéticos de estrutura amorfa ou microcristalina. Por exemplo: carvão ativado, peneiras moleculares, sílica gel e alumina ativada (PERRY, 2008).

### Troca Iônica

Troca iônica é o intercâmbio reversível de íons entre um sólido (material de troca iônica) e um líquido em que não há mudança permanente na estrutura do sólido. Essa troca ocorre através de um polímero tipo gel, ou um polímero sólido que tem grande quantidade de poros (PERRY, 2008).

As resinas de troca iônica contêm grupos funcionais ligados quimicamente na matriz polimérica. Resinas de troca catiônica geralmente contêm grupos de ácido sulfônico, ou carboxílico. Resinas aniônicas envolvem grupos de amônio quaternário (fortemente básico) ou de outros grupos amino (fracamente básico).

Resinas de troca iônica mais comuns são baseadas em resinas sintéticas, como o poliestireno. A troca iônica pode ser pensada como uma reação reversível envolvendo quantidades quimicamente equivalentes (PERRY, 2008).

A capacidade total de troca de uma resina, expressa em equivalentes por unidade de massa (ou de volume), representa o número de sítios ativos disponíveis. A partir da capacidade da resina pode-se projetar a quantidade de resina necessária para remoção de determinada concentração de um componente em dada corrente (PERRY, 2008).

Quando todos os sítios ativos já trocaram íons com a solução, diz-se que a resina ficou saturada e deve-se então interromper o processo e realizar a regeneração dos leitos, esse processo possibilita a reutilização da resina e a recuperação dos íons adsorvidos. Este procedimento tem as seguintes etapas (POLLO apud DAVIS e CORNWELL, 1998):

- descompactação do leito através de expansão com ar e água em sentido contrario ao fluxo normal de operação;
- regeneração das resinas através da passagem de soluções regenerantes pelo seu leito com concentrações suficientemente elevadas para descolar os cátions e ânions retidos nas resinas. Em geral são utilizados ácido clorídrico ou sulfúrico para as colunas catiônicas e hidróxido de sódio para as aniônicas;

- lavagem do leito para eliminar o excesso de regenerantes Essa lavagem é feita com água desmineralizada para que não haja contaminação do leito.

### 2.3.3 Processos Biológicos

Os tratamentos biológicos de efluentes industriais têm como objetivo remover a matéria orgânica dissolvida e em suspensão, através da transformação desta em sólidos sedimentáveis (flocos biológicos), ou gases pela ação de microrganismos (SPELLMAN, 2009).

#### a) Pré-aeração

No processo de pré-aeração (difusa ou mecânica), aera-se os efluentes para alcançar e manter um estado aeróbico, retirar sulfeto de hidrogênio (reduzir odores e corrosão), agitar os sólidos suspensos e reduzir a DBO (Demanda Bioquímica de Oxigênio) (SPELLMAN, 2009).

#### b) Lodos ativados

O processo de lodos ativados consiste em se provocar o desenvolvimento de uma cultura microbiológica na forma de flocos (lodos ativados) em um tanque de aeração, que é alimentado pelo efluente a tratar.

Neste tanque, a aeração tem por finalidade proporcionar oxigênio aos microrganismos e evitar a deposição dos flocos bacterianos e os misturar homoganeamente ao efluente. Esta mistura é denominada “licor”. O oxigênio necessário ao crescimento biológico é introduzido no licor através de um sistema de aeração mecânica, por ar comprimido, ou pela introdução de oxigênio puro.

O licor é enviado continuamente a um decantador, destinado a separar o efluente tratado do lodo. O lodo é recirculado ao tanque de aeração a fim de manter a concentração de microrganismos dentro de certa proporção em relação à carga orgânica afluente.

O sobrenadante do decantador é o efluente tratado e o excesso de lodo, decorrente do crescimento biológico, é extraído do sistema sempre que a concentração do licor ultrapassa os valores de projeto (AEC, 2003).

#### c) Lagoas

Lagoas são sistemas de tratamento de águas residuais fáceis de operar capazes de produzir efluentes em conformidade com a legislação ambiental. Lagoas são, com efeito, reatores microbiológicos de baixo custo. Estes sistemas são mais utilizados em grandes áreas onde terrenos baratos estão disponíveis.

Elas são grandes bacias formadas por diques construídos acima do nível do terreno cujo fundo é revestido com uma barreira impermeável. As águas são tratadas por processos inteiramente naturais, envolvendo principalmente bactérias e algas (PERRY, 2008).

## **2.4 Reuso de água na indústria petroquímica**

De uma maneira geral, a prática do reuso só pode ser aplicada se as características do efluente disponível sejam compatíveis com os requisitos de qualidade exigidos pela aplicação na qual se pretende usar o efluente como fonte de abastecimento. Isto implica na necessidade de identificar as demandas potenciais para o efluente disponível.

Para a prática de reuso de efluentes é necessária uma avaliação das características do efluente disponível e dos requisitos de qualidade exigidos para a aplicação que se pretende, podendo, então, o efluente ser encaminhado, nas condições em que se encontra, da estação de tratamento até o ponto em que será utilizado (MUSTAFA, 1998).

Quando se trata o assunto no Brasil, o ponto de referência é a Política Nacional de Recursos hídricos, estabelecida pela Lei Nº 9.433, de 8 de janeiro de 1997, que institui como um dos seus instrumentos a outorga dos direitos dos recursos hídricos e a cobrança pelo uso desses recursos. O valor da cobrança é influenciado pelo volume retirado do corpo hídrico e pelo volume e características dos resíduos (sólidos, líquidos ou gasosos) lançados neste.

Nesse contexto a prioridade em várias refinarias e petroquímicas é investir para reduzir o consumo de água, melhorar o tratamento e até transformar o efluente em água de reuso (REUSO, 2002).

Dentre os exemplos que podem ser citados estão o da Braskem UNIB em Triunfo na qual as melhorias tecnológicas e de processo vêm permitindo a otimização no consumo de água e a redução na geração de efluentes – a água rejeitada no processo de desmineralização, por exemplo, acaba reutilizada pela central.

Para que um efluente atinja as características desejadas até tornar-se um recurso hídrico apto para o reuso muitas vezes é necessário emprego de tecnologias que retirem contaminantes como sais, por exemplo, dessa corrente. Essa desmineralização pode ser realizada através dos sistemas de osmose reversa, troca iônica ou eletrodialise.

Várias empresas de já distinguem essa oportunidade de negócios e oferecem serviços de consultoria na implantação de sistemas de redução e reuso (MUSTAFA, 1998).

## **2.5 Caracterização da área de estudo**

O presente estudo foi realizado com base no efluente gerado na empresa Lanxess, localizada no Polo Petroquímico de Triunfo, Rio Grande do Sul.

### 2.5.1 A empresa Lanxess

A história da Lanxess começou em novembro de 2003, com a aprovação da proposta de realinhamento da Bayer pelo seu Corpo Diretivo. Em março de 2004 a marca Lanxess foi apresentada, enfatizando o design moderno que resume a meta da empresa (Lanxess vem das palavras em francês *lancé* e do inglês *sucess*, significando se lançar ao sucesso). Através de vários realinhamentos, investimentos e desinvestimentos a Lanxess foi se tornando uma das empresas mais competitivas nos mercados de:

- Químicos de performance (químicos funcionais, pigmentos inorgânicos, resinas de troca iônica, couro, químicos para borracha);
- Borrachas de performance (borracha butílica, borrachas de butadieno produtos técnicos de borracha, produtos semi-cristalinos)
- Intermediários avançados e Saltigo (dedicada a síntese e serviços de manufatura de moléculas pequenas, destinadas à indústria farmacêutica, de agrotóxicos e especialidades químicas);

No Brasil a empresa tem cerca de 1.100 funcionários alocados na cidade de São Paulo, Porto Feliz (SP), São Leopoldo (RS), um escritório em Recife (PE) e plantas da Lanxess Elastômeros em Duque de Caxias (RJ), Cabo de Santo Agostinho (PE) e Triunfo (RS).

### 2.5.2 Unidade Triunfo

Construída entre 1987 e 1988 a unidade iniciou suas atividades em dezembro de 1988 como uma unidade da Nitriflex S.A., produtora de borracha sintética EP(D)M com tecnologia licenciada pela Japan Synthetic Rubber (JSR). Foi comprada em 1996 pela DSM BV, uma empresa Holandesa de atuação global e desenvolvimento em várias áreas (farmacêuticos, tintas, biomateriais e energias alternativas) com sede em *Herleen*. Desde maio de 2011 pertence ao grupo Lanxess, na BU (*Bussiness Unit*) de borrachas de performance.

A unidade que está licenciada para produzir 42 kton/ano de EP(D)M e EPM, gerando 120 empregos diretos e, em média, 140 indiretos.

A empresa está localizada no III Pólo Petroquímico do Sul, na cidade de Triunfo e produz o EPDM (polímero sintético constituído por eteno, propeno e termo monômero). O portfólio inclui polímeros normais e estendidos em óleo, nas formas de grumos e fardos compactados e friáveis. Tais produtos possuem uma grande variedade de aplicações como

- automotivo: vedações, mangueiras, peças injetadas, pneus e câmaras de ar;
- construção civil: vedações de janela, mantas impermeáveis, isolamento de cabos e fios;
- lubrificantes: aditivos de óleos, dispersantes poliméricos;
- plásticos: modificação de plásticos olefínicos.

