

IMPACTOS AMBIENTAIS DO REFINO DE PETRÓLEO

Jacqueline Barboza Mariano

TESE SUBMETIDA AO CORPO DOCENTE DA COORDENAÇÃO DOS PROGRAMAS DE PÓS-GRADUAÇÃO DE ENGENHARIA DA UNIVERSIDADE FEDERAL DO RIO DE JANEIRO COMO PARTE DOS REQUISITOS PARA A OBTENÇÃO DO GRAU DE MESTRE EM CIÊNCIAS EM PLANEJAMENTO ENERGÉTICO.

Aprovada por:

Prof. Roberto Schaeffer, Ph.D.

Prof. Eduardo Falabella Sousa-Aguiar, D.Sc.

Prof. Luís Pinguelli Rosa, D.Sc.

Prof. Maurício Tiomno Tolmasquim, D.Sc.

RIO DE JANEIRO, RJ – BRASIL

FEVEREIRO DE 2001

MARIANO, JACQUELINE BARBOZA

Impactos Ambientais do Refino de Petróleo

[Rio de Janeiro] 2001

VIII, 216 p. 29,7 cm (COPPE/UFRJ, M.Sc.,
Planejamento Energético, 2001)

Tese - Universidade Federal do Rio de
Janeiro, COPPE

1. Impactos Ambientais

I. COPPE/UFRJ II. Título (série)

**A Deus, meu Pai Criador, e criador
do meu amado planeta Terra.**

Agradecimentos

A Deus, pelo apoio nos momentos fáceis e difíceis.

Aos meus orientadores, os Professores Roberto Schaeffer e Eduardo Falabella, pela disponibilidade, pela paciência, e acima de tudo, pela seriedade e competência com que desempenham o seu trabalho.

À CAPES, pelo apoio financeiro.

Ao meu querido pai, Mariano, também pelo apoio financeiro, mas acima de tudo pelo apoio moral, pelo amor e pela amizade.

A todos os Professores do Programa de Planejamento Energético, verdadeiros “mestres” na área do conhecimento, e especialmente aos Professores Maurício Tolmasquim e Alessandra Magrini, pelas valiosas sugestões que contribuíram, e muito, para a melhoria do presente trabalho.

Aos Professores Josimar Ribeiro e Geraldo Lippel, pela gentileza com que me emprestaram diversos livros, fundamentais para a elaboração deste trabalho.

Ao Engenheiro Elie Abadie, pela generosidade com que me cedeu suas apostilas.

Ao Professor Hubmaier Lucas de Andrade, pela delicadeza e presteza com que gentilmente me forneceu muitas informações.

À amiga Mônica Piccolo, pelas incansáveis palavras de incentivo e pelo exemplo de uma profissional muito bem sucedida.

A todos os meus amigos e colegas do PPE, que sem dúvida tornaram os meus dias de trabalho bem mais agradáveis.

Gostaria de agradecer também e especialmente, a:

À amiga Aline Guimarães Monteiro, pela generosidade, carinho e amizade que sempre dispensou a mim e ao meu trabalho.

Ao amigo Alexandre Szklo, pelas sugestões, por todas as informações e pelas discussões proveitosas.

Ao amigo Adriano Santhiago, pelo artigo sobre Custos Ambientais.

Ao amigo Ricardo Gorini, pela amizade, pelas ajudas sempre oportunas e pelas piadas.

Ao amigo Roger Loyola, pela amizade, pela companhia e pela contribuição fundamental ao Capítulo sobre Custos Ambientais.

Ao amigo Edson Montez, pelas contribuições sempre pertinentes, oportunas e bem humoradas.

À amiga Maria Sílvia Muylaert, por todo o incentivo e pelas valiosas “dicas”.

Ao amigo Hugo Repsold Jr., pela gentileza com que me recebeu na Petrobras.

Ao amigo Sérgio Cunha de Lucena pelas informações sobre a Refinaria de Manguinhos.

A todos os funcionários do PPE, Paulo, Sandrinha, Simone, Maria Monteiro, Deivid, Daisy, Cláudia, Sílvio, Mônica, Rita, e Letícia, sem o apoio dos quais a elaboração deste trabalho não teria sido possível.

Resumo da Tese apresentada à COPPE/UFRJ como parte dos requisitos necessários para a obtenção do grau de Mestre em Ciências (M. Sc.)

IMPACTOS AMBIENTAIS DO REFINO DE PETRÓLEO

Jacqueline Barboza Mariano

Fevereiro/2001

Orientadores: Roberto Schaeffer

Eduardo Falabella Sousa-Aguiar

Programa: Planejamento Energético

Este trabalho tem por objetivo analisar os principais impactos ambientais da indústria de refino de petróleo, dando ênfase aos impactos sobre o meio físico, gerados pela poluição do ar, da água e do solo. Os resultados obtidos indicam que tais impactos são substanciais, levando-nos a recomendar cuidados especiais quando da expansão e/ou construção de refinarias no Brasil.

Abstract of Thesis presented to COPPE/UFRJ as a partial fulfillment of the requirements for the degree of Master of Science (M.Sc.)

ENVIRONMENTAL IMPACTS OF PETROLEUM REFINING

Jacqueline Barboza Mariano

February/2001

Advisors: Roberto Schaeffer

Eduardo Falabella Sousa-Aguiar

Department: Energy Planning Program

This thesis aims to analyse the main environmental impacts of the petroleum refining industry, giving special emphasis to the physical impacts generated by the air, water and soil pollution. Results obtained suggest that the impacts are important, requiring special attention when considering revamps and/or construction of new facilities in Brazil.

I. Introdução.....	1
I.1. Objetivo do Trabalho	4
I.2. Metodologia Utilizada e Estrutura do Trabalho	5
II. Os Processos de Refino.....	10
II.1. O Refino do Petróleo	10
II.2. As Refinarias.....	10
II.3. Esquemas de Refino.....	11
II.4. Objetivos do Refino	12
II.5. Processos de Refino	13
II.5.1. Dessalinização	14
II.5.2. Destilação à Pressão Atmosférica	14
II.5.3. Destilação a Vácuo	16
II.5.4. Desasfaltação a Propano	18
II.5.5. Desaromatização a Furfural.....	19
II.5.6. Desparafinação	20
II.5.7. Desoleificação de Parafinas.....	21
II.6. Processos de Conversão.....	21
II.6.1. Craqueamento Térmico	23
II.6.2. Visco-Redução	24
II.6.3. Coqueamento	25
II.6.4. Craqueamento Catalítico	26
II.6.5. Hidrocraqueamento	28
II.6.6. Alquilação.....	30
II.6.7. Reforma Catalítica.....	32
II.6.8. Hidrotratamento/Hidroprocessamento	33
II.6.9. Isomerização.....	35
II.6.10 Polimerização	36
II.6.11. Processos de Tratamento de Derivados.....	37
II.7. Operações de Suporte	43
II.7.1. Tratamento de Efluentes.....	43
II.7.2. Tratamento de Gás e Recuperação de Enxofre.....	46
II.7.3. Produção de Aditivos	48
II.7.4. Limpeza dos Trocadores de Calor	49
II.7.5. <i>Blowdown</i>	50
II.7.6. Composição	51
II.7.7. Tanques de Estocagem	51
II.7.8. Torres de Resfriamento	52
II.8. Entrada de Matérias – Primas e Saída de Poluentes na Linha de Produção de uma Refinaria	52
II.8.1. Emissões Atmosféricas.....	53
II.8.2. Efluentes Líquidos.....	54
II.8.3. Resíduos Sólidos	55
III. As Emissões Atmosféricas.....	62
III.1. Os Efeitos Gerais da Poluição Atmosférica	62
III.2. Os Principais Poluentes Emitidos pelas Refinarias de Petróleo, sua Origem e Seus Efeitos sobre o Meio Ambiente	69
III.3. Medidas de Controle das Emissões Atmosféricas	92
III.4. Medidas de Minimização das Emissões Atmosféricas.....	97
IV. Os Efluentes Hídricos.....	98
IV.1. O Uso da Água pelas Refinarias.....	98

IV.2. Os Efluentes Hídricos Gerados no Processo de Refino de Petróleo	98
IV.3. Os Efluentes Hídricos das Refinarias e o Meio Ambiente	109
IV.4. O Tratamento dos Efluentes	116
IV.5. Redução da Quantidade de Efluentes Gerados.....	123
V. Os Resíduos Sólidos	125
V.1. A Geração de Resíduos Sólidos nas Refinarias de Petróleo.....	125
V.2. Descrição dos Resíduos das Refinarias	126
V.1.1. Os Resíduos Perigosos das Refinarias	148
V.2. Efeitos sobre o Meio Ambiente	151
V. 4. Destinação	153
V.4.1. Aterros Industriais.....	153
V.4.2. Tratamento e Disposição dos Resíduos.....	154
VI. A Poluição Sonora e os Riscos Ambientais.....	164
VI.1. A Poluição Sonora	164
VI.2. Riscos Ambientais Associados ao Refino de Petróleo.....	166
VII. Valoração dos Custos Ambientais das Emissões Atmosféricas de uma Refinaria de Petróleo	173
VII.1. Custos Ambientais Decorrentes de Emissões de Poluentes Atmosféricos	174
VII.2. A Importância da Valoração dos Custos Ambientais	175
VII.3. Mecanismos para a Internalização das Externalidades	176
VII.4. Técnicas de Valoração Econômica dos Impactos Ambientais.....	178
VII.4.1. Natureza e Classificação dos Valores Ambientais	178
VII.4.2. Conceito de Produção Sacrificada.....	180
VII.4.3. Conceito de Disposição para Pagar	180
VII.4.5 Metodologias de Quantificação de Dano – A Função Dose-Resposta.....	183
VII.6. As Estimativas para os Custos Ambientais.....	187
VII.7. Os Dados de Emissão.....	190
VII.7.1. VOC's.....	191
VII.7.2. Óxidos de Enxofre e Material Particulado	192
VII.7.3. Óxidos de Nitrogênio.....	192
VII.7.4. Monóxido de Carbono	193
VII.7.5. Dióxido de Carbono.....	193
VII.8. Resultados	193
VII.9. Estimativas dos Custos das Emissões de uma Refinaria Norte-Americana....	194
VII.10. Limitações e Discussão dos Resultados Obtidos para os Custos.....	200
VIII. Conclusões e Recomendações	204
VIII.1. Conclusões.....	205
VIII.2. Recomendações	207
Apêndice I – O Parque de Refino Brasileiro	209
AI.1. As Refinarias.....	209
AI.2. O Futuro do Setor de Refino	231
AI.3. As Refinarias e o Meio Ambiente	232
Anexo II – A Legislação Ambiental e a Atividade do Refino de Petróleo.....	234
AII.1. A Legislação Ambiental Federal.....	236
AII.2. A Legislação Ambiental do Estado do Rio de Janeiro.....	240
AII.3. A Legislação Ambiental Norte-Americana.....	247
Anexo III – Esquemas das Unidades de Processo	256
Anexo IV – Fluxogramas das Refinarias Brasileiras.....	274
Referências Bibliográficas.....	275

I. Introdução

A importância do petróleo em nossa sociedade, tal como está atualmente organizada, é extensa e fundamental. O petróleo não é apenas uma das principais fontes de energia utilizadas pela humanidade. Além de sua importância como fornecedor de energia, os seus derivados são a matéria-prima para a manufatura de inúmeros bens de consumo, e, deste modo, têm um papel cada dia mais presente e relevante na vida das pessoas.

A concepção de um mundo sem as comodidades e benefícios oferecidos pelo petróleo implicaria na necessidade de uma total mudança de mentalidade e hábitos por parte da população, numa total reformulação da maneira como a nossa sociedade funciona.

Nesse contexto, a etapa de refino é o coração da indústria de petróleo, pois sem a separação em seus diversos componentes, o petróleo em si, possui pouco ou nenhum valor prático e comercial.

A importância do refino dentro de toda a cadeia produtiva do petróleo não se resume apenas ao ponto de vista estratégico. Do ponto de vista ambiental, as refinarias são grandes geradoras de poluição. Elas consomem grandes quantidades de água e de energia, produzem grandes quantidades de despejos líquidos, liberam diversos gases nocivos para a atmosfera e produzem resíduos sólidos de difícil tratamento e disposição.

Em decorrência de tais fatos, a indústria de refino de petróleo, pode ser, e muitas vezes é, uma grande degradadora do meio ambiente, pois tem potencial para afetá-lo em todos os níveis: ar, água, solo e, conseqüentemente, a todos os seres vivos que habitam nosso planeta.

Apesar dos avanços tecnológicos que ocorreram neste último século, infelizmente, vários dos equipamentos e técnicas de refino utilizados por muitas refinarias ao redor do mundo são relativamente primários, não tendo mudado muito ao longo das últimas décadas.

Entretanto, sabemos que o petróleo não deixará de apresentar a importância que possui ao longo dos próximos anos, a menos que haja alguma incrível e revolucionária descoberta de algum substituto a altura. Deste modo, podemos admitir que as refinarias irão continuar a existir, pelo menos enquanto as reservas de petróleo continuarem a ser exploradas e continuarem a produzir.

Assim sendo, faz-se necessária a integração da variável ambiental no planejamento, na concepção, e, acima de tudo, na operação das refinarias. A solução para o problema da poluição certamente não é fechar as refinarias ou reduzir os níveis de produção, um pensamento totalmente inviável do ponto de vista prático.

A questão da poluição, não apenas aquela provocada pelas refinarias de petróleo, mas a produzida pela indústria de um modo geral, constitui não apenas um problema, mas também em um desafio para a gerência das empresas, que precisam se posicionar de maneira efetiva e eficaz perante a situação, abandonando, de uma vez por todas, a tendência de minimizar a questão, ou até mesmo fingir que a mesma não existe.

A dimensão da problemática ambiental associada às refinarias pode ser mais facilmente compreendida se atentarmos para alguns fatos recentes da história do Brasil. Por exemplo, nas décadas de 70 e 80, a região do entorno da Refinaria Presidente Bernardes, em Cubatão, era conhecida como “Vale da Morte”, e representava um símbolo da poluição industrial no país. A poluição gerada pelo pólo petroquímico ali existente, do qual a refinaria faz parte, atingia níveis alarmantes naquela época.

A poluição atmosférica provocava doenças respiratórias na população, além de terem ocorrido vários casos de bebês nascidos com problemas de má formação. A poluição também ocasionava a precipitação de chuvas ácidas, responsáveis pela degradação da paisagem do local. A vegetação da Serra do Mar foi seriamente afetada pelas chuvas ácidas, tendo havido a necessidade da realização de obras de contenção de encostas com a finalidade de se evitar desmoronamentos.

Após a imprensa insistir em noticiar repetidamente tais fatos, a Petrobras e outras empresas realizaram ações que já resolveram grande parte do problema. Hoje, não são raras as empresas do pólo industrial que buscaram e buscam soluções para reverter os anos de débito para com o meio ambiente, mostrando, desta forma, que a questão ambiental pode ser levada em consideração de forma eficiente pelas mesmas. Atualmente a região degradada está recuperada e os índices de poluição não são mais elevados como eram na década de 80.

Mais recentemente, os acidentes de 18 de janeiro, na REDUC (Refinaria Duque de Caxias, Duque de Caxias, Rio de Janeiro), e de 16 de julho, na REPAR (Refinaria Presidente Getúlio Vargas, Araucária, Paraná), resultaram em danos à imagem não apenas da Petrobras, empresa responsável pelas duas refinarias, mas também da indústria de refino nacional como um todo. Ficou a sensação, nos meios públicos, de que refino e gestão cuidadosa do meio ambiente são duas questões

incompatíveis. Após os acidentes, a imprensa se encarregou de divulgar alguns fatos desagradáveis sobre a gestão ambiental da empresa, como, por exemplo, a notícia de que existem várias unidades de processamento da REDUC que até hoje não possuem licença do órgão ambiental competente para operar.

Além dos prejuízos para o meio ambiente, houve o prejuízo financeiro para a própria Petrobras. Além das multas (50 milhões de reais, no caso da REDUC), as ações em bolsa da companhia caíram, a empresa precisou indenizar a população afetada direta e indiretamente pelo vazamento, além de investir na recuperação de sua imagem junto à opinião pública.