É o único produtor deste tipo de borracha na América Latina, o que lhe garante competitividade nos mercados dos Estados Unidos e Europa.

## Descrição do processo industrial

O processo empregado é de polimerização em solução, licenciado pela JSR. O fluxograma da Figura 2.4 mostra o processo de forma simplificada.

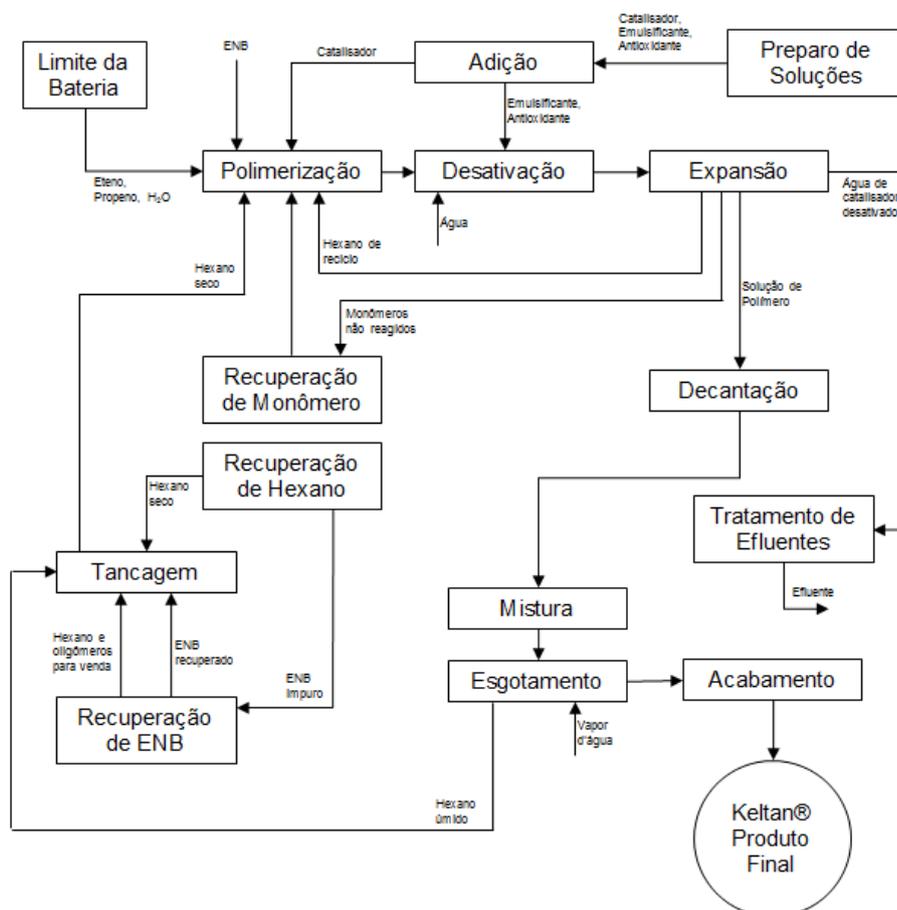


Figura 2.4: Fluxograma simplificado do processo de fabricação de EP(D)M.

### a) Polimerização

O processo utiliza o catalisador tipo “Ziegler-Natta”, composto por sesquicloreto de etil alumínio (Alquil) e oxitricloreto de vanádio (Vanox).

O calor de reação é removido por vaporização (*self-flash cooling method*), isto é, utiliza o calor de evaporação do propeno como principal agente de resfriamento.

As matérias-primas eteno, propeno e ENEB (etilideno norborneno) são misturadas com hexano e com monômero de reciclo e introduzidas no reator, onde são polimerizadas continuamente sob temperatura e pressão constantes. O tempo de residência é estipulado para uma faixa de 30 a 60 min.

O polímero produzido pela reação é transferido para a próxima etapa como uma solução polimérica.

Na reação de polimerização, a água deve ser evitada pois esta é agente de desativação do catalisador. Estipula-se uma quantidade de água de 15 ppm ou menos.

A operação de reator é controlada por um controlador de pressão. O eteno é carregado proporcionalmente ao propeno. Com isso, a relação molar eteno/propeno no reator é constante. Esta relação, na fase gasosa, é constantemente monitorada por um cromatógrafo de gás em linha. O controle de temperatura do reator é feito pela vazão do gás de reciclo que é alimentado para o reator.

Cabe salientar que a reação deve ter sempre os parâmetros bem definidos, para assim minimizar a formação de gel, que é um subproduto da reação.

#### b) Desativação do catalisador

A solução polimérica descarregada do reator é introduzida em um misturador em linha, para ser misturada com a solução de emulsificante, responsável pelo término da reação, transformando-se em uma solução emulsificada do tipo fase aquosa/fase orgânica. O vaso de desativação é agitado para manter as condições de emulsificação, facilitando a extração do catalisador.

A solução é misturada com mais água e antioxidante, antes de prosseguir para o vaso de expansão, onde ocorre o esgotamento dos monômeros não reagidos.

Do vaso de expansão, a solução polimérica é conduzida para o decantador de catalisador para separação do polímero e da água de desativação. A água proveniente desta etapa, rica em resíduo de catalisador, é enviada para a área de tratamento de efluentes (ETE). O polímero é encaminhado para a área de mistura.

#### c) Mistura

Dentre os quatro vasos de mistura sempre se há um recebendo da área de polimerização, um alimentando a área de acabamento e os outros sendo testados para controle de qualidade. Além disso, existe um vaso de capacidade menor que os vasos de mistura, chamado de vaso de “*blow down*”, que serve como estocagem temporária da solução polimérica fora de especificação. Esta é recuperada pela mistura com o produto em quantidades muito pequenas.

A água remanescente da área de polimerização é retirada pelo fundo dos vasos de mistura e enviada para o vaso de desativação de catalisador.

A homogeneização da solução polimérica é realizada por agitadores que existem nos vasos de mistura e pelas bombas de homogeneização. O gel e partículas estranhas existentes na solução polimérica são retirados pelo filtro de gel e filtros de alimentação do esgotamento.

#### d) Esgotamento

A solução polimérica, homogeneizada, alimenta o esgotamento primário através das bombas de alimentação do esgotamento, onde são retirados o hexano e o ENB remanescentes. No caso de grades estendidos em óleo, solução polimérica e óleo parafínico são misturados por um misturador em linha, antes de serem transferidos para a área de esgotamento.

O vapor de topo é condensado e separado em fase aquosa e fase hexano. O hexano segue para o tanque de hexano úmido e a água retorna ao processo. Para alguns tipos de borracha, é necessário o uso de dispersante para auxiliar a remoção de hexano e ENB.

O produto nesta fase do processo já se encontra na forma de grumos e é enviado para a área de acabamento.

#### e) Regeneração

O hexano úmido, estocado no tanque de hexano úmido, alimenta a torre purificadora primária, onde são removidos os leves pelo topo e o fundo segue para a torre purificadora secundária para a remoção dos pesados (pelo fundo).

O hexano seco segue para os tanques de hexano seco, que posteriormente alimentarão a área de reação. Os pesados obtidos no fundo da torre purificadora secundária são enviados para o tanque de ENB impuro, e alimentam a área de recuperação de ENB.

O ENB estocado alimenta a torre regeneradora primária, onde é removido o hexano e outros produtos leves pelo topo e o fundo alimenta a torre regeneradora secundária para a remoção dos pesados pelo fundo (oligômeros). O hexano recuperado nesta unidade é estocado e posteriormente vendido.

#### f) Acabamento

Os grumos vindos da área de esgotamento são armazenados no tanque de grumos, e são transferidos deste para a desumidificadora, onde a borracha é seca até 6 a 12 % em peso de umidade. Na próxima etapa, os grumos são secos até 1 a 2 % em peso de umidade pelo secador mecânico.

Após estas etapas, os grumos são enviados para o evaporador contínuo, onde são secos com ar quente até a especificação do produto final. Os grumos secos são fardados e embalados, completando a última etapa de produção do EPDM.

#### g) Tratamento dos efluentes gerados

O processo de tratamento do efluente orgânico da DSM Elastômeros Brasil acontece em duas etapas: um pré-tratamento dentro da empresa, em que se retiram os principais contaminantes da água de desativação do processo, como o vanádio e o alumínio e um tratamento padrão.

##### i. Tratamento na empresa

A corrente a ser tratada é bombeada, sendo recebida no tanque de efluentes no compartimento *skimmer* para a retenção da borracha arrastada. A função deste é homogeneizar e amortecer as variações de vazão e de concentração de efluentes em propiciar tempo suficiente para a separação da borracha que não foi retida no compartimento do tanque. Bombas realizam a recirculação do tanque através de edutores e enviam os despejos para o tanque de neutralização.

A corrente que entra no tanque de neutralização e recebe a adição de sulfato ferroso oxidado (coagulante). O sulfato ferroso oxidado é recebido, pronto para utilização, e sua dosagem é proporcional à vazão do despejo equalizado. O efluente e o coagulante entram juntos em um funil.

No fundo do tanque é adicionada a soda cáustica em solução 10% ajustando o pH para o valor de coagulação.