Um outro bom exemplo da gravidade do problema é a poluição da Baía da Guanabara, atualmente em processo de despoluição. Segundo a FEEMA (Fundação Estadual de Engenharia do Meio Ambiente), a REDUC despeja diariamente seis toneladas de resíduos de petróleo nas águas da Baía de Guanabara, além de manter cerca de oitenta mil toneladas de resíduos de tanques e unidades de produção estocados em terreno reservado da refinaria, incluindo cerca de oito mil tambores com borras, que podem alcançar o lençol freático da região, assim como a própria Baía da Guanabara.

Acreditamos que uma postura pró-ativa com o meio ambiente é muito mais lucrativa para as refinarias, sob vários pontos de vista, e sem dúvida essa foi a grande motivação para a execução do presente trabalho. Infelizmente, o que se observa na maior parte das refinarias brasileiras é que ainda não existe a cultura da prevenção à poluição, estando a gestão ambiental das mesmas direcionada para o cumprimento das exigências dos órgãos governamentais de controle ambiental, refletindo a cultura empresarial do tipo *Controle de Fim de Linha* e gestão ambiental do tipo *reativa*.

Para se ter uma idéia da dimensão da importância da questão ambiental em outros países do mundo, estima-se que, nos Estados Unidos, o setor petrolífero precisará investir cerca de 160 bilhões de dólares em meio ambiente nos próximos vinte anos, a fim de atender a uma legislação ambiental muito mais exigente do que a adotada atualmente no Brasil [63].

Por todas essas considerações, esse nos parece ser um momento extremamente oportuno para uma abordagem séria da interface refinarias – meio ambiente. Além disso, a ocorrência dos acidentes anteriormente mencionados comprovou a existência de problemas com a gestão ambiental das refinarias de nosso país. Acreditamos que tais fatos destacam mais uma vez a necessidade de que a ampliação das refinarias existentes

e a construção de novas refinarias no Brasil precisa ser feita de modo que as devidas preocupações com o meio ambiente sejam seriamente inseridas em seu planejamento.

Nesse sentido, é importante salientar que o Parque de Refino brasileiro já está no limite de sua capacidade. A maioria das refinarias brasileiras está passando, ou irá passar nos próximos dois anos, por reformas visando o aumento de sua capacidade de processamento e/ou de sua complexidade. Além desse fato, a construção de uma nova refinaria no Ceará já foi aprovada pela diretoria da Petrobras.

Como anteriormente comentado, a inserção da variável ambiental nos processos produtivos tem sido um sério e importante desafio para a indústria. Atualmente, o compromisso com o desenvolvimento sustentável supera as obrigações éticas e morais, tornando-se uma demanda da sociedade. Tal compromisso já é um fator limitante para a sobrevivência da empresa nos mercados, na medida em que a imagem negativa associada às empresas que degradam o meio ambiente é capaz de influenciar a opinião de boa parcela dos consumidores.

Por outro lado, apesar de representarem uma ameaça potencial para o meio ambiente, as refinarias também desempenham um papel positivo perante a sociedade, sendo fontes geradoras de empregos e pagadoras de impostos.

I.1. Objetivo do Trabalho

Este trabalho tem por objetivo analisar o impactos ambientais¹ negativos da atividade do refino de petróleo, dando ênfase ao problema da poluição causada pelas operações que constituem a mesma. Objetiva, também, discutir as principais medidas atenuantes dos impactos sobre o meio ambiente utilizadas atualmente pela indústria de refino mundial.

Tais discussões são empreendidas com a finalidade de mostrar que existem soluções viáveis para quase todos os problemas ambientais criados pelas refinarias, e que muitas vezes essas soluções podem ser extremamente simples.

¹ Entende-se por impacto ambiental de um projeto “a diferença entre a situação do meio ambiente (natural e social) futuro modificado pela realização do projeto e a situação do meio ambiente futuro tal como teria evoluído sem o projeto” [Bolea, 1984].

Através dessas discussões, pretende-se mostrar que a atividade de refino de petróleo e a manutenção da qualidade do meio ambiente não são questões mutuamente excludentes.

I.2. Metodologia Utilizada e Estrutura do Trabalho

A confecção do presente trabalho baseia-se numa extensa e exaustiva revisão bibliográfica, nacional e internacional, na busca de informações em diversas páginas da Internet (Petrobras, EPA – *Environmental Protection Agency*, Ministério do Meio Ambiente e Ministério das Minas e Energia, entre outros) e em entrevistas pessoais com técnicos de diversas esferas do setor de petróleo.

A bibliografia utilizada para a realização deste estudo consta de livros, periódicos, jornais, relatórios e material interno da Petrobras e da Refinaria de Mangueiras.

A fim de que se cumprisse satisfatoriamente o objetivo descrito no item anterior, analisaram-se, separadamente, cada um dos problemas associados ao meio ambiente, decorrentes da operação das refinarias.

É importante salientar que os impactos ambientais das etapas de construção e eventual descomissionamento das refinarias não são alvo deste trabalho. Do mesmo modo, o presente estudo não aborda o transporte de petróleo e de derivados que chegam e/ou saem das refinarias (dutos). Preocupou-se apenas com o levantamento das conseqüências ambientais da operação das unidades de processamento de petróleo e de seus derivados.

A divisão dos Capítulos baseia-se na apresentação dos impactos ambientais para a indústria química, contida em Banco do Nordeste (1999). Esta referência caracteriza os principais impactos ambientais potenciais da Indústria Química, assim como as medidas atenuantes relativas a cada um deles. Foi utilizada por tratar-se de uma das mais recentes referências sobre o assunto. Tal caracterização é apresentada na Tabela I.1., apresentada a seguir.

Tabela I.1.: Impactos Ambientais Potenciais da Indústria Química

Impactos Ambientais Potenciais	Medidas Atenuantes
<ul style="list-style-type: none"> • Contaminação hídrica devido ao lançamento de efluentes, águas de lavagem, águas de resfriamento e lixiviação das áreas de depósitos de materiais ou rejeitos. 	<ul style="list-style-type: none"> • Não deve ser lançada nenhuma água residuária, sem o tratamento necessário para sua depuração, nos rios ou em locais onde possa ocorrer infiltração. • Os efluentes hídricos podem ser tratados por meio de: neutralização, evaporação, aeração, floculação, separação de óleos e graxas, absorção por carbono, osmose reversa, troca iônica, tratamento biológico, etc., dependendo do tipo de carga contaminante que se quer remover. • Para lançamento de efluentes líquidos nos corpos hídricos receptores, devem ser observados, devem ser observados os padrões para emissão de efluentes constantes da resolução do CONAMA 020/86. • Os depósitos de materiais que possam ser lixiviados através das águas de chuva, devem ser cobertos e possuir sistema de drenagem, de forma a evitar a contaminação das águas pluviais. • As áreas de armazenamento e manuseio de matérias-primas e produtos devem ser impermeabilizadas e contar com sistema de canaletas ou ralos coletores, de forma que os derrames eventuais sejam conduzidos ao tratamento, assim como as águas de lavagem destas áreas.
<ul style="list-style-type: none"> • Emissões de partículas para a atmosfera, provenientes de todas as operações da planta. 	<ul style="list-style-type: none"> • As emissões de partículas podem ser controladas pelo uso de equipamentos como ciclones, filtros de manga, precipitadores eletrostáticos e lavadores, entre outros. • A emissão de poeira dos pátios e áreas externas, onde não haja contaminantes químicos, pode ser controlada através de pulverização de água.

<ul style="list-style-type: none"> • Emissões gasosas de óxidos de enxofre e nitrogênio, amoníaco, névoas ácidas e compostos de flúor. 	<ul style="list-style-type: none"> • O controle das emissões de gases pode ser feito pelo uso de lavadores de gases, ou absorção com carvão ativado, entre outras técnicas.
<ul style="list-style-type: none"> • Liberação casual de solventes e materiais ácidos ou alcalinos, potencialmente perigosos. 	<ul style="list-style-type: none"> • Manutenção preventiva de equipamentos e áreas de armazenamento, para se evitar fugas casuais. • Instalação de diques e bacias de contenção ao redor ou a jusante dos tanques de armazenamento de produtos perigosos ou que possam apresentar riscos para o meio ambiente.
<ul style="list-style-type: none"> • Contaminação do solo e/ou de águas superficiais ou subterrâneas pela disposição inadequada de resíduos sólidos resultantes dos processos da indústria química, nos quais se incluem também os lodos de tratamento de efluentes hídricos e gasosos e partículas sólidas dos coletores de poeira. 	<ul style="list-style-type: none"> • Os resíduos sólidos que não possam ser recuperados e reaproveitados devem ser tratados adequadamente antes da disposição final. • Para escolha do tratamento adequado, deve ser observada a classificação do resíduo, de acordo com a norma da ABNT – NBR 10004. • De acordo com a natureza do resíduo, as possibilidades de tratamento incluem: incineração, disposição em aterro industrial controlado, inertização e solidificação química, encapsulamento, queima em fornos de produção de cimento, etc. • Não havendo possibilidade de tratamento na área da indústria, o resíduo pode ser tratado em outra planta que disponha de instalações adequadas para tratamento, neste caso, deve-se ter cuidado especial com o transporte. • No caso de o resíduo não ser tratado imediatamente após a sua geração, deve-se prever, na área da indústria, locais adequados para seu armazenamento.
<ul style="list-style-type: none"> • Alterações no trânsito local, decorrentes da circulação de caminhões de transporte de carga (inclusive cargas perigosas). 	<ul style="list-style-type: none"> • Devem ser avaliadas as condições de acesso e sistema viário durante o estudo de viabilidade do empreendimento, selecionando-se as melhores rotas, de forma a reduzir os impactos e riscos de acidentes.

<ul style="list-style-type: none"> • Poluição sonora causada pelo uso de equipamentos e operações que geram ruídos elevados. 	<ul style="list-style-type: none"> • Tratamento acústico por meio do enclausuramento de equipamentos ou de proteção acústica nas edificações onde estão instalados os equipamentos ruidosos e/ou nas unidades cujas operações gerem níveis de ruídos significativos.
---	---

Fonte: Banco do Nordeste, 1999.

Todos os impactos ambientais potenciais citados na Tabela I.1. estão relacionados à indústria química de um modo geral, e se aplicam às refinarias de petróleo especificamente.

No próximo Capítulo, Capítulo II, descrevem-se os principais e mais comuns processos de refino utilizados atualmente pelas refinarias. Também descrevem-se genérica e sucintamente, as “saídas” de poluentes para cada um deles.

No Capítulo III, discute-se a problemática das emissões atmosféricas das refinarias, seus efeitos sobre o meio ambiente, e as medidas de atenuação mais utilizadas atualmente em todo o mundo. Também apresentam-se as formas de redução de tais emissões.

No Capítulo IV, aborda-se a questão dos efluentes hídricos, sua geração, os efeitos de seu lançamento para os corpos hídricos sem nenhum tratamento, as possíveis medidas de minimização da geração de efluentes dentro das refinarias, assim como os tratamentos de efluentes mais habitualmente utilizados por esse tipo de indústria.

No Capítulo V, aborda-se a questão dos resíduos sólidos, sua geração, os efeitos para o meio ambiente decorrentes da disposição inadequada dos mesmos, assim como os métodos de tratamento e minimização da geração de tais resíduos.

No Capítulo VI, aborda-se sucintamente a questão da poluição sonora, assim como faz-se um levantamento dos principais riscos ambientais associados à atividade de refino de petróleo.

No Capítulo VII, que pretende funcionar como um estímulo para que as refinarias brasileiras aumentem seus investimentos na área de meio ambiente, faz-se um exercício de valoração dos custos ambientais das emissões atmosféricas de uma refinaria, comparando-se os valores obtidos com os custos de implantação de sistemas de controle de poluição para a mesma refinaria.

No Capítulo VIII, tecem-se algumas considerações de ordem geral, apresentam-se as conclusões do trabalho e, com base nestas últimas, fazem-se algumas recomendações decorrentes da pesquisa.

Ao final, quatro apêndices foram incluídos. O primeiro apresenta a legislação ambiental brasileira concernente ao setor, nos níveis federal e estadual (Estado do Rio de Janeiro). Também apresenta alguns dos principais pontos da legislação ambiental norte americana, o que permite ao leitor efetuar a sua própria análise crítica do caso brasileiro, haja vista o rigor legislativo com que os EUA tratam as suas refinarias. No segundo, o Parque de Refino Brasileiro é brevemente descrito, e são feitas algumas considerações sobre a evolução futura do mesmo, para um horizonte de curto prazo. A estrutura operacional e os mercados de cada refinaria são caracterizados, assim como a situação de cada uma frente à questão da gestão do meio ambiente.

No terceiro apresentam-se os esquemas simplificados das unidades de processamento das refinarias, o que permite ao leitor uma melhor compreensão dos processos descritos no capítulo II.

No quarto, apresentam-se os fluxogramas de processo das refinarias brasileiras, o que permite ao leitor não especializado a familiarização e uma visão integradora do funcionamento das refinarias de petróleo.

Por fim, fornecem-se as referências bibliográficas utilizadas como matéria-prima para a confecção do texto.

É importante mencionar que a abordagem feita nos Capítulos não se aplica a nenhuma refinaria em particular. Os processos mais habitualmente utilizados na atividade de refino de petróleo atualmente no mundo são comentados, assim como os potenciais impactos ambientais negativos associados aos mesmos.

II. Os Processos de Refino

II.1. O Refino do Petróleo

O petróleo bruto é uma complexa mistura de hidrocarbonetos, que apresenta contaminações variadas de enxofre, nitrogênio, oxigênio e metais. A composição exata dessa mistura varia significativamente em função do seu reservatório de origem.

No seu estado bruto, o petróleo tem pouquíssimas aplicações, servindo quase que somente como óleo combustível. Para que o potencial energético do petróleo seja aproveitado ao máximo, ele deve ser submetido a uma série de processos, a fim de se desdobrar nos seus diversos derivados.

O refino do petróleo consiste na série de beneficiamentos pelos quais passa o mineral bruto, para a obtenção desses derivados, estes sim, produtos de grande interesse comercial. Esses beneficiamentos englobam etapas físicas, e químicas de separação, que originam as grandes frações de destilação. Estas frações são então processadas através de uma outra série de etapas de separação e conversão que fornecem os derivados finais do petróleo. Refinar petróleo é, portanto, separar as frações desejadas, processá-las e lhes dar acabamento, de modo a se obterem produtos vendáveis [54].

II.2. As Refinarias

Refinarias de petróleo são um complexo sistema de operações múltiplas; as operações que são usadas em uma dada refinaria dependem das propriedades do petróleo que será refinado, assim como dos produtos desejados. Por essas razões, as refinarias podem ser muito diferentes [1].

II.3. Esquemas de Refino

Além de o petróleo ser uma mistura extremamente complexa de diversos compostos, não existem dois petróleos idênticos. Sendo assim, suas diferenças vão influenciar de forma decisiva os rendimentos e a qualidade das frações que serão obtidas de cada petróleo.

O principal objetivo dos processos de refinação é a obtenção da maior quantidade possível de derivados de alto valor comercial, ao menor custo operacional possível, com máxima qualidade, minimizando-se ao máximo a geração dos produtos de pequenos valores de mercado.

As características do petróleo têm grande influência sobre a escolha das técnicas que serão adotadas para a sua refinação, e de um modo geral são elas que irão determinar quais serão os produtos que melhor poderão ser obtidos de um dado petróleo. Deste modo, pode-se concluir que nem todos os derivados podem ser produzidos com qualidade e de forma economicamente viável a partir de qualquer tipo de petróleo. Também não existe uma técnica única de refino que seja aplicável a qualquer tipo de óleo bruto.

Além disso, é preciso que determinada refinaria atenda à demanda de seu mercado, tanto qualitativa quanto quantitativamente, e que opere de modo a processar a gama de tipos de petróleo que lhe servem de matéria-prima da forma mais econômica e racional possível. A fim de que esses requisitos possam ser atendidos, surgem os diversos arranjos das várias unidades de processamento que podem compor uma refinaria. Esse encadeamento de unidades dentro uma refinaria é o que denomina-se Esquema de Refino.