Do tanque de neutralização, a corrente com pH entre 8 e 8,5 verte para o floculador (tanque onde ocorre a floculação), na qual se realiza a formação dos flocos insolúveis dos metais pesados.

As partículas são coadjuvadas por uma mistura lenta que favorece a aglomeração em flocos de maior tamanho. Para acelerar este processo é adicionado na entrada do floculador um polieletrólito orgânico do tipo aniônico forte. A preparação da solução de floculante é feita nos tanques de adição de floculante.

O despejo floculado, por gravidade, passa para o decantador. Há a separação dos sólidos em suspensão que sedimentam ao fundo. O líquido sobrenadante, isto é, o efluente tratado (clarificado) pode ser enviado, por gravidade, para a rede de efluente orgânico através de dois caminhos: por alinhamento à meia calha que direciona para a calha Parshall ou para uma ou outra bacia de decantação. Assim, se o efluente não estiver especificado, este poderá ser acumulado na bacia oeste (bacia de sedimentação). A bacia leste é usada como bacia de polimento, isto é, preferencialmente passa-se o efluente por ela para sedimentação dos finos e após para a calha Parshall, na saída do Limite de Bateria.

O lodo acumulado no fundo de decantador é bombeado para os adensadores. Estes operam como pulmão entre a etapa de decantação contínua e a etapa de desidratação com o filtro-prensa, que é descontínua.

O lodo bombeado chega ao adensador onde deve permanecer em repouso. O sobrenadante retorna ao tanque de efluente. O lodo adensado é extraído com o uso de bomba parafuso e enviado para filtração até atingir cerca de 70% de sólidos.

## ii. Tratamento do SITEL

O SITEL é o Sistema de Tratamento dos Efluentes Líquidos resultantes das atividades operacionais das indústrias do Pólo Petroquímico do Sul. Ele é administrado pela Superintendência de Tratamento de Efluentes Líquidos da CORSAN (Companhia Riograndense de Saneamento). Estes efluentes líquidos constituem duas correntes: orgânica e inorgânica.

De modo geral, o efluente demora 45 dias em desde a equalização das correntes de todas as empresas até a última etapa que é a aspersão no cinturão verde.

### I. Efluente Inorgânico

Ao chegar no SITEL o efluente inorgânico de todas as empresas que contam com o serviço do SITEL são equalizados e seguem para a primeira de oito lagoas de estabilização.

## II. Efluente Orgânico

Os efluentes orgânicos exigem um tratamento através de processos físico-químico e biológico (tratamento biológico por aeração prolongada).

Antes de qualquer tratamento são equalizadas todas de efluente orgânico advindas das empresas do Polo Petroquímico.

Na etapa primária, são eliminados materiais flutuantes e grosseiros, separado óleo e areia através de sistema de grades e um separador API.

Num segundo momento a corrente equalizada passa por uma das duas bacias de aeração, usadas de modo alternado, que contam com seis aeradores cada. Ela segue então para os decantadores secundários. Nessas duas etapas a corrente sofre o processo de lodos ativados

A corrente então segue para bombas parafuso, que também trabalham alternadamente, onde são separados os flocos de material orgânico da corrente fluida. Os flocos formam o lodo que é enviado para secagem e *landfarming*. A corrente líquida passa por filtros de areia atmosféricos para remoção de partículas que não foram retiradas anteriormente.

Após a filtragem a corrente orgânica é misturada à inorgânica e segue para o sistema de oito bacias de estabilização em série. Ao sair da última bacia, o efluente é conduzido para o cinturão verde que circula toda área do Polo Petroquímico e é aspergido no solo, sofrendo a ação de filtração natural do solo e das plantas ali existentes antes de chegar a um curso de água subterrânea.

### 2.5.3 Sistema de resfriamento

O sistema de resfriamento das águas de troca térmica traz vantagem econômica na recuperação de água já utilizada para continuidade do processamento, de forma que a água quente que retorna dos trocadores de calor da área industrial pode ser resfriada e voltar ao processo, diminuindo os gastos com compra de água clarificada.

Para esta finalidade duas torres de resfriamento de água operam paralelamente e, juntas, possuem uma capacidade nominal de 23.100.000 kcal/h, (15.000.000 na primeira e 18.100.000 kcal/h na segunda).

O primeiro trocador possui três células, cada uma projetada para 830 m<sup>3</sup>/h de água, e segundo, da marca Alpina possui uma célula projetada para 1350 m<sup>3</sup>/h, ambas com tiragem induzida por um ventilador no topo de cada célula, com a finalidade de obter uma variação de temperatura de 6°C. O sistema utilizado nas duas torres é induzido em fluxo contracorrente.

Em todos os ventiladores foram implementados vibrostatos para monitorar o correto funcionamento destes, intertravando-os caso sejam excedidos seus limites operacionais.

A alimentação deste sistema é oriunda do sistema de água clarificada, e o controle de nível é feito pela por um controlador de nível. O valor de purga é definido pelo setor de

meio ambiente e qualidade, responsável pelo tratamento da água de resfriamento da DEB.

A água após passar pelas torres é bombeada para o processo através das bombas de água de resfriamento.

Esta água deve ser não corrosiva, não incrustante e sem condições para a vida microbológica, por este motivo, é monitorada e recebe tratamento constante de aditivos, através das bombas de dosagem de inibidor de dispersão, de dispersante e de hipoclorito, os quais hoje são efetuados por empresa contratada e estão sob a responsabilidade do setor de meio ambiente.

### 3 Metodologia

A metodologia do trabalho foi dividida nas seguintes etapas: mapeamento dos recursos hídricos utilizados na DSM Elastômeros Brasil; caracterização do efluente orgânico nos meses de abril a junho de 2011 e comparação com a licença de operação emitida pela FEPAM; caracterização da água clarificada utilizada como *make-up* na torre de resfriamento nos meses de abril a junho de 2011 e ensaios com amostra do efluente e a resina de troca iônica selecionada para o estudo de viabilidade da técnica desta na preparação do efluente orgânico para uso na torre de resfriamento da empresa citada.

#### 3.1 Mapeamento dos recursos hídricos da empresa

Através de dados provenientes do software *Aspen Process Explorer™* (programa da *AspenTech*, de organização, visualização e análise de informações de processos industriais) foi possível mapear e quantificar o uso dos recursos hídricos da empresa.

#### 3.2 Caracterização do efluente orgânico

Os dados de análise foram fornecidas pela DSM Elastômeros Brasil do laboratório de análise de efluentes da CORSAN/SITEL, como cumprimento do estabelecido na Licença de Operação da empresa através do SISAUTO. Os testes realizados seguiram os métodos citados no Apêndice A.

#### 3.3 Caracterização da água clarificada usada na torre de resfriamento

Os dados foram obtidos das análises recebidas periodicamente pela DSM Elastômeros Brasil do laboratório de análise da Kurita, empresa que presta serviço de consultoria no tratamento de água de refrigeração da torre de resfriamento. Os testes realizados neste laboratório seguem os métodos descritos no Quadro 3.1.

**Quadro 3.1:** Métodos utilizados pela Kurita para análise de diferentes parâmetros da água clarificada.

Parâmetro	Método
Dureza total	JIS K 0101:1998
Cloro	Cloro Test Microquant Merck
Cloretos	JIS P 8144:2006
Turbidez	JIS K 0400:2000

Por ser de origem japonesa, a Kurita segue os padrões de análise da JIS (Japan International Standard).

### 3.4 Estudo de viabilidade da técnica de troca iônica

Primeiramente foram caracterizadas as resinas de troca iônica comerciais através das informações técnicas fornecidas pelo fabricante.

Então se procedeu a avaliação do desempenho da resina na retirada de contaminantes de amostras do efluente de processo da empresa. Os ensaios foram realizados no LASOP (Laboratório de Separação e Operações Unitárias), localizado no Departamento de Engenharia Química da UFRGS, e seguiram o seguinte procedimento:

1. equalização das amostras em um frasco de 5L;
2. filtragem do efluente equalizado com papel filtro de 11 cm da Qualy, com auxílio de bomba de vácuo Prismatec;
3. para cada ensaio então foi realizado:
  - a. separação de 1,00g de resina de troca iônica utilizando-se de balança analítica (Marte Modelo AS5500C);
  - b. ajuste do pH de amostra de volume 250mL com a resina de troca iônica utilizando-se ácido nítrico (P.A., Quimex) e hidróxido de sódio (P.A., Synth) com auxílio de um pHmetro (Digimed DM 20) e um Agitador Magnético (Fisatom Modelo 706). Passo omitido para pH natural;
  - c. agitação da amostra com resina por diferentes períodos de tempo utilizando-se de um agitador de Wagner (Marconi Modelo MA160BP);
  - d. filtragem da amostra ensaiada com papel filtro de 11cm da Qualy, com auxílio de bomba de vácuo Prismatec;
  - e. ambientação e identificação dos frascos de ensaio;
  - f. envio para análise na Kurita do Brasil.

## 4 Resultados e Discussão

### 4.1 Identificação dos pontos de geração de efluentes no processo industrial

A avaliação dos recursos hídricos disponíveis constitui-se numa preciosa informação para a indústria, visto que a água é um recurso fundamental. O mapeamento dos recursos hídricos possibilita que este seja utilizado de forma racional e que os fluxos sejam analisados quantitativa e qualitativamente. O Mapa de recursos Hídricos da unidade está apresentado na Figura 4.1.