Os Esquemas de Refino variam significativamente de uma refinaria para outra, não apenas pelas razões acima, mas também pelo fato de que mesmo os mercados de uma dada região estão sempre modificando-se com passar do tempo. Além disso, os avanços na tecnologia dos processos propiciam o surgimento de novas técnicas de refino de alta eficiência e rentabilidade, que ocupam o espaço dos processos mais antigos, de menores eficiências e maiores custos operacionais, que assim sendo, entram

em obsolescência. Além desses fatores, atualmente também existem as crescentes exigências ambientais por parte dos governos, sob a forma de legislações e regulamentações, e por parte dos próprios mercados, que demandam cada vez mais, produtos oriundos de processos ditos “limpos”, e que, desta forma, forçam a indústria do refino de petróleo a implementar melhorias contínuas. Se observados nos contextos de médio e longo prazos, os processos de refino não podem ser considerados estáticos, mas sim dinâmicos na sua constante evolução [1].

II.4. Objetivos do Refino

De um modo geral, uma refinaria, ao ser planejada e construída, pode se destinar a dois objetivos básicos:

- produção de produtos energéticos (combustíveis e gases em geral);
- produção de produtos não-energéticos (parafinas, lubrificantes, etc.) e petroquímicos.

O primeiro objetivo constitui a maior parte dos casos, pois a demanda por combustíveis é deveras maior do que a demanda por outros produtos. Nesse caso, a produção destina-se à obtenção de GLP, gasolina, Diesel, querosene e óleo combustível, entre outros.

O segundo grupo, não tão expressivo, é constituído de um grupo minoritário, onde o principal objetivo é a maximização da produção de frações básicas lubrificantes, parafinas e matérias-primas para a indústria petroquímica. Estes produtos possuem valores agregados muito superiores ao dos combustíveis, o que confere aos refinadores altas rentabilidades, embora os investimentos envolvidos sejam também muito mais altos do que os necessários para o caso anterior.

II.5. Processos de Refino

As maiores operações unitárias que são tipicamente encontradas nas refinarias serão brevemente descritas a seguir.

Os primeiros processos a ser descritos são os chamados Processos de Separação, que têm por finalidade desmembrar o petróleo em suas frações mais básicas, ou processar uma fração que tenha sido anteriormente gerada, para que dela se remova um grupo específico de compostos.

Os processos de separação são sempre de natureza física. Modificações de temperatura e/ou pressão ou o uso de diferentes solventes efetuam a separação desejada.

As principais operações dessa natureza que são encontradas em uma refinaria são:

- Dessalinização;
- Destilação Atmosférica;
- Destilação a Vácuo;
- Desasfaltação a Propano;
- Desaromatização a Furfural;
- Desparafinação;
- Desoleificação.

Tais operações serão sucintamente descritas a seguir [1, 16, 21, 45, 51, 69].

II.5.1. Dessalinização

Antes da separação em frações na refinaria, o petróleo cru precisa ser tratado para a remoção de sais corrosivos. Isto é feito através de um processo denominado dessalinização. O processo de dessalinização também remove alguns metais e os sólidos em suspensão que podem: a) causar danos às unidades de destilação ou reduzi-rem a sua eficiência, b) provocar corrosão nos equipamentos, c) se depositar nas paredes dos trocadores de calor, causando entupimentos e reduzindo a sua eficiência, além de catalisarem a formação de coque nas tubulações, d) danificar os catalisadores que serão usados nas posteriores etapas de processamento.

A dessalinização compreende a mistura do petróleo cru aquecido com cerca de 3 – 10 % de seu volume em água, e esta, então, dissolve os sais indesejáveis. A água então é separada do petróleo em um vaso de separação através da adição de desemulsificadores que ajudam na quebra da estabilidade da emulsão e/ou, mais habitualmente, pela aplicação de um alto potencial elétrico através do vaso para coalescer as gotículas de água salgada, que são polares. O processo de dessalinização do óleo cru gera uma lama oleosa, bem como uma corrente de água salgada residual, de alta temperatura, que normalmente é adicionada a outras correntes aquosas residuais, indo então para as estações de tratamento de efluentes das refinarias. A água que é usada na dessalinização é freqüentemente a água não tratada ou apenas parcialmente tratada proveniente de outras etapas do refino.

II.5.2. Destilação à Pressão Atmosférica

O petróleo cru dessalinizado é aquecido em fornos tubulares até uma temperatura em torno de 400⁰ C, que é a máxima temperatura que se pode aquecer o petróleo sem que haja perigo de ocorrer decomposição térmica. A essa temperatura, boa parte do petróleo já se encontra vaporizada e essa carga alimenta então uma torre de destilação à pressão atmosférica.

As torres possuem em seu interior bandejas ou pratos de fracionamento que permitem a separação do petróleo cru nas suas diversas frações, pela diferença de seus pontos de ebulição, porque à medida em que os pratos ficam mais próximos ao topo a temperatura deles vai diminuindo. Deste modo, o vapor ascendente, ao entrar em contato com cada bandeja, tem uma parte de seus componentes condensada. À medida que o vapor se encaminha em direção ao topo, troca calor e massa com o líquido existente em cada prato. Os hidrocarbonetos cujos pontos de ebulição são maiores ou iguais à temperatura de uma determinada bandeja, ficam aí retidos, enquanto a parte restante do vapor prossegue em direção ao topo até encontrar outra bandeja, mais fria, onde o fenômeno se repete. A composição do líquido varia de prato a prato, o líquido torna-se mais pesado à medida em que se aproxima do fundo da torre, e o vapor mais leve à medida em que se aproxima do topo.

À proporção que as frações vão se condensando, o nível em cada bandeja vai aumentando, e o excesso é derramado no prato inferior. Ao atingir esse prato, que se encontra a uma temperatura mais alta, as frações leves, pertencentes ao prato superior são revaporizadas. O líquido que transborda prato a prato é conhecido como refluxo interno

Em alguns pontos da coluna os produtos são removidos da torre, de acordo com as temperaturas limite de destilação das frações desejadas.

Os componentes mais leves da carga, que não se condensaram em nenhum prato, saem pelo topo e são condensados em trocadores de calor fora da torre, sendo eles os vapores de nafta leve e GLP.

Uma torre de destilação que opere em condições próximas da atmosférica tem como produtos laterais o óleo Diesel, o querosene e a nafta pesada.

As frações mais pesadas, que podem não ser vaporizadas na coluna, são retiradas no fundo da coluna, sob a forma de asfaltos ou cru reduzido, e serão separadas mais adiante na destilação a vácuo, pois desses resíduos ainda podem ser retiradas frações importantes.

Outro produto gerado na destilação atmosférica é o gás de refinaria, composto, principalmente, por metano e etano. Normalmente esse gás contém gás sulfídrico e

vapores de amônia. Esse gás é enviado a um sistema de tratamento da refinaria e depois de purificado é usado como combustível para os fornos de aquecimento.

As emissões atmosféricas geradas durante a destilação atmosférica são oriundas da queima dos combustíveis nos fornos de aquecimento, de emissões fugitivas e dos respiradouros de processo.

Águas ácidas oleosas (vapor condensado contendo amônia e ácido sulfúrico) e óleo também são gerados nos fracionadores.

II.5.3. Destilação a Vácuo

O resíduo de fundo da unidade de destilação atmosférica, que não pode ser destilado sob pressão atmosférica sem sofrer decomposição térmica, é então encaminhado para a unidade de destilação a vácuo.

A destilação a vácuo é simplesmente a destilação das frações de petróleo a pressões muito baixas (0,01 a 0,05 atm), sub – atmosféricas. A redução da pressão promove uma conseqüente redução da temperatura de ebulição da carga. Numa menor temperatura, torna-se possível retirar as frações desejadas do resíduo atmosférico (gasóleos), sem que ocorra a decomposição térmica que ocorreria no caso de temperaturas maiores.

A carga é aquecida em fornos e em grande parte vaporizada ao entrar na torre. Na maioria dos sistemas, o vácuo no interior da coluna é mantido através de injetores de vapor e bombas de vácuo, condensadores barométricos ou de superfície. Como na destilação convencional, os hidrocarbonetos atravessam bandejas de fracionamento e são coletados em duas saídas laterais: gasóleo leve e gasóleo pesado.

O gasóleo leve é um produto ligeiramente mais pesado que o óleo Diesel e pode, em certas ocasiões, ser a ele misturado, desde que seu ponto final de ebulição não seja muito elevado.

O gasóleo pesado é um produto bastante importante devido à sua utilização (em conjunto com o gasóleo leve) como carga para unidades de craqueamento catalítico ou pirólise.

Não existe retirada de produto de topo, saindo neste local somente vapor d'água, hidrocarbonetos leves e algum eventual ar proveniente de pequenos vazamentos. Esses gases são continuamente succionados da torre pelo sistema de produção de vácuo.

O produto residual da destilação a vácuo é conhecido como resíduo de vácuo. Ele é constituído de hidrocarbonetos de elevados pesos moleculares, além de contar com uma razoável concentração de impurezas. Conforme as suas especificações pode ser vendido como óleo combustível ou asfalto.

Potenciais fontes de emissão na etapa de destilação a vácuo são a queima dos combustíveis nos fornos de aquecimento e alguns gases leves que deixam o topo dos condensadores da torre de vácuo. Uma certa quantidade de hidrocarbonetos leves e não condensáveis e gás sulfídrico atravessam o condensador, e são então descarregados no sistema de tratamento de gases ácidos da refinaria ou enviados para um aquecedor de processo, *flare* ou sistema de controle para destruição de gás sulfídrico. A quantidade dessas emissões depende do tamanho da unidade, do tipo de alimentação, e da temperatura da água de refrigeração.

No caso de uso de condensadores barométricos, grandes quantidades de efluentes oleosos podem ser geradas. A fim de eliminar esse problema tais equipamentos estão sendo substituídos por condensadores de superfície e bombas de vácuo em muitas refinarias. Águas ácidas oleosas são também geradas nesses fracionadores.

II.5.4. Desasfaltação a Propano

O processo de desasfaltação a propano tem por objetivo extrair, por ação de um solvente, no caso propano líquido a alta pressão, frações lubrificantes de alta viscosidade e de grande valor comercial contidas no resíduo da etapa de destilação a vácuo. A produção desse gasóleo, que seria impossível de obter-se por meio da destilação, torna-se viável por meio da utilização de um solvente apropriado, e o propano é usado devido às suas propriedades únicas como solvente, pois a baixas temperaturas (38 – 60 °C), as parafinas são muito solúveis em propano, e em temperaturas maiores (em torno de 93 °C) todos os hidrocarbonetos são quase insolúveis em propano.

A desasfaltação a propano é um processo similar à extração por solvente em torres de extração líquido-líquido. Na torre, de quatro a oito volumes de propano são alimentados pela sua base, para cada volume de carga que flui de seu topo. Devido à diferença de densidade entre os dois líquidos, estabelece-se um escoamento contracorrente no interior da torre, o que permite o contato do solvente com o óleo. O óleo, que é mais solúvel no propano, é dissolvido e flui para o topo da torre. Os asfaltenos e as resinas fluem para a base da torre, onde são removidos misturados com propano. O propano é recuperado das duas correntes através de sistemas de *flash* de dois estágios, seguidos de retificadores de vapor nos quais o propano é condensado e removido por resfriamento em alta pressão no primeiro estágio e em baixa pressão no segundo estágio.

O asfalto recuperado pode ser misturado a outros asfaltos ou combustíveis pesados, ou pode ser usado como carga para outras unidades.

O estágio de recuperação de propano gera águas contaminadas com propano, que são usualmente enviadas para as estações de tratamento de efluentes da refinaria.

Emissões atmosféricas podem resultar de emissões fugitivas de propano e dos respiradouros de processo.

II.5.5. Desaromatização a Furfural

Após o processo nas unidades de destilação a vácuo e desasfaltação a propano, todos os cortes básicos lubrificantes já foram gerados; com o objetivo de melhorar algumas de suas propriedades físicas, estes lubrificantes básicos precisam ser submetidos a processos de tratamento, onde a sua qualidade será sensivelmente melhorada.

A desaromatização a furfural é um processo típico de produção de lubrificantes, e consiste na extração de compostos aromáticos polinucleados de altos pesos moleculares por um solvente específico, no caso o furfural.

É necessária a retirada dos compostos aromáticos pois são eles que causam as maiores flutuações de viscosidade nos óleos. Essas flutuações são altamente indesejáveis, na medida em que os óleos lubrificantes trabalham em amplas faixas de temperatura, e é de se esperar que mantenham suas propriedades ao longo dessas mudanças.

A desaromatização é um processo bastante semelhante à desasfaltação, havendo as seções de extração, recuperação do solvente do extrato e recuperação do solvente do refinado. Existe também uma seção de purificação do solvente, onde o furfural é isento de água e resíduos oleosos.

O extrato aromático, que é o subproduto desse processo, é um óleo pesado e viscoso, que pode ser utilizado como óleo extensor de borracha sintética, ou pode ser adicionado ao óleo combustível da refinaria.

O produto principal, o óleo desaromatizado, é estocado para o seu posterior processamento.

II.5.6. Desparafinação

A desparafinação tem por objetivo a remoção de determinados compostos parafínicos (mais especificamente as n-parafinas), caracterizados por altos pontos de fluidez. Esses compostos precisam ser retirados do óleo lubrificante, caso contrário, causariam dificuldades no seu escoamento, quando de seu uso a baixas temperaturas, prejudicando a sua capacidade de lubrificação.

A remoção das parafinas em questão é feita por extração com solvente.

Um solvente ideal para o processo de desparafinação deveria diluir todo o óleo, ao mesmo tempo em que precipitaria toda a parafina. Atualmente, os solventes usados nesse processo incluem o propano e misturas de metil etil cetona (MEK) com metil isobutil cetona (MIBK) ou misturas de metil etil cetona com tolueno (normalmente, uma mistura de partes iguais).

Nesse processo, o óleo desaromatizado é diluído no solvente para diminuir a viscosidade, resfriado até a cristalização das parafinas, e então filtrado para removê-las.

O solvente é recuperado do óleo e das parafinas através de aquecimento, e *flash* de dois estágios seguidos por retificadores a vapor.

A unidade produz óleo desparafinado e parafina oleosa. O óleo é enviado à unidade de hidroacabamento e a parafina oleosa é a carga para a seção de desoleificação de parafinas, sendo então vendida como parafina industrial. O resíduo oleoso retirado da parafina pode ser incorporado à carga do gasóleo para a unidade de craqueamento catalítico.

O estágio de recuperação do solvente gera águas residuais contaminadas com o solvente, que normalmente são enviadas à planta de tratamento de efluentes.

Emissões atmosféricas podem ocorrer devido a emissões fugitivas dos solventes.

II.5.7. Desoleificação de Parafinas

A desoleificação de parafinas é um processo idêntico à desparafinação, sendo apenas realizada sob condições mais severas, visando a remover o óleo contido na parafina, de forma a enquadrá-la como um produto de uso comercial, o que não seria possível sem essa unidade.

Esse processo também consiste numa extração por solvente, usando-se, da mesma forma, uma mistura de MIBK com tolueno.

A parafina oleosa, carga do processo, é desmembrada em duas correntes. A fração oleosa, removida pela ação do solvente e da filtração, por tratar-se de um gasóleo, normalmente é enviada ao craqueamento, depois de purificada. Ela também pode ser aproveitada para a produção de geléias, óleos, vaselinas e outros produtos farmacêuticos.

II.6. Processos de Conversão

Os processos de conversão têm como objetivo transformar determinadas frações do petróleo em outras de maior interesse econômico. Ao contrário dos processos de separação, os processos de conversão possuem natureza química e se utilizam de reações de quebra, reagrupamento ou reestruturação molecular.

Os processos de conversão normalmente possuem elevada rentabilidade, pois transformam frações de baixo valor comercial, como é o caso dos gasóleos e dos resíduos de destilação, em outras frações de maiores valores de mercado. A presença de unidades de conversão nas refinarias eleva complexidade da mesma².

²A complexidade das refinarias é medida pela relação percentual entre a capacidade de conversão da refinaria, consideradas as unidades de craqueamento, hidrocraqueamento, alquilação, reforma e coqueamento, retardado, e a sua capacidade de processamento de cru. Esse indicador mede, de certa forma, a capacitação tecnológica da refinaria, desconsiderando, porém, as unidades destinadas a melhorar a qualidade dos produtos, a idade das instalações e seus rendimentos. A complexidade de refino é função não apenas da qualidade tecnológica da refinaria, mas também, e principalmente, da matéria-prima processada e dos produtos que se deseja obter.

Tais processos mudam a estrutura das moléculas dos hidrocarbonetos, através da quebra das mesmas em moléculas menores, da sua junção para a formação de moléculas maiores, ou mesmo do rearranjo delas em moléculas de melhor qualidade. Para muitas das operações citadas anteriormente, usa-se um grande número de técnicas na indústria. As principais serão brevemente comentadas a seguir.

As reações específicas de cada processo são obtidas através da ação conjugada de temperatura e pressão sobre os cortes que foram obtidos nos processos de separação, sendo bastante freqüente também a presença de um agente que promova a reação desejada, o chamado catalisador.

Os principais processos de conversão utilizados no refino de petróleo serão sucintamente descritos a seguir. São eles:

- Craqueamento Térmico;
- Visco – redução;
- Coqueamento;
- Craqueamento Catalítico;
- Hidrocraqueamento Catalítico;
- Hidrotratamento/Hidroprocessamento;
- Alquilação;
- Isomerização;
- Polimerização;
- Reforma Catalítica;
- Tratamentos Químicos.

II.6.1. Craqueamento Térmico

O craqueamento térmico é um processo de refino que utiliza calor e pressão para efetuar a quebra de grandes moléculas de hidrocarbonetos em moléculas menores e mais leves.

Ambos os processos de craqueamento reduzem a produção de compostos menos valiosos, tais como o óleo combustível pesado, e aumentam a produção de gasolina.

No craqueamento térmico, gasóleos pesados e o resíduo do processo de destilação a vácuo são normalmente as correntes de alimentação. A carga é aquecida numa fornalha ou outra unidade de aquecimento, até uma temperatura de mais de 500 °C, e então alimenta um reator que é mantido a uma pressão de cerca de 9,5 atm. Após a etapa do reator, a corrente de saída é misturada com uma corrente de reciclo, mais fria, que interrompe as reações de craqueamento. O produto alimenta então uma câmara de vaporização, onde a pressão é reduzida e os produtos mais leves são vaporizados e removidos. Esses produtos mais leves alimentam uma torre de fracionamento, onde as várias frações são então separadas. Os produtos de “fundo” consistem em resíduos pesados, e parte deles é reciclada para resfriar a corrente que deixa o reator. A outra parte é usualmente misturada a outros óleos combustíveis.

Comparado ao craqueamento catalítico, o térmico tem a desvantagem de trabalhar a pressões elevadas (25 a 70 kg/cm²), enquanto que o primeiro trabalha em pressões bem baixas (1 a 3 kg/cm²).

Uma outra desvantagem refere-se ao rendimento dos produtos obtidos, pois o processo térmico fornece um maior rendimento em coque e gás combustível e o processo catalítico tem maior rendimento em nafta e GLP. Além disso, a nafta obtida no processo térmico apresenta uma grande quantidade de moléculas insaturadas, mono e di-olefinas, compostos esses que favorecem a formação de gomas, fato altamente indesejável.

Esses e outros fatores, aliados a problemas de natureza econômica e operacional tornaram o craqueamento térmico obsoleto frente ao processo catalítico, e

por esse motivo ele tem sido amplamente substituído. Atualmente, a maior parte das refinarias não mais o emprega.

As emissões atmosféricas oriundas do craqueamento térmico incluem as emissões da queima de combustíveis fósseis para o aquecimento, as das chaminés e as emissões fugitivas dos hidrocarbonetos.

Uma corrente de águas ácidas é gerada no fracionador.

II.6.2.Visco-Redução

A visco-redução se caracteriza por um tipo de craqueamento realizado a temperaturas mais baixas que os demais processos da quebra de moléculas. A sua finalidade é a diminuição da viscosidade dos óleos combustíveis, bem como a obtenção de um maior rendimento em gasóleo, para posterior craqueamento catalítico e produção de gasolina.

É o primeiro estágio nos processos de craqueamento; a carga a ser visco – reduzida é constituída de óleos residuais pesados, que seriam adicionados aos óleos combustíveis, caso não sofressem o tratamento de visco-redução.

Nesse processo, a carga de alimentação passa através de um forno tubular, juntamente com uma corrente de reciclo de pequena vazão. Através da ação da temperatura as moléculas são craqueadas. A visco – redução “é o craqueamento térmico do homem pobre”, pois os processos são muito parecidos, diferindo apenas na intensidade das condições de operação, que são mais brandas no primeiro [45].

Os produtos leves craqueados são separados por destilação, originando gás, gasolina, destilados leves e um óleo combustível residual que possui uma viscosidade consideravelmente menor que a da corrente de alimentação. O resíduo da visco – redução, tem, freqüentemente, sua viscosidade reduzida através da sua mistura com óleos cíclicos, a fim de se produzir um produto mais vendável.

Esse processo permite aumentar o rendimento de derivados leves e do tipo de gasolina que possui mais elevado valor, em detrimento da obtenção de frações mais pesadas, economicamente menos interessantes.

Emissões aéreas provêm da combustão nos aquecedores, ventilações de processo e de eventuais emissões fugitivas.

Uma corrente de águas ácidas é gerada no fracionador.

II.6.3. Coqueamento

O coqueamento é um processo de craqueamento usado primariamente para reduzir a produção de óleos combustíveis residuais das refinarias.

O coqueamento também produz o chamado coque de petróleo, que é composto por carbono sólido e hidrocarbonetos, além de conter quantidades variáveis de impurezas. O coque é usado como combustível para plantas de geração de energia, se o seu conteúdo de enxofre for suficientemente baixo. Ele também tem outras aplicações, servindo de matéria – prima para a confecção de muitos produtos de carbono e grafite, tais como anodos para a produção de alumínio e eletrodos para a produção de fósforo elementar, dióxido de titânio, carbetos de cálcio e carbetos de silício.

Vários processos diferentes são utilizados nas refinarias para a produção de coque; o chamado “coqueamento retardado” é o mais amplamente usado atualmente, mas espera-se que o coqueamento fluido se torne um importante processo no futuro.

Nas operações do processo de coqueamento retardado, o mesmo processo básico do craqueamento térmico é usado, entretanto a corrente de alimentação permanece reagindo por um maior tempo, sem ser resfriada. A corrente de alimentação desse processo consiste em óleos residuais oriundos de diversos processos de *upstream*. Essa corrente é primeiramente introduzida em uma torre de fracionamento onde os materiais residuais mais leves são removidos, e os mais pesados, condensados. Estes últimos são então retirados da torre e aquecidos até cerca de 480 – 540 °C, alimentando um vaso reacional denominado “bateria de coque”, onde o coque é formado. Quando

esse reator está cheio do produto, a corrente de alimentação é enviada para uma outra bateria, paralela à anterior. Vapores quentes, oriundos das baterias, contendo hidrocarbonetos leves, gás sulfídrico e amônia, são enviados de volta ao fracionador, onde poderão ser tratados nos sistemas de tratamento de gases ácidos ou retirados como produtos intermediários. Vapor d'água é injetado na bateria cheia, a fim de remover os vapores de hidrocarbonetos, e água é injetada para resfriar o coque, que é, então, removido. Normalmente são utilizados jatos d'água de alta pressão para retirar-se o coque das baterias.

As emissões atmosféricas oriundas das operações de coqueamento incluem as emissões dos aquecedores, emissões fugitivas de hidrocarbonetos e emissões que podem escapar durante a remoção do coque das baterias. O vapor injetado é condensado, e os vapores remanescentes são normalmente enviados para o *flare*. Além disso, a remoção do coque das baterias pode liberar emissões de material particulado e hidrocarbonetos remanescentes para a atmosfera.

Efluentes líquidos são gerados na remoção do coque das baterias, nas operações de resfriamento e na etapa de injeção de vapor.

II.6.4. Craqueamento Catalítico

O craqueamento catalítico usa calor, pressão e um catalisador para efetuar a quebra de grandes moléculas de hidrocarbonetos em moléculas menores e mais leves. O craqueamento catalítico substituiu amplamente o craqueamento térmico, pois é possível, através dele, produzir mais gasolina de alta octanagem, assim como menores quantidades de óleos combustíveis pesados e de gases leves, em condições operacionais consideravelmente mais brandas.

A maioria dos catalisadores utilizados no processo é composta de:

- a) um aluminossilicato cristalina, a zeólita;
- b) uma alumina;

- c) uma argila, usualmente caulim;
- d) um ligante, geralmente um sol de sílica.

O processo de craqueamento catalítico, assim como outros processos de refino que utilizam catalisadores, produz coque, que se deposita sobre a superfície do catalisador, diminuindo suas propriedades catalíticas. O catalisador precisa, portanto, ser regenerado continuamente ou periodicamente. Isto é feito essencialmente através da queima do coque em altas temperaturas. O método e a frequência com os quais o catalisador será regenerado constituem o fator principal do projeto das unidades de craqueamento catalítico. Vários tipos de reatores de craqueamento catalítico estão em uso no mundo atualmente, incluindo reatores de leito móvel e leito fluidizado. Os de leito fluidizado são, de longe, os mais comuns.

As unidades de craqueamento catalítico em leito fluidizado (FCC's), são as mais habitualmente utilizadas atualmente. Nos processos de leito fluidizado, o óleo e seu vapor, pré – aquecidos a uma temperatura de cerca de 260 – 430 °C, entram em contato com o catalisador quente, a uma temperatura de 700 °C, dentro do próprio reator ou antes, na própria linha de alimentação. Esta linha de alimentação, chamada de “*riser*”, é a zona na qual a maioria das reações ocorre, já que o tempo de contato catalisador/óleo é inferior a um segundo nos sistemas mais modernos.

O catalisador é um granulado muito fino, e, quando misturado com o vapor, apresenta muitas das propriedades de um fluido. O catalisador fluidizado e os vapores de hidrocarbonetos que já reagiram são separados, e qualquer resíduo de óleo que permaneça sobre o catalisador é removido através de retificação com vapor d'água. Os vapores craqueados alimentam então uma torre de fracionamento, onde as várias frações obtidas são separadas e coletadas. Já o catalisador segue para um vaso separado, onde será regenerado em um processo de queima com ar, que promove a remoção dos depósitos de coque. A queima dos depósitos de coque gera uma grande quantidade de energia, que serve como fonte de calor para a carga, e supre não apenas a energia necessária às reações de craqueamento, como também o calor necessário para o aquecimento e vaporização da mesma. A etapa de regeneração pode ter um ou dois estágios, dependendo da natureza do processo utilizado.

O processo de craqueamento catalítico é uma das fontes mais significativas de poluentes atmosféricos dentro das refinarias. Emissões atmosféricas oriundas das operações de craqueamento catalítico incluem as emissões da queima de combustíveis para geração de calor, emissões fugitivas de hidrocarbonetos e emissões geradas durante a etapa de regeneração do catalisador. Concentrações relativamente altas de monóxido de carbono podem ser produzidas durante a regeneração do catalisador. Este, normalmente é convertido em dióxido de carbono no próprio regenerador ou, mais adiante, numa caldeira própria para a queima de CO. Além disso, uma considerável quantidade de particulados de catalisador é produzida nas unidades de FCC, em resultado do constante atrito entre os grãos do mesmo. Muitos desses particulados, que consistem basicamente de alumina e de pequenas quantidades de níquel, são carregados junto com a corrente de monóxido de carbono até o queimador desta última. Os finos do catalisador são então separados da corrente resultante de dióxido de carbono, através do uso de ciclones e/ou de precipitadores eletrostáticos, sendo então enviados para tratamento ou disposição adequada.

Os efluentes líquidos gerados consistem normalmente em águas ácidas oriundas do fracionador, que contêm pequenas quantidade de óleo e fenóis. O vapor usado para a purga e regeneração do catalisador gera um efluente contaminado pelos metais eventualmente presentes na carga de alimentação.

II.6.5. Hidrocraqueamento

O hidrocraqueamento é um processo de craqueamento catalítico realizado sob pressões parciais de hidrogênio elevadas. A presença do hidrogênio tem como finalidade reduzir a deposição de coque sobre o catalisador, hidrogenar os compostos aromáticos polinucleados, facilitando a sua decomposição, e hidrogenar as mono e di – olefinas que são formadas durante o processo de craqueamento, aumentando, deste modo, a estabilidade química dos produtos finais.

O hidrocraqueamento normalmente utiliza um reator de leito fixo, onde o craqueamento das moléculas ocorre sob uma pressão considerável (80 – 140 atm), em presença de hidrogênio.

As cargas para o hidrocraqueamento são, freqüentemente, aquelas frações mais difíceis de craquear ou que não podem ser efetivamente craqueadas em unidades de craqueamento catalítico. Tais frações incluem óleos combustíveis residuais, cru reduzido, destilados médios e óleos cíclicos.

O hidrogênio suprime a formação de materiais residuais pesados e aumenta a produção de gasolina ao reagir com os produtos craqueados. No entanto, esse processo também quebra as moléculas pesadas que contêm enxofre e nitrogênio, e libera essas impurezas para onde elas podem potencialmente sujar o catalisador. Por essa razão, as cargas passam usualmente por um hidrotreatamento a fim de sejam removidas tais impurezas, antes de serem mandadas para o hidrocraqueador catalítico. A água também tem um efeito danoso sobre o catalisador, e por este motivo deve ser removida da carga antes que esta alimente o mesmo. A água é removida passando-se a corrente de alimentação através de sílica – gel ou outro agente dessecador.

Dependendo dos produtos desejados e do tamanho da unidade, o hidrocraqueamento catalítico pode ser conduzido em reatores de apenas um ou de muitos estágios.

A maioria dos catalisadores consiste em compostos de cobalto e molibdênio suportados em alumina e compostos de níquel e vanádio com alumina e zeólitas..

As correntes de alimentação são normalmente tratadas com hidrogênio a fim de se remover o gás sulfídrico e a amônia que, do contrário, podem envenenar o catalisador. Gás e água ácidos são produzidos no fracionador, entretanto, se as correntes são primeiramente hidrotreatadas para a remoção das impurezas, tais correntes conterão baixas quantidades de amônia e H₂S.

Os catalisadores de hidrocraqueamento são regenerados, normalmente após um período de dois a quatro anos de utilização. Deste modo, pouca ou nenhuma emissão atmosférica é gerada pelos processos de regeneração, ao contrário do processo de craqueamento catalítico convencional.

As emissões atmosféricas das unidades de hidrocraqueamento catalítico provém das chaminés dos aquecedores do processo, das ventilações e de emissões fugitivas de hidrocarbonetos.

II.6.6. Alquilação

A alquilação é um processo utilizado para produzir gasolina de alta octanagem a partir do isobutano formado principalmente durante o craqueamento catalítico ou durante as operações de coqueamento, mas também proveniente das etapas de reforma catalítica (que será descrita mais adiante), destilação ou processamento do gás natural.

A alquilação é um processo que tem como objetivo a reunião de duas moléculas, usualmente uma olefina e uma isoparafina, a fim de originar uma terceira, de peso molecular mais elevado e mais ramificada. Esta síntese pode ser feita através do uso de energia térmica ou de catalisadores, normalmente ácido sulfúrico ou ácido fluorídrico.

Uma unidade de alquilação é constituída de duas seções principais: uma seção de reação e uma seção de recuperação dos reagentes e purificação do catalisador. Uma unidade típica de alquilação com o uso de ácido fluorídrico como catalisador será sucintamente descrita a seguir.

A corrente de alimentação, composta de olefinas e isobutano, é primeiramente dessecada, normalmente com o uso de sílica-gel ou alumina ativada. Tal procedimento se faz necessário na medida em que o ácido fluorídrico precisa estar totalmente anidro, pois soluções água – HF são extremamente corrosivas.

Após essa etapa, a composição da corrente é ajustada, e ela segue então para o reator, penetrando próximo ao fundo do mesmo. Pela parte inferior é introduzido o HF, que imediatamente entra em contato com a carga, promovendo as reações de alquilação desejadas.

O reator dispõe de um sistema de agitação, que promove o contato íntimo entre reagentes e catalisador, criando uma emulsão. As reações são exotérmicas, e o controle de temperatura da emulsão é feito através da agitação e de resfriamento com água.

Pelo topo do reator sai a emulsão hidrocarbonetos/catalisador, que segue a um tambor de decantação, onde o ácido é separado dos hidrocarbonetos.