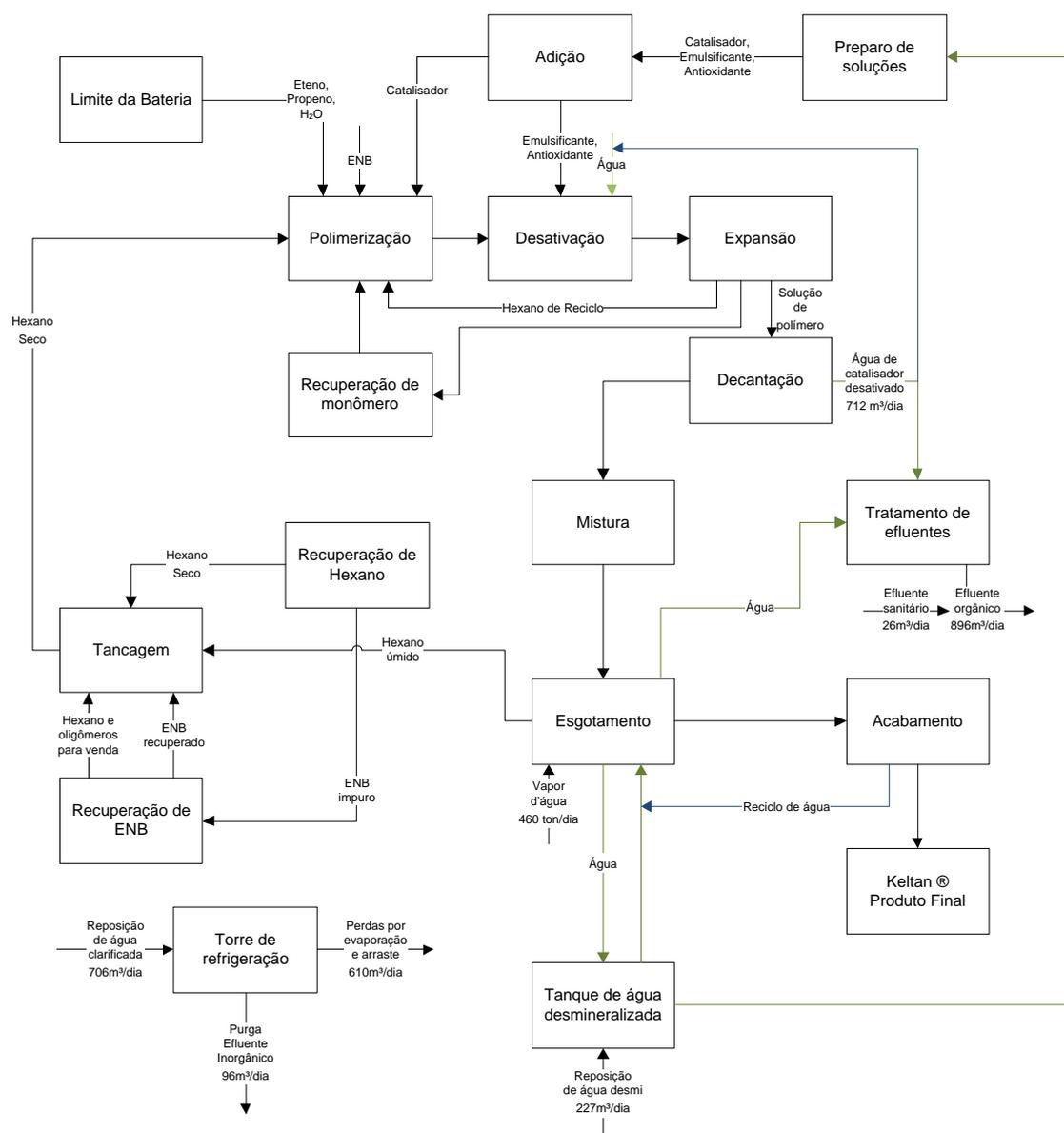


Figura 4.1: Mapa de Recursos hídricos da empresa

Existem dois ciclos de água no processo: da decantação para a desativação do acabamento para o esgotamento, tal prática permite diminuir o consumo de água da empresa. O efluente tratado na empresa tem origem na água de desativação do

catalisador e do vapor adicionado na etapa de esgotamento de hexano da corrente de produto.

Considera-se o uso de 25m<sup>3</sup>/dia de água potável pelos funcionários, que corresponde ao efluente sanitário. Ainda, o efluente pluvial não passa por nenhum tratamento e nem entra em contato com nenhuma corrente do processo, sendo desconsiderado no mapa de recursos hídricos.

O efluente que é advindo do processo (que é pré-tratado) tem volume 870 m<sup>3</sup>/dia.

Nota-se que o volume de água reposta na torre de resfriamento e de efluente pré-tratado na empresa são próximos. A partir desta identificação estudou-se a possibilidade de integração destas duas correntes, levando-se em conta seus contaminantes. Isso pode ser feito a partir da caracterização dos dois efluentes, que são os temas das seções a seguir.

#### **4.2 Caracterização do efluente orgânico**

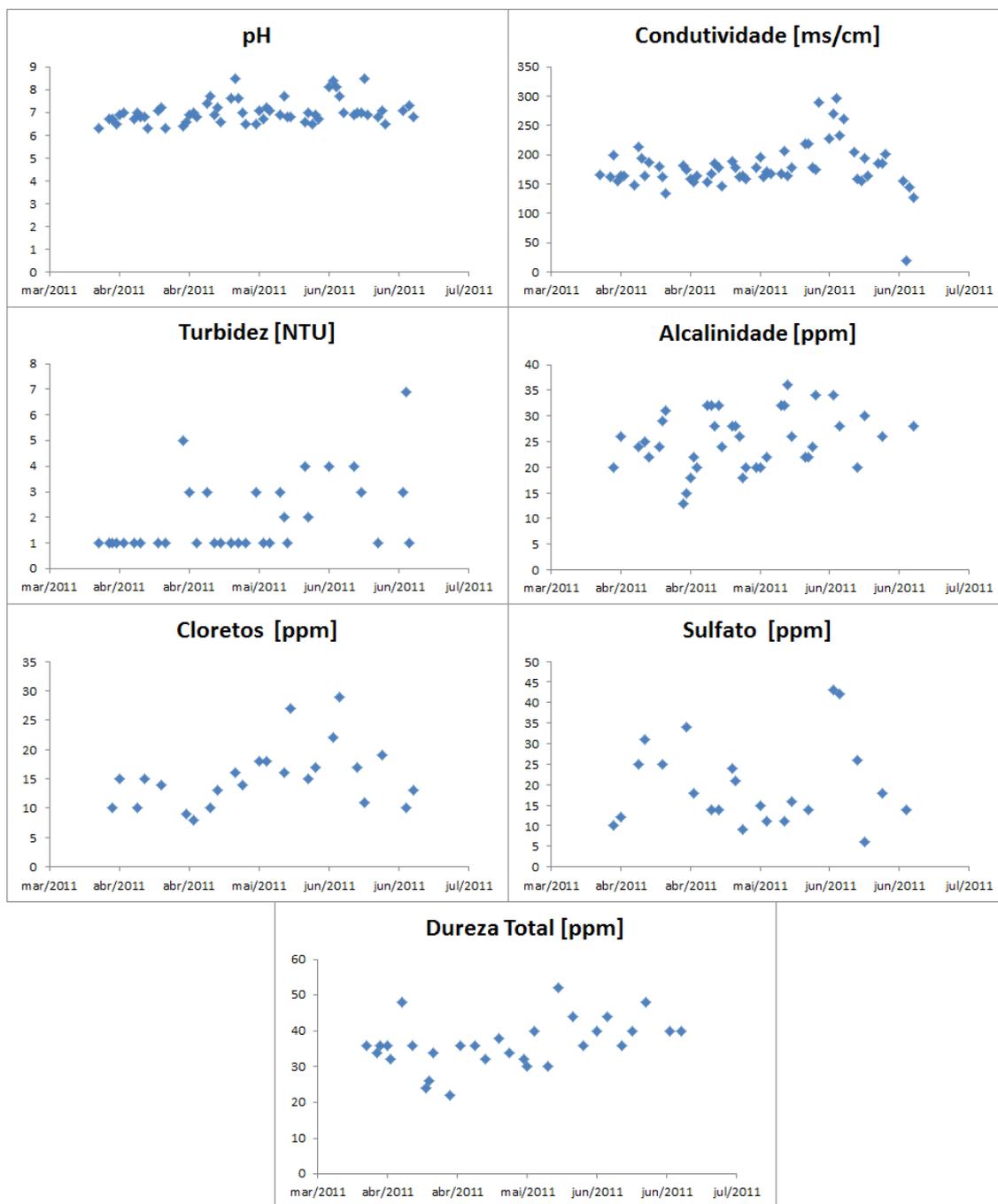
A Tabela 4.1 mostra os dados referentes ao monitoramento SISAUTO da FEPAM para a empresa nos meses de abril a junho de 2011. É importante notar que em nenhum mês o parâmetro ultrapassou o limite estabelecido na Licença de Operação, o que leva a concluir que o pré-tratamento realizado pela empresa é eficaz em atender a legislação ambiental vigente. Tal documentação se encontra no Apêndice B.