A fase ácida é recirculada para o reator, e a fase orgânica é enviada à seção de recuperação dos reagentes. Parte do catalisador segue para a seção de purificação onde os resíduos ácidos formados durante as reações, fluoretos de alquila, são removidos do HF. A concentração do ácido no reator varia de 80 – 90 % , quando se deseja produzir um produto final de alta octanagem.

Na seção de recuperação dos reagentes e purificação do catalisador, os hidrocarbonetos que deixaram o tambor são aquecidos e enviados a uma torre deisobutanizadora, onde o isobutano e outros hidrocarbonetos leves são removidos daqueles hidrocarbonetos já alquilados. Esta corrente sai pelo fundo da torre, pronta para estocagem.

O isobutano, depois de condensado, é dividido em duas correntes. Uma delas vai ao encontro da carga fresca, sendo incorporada como reciclo, e a outra vai a uma torre depropanizadora, onde o propano restante é removido. O produto de fundo dessa torre junta-se à corrente de reciclo, enquanto que o propano que sai pelo topo é enviado para estocagem para posterior venda como GLP.

Como a concentração de HF no reator precisa ser mantida alta, parte do mesmo é enviada a uma torre de purificação, onde os fluoretos de alquila formados, que são solúveis no HF, são removidos por destilação. Pelo topo dessa torre saem os vapores do ácido puro, que após serem condensados juntam-se à corrente de catalisador que alimenta o reator. Os fluoretos ácidos, que possuem pontos de ebulição mais elevados, são eliminados pelo fundo da torre de purificação, neutralizados e queimados em fornos.

As unidades de alquilação demandam projetos de engenharia especiais, treinamento adequado para os operadores e precauções de segurança nos equipamentos, a fim de se proteger os operadores de contatos acidentais com o ácido fluorídrico, que é uma substância extremamente perigosa.

Ainda assim, unidades usando HF como catalisador estão condenadas. O HF está sendo substituído por H₂SO₄, e, num futuro próximo, fala-se no uso de catalisadores ácidos sólidos.

As emissões atmosféricas das unidades de alquilação provém das ventilações do processo ou de emissões fugitivas de hidrocarbonetos voláteis.

II.6.7. Reforma Catalítica

A reforma catalítica é um processo que tem como objetivo o rearranjo da estrutura molecular dos hidrocarbonetos contidos em determinadas frações do petróleo, com o fim de se valorizar as mesmas.

A reforma pode ser orientada para a obtenção de um produto de alto índice de octanagem, próprio para queima em motores de altas taxas de compressão, ou para a formação de um produto rico em hidrocarbonetos aromáticos nobres, tais como benzeno, tolueno e xilenos, que, posteriormente são fracionados e recuperados, a fim de se obter cada um deles com elevado grau de pureza. A escolha irá depender fundamentalmente da natureza da carga e dos processos aos quais ela tenha sido anteriormente submetida.

O processo em si consiste em se fazer passar sobre um catalisador, geralmente de platina e mais recentemente de platina associada a outro metal nobre, uma mistura de hidrocarbonetos e hidrogênios à uma temperatura entre 470 – 530 °C e a uma pressão de 10 – 40 kg/cm². Ocorre então um conjunto complexo de reações que levam à formação de um reformado rico em hidrocarbonetos aromáticos e isoparafínicos, produtos leves (GLP), hidrogênio e coque.

São utilizados processos de leito fixo e de leito fluidizado, com séries de três a seis reatores. As cargas de alimentação são usualmente hidrotratadas antes de entrarem no reator, a fim de que sejam removidas eventuais impurezas de enxofre, nitrogênio e metais. Tais substâncias contaminam o catalisador da reforma, reduzindo a sua atividade, conseqüentemente diminuindo o rendimento do reformado final.

Nos processos contínuos, o catalisador pode ser regenerado no reator, um de cada vez, uma vez ou duas vezes por dia, sem que seja necessária a interrupção da operação da unidade.

Nos processos denominados semi – regenerativos, a regeneração do catalisador de todos os reatores pode ser feita simultaneamente após tempos que variam entre três e vinte e quatro meses, com a interrupção das operações da unidade.

As emissões atmosféricas provenientes do processo de reforma catalítica provêm dos aquecedores de processo e de eventuais emissões fugitivas de hidrocarbonetos voláteis.

Os catalisadores usados na reforma catalítica são normalmente muito caros e, deste modo, são tomadas diversas precauções para que não haja perdas. Quando o catalisador perde a sua atividade e não pode mais ser regenerado, usualmente ele é enviado para uma unidade fora da refinaria para a recuperação dos metais. Em consequência disso, emissões oriundas da regeneração do catalisador, são relativamente baixas.

Pequenos volumes de efluentes líquidos contendo sulfetos, amônia e mercaptans podem ser gerados na torre de retificação que é utilizada para a remoção dos hidrocarbonetos leves da corrente de produtos que deixa a série de reatores.

II.6.8. Hidrotratamento/Hidroprocessamento

Hidrotratamento e hidroprocessamento são processos similares usados para remover impurezas tais como enxofre, nitrogênio, oxigênio, haletos e traços de metais, que podem desativar os catalisadores dos processos anteriormente descritos, envenenando-os.

A operação de hidrotratamento também melhora a qualidade das frações ao converter as mono e di-olefinas em parafinas, com o propósito de reduzir a formação de goma nos combustíveis.

O hidroprocessamento, que tipicamente usa os resíduos provenientes das unidades de destilação de cru, também craqueia estas moléculas mais pesadas em moléculas mais leves e mais vendáveis.

Tanto as unidades de hidrotreatamento quanto de hidroprocessamento são localizadas antes das unidades dos processos nos quais o enxofre e o nitrogênio podem causar efeitos adversos nos catalisadores, tais como reforma catalítica e hidrocrackeamento. Entretanto, face às restrições ambientais impostas à gasolina e ao Diesel com relação ao enxofre, a possibilidade do hidrotreatamento dos produtos vêm sendo fortemente considerada. Aparentemente, pelo fato de tratarem-se menores volumes, a economicidade do processo se torna melhor.

O hidrotreatamento e o hidroprocessamento utilizam catalisadores na presença de substanciais quantidades de hidrogênio sob condições de altas pressões e temperaturas, para que possam ocorrer as reações entre a carga e o este gás. Os reatores são, em sua maioria, de leito fixo (*trickle-bed*), com a reposição ou regeneração do catalisador feita após meses ou até anos de operação, freqüentemente fora da refinaria.

Além dos produtos tratados, os processos produzem uma corrente de gases combustíveis leves, gás sulfídrico e amônia. O produto tratado e o gás rico em hidrogênio são resfriados após deixarem o reator, e depois são separados. O hidrogênio é reciclado para o reator. A corrente gasosa que deixa o processo pode ser muito rica em sulfeto de hidrogênio e em gás combustível leve. O gás combustível e o gás sulfídrico são normalmente enviados à uma unidade de tratamento de gases ácidos e à unidade de recuperação de enxofre.

Os catalisadores são normalmente óxidos de cobalto e molibdênio suportados em alumina, mas também podem conter níquel e/ou tungstênio.

As emissões aéreas do hidrotreatamento provêm das chaminés dos aquecedores do processo, das ventilações ou de emissões fugitivas de hidrocarbonetos voláteis.

II.6.9. Isomerização

O processo de isomerização é usado para promover a alteração da forma de uma molécula sem remover ou adicionar nada na molécula original.

Normalmente, parafinas tais como butano e pentano são convertidas em isoparafinas, que têm maior octanagem.

As reações de isomerização ocorrem em temperaturas na faixa de 90 – 200 °C, na presença de um catalisador que usualmente consiste em platina sobre algum material de suporte. Dois tipos de catalisadores para o processo estão atualmente em uso. Um requer a contínua adição de pequenas quantidades de cloretos orgânicos, que são convertidos em ácido clorídrico no reator. Neste tipo de reator, a corrente de alimentação deve estar livre de oxigênio, inclusive de água, a fim de se evitar problemas de corrosão e desativação do catalisador. O outro tipo de catalisador utiliza uma peneira molecular como suporte e não requer que a carga esteja seca ou livre de oxigênio.

Ambos os tipos de catalisadores requerem uma atmosfera de hidrogênio, a fim de minimizar a formação e deposição de coque; entretanto o consumo de hidrogênio é desprezível. O catalisador precisa ser repostado, normalmente, a cada dois ou três anos de uso ou mais. A platina é recuperada do catalisador usado em instalações fora da refinaria. Os produtos leves que saem na corrente que deixa o reator são retificados, e então enviados a uma unidade de tratamento de gases ácidos.

Algumas unidades de isomerização utilizam tratamentos cáusticos na corrente de gás combustível leve, para neutralizar vestígios de ácido clorídrico. O produto deste tratamento será um efluente rico em cloreto de cálcio ou outros sais.

Emissões atmosféricas podem ser geradas nos aquecedores do processo, e nas ventilações. Também pode haver emissões fugitivas de hidrocarbonetos voláteis.

Os efluentes líquidos gerados na isomerização incluem águas ácidas e as correntes provenientes da lavagem cáustica.

II.6.10 Polimerização

A polimerização é um processo de conversão ocasionalmente utilizado para converter propano e butano em componentes de gasolina de alta octanagem.

Este processo é similar à alquilação, no que diz respeito à sua alimentação e aos produtos gerados, mas é freqüentemente usado como uma alternativa mais barata à mesma.

As reações usualmente ocorrem sob altas pressões e na presença de ácido fosfórico, que age como catalisador. A carga de alimentação precisa estar livre de enxofre, pois tal elemento envenena o catalisador; de substâncias alcalinas, que neutralizam-no e de oxigênio, que afeta as reações. A fim de que se alcance tal fim, a corrente de propano e butano passa por uma etapa de lavagem cáustica para que os mercaptans sejam removidos, e depois por um tratamento com uma amina (será mais detalhadamente descrito adiante) para que o gás sulfídrico seja retirado. Após isso, é lavada com água, para que os resíduos da lavagem cáustica e da amina sejam eliminados, e finalmente é dessecada passando através de sílica – gel ou de peneiras moleculares dessecadoras.

Podem ser liberadas emissões atmosféricas de dióxido de enxofre durante a etapa de lavagem cáustica.

O catalisador gasto, que usualmente não é regenerado, é ocasionalmente disposto como resíduo sólido.

Os efluentes líquidos desse processo são os produtos alcalinos gerados na etapa de lavagem cáustica e as águas ácidas ricas em mercaptans e aminas, oriundas do tratamento com a amina.

II.6.11. Processos de Tratamento de Derivados

No refino de petróleo, os tratamentos químicos são usados para eliminar ou modificar as propriedades indesejáveis associadas à presença das diversas contaminações que o óleo bruto apresenta, especialmente aquelas oriundas de compostos que contém enxofre, nitrogênio ou oxigênio em suas moléculas.

Tais processos de tratamento são necessários, pois os derivados de petróleo, tais como são produzidos, nem sempre se enquadram nas especificações requeridas, especialmente no que diz respeito ao teor de enxofre.

Os principais tratamentos efetuados nas refinarias serão sucintamente descritos a seguir.

II.6.11.1. Tratamento Bender

O Tratamento Bender é um processo caracterizado como “de adoçamento”, isto é, é um processo que tem por finalidade transformar compostos agressivos de enxofre (S, H₂S e RSH) em outros menos prejudiciais (RSSR e dissulfetos), sem, entretanto, retirá-los dos produtos. O teor total de enxofre não é alterado.

Este tipo de tratamento é aplicável às frações intermediárias do petróleo, tais como nafta, querosene e óleo Diesel, e consiste basicamente na oxidação catalítica, em um reator de leito fixo, dos mercaptans a dissulfetos, em meio alcalino, utilizando-se ar e enxofre elementar como agentes oxidantes. O catalisador é à base de óxido de chumbo.

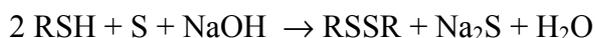
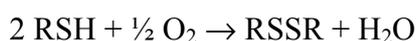
No início do processo, a carga é aquecida e misturada com soda cáustica, formando uma emulsão com a mesma, após a passagem por uma válvula misturadora que promove um contato íntimo entre a carga e a soda.

A emulsão segue então para um precipitador eletrostático, onde é submetida a um campo elétrico da ordem de 20.000 V, que promove a sua quebra e conseqüente separação das fases cáustica e orgânica. A solução cáustica acumula-se no fundo do vaso, e pelo topo sai a carga (fase orgânica).

A etapa anteriormente descrita denomina-se Lavagem Cáustica, e tem por objetivo remover da carga compostos ácidos tais como fenóis, ácidos naftênicos e H₂S, que poderiam interferir no tratamento propriamente dito.

Após a etapa de lavagem, a carga é dividida em duas correntes. A de menor vazão é enviada para uma torre absorvedora de enxofre, recheada com esse mesmo elemento químico. Conforme atravessa a torre, ela absorve o enxofre necessário às reações e reúne-se, em seguida, à corrente principal.

Após regulado o teor de enxofre absorvido, a carga recebe uma injeção de ar comprimido, e penetra no fundo do reator Bender. No interior do reator existe um leito fixo de catalisador, que promove as reações de adoçamento desejadas. Próximo ao topo do reator é injetada soda cáustica, de modo a manter alcalino o meio reacional. As reações que ocorrem na superfície do catalisador são:



O efluente do reator deixa-o pelo topo e recebe uma injeção de água de processo, que remove a soda cáustica do produto, assim como impurezas que tenham sido eventualmente arrastadas. A mistura resultante é submetida a um turbilhonamento, e segue até um vaso de lavagem com água. Este vaso também é um precipitador eletrostático, e promove a separação entre a fase aquosa e o produto.

II.6.11.2. Lavagem Cáustica

O tratamento de lavagem cáustica é usado para a remoção de mercaptans e H₂S dos produtos, mas também elimina outros compostos ácidos que possam eventualmente estar presentes no derivado que será tratado.

É um processo utilizado no tratamento de frações leves, cujas densidades sejam bem menores que a da solução cáustica, tais como o GLP e a gasolina.

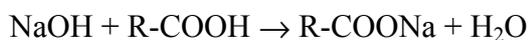
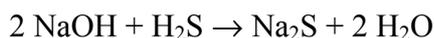
Por razões de natureza econômica, ligadas ao consumo de soda, o tratamento de lavagem cáustica só é empregado quando o teor de enxofre do derivado que será tratado não é muito elevado.

A carga inicialmente recebe uma solução de soda cáustica, cuja concentração varia entre 15 a 20 %, e atravessa uma válvula misturadora, onde ambas entram em contato íntimo, o que promove a ocorrência das reações de neutralização desejadas. A solução cáustica circula de forma contínua, até que a concentração tenha atingido cerca de 1 a 2 %, quando então ela é substituída por uma nova solução concentrada.

Após essa etapa de mistura, as duas fases são separadas em um vaso decantador, devido às diferenças de densidade. A fase orgânica deixa o decantador pelo topo, enquanto que a solução cáustica sai pelo fundo.

Dependendo da procedência da carga (teor de enxofre), a lavagem pode ser repetida mais vezes, podendo-se, deste modo, utilizar processos de mais de um estágio.

As reações do processo são as seguintes:



Pode haver também um estágio de lavagem aquosa para que a carga não arraste soda consigo, o que pode ocorrer nos casos em que a vazão de produto a ser tratada é muito alta.

II.6.11.3. Tratamento Merox

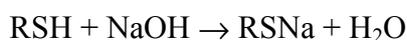
É um processo de tratamento mais moderno, aplicável a frações leves, tais como GLP e nafta, e intermediárias, tais como querosene e Diesel.

Baseia-se na extração cáustica dos mercaptans presentes nos derivados, que posteriormente são oxidados a dissulfetos, ao mesmo tempo em que a solução cáustica é regenerada. As reações são promovidas por um catalisador orgânico – metálico (ftalocianina de cobalto), que pode estar em leito fixo (quando a carga é mais pesada, consistindo basicamente de querosene e Diesel) ou dissolvido na solução de soda cáustica (quando a carga é de frações leves).

Inicialmente o derivado a ser tratado passa por uma etapa de lavagem cáustica, a fim de que sejam eliminados o gás sulfídrico e outros compostos ácidos indesejáveis. Tais compostos, se não forem retirados podem formar compostos estáveis com a soda na seção de extração. Nessa etapa, o tempo de contato da carga com a solução cáustica é relativamente pequeno, e, deste modo, não ocorre a absorção dos mercaptans.

A carga segue então para a torre de extração, onde ocorre a remoção dos mercaptans. A presença do catalisador e o maior tempo de contato garantem a ocorrência das reações desejadas. A carga penetra pelo fundo da torre, escoando em contracorrente com a solução cáustica de lavagem.

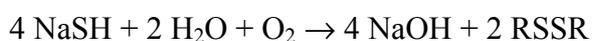
No contato entre as duas fases os mercaptans são removidos ao sofrerem a seguinte reação:



Pelo topo da torre sai o produto tratado, que segue para um vaso decantador, onde fica retida a soda que tenha porventura sido arrastada. O derivado está agora pronto para estocagem e comercialização.

A solução de soda sai pelo fundo da torre de extração, reúne-se com a corrente que foi recuperada no decantador, é aquecida, recebe uma injeção de ar comprimido e é enviada para uma torre de oxidação, onde ocorre a sua regeneração.

Na torre de regeneração os mercaptídeos de sódio que foram gerados na torre de extração são oxidados e a soda é recuperada, segundo a seguinte reação:



Após a etapa de regeneração, a mistura de soda, ar e dissulfetos segue para um decantador, onde a soda e os dissulfetos são separados. O excesso de ar sai pelo topo desse vaso, e pelo fundo sai a solução cáustica regenerada, que é recolhida e novamente enviada para a torre de extração, fechando o circuito do processo.

No Tratamento Merox, um efluente oleoso de dissulfetos deixa o separador.

As emissões aéreas provêm de hidrocarbonetos fugitivos e das ventilações do decantador, e podem conter dissulfetos.

II.6.11.4. Tratamento com DEA

O tratamento com DEA tem por objetivo remover o ácido sulfídrico do gás combustível e do GLP, afim de que tais frações possam atender às especificações relacionadas à corrosividade e ao teor de enxofre.

Soluções de etanolaminas (mono, di e tri) têm a propriedade de se combinar com o H₂S, formando produtos estáveis em temperaturas próximas a do ambiente. Os

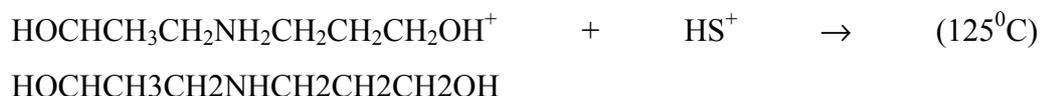
produtos formados, ao serem submetidos ao aquecimento, se decompõem, regenerando a solução original e liberando o gás anteriormente absorvidos, que pode ser então enviado à uma unidade de recuperação de enxofre.

Tomando-se como exemplo uma carga de GLP, o GLP ácido oriundo da coluna de fracionamento penetra próximo ao fundo de uma torre de extração. Ao mesmo tempo, no topo da torre é injetada a solução de dietanolamina (DEA), estabelecendo-se, devido à diferença de densidades, um escoamento contracorrente dentro da torre. A torre possui um recheio que facilita o contato entre as correntes, o que permite a absorção do H₂S pela DEA, através da seguinte reação:



O GLP tratado deixa a torre de extração pelo topo e é enviado para a unidade de tratamento Merox, enquanto que a solução de DEA rica em H₂S sai pelo fundo e é enviada a uma torre de regeneração.

A DEA oriunda da torre de extração é aquecida, e na torre regeneradora o H₂S é então liberado, de acordo com a reação abaixo:



A DEA regenerada sai pelo fundo da torre, é resfriada e retorna ao processo. Pelo topo da torre sai um gás rico em H₂S e qualquer DEA que tenha sido eventualmente arrastada é removida do mesmo. Após isso ele é então enviado a uma unidade de recuperação de enxofre ou então é queimado em um *flare*.

II.7. Operações de Suporte

Muitas das operações importantes de uma refinaria não estão diretamente envolvidas com a produção de derivados, mas desempenham um papel de suporte. Tais operações serão brevemente descritas a seguir.

II.7.1. Tratamento de Efluentes

Volumes relativamente grandes de água são usados pela indústria de refino de petróleo. Basicamente, quatro tipos de efluentes são produzidos em uma refinaria: águas contaminadas coletadas a céu aberto, águas de refrigeração, águas de processo, e efluentes sanitários.

As águas contaminadas coletadas a céu aberto são intermitentes e irão conter os constituintes dos eventuais derramamentos para as superfícies, dos vazamentos dos equipamentos, além de quaisquer materiais que possam ser coletados pelos drenos e canaletas desse sistema de drenagem. Essas águas também incluem as águas coletadas nas canaletas dos tanques de estocagem tanto do óleo cru quanto dos derivados, assim como as águas pluviais das áreas de produção.

Grande parte da água utilizada no refino de petróleo é usada para resfriamento. A princípio, a água de refrigeração não entra em contato direto com as correntes de óleo, e, portanto, contém menos contaminantes do que a água de processo. A maior parte da água de refrigeração é reciclada indefinidamente, ou então é enviada para uma unidade de tratamento de efluentes, a fim de que se controle a concentração de contaminantes e o teor de sólidos.

As torres de refrigeração são equipamentos que resfriam a água usando o próprio ar do ambiente. Após o resfriamento, a água é, usualmente, reciclada de volta para o processo. Em alguns casos, entretanto, a água de refrigeração passa apenas uma vez pela unidade de processo e é, então, descarregada diretamente e sem tratamento, na unidade de tratamento de efluentes.

A água usada para resfriamento freqüentemente contém aditivos químicos tais como cromatos, fosfatos e biocidas, que têm como função evitar a corrosão dos canos e o crescimento biológico. Por razões ambientais, muitas refinarias não usam mais o cromato para esses fins.

Apesar do fato de que, normalmente, a água de refrigeração não entra em contato direto com as correntes de óleo dos diversos processos, pode haver alguma contaminação de óleo proveniente de eventuais vazamentos nos equipamentos.

A água usada nas diversas operações de processamento também contribui significativamente para a geração de efluentes. Tais efluentes são gerados nos processos de dessalinização do óleo cru, retificação com vapor, purga das caldeiras, etc. As águas de processo freqüentemente entram em contato direto com o óleo das correntes de processo, sendo, por esse motivo, normalmente muito contaminadas.

As refinarias de petróleo normalmente utilizam tratamento primário e secundário de seus efluentes. O tratamento primário consiste na separação do óleo, água e sólidos em dois estágios. No primeiro estágio, um separador API ou outro separador água e óleo é utilizado. O efluente se move vagarosamente através do separador, permitindo que o óleo fique livre no sobrenadante, podendo, desta forma, ser removido. Os sólidos se depositam no fundo e são retirados por um funil coletor de lama.

O segundo estágio utiliza métodos químicos ou físicos para promover a separação dos óleos emulsionados no efluente. Os métodos físicos podem incluir o uso de uma série de tanques de decantação, de grande tempo de retenção, ou mesmo o uso de flutuadores a ar induzido. Nesses equipamentos, o ar é borbulhado através do efluente, e tanto o óleo quanto os sólidos em suspensão sobrenadam e são removidos da superfície. Agentes coagulantes, tais como hidróxido férrico ou hidróxido de alumínio podem ser usados com o fim de flocular as impurezas, o que torna mais fácil a sua remoção.

Alguns dos resíduos gerados na etapa de tratamento de efluentes de refinarias podem ser considerados perigosos e incluem: a lama do separador água e óleo, a lama do tratamento primário, as lamas de outras técnicas de separação gravitacional, o sobrenadante do flutuador e os resíduos dos tanques de decantação.

Após o tratamento primário, o efluente pode ser descartado em corpos receptores, para ser posteriormente tratado numa estação pública de tratamento de água, ou pode seguir para uma unidade de tratamento secundário.

No tratamento secundário, o óleo dissolvido e outros poluentes orgânicos são biologicamente consumidos por microorganismos. O tratamento biológico normalmente requer a adição de oxigênio, que pode ocorrer a partir de diversas técnicas, incluindo o uso de unidades de lodo ativado, filtros e outros. O tratamento secundário gera um resíduo de biomassa, que usualmente é anaerobiamente tratado e depois desidratado, antes de poder ser descartado.

Algumas refinarias empregam um estágio adicional de tratamento de efluentes. Tal estágio é denominado “polimento”, e tem como objetivo o atendimento dos limites de descarga previsto pelos órgãos ambientais. A etapa de polimento envolve o uso de carvão ativado, antracito, ou areia para filtrar quaisquer impurezas remanescentes, tais como biomassa, sedimentos, traços de impurezas metálicas ou de outros compostos inorgânicos ou orgânicos.

Determinadas correntes efluentes precisam ser tratadas separadamente, antes de seguirem para a planta de tratamento de efluentes propriamente dita. Isso se faz necessário para que possam ser retirados determinados contaminantes, que, se misturados com as outras correntes, teriam a sua remoção dificultada. É o caso da água ácida que é drenada das baterias de destilação. Essa corrente contém gás sulfídrico dissolvido, assim como outros compostos de enxofre e amônia. Esses contaminantes são retificados em uma torre, com gás ou vapor, antes de a corrente poder ser descartada para a planta de tratamento.

As unidades de tratamento de efluentes são uma fonte significativa de emissões atmosféricas em uma refinaria, assim como de resíduos sólidos. Tais emissões provêm das emissões fugitivas oriundas dos numerosos tanques, reservatórios e sistema de drenos.

Os resíduos sólidos são gerados sob a forma das lamas oriundas das diversas etapas e unidades do tratamento.

II.7.2. Tratamento de Gás e Recuperação de Enxofre

O enxofre é removido de um grande número das correntes gasosas provenientes das unidades de processo das refinarias. Essa remoção é necessária para que a legislação ambiental seja obedecida, no que diz respeito às emissões de SO_x . Também é desejável que se recupere o enxofre elementar, que pode ser vendido. As correntes de gás que são geradas nas unidades de coqueamento, craqueamento catalítico, hidrotratamento e hidrocessamento, podem conter elevadas concentrações de gás sulfídrico, misturado com gás combustível leve.

Antes de o enxofre elementar poder ser recuperado, é preciso que o gás sulfídrico seja separado do gás combustível, que é basicamente composto por metano e etano. Isso é normalmente feito através da dissolução do gás sulfídrico em um solvente. Os solventes que são mais habitualmente usados são as aminas, em especial a dietanolamina (DEA). Alguns adsorventes tais como peneiras moleculares, carvão ativado, ferro esponjoso e óxido de zinco são também usados com o fim de remover o gás sulfídrico.

No processo que usa uma amina como solvente, uma solução de DEA ou de outra amina é bombeada para uma torre de absorção, onde os gases entram em contato com a mesma e o gás sulfídrico é então dissolvido. O gás combustível é removido e enviado para ser usado como combustível nas fornalhas de processo das outras operações da refinaria. A solução de gás sulfídrico e amina é então aquecida e retificada com vapor, para que o gás sulfídrico possa ser retirado da mesma.

Os métodos mais comuns de retirada de enxofre elementar de correntes gás sulfídrico são, usualmente, a combinação de dois processos: o Processo Claus seguido do Processo Beaven ou do Processo SCOT ou ainda do Processo Wellman – Land.

O processo Claus consiste na combustão parcial da corrente rica em gás sulfídrico, com um terço da quantidade estequiométrica de ar necessária, e posterior reação do dióxido de enxofre resultante dessa queima com o gás sulfídrico restante, na presença de um catalisador de bauxita, a fim de se produzir o enxofre elementar. O Processo Claus remove cerca de 90 % do gás sulfídrico presente na corrente gasosa e o

processo seguinte a ele, o Beaven ou o SCOT ou o Wellman – Land, é freqüentemente utilizado para recuperar o enxofre que restou. No processo Beaven, a corrente de gás sulfídrico que sai do Processo Claus, com este já em baixa concentração, tem o seu enxofre quase que totalmente removido, através da absorção em uma solução de quinona. O gás sulfídrico dissolvido é oxidado e forma-se uma mistura de enxofre elementar e hidroquinona. É injetado ar ou oxigênio na solução, a fim de oxidar a hidroquinona de volta a quinona. Após isso ela é filtrada ou centrifugada, para que se retire o enxofre, e a quinona é então reutilizada.

O Processo Beaven também é eficaz na remoção de pequenas quantidades de dióxido de enxofre, de sulfeto de carbonila e de dissulfeto de carbono. Tais compostos não podem ser retirados pelo Processo Claus. Essas substâncias precisam, primeiramente, ser convertidas em sulfeto de hidrogênio (gás sulfídrico) em elevadas temperaturas, com o auxílio de um catalisador de molibdato de cobalto, para então alimentarem a unidade Beaven.

As emissões atmosféricas geradas nas unidades de recuperação de enxofre consistem em sulfeto de hidrogênio, óxidos de enxofre e óxidos de nitrogênio, que são liberados no gás do final do processo. Também podem ser oriundas das ventilações e de eventuais emissões fugitivas.

O processo SCOT também é amplamente usado para promover a remoção do enxofre residual que sai no gás que deixa a Unidade Claus. Os compostos de enxofre presentes nesse gás são convertidos em sulfeto de hidrogênio através do aquecimento e passagem do gás em um catalisador de cobalto – molibdênio, e da adição de um outro gás, de caráter redutor. O gás é então resfriado e posto em contato com uma solução de di-isopropanolamina (DIPA), que remove quase todo o sulfeto de hidrogênio produzido, restando apenas traços da substância. A solução de DIPA rica em gás sulfídrico é enviada a um retificador onde o mesmo é removido e, a seguir, enviado a uma unidade Claus. A DIPA recuperada retorna para a coluna de absorção, fechando o ciclo.

II.7.3. Produção de Aditivos

Muitos compostos químicos (principalmente éteres e álcoois) são atualmente adicionados aos combustíveis para motores, não só com a finalidade de melhorar a sua performance, mas também com o objetivo de enquadrar os mesmos nas exigências ambientais dos governos.

Desde a década de 70, álcoois (principalmente metanol e etanol) e éteres têm sido adicionados à gasolina com o fim de aumentar a octanagem e de reduzir as emissões de monóxido de carbono, o CO. Tais substâncias substituíram os aditivos mais antigos, com base em chumbo, que foram proibidos em muitos países devido a questões ambientais.

Os éteres mais comuns usados atualmente como aditivos são o metil-terci-butil éter (MTBE) e o terci-amil-metil éter (TAME).

Muitas das grandes refinarias produzem os seus próprios suprimentos desses aditivos, através da reação entre o isobutileno /ou isoamileno com o metanol. As menores refinarias normalmente os compram de empresas de reagentes ou das maiores refinarias.

O isobutileno é obtido em diversos processos de refino, tais como: das correntes de nafta leve que são produzidas nas unidades de FCC e de coqueamento, na desidrogenação catalítica do isobutano e na nafta ou nos hidrocarbonetos leves durante a produção de etileno e propileno. Atualmente, vários processos vêm sendo desenvolvidos com o objetivo de isomerizar butenos e isobutenos.

Muitos processos são correntemente usados para a obtenção de MTBE e TAME a partir de isobutileno e metanol. A maioria deles utiliza resinas catalíticas ácidas de troca iônica, de dois estágios. A reação é exotérmica, e o resfriamento até a temperatura ideal da reação é crítico para a obtenção da eficiência ótima de conversão. O processo normalmente produz uma corrente de MTBE ou TAME e uma outra corrente de hidrocarbonetos e metanol que não reagiram, esta última, de pequena vazão.

O metanol é extraído através de uma lavagem com água, formando, deste modo, uma mistura água – metanol. Essa mistura é então destilada e o metanol recuperado é reciclado para o processo.

II.7.4. Limpeza dos Trocadores de Calor

Os trocadores de calor são usados em toda a refinaria, com a finalidade de aquecer ou resfriar as correntes das diversas unidades de processamento do petróleo. Tais equipamentos consistem em feixes de canos ou tubos que contêm água de aquecimento ou de resfriamento, vapor, ou mesmo óleo, que, indiretamente fornecem ou retiram calor das correntes de processo, conforme o desejado.

Os feixes precisam ser limpos periodicamente, para que se removam depósitos de lama, crostas ou mesmo resíduos de óleo.

São utilizados aditivos químicos para o tratamento da água que circula nos trocadores de calor. Tais aditivos podem conter cromo (inibidores de corrosão), apesar de seu uso já estar atualmente condenado por razões ambientais. Quando é este caso, são gerados resíduos classificados como perigosos.