Tabela 4.1: Médias mensais dos parâmetros da Licença de Operação.

Orgânico														
Mês	Vazão (m <sup>3</sup> /dia)	pH (un. de pH)	Temperatura (°C)	Sólidos Suspensos Totais	Sólidos Dissolvidos Totais	DBO	DQO	Óleos e Graxas	Fenóis	Cloretos	Cianetos	Íons amônio	Nitrogênio total	Íons Nitrato
L.O.		10,0/6,0	50,00		1500,00			100,00	1,00	600,00	0,05	40,00	60,00	1,00
abr/11	757,00	7,10	27,00	19,00	845,00	46,60	198,00	2,55	0,00	338,00	0,00	2,77	3,55	0,24
mai/11	775,00	7,40	25,00	21,00	492,00	47,40	194,00	19,50	0,01	238,00	0,00	2,21	3,02	0,20
jun/11	719,00	7,00	24,00	23,00	699,00	92,40	288,00	3,63	0,01	301,00	0,00	1,76	2,29	0,33
Mês	Fósforo Total	Íons Sulfato	Íons Sulfeto	Íon Fosfito	Alumínio	Prata	Arsênio	Boro	Bário	Cálcio	Cádmio	Cromo Total	Cobre	Fe
L.O.	10,00	150,00	5,00	10,00	28,00	0,05	0,50	5,00	5,00		0,05	0,20	0,20	7,00
abr/11	0,12	24,90	0,02	0,12	3,30	0,00	0,00	0,13	0,10	23,50	0,00	0,00	0,01	0,91
mai/11	0,15	20,90	0,03		3,20						0,00	0,00	0,01	0,49
jun/11	0,08	19,60	0,01		5,20						0,00	0,00	0,01	0,23
Mês	Mercurio (µg/L)	Potássio	Magnésio	Manganês	Sódio	Níquel	Chumbo	Selênio	Estanho	Titânio	Vanádio	Zinco		
L.O.	0,00			0,50		0,10	0,20	0,05	4,00	0,50	14,00	1,00		
abr/11	0,00	4,10	2,70	0,10	250,00	0,01	0,01	0,00	0,10	0,01	0,60	0,07		
mai/11	0,00			0,03	202,00	0,01	0,00				0,83	0,02		
jun/11	0,00			0,06	216,00	0,01	0,00				2,00	0,03		

### 4.3 Caracterização da água clarificada usada na torre de resfriamento

Os dados obtidos através de análises da água clarificada feita pela empresa Kurita do Brasil para os meses de abril a junho estão dispostos na Figura 4.2 através de gráficos. Os dados completos se encontram no Apêndice C.



**Figura 4.2:** Variação da turbidez, pH, condutividade, alcalinidade, cloretos, sulfatos e dureza total da água clarificada nos meses de abril a junho de 2011.

A Tabela 4.2 apresenta um resumo de informações mostradas Figura 4.2.

**Tabela 4.2:** . Caracterização água clarificada nos meses de abril a junho de 2011.

	Turbidez [NTU]	pH	Cond. [mS/cm]	Alcalinidade [ppm]	Cloreto [ppm]	Sulfato [ppm]	Dureza Total [ppm]
Valor médio	2,0	7,0	179,5	25,3	15,3	19,7	36,4
Valor máximo	6,9	8,5	296,0	36,0	29,0	43,0	52,0
Valor Mínimo	1,0	6,3	20,0	13,0	8,0	6,0	22,0
Desvio Padrão	1,2	0,4	26,2	4,6	2,1	10,5	1,4

De acordo com as especificações técnicas firmadas em contrato entre a DSM e a Braskem UNIB, a água clarificada deve apresentar os parâmetros apresentados no Quadro 4.1.

**Quadro 4.1:** Especificações da água clarificada fornecidas pela Braskem UNIB a DSM.

Parâmetro	Faixa de fornecimento
pH	7,5 ± 0,5
Turbidez	5 NTU máx.
Dureza Total	20 a 40 ppm
Cloro Livre	0,3 a 0,8 ppm

Pode-se notar então que:

- apenas uma vez o valor medido de turbidez ultrapassou o valor acordado em contrato entre as empresas;
- o pH da água clarificada está fora dos limites acordados em cerca de 64% das vezes que essa medição foi feita;
- a dureza total teve o limite máximo ultrapassado cinco vezes em trinta medições feitas durante o período de tempo observado.

A partir desses dados pode-se concluir que há um descumprimento dos parâmetros acordados em contrato entre as duas empresas, principalmente no que se refere ao pH, e que tais desrespeitos devem ser apurados para evitar possíveis distúrbios no processo de troca térmica da DSM.

O efluente pré-tratado na empresa apresente uma concentração de cloretos muito maior que a água clarificada e que o recomendado na literatura para alimentação de torres de resfriamento. Decidiu-se então por avaliar a técnica de troca iônica para diminuir a concentração deste componente de modo a compatibilizar os dois efluentes.

#### 4.4 Estudo de viabilidade da técnica de troca iônica

A resina de troca iônica utilizada foi a Lewatit® MonoPlus MP 64 fabricada pela Lanxess. As principais características desta resina estão resumida no Quadro 4.2.

Quadro 4.2: Características da resina de troca iônica utilizada nos ensaios.

Descrição Geral	
Grupo Funcional	aminas terciárias/ quaternárias
Matriz	poliestireno reticulado (crosslinked)
Estrutura	macroporosa
Aparência	bege, opaca
Propriedades Físico-Químicas	
Coef. de Uniformidade	1,1
Diâmetro médio do grânulo	0,59 (+/- 0,05) mm
Densidade	1,04 g/mL
Retenção de água	61-66 % do peso em massa
Capacidade total	1,3 equiv/L
Estabilidade	pH 0-14
Estocagem	2 anos, -20 a 40°C

Os ensaios foram variados entre pH natural, pH 8,0, pH 6,0 e pH 4,0. Ainda o tempo de contato da amostra de efluente com a resina foi variado para os tempos 5, 10, 20 e 40 minutos, conforme a metodologia apresentada anteriormente.

A Figura 4.3 mostra os resultados dos ensaios através de um gráfico que relaciona concentração de cloretos após cada ensaio com o tempo de contato que o efluente pré-tratado teve com a resina selecionada.

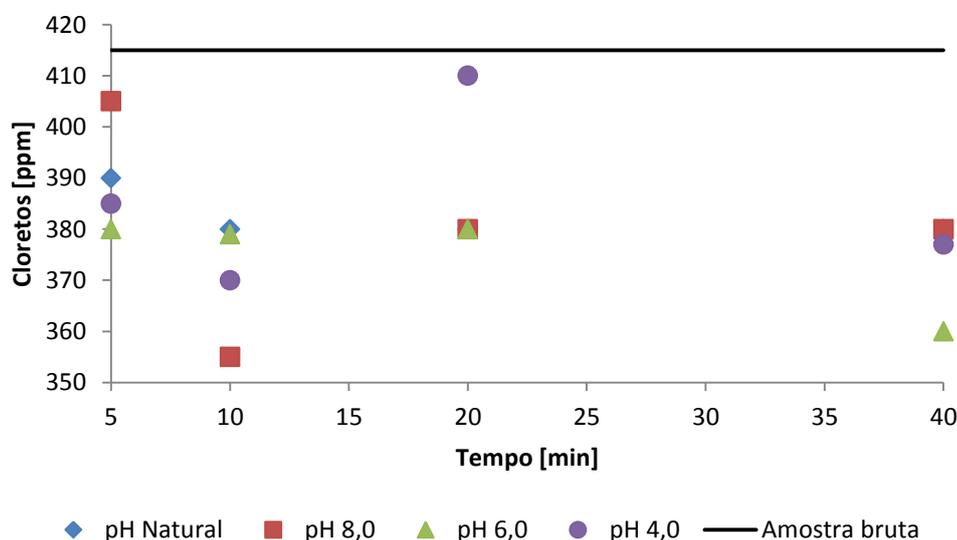
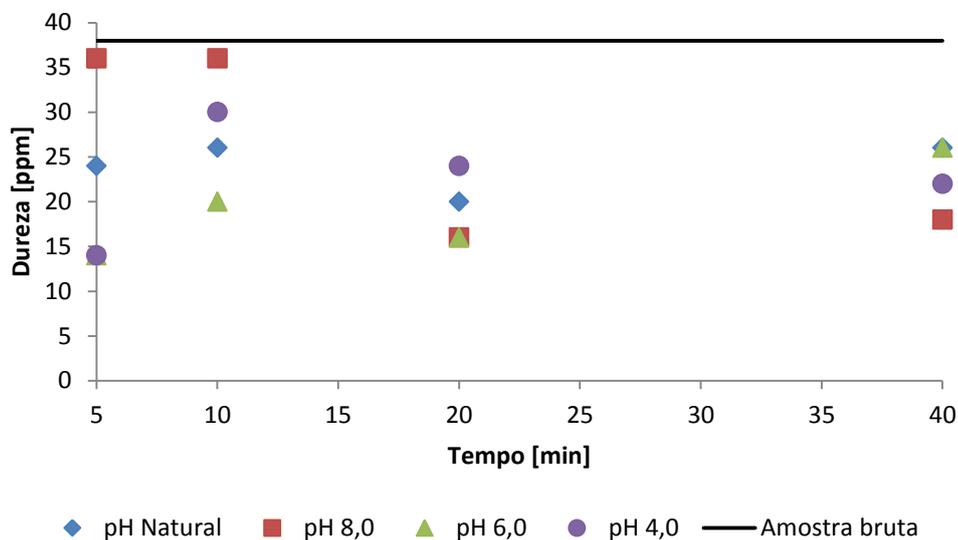


Figura 4.3: Variação da concentração de cloretos com a variação do tempo de contato amostra/resina.