A lama gerada nessa etapa poderá conter cromo e/ou chumbo, dependendo de cada refinaria. As refinarias que não usam inibidores de corrosão que contêm cromo, e que não produzem gasolina aditivada com compostos de chumbo normalmente não geram lamas contaminadas com estes metais.

Também é gerado um efluente oleoso durante a limpeza dos trocadores.

II.7.5. *Blowdown*

Existe um complexo sistema de canaletas de águas contaminadas, distribuído por praticamente toda a refinaria, que recolhe, de todas as unidades de processo, os efluentes e os drenos gerados. Tal sistema é vulgarmente conhecido por *blowdown*.

O *blowdown* permite o manuseio seguro e a correta disposição dos líquidos e gases que são automaticamente ventilados das unidades de processo através das válvulas de alívio, ou que são retirados manualmente das mesmas. As correntes de processo recirculadas e as correntes de água de refrigeração são freqüentemente purgadas manualmente para esse sistema, a fim de se prevenir o aumento contínuo da concentração de contaminantes em tais correntes. Parte, ou todo o conteúdo de um equipamento também pode ser purgado para o sistema *blowdown*, antes de o equipamento ser desligado por qualquer razão.

Os sistemas *blowdown* utilizam uma série de baterias de *flash*, assim como condensadores, que são usados para separar o efluente recolhido em seus componentes líquidos e gasosos.

O líquido é normalmente composto de uma mistura de água e hidrocarbonetos, com contaminações variáveis de sulfetos, amônia e outros. Essa parte é enviada para a estação de tratamento de efluentes.

A parte gasosa usualmente contém hidrocarbonetos, gás sulfídrico, amônia, mercaptans, solventes e outros constituintes e é, ou descartada diretamente na atmosfera, ou queimada nos *flares*.

A principal emissão atmosférica dos sistemas *blowdown* é a dos hidrocarbonetos, no caso do lançamento direto para a atmosfera, e dos óxidos de enxofre, no caso da queima nos *flares*. O *blowdown* também é um importante contribuinte das emissões fugitivas de hidrocarbonetos voláteis.

II.7.6. Composição

A etapa de composição é a operação final do refino de petróleo. Essa etapa consiste na mistura dos diversos produtos derivados do petróleo que foram obtidos durante todo o processamento, em várias proporções, a fim de que se alcancem as diversas especificações necessárias, tais como: pressão de vapor, peso específico, conteúdo de enxofre, viscosidade, índice de octanagem, ponto de ebulição inicial, entre outras. A composição pode ser executada de forma contínua ou em bateladas, em tanques apropriados para tal fim.

As emissões atmosféricas são provenientes de hidrocarbonetos fugitivos que escapam dos tanques, das válvulas, bombas e das demais operações de mistura.

II.7.7. Tanques de Estocagem

Os tanques de estocagem são utilizados em toda a refinaria, para armazenar o petróleo cru e as correntes de alimentação intermediárias, que esfriam nos mesmos e aguardam o posterior processamento. Os derivados finais são também mantidos em tanques de estocagem, antes de serem retirados da refinaria.

No fundo desses tanques se acumula uma lama, que consiste numa mistura de ferrugem decorrente de sua corrosão, areia, água, cera e óleo emulsionados, que lá se depositam.

O líquido (basicamente emulsões água – óleo) que fica no fundo desses tanques é periodicamente drenado para fora dos mesmos, a fim de se prevenir o seu aumento contínuo. Ele também é removido periodicamente junto com a lama, durante a limpeza periódica dos tanques para inspeção. Também pode haver resíduos de chumbo tetra – etila ou de chumbo tetra – metila, ainda que isso seja raro, pois os aditivos com chumbo já estão em desuso. Metais e fenóis também podem estar presentes. Os sólidos gerados nos tanques de armazenamento de gasolina aditivada com chumbo são resíduos perigosos para a saúde humana.

Mesmo quando equipados com tetos flutuantes, os tanques de armazenamento contribuem significativamente com as emissões fugitivas de hidrocarbonetos voláteis das refinarias.

II.7.8. Torres de Resfriamento

As torres de resfriamento têm como função reduzir a temperatura da água de refrigeração que deixa as diversas unidades de processo. A água aquecida circula por uma torre juntamente com um fluxo pré – determinado de ar do ambiente, que é impelido por grandes ventiladores.

Uma certa quantidade de água sai do sistema ao evaporar, ao formar névoas e ao seguir para o sistema blowdown, que a envia para a unidade de tratamento de efluentes. Deste modo, torna-se necessário repor tais perdas, que são, usualmente, cerca de 5 % da taxa de circulação.

II.8. Entrada de Matérias – Primas e Saída de Poluentes na Linha de Produção de uma Refinaria

A principal matéria – prima que entra nas refinarias é o petróleo cru. Entretanto, refinarias de petróleo utilizam e geram uma grande quantidade de compostos químicos, muitos dos quais deixam as unidades de processamento sob a forma de emissões atmosféricas, efluentes líquidos ou resíduos sólidos.

Os poluentes tipicamente gerados incluem hidrocarbonetos voláteis, monóxido de carbono (CO), óxidos de enxofre (SO_x), óxidos de nitrogênio (NO_x), material particulado, amônia (NH₃), sulfeto de hidrogênio (H₂S), metais, ácidos exaustos e numerosos compostos orgânicos tóxicos, como visto anteriormente.

Ao se discutir a saída de poluentes da indústria do refino de petróleo, é importante salientar a diferença entre a geração de poluentes da indústria por si só e a

geração de poluentes decorrente do uso dos produtos da refinaria. Tomando-se o Brasil como exemplo, o refino de petróleo desempenha um importante papel em nossa economia, sendo responsável por cerca de 32 % [40] da energia total que é consumida no país, e praticamente toda a energia consumida no setor de transporte. No entanto os poluentes gerados nas unidades de processo das refinarias, são modestos frente à poluição total gerada pelo consumo dos produtos derivados do petróleo, seja pelo consumo para o transporte, para a manufatura de produtos químicos, para a geração de energia elétrica ou para usos comerciais.

Entretanto, não é objetivo deste trabalho a discussão da poluição que é gerada pelo consumo dos derivados de petróleo, independente dos usos a que serão destinados. Objetiva-se, apenas, a caracterização de todas as conseqüências que a atividade de refinar petróleo traz para o meio ambiente.

II.8.1. Emissões Atmosféricas

As emissões atmosféricas provenientes das refinarias incluem emissões fugitivas dos compostos voláteis presentes no óleo cru e nas suas frações, as emissões geradas pela queima de combustíveis nos aquecedores de processo e nas caldeiras, e as emissões das unidades de processo propriamente ditas.

As emissões fugitivas ocorrem em toda a refinaria e escapam das centenas de fontes potenciais dessas emissões, que compreendem válvulas, bombas, tanques, válvulas de alívio, flanges e etc. Ainda que os vazamentos sejam normalmente pequenos, o somatório de todas as emissões fugitivas de uma refinaria pode ser uma das maiores fontes de emissões da mesma. Essas emissões podem ser reduzidas através do uso de um grande número de técnicas, que incluem o uso de equipamentos com maior resistência a vazamentos, a redução do número de tanques de armazenamento e de outras fontes potenciais, o uso de tanques com teto flutuante, e talvez o método mais eficaz, o uso de um Programa de Detecção e Reparo de Vazamentos.

Os numerosos aquecedores de processo usados nas refinarias de petróleo para aquecer as correntes de processo ou gerar vapor (caldeiras) para aquecimento ou retificação com vapor, podem ser fontes potenciais de emissões de CO, SO_x, NO_x, material particulado e de hidrocarbonetos. Quando operadas apropriadamente e quando queimam combustíveis limpos, tais como gás de refinaria, óleo combustível ou gás natural, tais emissões são relativamente baixas. Se, no entanto, a combustão não for completa ou se os aquecedores estiverem sujos com piche ou outros resíduos, tais emissões podem se tornar significativas.

A maior parte das correntes gasosas que deixam as unidades de processo das refinarias contém quantidades variáveis de gás de refinaria, gás sulfídrico e amônia. Tais correntes são usualmente coletadas e enviadas para as unidades de tratamento de gás e de recuperação de enxofre, com a finalidade de se recuperar o gás de refinaria, que é usado como combustível e o enxofre elementar, que pode ser posteriormente vendido.

As emissões da recuperação de enxofre normalmente contém algum sulfeto de hidrogênio, assim como óxidos de enxofre e de nitrogênio.

Outras fontes de emissão provêm da regeneração periódica dos catalisadores de processo. A regeneração dos catalisadores gera correntes gasosas que podem conter monóxido de carbono, material particulado e hidrocarbonetos voláteis. Antes de serem descartadas para a atmosfera, tais correntes precisam ser tratadas, primeiro, passando por uma caldeira de CO, que queima não apenas o monóxido de carbono, levando-o a dióxido, mas também quaisquer hidrocarbonetos presentes. Depois, é necessário que elas passem através de precipitadores eletrostáticos ou ciclones, que são equipamentos que têm como finalidade remover o material particulado presente no gás.

As emissões atmosféricas serão detalhadas mais adiante, no capítulo IV.

II.8.2. Efluentes Líquidos

Os efluentes líquidos consistem em águas de resfriamento, águas de processo, água dos esgotos sanitários e águas de chuva. Os efluentes são tratados em estações de

tratamento de efluentes situadas nas próprias refinarias. Após o tratamento são então descarregados em estações de tratamento públicas ou em corpos receptores, desde que atendam à legislação ambiental concernente.

Muitas refinarias liberam, não intencionalmente, hidrocarbonetos líquidos no solo ou mesmo em águas superficiais. Em algumas refinarias, a contaminação do solo migra, escoando para águas superficiais próximas. Tal problema, dependendo dos volumes liberados, é grave e representa um substancial risco para o meio ambiente e para a saúde humana.

Os efluentes líquidos serão detalhados mais adiante, no Capítulo IV.

II.8.3. Resíduos Sólidos

Os resíduos sólidos são gerados em muitos dos processos de refino e em operações de manuseio do petróleo, assim como na etapa do tratamento de efluentes.

Tanto resíduos perigosos quanto não perigosos são gerados, tratados e dispostos. Tais resíduos normalmente são gerados sob a forma de lamas, catalisadores de processo exaustos, cinzas de incineradores e borras de filtração.

O tratamento desses resíduos inclui incineração, neutralização, fixação química e disposição em aterros sanitários, que podem estar situados dentro ou fora das refinarias.

Uma grande porção do material que sai das refinarias (aquele que não é derivado do petróleo) é transportada para fora das mesmas e vendida como subproduto. Tais materiais incluem enxofre, ácido acético, ácido fosfórico e outros materiais recuperados. Os metais dos catalisadores e os do óleo cru, que se depositam sobre os mesmos durante o processamento, são também recuperados em unidades apropriadas.

A questão dos resíduos sólidos será detalhada mais adiante, no Capítulo VI.

A tabela II.1. mostra as saídas materiais dos principais processos de refino que foram anteriormente descritos.

Tabela II.1: Saídas Materiais Típicas de Alguns Processos de Refino

Processo	Emissões Atmosféricas	Efluente do Processo	Resíduos Sólidos Gerados
Dessalinização do Petróleo Cru	Gás da chaminé do aquecedor (CO, NO _x , SO _x , HC's e MP), emissões fugitivas de HC's.	Vazão: 7,9 L/Bbl Óleo, H ₂ S, fenol, altos níveis de sólidos em suspensão, sólidos dissolvidos, alta DBO, alta temperatura.	Óleo cru/lama do dessalinizador (ferrugem, areia, água, cera e óleo emulsionados, metais, argila).
Destilação Atmosférica Destilação a Vácuo	Gás da chaminé do aquecedor (CO, NO _x , SO _x , HC's e MP), emissões fugitivas de HC's Emissões do injetor de vapor (HC's) Gás da chaminé do aquecedor (CO, NO _x , SO _x , HC's e MP), emissões fugitivas de HC's.	Vazão: 98,4 L/Bbl Óleo, H ₂ S, NH ₃ , sólidos em suspensão, cloretos, marcaptans, fenol, pH elevado.	Normalmente pouco, ou nenhum resíduo sólido é gerado.
Craqueamento Térmico/Visco - redução	Gás da chaminé do aquecedor (CO, NO _x , SO _x , HC's e MP), emissões fugitivas de HC's.	Vazão: 7,6 L/Bbl Óleo, H ₂ S, NH ₃ , sólidos em suspensão, fenol, alto pH, DBO, DQO.	Normalmente pouco, ou nenhum resíduo é gerado.

Processo	Emissões Atmosféricas	Efluente do Processo	Resíduos Sólidos Gerados
Coqueamento	Gás da chaminé do aquecedor (CO, NO _x , SO _x , HC's e MP), emissões fugitivas de HC's Emissões do decoqueamento (HC's e MP).	Vazão: 3,8 L/Bbl Óleo, H ₂ S, NH ₃ , sólidos em suspensão, fenol, alto pH, DQO.	Resíduo de coque (partículas de carbono e de hidrocarbonetos)
Craqueamento Catalítico	Gás da chaminé do aquecedor (CO, NO _x , SO _x , HC's e MP), emissões fugitivas de HC's e regeneração do catalisador (CO, NO _x , SO _x e MP).	Vazão: 56,8 L/Bbl Altos níveis de óleo, H ₂ S, NH ₃ , sólidos em suspensão, fenóis, cianetos, alto pH, DBO, DQO.	Catalisador exausto (metais pesados do óleo cru e HC's) Finos do catalisador exausto que vêm dos precipitadores eletrostáticos (silicato de alumínio e metais).
Hidrocraqueamento Catalítico	Gás da chaminé do aquecedor (CO, NO _x , SO _x , HC's e MP), emissões fugitivas de HC's e regeneração do catalisador (CO, NO _x , SO _x e MP).	Vazão: 7,6 L/Bbl Alto nível de DQO, H ₂ S, NH ₃ , sólidos em suspensão, níveis relativamente baixos de DBO.	Finos do catalisador exausto (metais pesados do óleo cru e HC's).

Processo	Emissões Atmosféricas	Efluente do Processo	Resíduos Sólidos Gerados
Hidrotratamento/Hidro processamento	Gás da chaminé do aquecedor (CO, NO _x , SO _x , HC's e MP), emissões fugitivas de HC's e regeneração do catalisador (CO, NO _x , SO _x).	Vazão: 3,8 L/Bbl H ₂ S, NH ₃ , sólidos em suspensão, fenóis, alto pH, DBO, DQO.	Finos do catalisador exausto (silicato de alumínio e metais).
Alquilação	Gás da chaminé do aquecedor (CO, NO _x , SO _x , HC's e MP), emissões fugitivas de HC's.	Baixo pH, sólidos em suspensão, sólidos dissolvidos, DQO, H ₂ S, ácido sulfúrico gasto.	Lama de alquilação neutralizada (ácido sulfúrico ou fluoreto de cálcio, HC's).
Isomerização	Gás da chaminé do aquecedor (CO, NO _x , SO _x , HC's e MP), emissões fugitivas de HC's, HCL (potencialment e nos leves finais).	Baixo pH, cloretos, lavagem cáustica e concentrações relativamente baixas de H ₂ S e NH ₃ .	Lama de cloreto de cálcio da neutralização do HCL.
Polimerização	H ₂ S proveniente da lavagem cáustica.	H ₂ S, NH ₃ , lavagem cáustica, mercaptans, elevado pH.	Catalisador exausto contendo ácido fosfórico.

Processo	Emissões Atmosféricas	Efluente do Processo	Resíduos Sólidos Gerados
Reforma Catalítica	Gás da chaminé do aquecedor (CO, NO _x , SO _x , HC's e MP), emissões fugitivas de HC's e regeneração do catalisador (CO, NO _x , SO _x).	Vazão: 22,7 L/Bbl Altos níveis de óleo, sólidos em suspensão, DQO relativamente pouco H ₂ S.	Finos do catalisador exausto que vêm dos precipitadores eletrostáticos (silicato de alumínio e metais).
Extração por Solvente	Solventes fugitivos	Óleo e solventes.	Normalmente pouco, ou nenhum resíduo sólido é gerado.
Desparafinação	Solventes fugitivos.	Óleo e solventes.	Normalmente pouco, ou nenhum resíduo sólido é gerado.
Desasfaltação a Propano	Gás da chaminé do aquecedor (CO, NO _x , SO _x , HC's e MP), emissões fugitivas de propano.	Óleo e propano.	Normalmente pouco, ou nenhum resíduo sólido é gerado.
Tratamento Merox	Emissões fugitivas (HC's e dissulfetos).	Pouco ou nenhum efluente líquido é gerado.	Solução Merox cáustica gasta, efluente de óleo e dissulfeto.