A Figura 4.3 mostra que, para pH 6, a concentração de cloretos diminui com o aumento do tempo de residência. Para pH 4 e pH 8 observa-se menor concentração residual de cloretos utilizando 10 min de contato. Tempos de residência superiores implicaram em índices de remoção inferiores de cloretos, mas ainda abaixo da concentração da água bruta. Os ensaios de troca iônica utilizando a resina em pH natural, ou seja, sem ajuste, mostraram um decréscimo da concentração de cloretos similar aos ensaios com pH 8 no fim de 20 e 40 min. Todos os experimentos mostraram diminuição do teor de cloretos.

A Figura 4.4 mostra o efeito do tempo de contato na remoção de dureza. Nota-se, de forma geral, a diminuição da dureza com o aumento do tempo de contato. É importante observar que, mesmo antes da realização dos ensaios, a amostra bruta já está enquadrada dentro da concentração de fornecimento da água clarificada (20-40ppm)



**Figura 4.4:** Variação da dureza com o aumento do tempo de contato amostra/resina.

Ainda, ressalta-se que a concentração de cloro livre foi quantificada na amostra bruta, tendo seu resultado igual a zero.

Por fim, pode-se concluir que, apesar da diminuição de concentração no cloretos, esta não foi suficiente para chegar a níveis aceitáveis para ser aceita como água para reposição na torre de resfriamento, visto que esta apresenta, no máximo, 29 ppm de cloretos.

Uma possível explicação para tal fenômeno é que outros ânions presentes no efluente interferiram na remoção de cloretos. Algumas sugestões de modificação nos ensaios são feitas a seguir, visando aumentar a retirada de cloretos após o tratamento com resina de troca iônica:

- utilizar uma resina catiônica fortemente básica;
- aumentar o tempo de contato da resina e efluente;
- aumentar a massa de resina utilizada no ensaio para 1,50 g.

## 5 Conclusões e Sugestões para Trabalhos Futuros

Com base nos resultados obtidos no decorrer do desenvolvimento deste trabalho, podem-se obter as conclusões listadas a seguir.

- Foi possível caracterizar o efluente pré-tratado da empresa através de dados disponibilizados por esta, advindos do SISAUTO.
- A comparação dos parâmetros da Licença de Operação da empresa com os dados do SISAUTO relativos aos meses de abril a junho de 2011 mostrou que esta respeita os requisitos legais impostos por este documento.
- Foi possível caracterizar a água clarificada utilizada como make-up da torre de resfriamento utilizando-se das análises feitas pela empresa nos meses de abril a junho de 2011.
- O estudo preliminar para utilização da técnica de troca iônica como preparação do efluente pré-tratado para uso em torres de resfriamento evidenciou que esta remove cloretos da corrente. Contudo, não foi eficaz a ponto de torna-la própria para tal uso.

São propostos os seguintes temas para a continuidade deste trabalho.

- Realização de ensaios com maior massa de resina para determinado volume de efluente pré-tratado.
- Realização de ensaios com resinas fortemente básicas.
- Realização de ensaios com outras tecnologias, tais como osmose inversa e eletrodialise.

## 6 Referências

ANA (Agência Nacional de Águas), **Manual de conservação e reuso de água na agroindústria sucroenergética**. Brasília 2009.

FÉRIS, L. A. **Cadernos Universitários**. Canoas, RS: Universidade Luterana do Brasil 2008.

FIESP, **Conservação e reuso da água: Manual de orientações para o setor industrial**. São Paulo, SP. vol. 1 2004.

GIORDANO, G. **Tratamento e controle de efluentes industriais**. Rio de Janeiro, RJ: Universidade Estadual do Rio de Janeiro 2004.

HENSELEY, J. C. **Cooling waters fundamentals**. Overland Park, Kansas, EUA: SPX Cooling Technologies 2009.

AEC (Acqua Engenharia e Consultoria) **Manual de Operação: Lodos ativados**. Pirassununga, SP: 2003.

MCCABE, W. L.; SMITH, J. C.; HARRIOTT, P. **Unit operations of chemical engineering**. 7th. Boston: McGraw-Hill, 2005. xxv, 1140 p. ISBN 0072848235.

MORTESEN, K. **How to manage cooling tower water quality**. Refrigeration Service Engineer Journal. Des Plainer, Illinois, EUA 2003.

MUSTAFA, G. D. S. **Reutilização de efluentes líquidos em indústria petroquímica**. 1998. 115 (Mestrado em Engenharia Química). Escola Politécnica, Universidade Federal da Bahia, Salvador, Bahia.

PERRY, R. H.; GREEN, D. W. **Perry's chemical engineers' handbook**. 8th. New York: McGraw-Hill, 2008. ISBN 0071422943 (alk. paper)

POLLO, L. **Reaproveitamento de águas e efluentes inorgânicos de uma indústria petroquímica**. 2004. 127 (Mestrado em Engenharia Química). Departamento de Engenharia Química, Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Porto Alegre.

REUSO de água torna-se meta para indústrias. **Petro & Química**, v. 236, p. 22-23, abril de 2002.

SPELLMAN, F. R. **Handbook of water and wastewater treatment plant operations**. 2nd. Boca Raton: CRC Press/Taylor & Francis, 2009. xxxix, 826 p. ISBN 9781420075304

TROVATI, J. **Curso on-line: Tratamento de água (sistemas de resfriamento)**. Araraquara, SP, 2004. Disponível em: < <http://www.tratamentodeagua.com.br/curso> >. Acesso em: 20 de outubro de 2011.

## Apêndice A

## Métodos de Análise do SITEL/CORSAN

Método	Detalhamento do Método	Número do Método	Norma Técnica
Colorimétrico - Fósforo	Acido ascorbico	4500-P E	Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater 21 ed
Titulometrico - Cloretos	Argentimétrico	4500-CI B	Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater 21 ed
Titulometrico- Oxigênio Dissolvido	Iodometria Modificado	4500-O C	Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater 21 ed
Polarimetrico- Oxigênio Dissolvido	Eletrodo de Membrana	4500-O G	Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater 21 ed
Metais:			
Espectrofotometria por Absorção Atômica	Chama - Ar/Acetileno	3111 B	Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater 21 ed
Espectrofotometria por Absorção Atômica	Chama - Oxido Nitroso/Acetileno	3111 D	Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater 21 ed
Espectrofotometria por Absorção Atômica	Geração de Vapor Frio	3112 B	Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater 21 ed
Espectrofotometria por Absorção Atômica	Forno de Grafite	3113 B	Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater 21 ed
Colorimétrico – Cloro residual	DPD	4500-CI G	Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater 21 ed
Colorimétrico - sulfeto	Azul de Metileno	4500-S2- D	Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater 21 ed
Titulometrico- demanda Química de Oxigenio	Refluxo Aberto	5220 B	Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater 21 ed
Colorimétrico - Fluoreto	SPADNS	4500-F D	Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater 21 ed
Colorimétrico – Fenol Direto	Fotometria Direta	5530 D	Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater 21 ed
Colorimétrico- Fenol por extração	Extração com clorofórmio	5530 C	Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater 21 ed
Colorimétrico – Cromo Hexavalente	Difenilcarbazida	3500-Cr B	Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater 21 ed
Volumetrico	Cone Imhoff	2540 F	Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater 21 ed
Cromatográfico	GC/MS	5021	United States Environmental Protection Agency
Eletrometrico	pH	4500-H+ B	Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater 21 ed.
Termometrico	Temperatura	2550 B	Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater 21 ed.
Colorimétrico- Surfactantes	Surfactantes Anionicos	5540 C	Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater 21 ed.
Colorimétrico- Nitrogenio Amoniacal	Nesslerização	4500-NH3 C	Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater 18 ed.
Titulometrico- Nitrogenio Amoniacal	Acidimetria	4500-NH3 C	Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater 21 ed.
Colorimétrico- Nitrogênio Orgânico	Semi Micro Kjeldahl	4500-Norg C	Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater 21 ed
Gravimétrico- Óleos e Graxas	Extração Soxhlet	5520 D	Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater 21 ed
Gravimétrico – Óleos e Graxas	Extração Soxhlet	5520 E	Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater 21 ed
Gravimetrico	Solidos Totais	2540 B	Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater 21 ed
Gravimetrico	Solidos Dissolvidos Totais	2540 C	Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater 21 ed
Gravimetrico	Solidos Suspensos Totais	2540 D	Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater 21 ed
Respirometrico- DemandaBioquimica deOxigenio	Manométrico	5210 D	Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater 21 ed
Gravimétrico- Sulfato	-	4500-SO4 2- C	Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater 21 ed
Colorimétrico- Boro	Curcumina	4500-B B	Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater 21 ed
Polarimetrico – Demanda Bioquímica de Oxigenio	Oxidimetrico	5210 B	Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater 21 ed
Colorimétrico- Nitrato	Método Salicilato		

## **Apêndice B**

**LICENÇA DE OPERAÇÃO**

**LO N. ° 4355/2008-DL**

A Fundação Estadual de Proteção Ambiental, criada pela Lei Estadual n. ° 9.077 de 04/06/90 e com seus Estatutos aprovados através do Decreto n. ° 33.765, de 28/12/90, registrada no Ofício do Registro Oficial em 01/02/91, no uso das atribuições que lhe confere a Lei n. ° 6.938, de 31/08/81, que dispõe sobre a Política Nacional do Meio Ambiente, regulamentada pelo Decreto n. ° 99.274, de 06/06/90 e com base nos autos do processo administrativo n. ° 11666-05.67/07-8, expede a presente LICENÇA DE OPERAÇÃO que autoriza o:

**EMPREENHIMENTO:** 4552 **CODRAM:** 2061,00  
**EMPREENDEDOR:** DSM ELASTÔMEROS BRASIL LTDA.,  
**ENDEREÇO:** Br 386, km 419, Via de Contorno, 292, Pólo Petroquímico do Sul,  
**MUNICÍPIO:** Triunfo - RS,

a promover a operação relativa  
 à atividade de: **INDÚSTRIA PETROQUÍMICA PARA PRODUÇÃO DE EPDM**, para uma área útil de 200.000 m<sup>2</sup>,

localizada: Rodovia Tabai/Canoas, BR 386, Km 419, Via de Contorno, nº 292 (lote 06), Complexo Básico, Polo Petroquímico do Sul, no município de Triunfo - RS,

**Com as seguintes condições e restrições:**

- 1-esta Licença revoga a **LO Nº 448/2008-DL**;
- 2-a produção anual total é de 47.000 t de EPDM;
- 3-esta Licença de Operação inclui a operação da nova linha de extrusão que transformará os grumos de EPDM em peletes;
- 4-**quanto aos efluentes líquidos:**
  - 4.1-a Empresa deverá controlar a qualidade dos efluentes líquidos orgânico e inorgânico descartados nas respectivas redes coletoras do PÓLO, através do Programa de Automonitoramento estabelecido por esta Fundação;
  - 4.2-Os parâmetros, respectivos limites, padrões de carga e concentração e a frequência de análise encontram-se listados nas tabelas abaixo:

**a) efluente orgânico:**

PARÂMETROS	LIMITES	FREQÜÊNCIA DE ANÁLISE
pH	6 a 10	18 vezes por mês
Temperatura	até 50° C	semanal

PARÂMETROS	PADRÃO DE CARGA DIÁRIO	PADRÃO DE CONCENTRAÇÃO	FREQÜÊNCIA DE ANÁLISE
SST			18 vezes por mês
SDT	650 kg	1.500 mg/l	03 vezes por semana
DQO			18 vezes por mês
DBO			semanal
OG		100 mg/l	semanal
Fenóis		1,0 mg/l	mensal
Cloreto	490 kg	600 mg/l	03 vezes por semana
Cianeto	5,0 g	0,05 mg/l	mensal
NH3-N	24 kg	40 mg/l	quinzenal
NO3-N	270 g	1,0 mg/l	quinzenal
TKN	32 kg	60 mg/l	quinzenal
Fósforo	1,1 kg	10 mg/l	quinzenal
Sulfato	80 kg	150 mg/l	mensal

Fundação Estadual de Proteção Ambiental Henrique Luís Roessler/RS

Rua Carlos Chagas, 55 – Fone: (51) 3225-1588 – FAX: (51) 3212-4151 – CEP 90030-020 – Porto Alegre – RS - Brasil

Sulfeto		5,0 mg/l	mensal
Sulfito			-
Ag	10 g	0,05 mg/l	trimestral
Al	21 kg	28 mg/l	2 vezes por semana
As		0,50 mg/l	trimestral
Ba		5,0 mg/l	trimestral
Ca			trimestral
Cd	10 g	0,05 mg/l	quinzenal
Cr Total	20 g	0,20 mg/l	quinzenal
Cu	10 g	0,20 mg/l	mensal
Fe	4,9 kg	7,0 mg/l	mensal
Hg	400 mg	1,0 microg/l	quinzenal
K			trimestral
Mg			trimestral
Mn	240 g	0,50 mg/l	mensal
Na			mensal
Ni	40 g	0,10 mg/l	mensal
Pb	95 g	0,20 mg/l	mensal
Se		0,05 mg/l	trimestral
Ti	300 g	0,50 mg/l	trimestral
Zn	400 g	1,0 mg/l	quinzenal
V	8,0 kg	14,0 mg/l	2 vezes por semana
B		5,0 mg/l	trimestral
Sn		4,0 mg/l	trimestral
Fluoreto		10 mg/l	trimestral
Sólidos Flutuantes		ausentes	
Vazão			diária

**b) efluente inorgânico:**

PARÂMETROS	LIMITES	FREQÜÊNCIA DE ANÁLISE
pH	6 a 9	18 vezes por mês
Temperatura	até 50° C	semanal

PARÂMETROS	PADRÃO DE CARGA DIÁRIO	PADRÃO DE CONCENTRAÇÃO	FREQÜÊNCIA DE ANÁLISE
SST		100 mg/l	18 vezes por mês
SDT	101 kg	1500 mg/l	2 vezes por semana
SS		1,0 ml/l	trimestral
DQO		100 mg/l	18 vezes por mês
DBO			mensal
OG		15 mg/l	semanal
Fenóis	680 mg	0,05 mg/l	mensal
Surfactantes		1,0 mg/l	trimestral
Cloreto	16 kg	300 mg/l	semanal
Cianeto	425 mg	0,05 mg/l	mensal
NH3-N	60 g	2,0 mg/l	quinzenal
NO3-N	936 g	10 mg/l	mensal
TKN	230 g	5,0 mg/l	quinzenal

Fósforo	430 g	5,0 mg/l	semanal
Sulfato	24 kg	400 mg/l	mensal
Sulfeto	1,3 g	0,10 mg/l	mensal
Sulfito		1,0 mg/l	-
Fluoreto		10 mg/l	trimestral
Ag	850 mg	0,05 mg/l	trimestral
Al	280 g	3,0 mg/l	mensal
As		0,5 mg/l	trimestral
B		5,0 mg/l	trimestral
Ba		5,0 mg/l	trimestral
Ca			trimestral
Cd	850 mg	0,05 mg/l	mensal
Cr VI		0,05 mg/l	trimestral
Cr Total	1,7 g	0,10 mg/l	quinzenal
Cu	4,0 g	0,70 mg/l	mensal
Fe	150 g	5,0 mg/l	mensal
Hg	35 mg	1,0 microg/l	quinzenal
K			trimestral
Mg			trimestral
Mn	15 g	0,50 mg/l	mensal
Na			mensal
Ni	3,4 g	0,10 mg/l	mensal
Pb	8,5 g	0,20 mg/l	mensal
Se		0,05 mg	trimestral
Sn		4,0 mg/l	trimestral
Ti	26 g	0,50 mg/l	trimestral
Zn	315 g	5,0 mg/l	semanal
V		1,0 mg/l	trimestral
Cloro Residual		2,0 mg/l	quinzenal
Sólidos Flutuantes		ausentes	
Subst. Inflamáveis		ausentes	
Vazão			diária

4.3-os resultados obtidos no automonitoramento devem estar à disposição desta Fundação; o laudo com os resultados das análises realizadas durante cada mês, deverá ser enviado até quinze dias após o término do mês correspondente. Quaisquer outros resultados de análise efetuados com vistas ao controle da qualidade dos efluentes e águas pluviais deverão ser enviados a esta Fundação.

4.4-somente serão aceitos os resultados das análises dos parâmetros exigidos nesta Licença que forem realizados por Laboratório cadastrado na **FEPAM** e considerado apto para a realização das mesmas.

5-**quanto aos resíduos sólidos**, a Empresa deverá segregar os resíduos sólidos, conforme sua classificação em: linha verde, vermelha ou amarela para posterior encaminhamento ao Sistema Centralizado de Controle de Resíduos Sólidos. A comercialização ou doação de resíduos sólidos deverá atender ao Decreto Estadual Nº 38.356, de 01.04.98, que aprova o Regulamento da Lei Nº 9.921, de 27.07.93; caso seja para fora do Estado deverá ter Autorização da **FEPAM**. A Empresa deverá entregar trimestralmente à **FEPAM**, nos meses de janeiro, abril, julho e outubro, as "**Planilhas Trimestrais de Resíduos Sólidos Industriais Gerados**", cujo modelo encontra-se disponível no "site" da **FEPAM**: [www.fepam.rs.gov.br](http://www.fepam.rs.gov.br) (**Licenciamento Ambiental/Formulários/ Planilhas de Acompanhamento/Planilhas por Setor Industrial**), preenchidas para a totalidade dos resíduos sólidos gerados.

6-**quanto às emissões atmosféricas**, a Empresa deverá manter continuamente em operação os equipamentos de detecção e controle de emissão de poluentes atmosféricos, constantes no projeto.

7-**outras condições e restrições:**

7.1-qualquer outra destinação dada aos resíduos líquidos deverá ser submetida à aprovação da **FEPAM**;

- 7.2-em caso de acidente ou incidente com riscos ao meio ambiente e/ou a comunidade, a **FEPAM** deverá ser imediatamente informada pelo fone **(51)99827840 (24h)**;
- 7.3-a Empresa está autorizada a destinar 120 t/mês de lama de catalisador para co-processamento na Empresa Cimento Rio Branco S.A., no município de Rio Branco do Sul – Paraná, de acordo com Autorização do IAP. Caso haja alteração na destinação deste resíduo, deverá ser solicitada nova Autorização. Mensalmente deverá ser encaminhada a esta Fundação a data dos envios e cópia dos Certificados de Destruição;**
- 7.4-a Empresa está autorizada a destinar 80 t/mês de lama de catalisador para co-processamento na Empresa Gabriella Refratários LTDA, no município de Criciúma – Santa Catarina, de acordo com Autorização da FATMA. Caso haja alteração na destinação deste resíduo, deverá ser solicitada nova Autorização. Mensalmente deverá ser encaminhada a esta Fundação a data dos envios e cópia dos Certificados de Destruição;
- 7.5-a Empresa está autorizada a destinar 40 t por trimestre de borrachas e afins para aproveitamento nas Empresas Indústria e Comércio de Artefatos de Borracha Rodauto, no município de Mauá – São Paulo e Plastimassa Indústria e Comércio LTDA, no município de Magé – Rio de Janeiro, de acordo com Autorizações da CETESB e da FEEMA respectivamente. Caso haja alteração na destinação destes resíduos, deverá ser solicitada nova Autorização. Mensalmente deverá ser encaminhada a esta Fundação a data dos envios e cópia dos Certificados de Destruição;**
- 7.6-a Empresa está autorizada a destinar 50 t por trimestre de borracha e afins para co-processamento na Empresa Indústria e Comércio de Borracha Francana LTDA, no município de Franca – São Paulo, de acordo com Autorização da CETESB. Caso haja alteração na destinação deste resíduo, deverá ser solicitada nova Autorização. Mensalmente deverá ser encaminhada a esta Fundação a data dos envios e cópia dos Certificados de Destruição;
- 7.7-a Empresa está autorizada a destinar 240 t / ano de hexano residual para aproveitamento na Empresa Anil Química do Brasil Ltda, no município de Maracajá – Santa Catarina, de acordo com Autorização da FATMA. Caso haja alteração na destinação deste resíduo, deverá ser solicitada nova Autorização. Mensalmente deverá ser encaminhada a esta Fundação a data dos envios e cópia dos Certificados de Destruição;
- 7.8-a concessão desta Licença deverá ser divulgada através de publicações conforme RESOLUÇÃO CONAMA N° 006, de 24-01-86, sendo que cópias das publicações deverão ser encaminhadas à **FEPAM**.
- 7.9-a empresa deverá apresentar a cada dois anos, relatório técnico elaborado por equipe habilitada de auditoria ambiental independente, avaliando a operação da atividade quanto à conformidade desta com as condições e restrições da presente licença e demais aspectos da legislação em vigor, acompanhado das ARTs (Anotação de Responsabilidade Técnica) dos profissionais envolvidos, bem como, do cronograma de ações corretivas para fins de eliminação das não conformidades constatadas devendo estes serem encaminhados no mês de **junho** no período de validade desta licença. Diretrizes para Auditoria Ambiental são encontradas na página <http://www.fepam.rs.gov.br/licenciamento/area4/17.asp>
- 8-em caso de acidente ou incidente com risco de danos a comunidade e/ou ao meio ambiente, a FEPAM deverá ser imediatamente informada pelo fone (51)99827840;**

**Com vistas à obtenção da RENOVAÇÃO DA LICENÇA DE OPERAÇÃO a Empresa deverá apresentar:**

- 1-requerimento solicitando a renovação da Licença de Operação;
- 2-cópia desta licença;
- 3-cópia das publicações do pedido de renovação da Licença de Operação, conforme Resolução CONAMA n° 006, de 24/01/86;
- 4-comprovante do pagamento dos custos dos Serviços de Licenciamento Ambiental, conforme Resolução n° 03/2003-CONS. ADM., publicada no DOE em 31/07/2003;
- 5-declaração da Empresa informando que há cumprimento das condições e restrições acima, bem como não houve nenhuma alteração da atividade ora licenciada; salientamos que, qualquer alteração (processo, produção, área física, etc), deverá ser previamente avaliada por esta Fundação, através de **solicitação de Licença Prévia(LP)**.

**Havendo alteração nos atos constitutivos, cópia da mesma deverá ser apresentada, imediatamente, à FEPAM, sob pena do empreendedor acima identificado continuar com a responsabilidade sobre a atividade/empreendimento licenciado por este documento.**

Este documento licenciatório perderá sua validade caso os dados fornecidos pelo empreendedor não correspondam à realidade ou algum prazo estabelecido nas condições acima seja descumprido.

Esta Licença não dispensa nem substitui quaisquer alvarás ou certidões de qualquer natureza exigidos pela legislação Federal, Estadual ou Municipal, nem exclui as demais licenças ambientais.

Esta licença deverá estar disponível no local da atividade licenciada para efeito de fiscalização.

Data de emissão: Porto Alegre, 16 de julho de 2008.

Este documento licenciatório é válido para as condições acima até: 23 de janeiro de 2012.

Este documento licenciatório foi certificado por assinatura digital, processo eletrônico baseado em sistema criptográfico assimétrico, assinado eletronicamente por chave privada, garantida a integridade de seu conteúdo e está à disposição no site [www.fepam.rs.gov.br](http://www.fepam.rs.gov.br).

Identificador do Documento: 309223

## Apêndice C

### Caracterização da água clarificada usada na torre de resfriamento

Data	Turbidez [NTU]	pH	Condutividade [ms/cm]	Alcalinidade [ppm]	Cloretos [ppm]	Sulfato [ppm]	Dureza Total [ppm]
01/04/2011	1	6,3	166				36
04/04/2011	1	6,7	162				34
05/04/2011	1	6,7	199	20	10	10	36
06/04/2011	1	6,5	155				
07/04/2011		6,9	165	26	15	12	36
08/04/2011	1	7	164				32
11/04/2011	1	6,7	149				48
12/04/2011		7	214	24	10	25	
13/04/2011	1	6,8	194				
14/04/2011		6,8	164	25	15	31	36
15/04/2011		6,3	187	22			
18/04/2011	1	7,1	180	24			24
19/04/2011		7,2	162	29	14	25	26
20/04/2011	1	6,3	135	31			34
25/04/2011	5	6,4	181	13			22
26/04/2011		6,6	175	15	9	34	
27/04/2011	3	6,9	159	18			
28/04/2011		7	153	22	8	18	36
29/04/2011	1	6,8	164	20			
02/05/2011	3	7,4	153	32			36
03/05/2011		7,7	167	32	10	14	
04/05/2011	1	6,9	185	28			
05/05/2011		7,2	179	32	13	14	32
06/05/2011	1	6,6	147	24			
09/05/2011	1	7,6	189	28		24	38
10/05/2011		8,5	178	28	16	21	
11/05/2011	1	7,6	163	26			
12/05/2011		7	165	18	14	9	34
13/05/2011	1	6,5	159	20			
16/05/2011	3	6,5	178	20			32
17/05/2011		7,1	196	20	18	15	30
18/05/2011	1	6,7	163				
19/05/2011		7,2	172	22	18	11	40
20/05/2011	1	7,1	167				
23/05/2011	3	6,9	168	32			30
24/05/2011	2	7,7	206	32	16	11	
25/05/2011	1	6,8	164	36			
26/05/2011		6,8	178	26	27	16	52
30/05/2011	4	6,6	219	22			44
31/05/2011	2	7	218	22	15	14	
01/06/2011		6,5	179	24			
02/06/2011		6,9	175	34	17		36
03/06/2011		6,7	289				
06/06/2011	4	8,1	227				40
07/06/2011		8,4	270	34	22	43	
08/06/2011		8,1	296				
09/06/2011		7,7	233	28	29	42	44
10/06/2011		7	262				
13/06/2011	4	6,9	204				36
14/06/2011		7	159	20	17	26	
15/06/2011	3	7	156				
16/06/2011		8,5	194	30	11	6	40
17/06/2011		6,9	165				
20/06/2011	1	6,8	185				48
21/06/2011		7,1	186	26	19	18	
22/06/2011		6,5	202				
27/06/2011	3	7,1	156				40
28/06/2011	6,9		20		10	14	
29/06/2011	1	7,3	144				
30/06/2011		6,8	128	28	13		40
<b>Média</b>	2,00	7,03	179,53	25,33	15,25	19,70	36,40
<b>Máx</b>	6,90	8,50	296,00	36,00	29,00	43,00	52,00
<b>Mín</b>	1,00	6,30	20,00	13,00	8,00	6,00	22,00
<b>Desv. Pad</b>	1,21	0,38	26,22	4,58	3,88	8,15	4,91