Processo	Emissões Atmosféricas	Efluente do Processo	Resíduos Sólidos Gerados
Tratamento de Efluentes	Emissões fugitivas (H ₂ S, NH ₃ e HC's).	–	Lama do separador API (fenóis, metais e óleo) Lama da precipitação química (coagulantes, óleo), lamas biológicas (metais, óleo, sólidos em suspensão), cal exausta, sobrenadante dos flotadores.
Tratamento de Gás e Recuperação de Enxofre	SO _x , NO _x e H ₂ S da ventilação e emissões do gás de fim de processo.	H ₂ S, NH ₃ , Aminas, solução de Stretford.	Catalisador exausto.
Composição	Emissões fugitivas (HC's).	Pouco ou nenhum efluente líquido é gerado.	Pouco ou nenhum resíduo sólido é gerado.
Limpeza dos Trocadores de calor	Emissões fugitivas periódicas de HC's.	Efluentes oleosos.	Lama dos trocadores de calor (óleo, metais e sólidos em suspensão).
Tanques de Estocagem	Emissões fugitivas de HC's.	Água drenada dos tanques, contaminada com o conteúdo do tanque.	Lama de fundo (ferrugem, argilas, areias, água, cera e óleo emulsionados, metais).
Blowdown e flares	Produtos de combustão (CO, NO _x , SO _x e HC's)	Pouco ou nenhum efluente líquido é gerado.	Pouco ou nenhum resíduo sólido é gerado.

No próximo Capítulo são examinadas detalhadamente as emissões atmosféricas provenientes das principais operações de refino utilizadas nas refinarias atualmente.

III. As Emissões Atmosféricas

No capítulo anterior foram descritas as emissões atmosféricas originadas de cada uma das unidades de processo de uma refinaria. O objetivo deste capítulo é apresentar uma descrição mais detalhada de tais emissões, assim como das fontes potenciais de sua origem. Também serão abordados os efeitos que a emissão desses poluentes tem para o meio ambiente, quando da sua liberação na atmosfera terrestre.

III.1. Os Efeitos Gerais da Poluição Atmosférica

De um modo geral, pode-se dizer que os principais poluentes atmosféricos emitidos pelas refinarias são os óxidos de enxofre e nitrogênio, o monóxido de carbono, os materiais particulados, e os hidrocarbonetos (que geralmente constituem as emissões fugitivas de compostos orgânicos voláteis, os VOC's).

Tais poluentes são liberados nas áreas de armazenamento (tancagem), nas unidades de processo, nos eventuais vazamentos e nas unidades de queima de combustíveis fósseis (fornos e caldeiras) que geram calor e energia para consumo da própria refinaria.

Os poluentes atmosféricos, além dos efeitos específicos relativos à sua natureza química, também possuem efeitos de caráter geral. Tais efeitos serão sucintamente descritos a seguir.

Impacto dos Poluentes sobre a Saúde

- Irritação nos Olhos

A irritação nos olhos é uma das manifestações mais predominantes dos efeitos dos poluentes atmosféricos no corpo humano. Ela é frequentemente associada com a exposição a aldeídos e a oxidantes fotoquímicos. Portanto, é um fenômeno comum nas grandes cidades, principalmente nas suas regiões industriais. A concentração mínima

para ocorrer irritação nos olhos por ação de oxidantes fotoquímicos é de aproximadamente 0.10 – 0.15 ppm. A irritação ocular aumenta de acordo com o aumento da concentração dos oxidantes. No entanto o NO₂ e o O₃, os dois principais oxidantes, não causam tal problema. Existem ainda dúvidas sobre se a irritação ocular deve, de fato, ser classificada como um efeito sobre a saúde, pois não ocorrem mudanças fisiológicas detectáveis e a irritação nos olhos desaparece rapidamente após o cessar da exposição [28], [33].

- Efeitos sobre o Sistema Cardiovascular

Poluentes como o CO e o chumbo são absorvidos através da corrente sanguínea e podem, ambos, ter efeitos diretos e/ou indiretos sobre o sistema cardiovascular. Doenças cardiovasculares podem também resultar dos efeitos indiretos de outra doença incitada pela poluição do ar. Por exemplo, alguns indivíduos com problemas respiratórios morrem de *cor pulmonale*, uma falência cardíaca resultante do estresse decorrente de algumas crônicas e severas doenças respiratórias [28], [33].

- Efeitos sobre o Sistema Respiratório

O sistema respiratório é o principal mecanismo de trocas gasosas e, portanto, irá sofrer exposição direta aos contaminantes atmosféricos. Habitualmente a poluição do ar tem sido caracterizada como um agente causador ou agravante das doenças do sistema respiratório, tais como bronquite crônica, enfisema pulmonar, câncer de pulmão, asma brônquica e infecções respiratórias.

A bronquite é uma doença respiratória que é caracterizada por uma inflamação da membrana que reveste as vias aéreas. Ela pode ser causada por infecções patogênicas, ou por agentes irritantes do aparelho respiratório, como os que ocorrem na fumaça do cigarro e nas emissões industriais.

Alguns estudos epidemiológicos sugerem que os poluentes ambientais têm um papel importante no início ou no agravamento da bronquite crônica. Evidências epidemiológicas e toxicológicas disponíveis sugerem que a exposição a uma

combinação de poluentes atmosféricos tais como material particulado e SO₂ podem contribuir para o início da bronquite crônica em condições de exposição frequente.

O enfisema pulmonar é uma doença que afeta a porção superior do sistema pulmonar, mais precisamente que afeta o tecido pulmonar que normalmente facilita as trocas gasosas com o sangue. Existem poucas evidências epidemiológicas que relacionam os poluentes atmosféricos com o início ou o desenvolvimento do enfisema pulmonar. Estudos com animais sugerem, entretanto, que exposições crônicas ao NO₂ podem desencadear mudanças pulmonares pré-enfisematosas.

O câncer de pulmão é usualmente uma doença da velhice. A forma mais comum de câncer de pulmão é a bronquiogênica, isto é, a que se origina na membrana brônquica e invade os tecidos da árvore brônquica. A malignidade pode se espalhar para o restante dos pulmões e eventualmente para outras partes do corpo. Não existem ainda evidências conclusivas sobre a participação dos poluentes urbanos na etiologia do câncer de pulmão. Isto ocorre porque as evidências existentes são contraditórias, existindo argumentos que sustentam esta possibilidade, bem como outros que a contradizem. Por exemplo, a presença de compostos cancerígenos no ar, tais como o benzopireno e outros hidrocarbonetos aromáticos policíclicos, e estudos epidemiológicos de populações urbanas e rurais migrantes, que indicam uma associação estatística entre câncer de pulmão e residência urbana, e, por implicação, com poluição atmosférica. Por outro lado, existem estudos que demonstram que decréscimos nas concentrações ambientais de benzopireno não foram acompanhados por um decréscimo nos casos de câncer de pulmão, e que as taxas de câncer de pulmão, em alguns casos, são menores nos residentes antigos de uma cidade do que nos migrantes. Sendo assim, não é possível concluir que a poluição atmosférica, *per se*, é um fator contribuinte para os casos de câncer de pulmão nas áreas urbanas.

A asma brônquica pode ter uma variedade de causas, incluindo reações alérgicas. Qualquer que seja a etiologia, os ataques de asma podem, entretanto, ser induzidos por uma variedade de poluentes atmosféricos, que agem como irritantes não específicos [28], [32], [33]. A tabela III.1 relaciona os efeitos sobre a saúde, as concentrações limítrofes para que se observem tais efeitos e as margens de segurança para os principais poluentes atmosféricos, assim como os padrões norte americanos para tais emissões.

Tabela III.1: Efeitos sobre a Saúde, Limites de Concentração, Padrões de Qualidade do Ar e Margens de Segurança de Alguns Poluentes Atmosféricos

Poluente	Melhor estimativa para o limiar dos efeitos	Efeito adverso	Padrão	Margem Percentual de Segurança	
				Melhor estimativa para o limiar dos efeitos	
SO _x	300 – 400 g/m ³ (Curta Duração)	“Mortality harvest”	365 µg/m ³	Nenhuma a	Nenhuma a
	91 g/m ³ (Longa Duração)		80 µg/m ³	14	37
Material Particulado (PM ₁₀)	Longa Duração	Profunda penetração nos tecidos pulmonares Agravamento da asma e da bronquite	150 µg/m ³		
	Curta Duração		50 µg/m ³		
NO _x	141 g/m ³ (longa duração)	Aumento da severidade das doenças respiratórias agudas	100 µg/m ³	41	41 – 370
CO	23 mg/m ³ (8 h)	Diminuição da tolerância ao esforço em pacientes cardíacos	10 mg/m ³	130 ^b	130 – 610 ^b
	73 mg/m ³ (1 h)		40 mg/m ³	82 ^b	82 – 788 ^b
Oxidante Fotoquímico	200 g/m ³ (curta duração)	Aumento da suscetibilidade e a infecções	160 µg/m ³	25	Nenhuma a 363

^aMargem de segurança = limiar dos efeitos menos padrão dividido pelo padrão x 100

^bMargens de segurança baseadas nos níveis de carboxihemoglobina seriam 100 % para o padrão de oito horas com uma faixa de 100 a 400 estimativas de julgamento. Para um padrão de uma hora o mínimo fator de segurança seria 67 % com uma faixa de variação de 67 a 400 %.

Fonte: NAS, NRC (1977), EPA (1994).

Impactos sobre os Materiais

Os poluentes atmosféricos gasosos e particulados são conhecidos por seus efeitos sobre os materiais. De particular importância são os efeitos sobre os metais (corrosão), pedras-mármore, pinturas, tecidos, borracha, couro e papel. Efeitos significativos sobre esses materiais também têm sido observados em vários países.

Os materiais podem ser afetados através de mecanismos físicos e mecanismos químicos. Os danos físicos podem resultar do efeito abrasivo dos materiais particulados levados pelo ar sobre as superfícies. Reações químicas podem ocorrer quando os poluentes e os materiais entram em contato direto. Gases absorvidos podem agir diretamente sobre o material, ou podem primeiro ser convertidos em novas substâncias que serão as responsáveis pelos efeitos observados. A ação de substâncias químicas usualmente resulta em mudanças irreversíveis. Conseqüentemente, o dano químico nos materiais é um problema mais sério do que as mudanças físicas ocasionadas pelos materiais particulados.

As perdas econômicas devidas ao efeito da poluição do ar sobre os materiais ainda são difíceis de quantificar, pois não é fácil distinguir o que é devido à mesma e o que é devido à deterioração natural do material [28], [66].

Efeitos sobre a Visibilidade

A presença de contaminantes na atmosfera produz a absorção e a dispersão da luz solar, e também uma notável redução da visibilidade. Os aerossóis de tamanhos entre 1,4 e 0,8 μm são os que têm maior influência na dispersão da luz solar, devido à proximidade de seu tamanho com o comprimento de onda da luz visível. Já se observou uma estreita relação entre a diminuição da visibilidade e a presença de sulfatos na atmosfera. Experiências em alguns países do mundo demonstraram que os períodos de mínima visibilidade correspondem às máximas concentrações de sulfatos e nitratos na atmosfera, pois os gases normalmente presentes na atmosfera não absorvem a luz visível. O NO_2 em concentrações altas pode ter um efeito significativo ao absorver a região azul – verde do espectro visível da radiação solar. A conseqüência dessa absorção é que a atmosfera das grandes cidades adquire uma coloração amarela –

pardacenta – avermelhada quando se apresentam concentrações elevadas desse poluente [28], [66].

Odores

Apesar do fato de que odores desagradáveis podem causar sintomas em alguns indivíduos, o problema do odor ocasionado pela poluição do ar é usualmente visto como sendo um incômodo. Geralmente, o odor, do ponto de vista da regulamentação ambiental, é visto como um fator de perda de bem estar e não de prejuízo à saúde.

A habilidade para sentir ou cheirar um odor é largamente difundida no reino animal. Em muitas espécies, o sentido do olfato desempenha um importante papel na busca por alimento, na atração de indivíduos do sexo oposto para fins de procriação, e em muitos casos na percepção de um perigo próximo. Sendo assim, é evidente o prejuízo que os cheiros estranhos de um modo geral causam sobre o equilíbrio da fauna local. Nos seres humanos, esse sentido tem menor e menos óbvia importância, estando o prejuízo provocado pelo mau cheiro, de certa forma, restrito apenas à perda de bem estar.

Além do incômodo provocado pelo mau cheiro, a presença de uma fonte contínua de emissão pode provocar um decréscimo nos valores das propriedades das vizinhanças, pois as pessoas podem não querer se mudar para uma região onde existe um problema de mau cheiro [28], [66].

Efeitos Globais Decorrentes da Poluição Atmosférica

Cada vez mais está comprovada a necessidade de se realizarem estudos sobre os possíveis efeitos que em longo prazo a contaminação atmosférica pode produzir sobre diferentes ecossistemas, sobre o clima e sobre a estratosfera.

Um dos problemas de caráter global mais relevante associado à poluição atmosférica é o das Chuvas Ácidas. O pH das chuvas é, normalmente, levemente ácido, aproximadamente igual a 5,65, devido à dissolução de gases, especialmente o CO₂. O lançamento de gases na atmosfera, a partir de fontes emissoras de poluentes, principalmente de óxidos de enxofre e de nitrogênio, contribui para o aumento da acidez

das águas, formando as chuvas ácidas. Esses compostos, na atmosfera, transformam-se em sulfatos e nitratos e, ao se combinarem com o vapor d'água, formam os ácidos sulfúrico e nítrico. Esses ácidos provocam as chuvas ácidas, cujo pH é inferior a 5,65 [53].

Tanto as modificações das características dos solos devidas à lavagem dos mesmos pelas chuvas ácidas, como as mudanças provocadas nas grandes massas de água pelo aumento das concentrações de metais tóxicos, podem ter conseqüências ecológicas irreversíveis.

Outro importante problema de caráter global da poluição atmosférica é o das mudanças climáticas. O aumento das concentrações de dióxido de carbono e de outros contaminantes na atmosfera pode dar lugar a uma elevação geral da temperatura do globo terrestre, conhecida como “efeito estufa”, que modificaria o regime das chuvas, o que produziria alterações nas terras cultiváveis e sobre a extensão dos desertos. Por outro lado, os sulfatos e as partículas finas que diminuem visibilidade podem igualmente reduzir a intensidade da radiação solar. Os hidrocarbonetos halogenados e os óxidos de nitrogênio podem também provocar uma diminuição do ozônio na estratosfera, ocasionando um buraco na camada de ozônio que protege o planeta, com o conseqüente aumento da quantidade de radiação ultravioleta que chega a Terra [28], [66].

Perda de Bem estar

Por todos os fatores descritos acima, é razoável se supor que fenômenos tais como a falta de visibilidade, os edifícios e outras construções manchados pela contaminação atmosférica, o mau cheiro e a diminuição da luz solar exercem uma influência nociva sobre o bem estar mental, emocional e psicológico das pessoas. Os efeitos de se viver em uma região lúgubre são desumanizantes e deprimentes e, certamente, constituem uma das bases principais dos protestos contra a poluição atmosférica, e o valor da perda desse bem estar não tem como ser mensurado [28].

III.2. Os Principais Poluentes Emitidos pelas Refinarias de Petróleo, sua Origem e Seus Efeitos sobre o Meio Ambiente

De um modo geral é difícil estabelecer em que níveis a emissão de um determinado poluente afeta o meio ambiente em geral e a saúde humana em particular, dado o grande número de fatores que confundem a correta avaliação da extensão dos efeitos. Para o caso do meio ambiente, essas variáveis de confusão incluem o clima, as variedades das espécies encontradas na região, a adaptabilidade dessas espécies a condições de stress, entre outras.

Para a saúde humana, tais fatores incluem o gênero, raça, status sócio-econômico, se o indivíduo é fumante, qual o seu estilo de vida e ocupação. Essa avaliação também pode ser prejudicada pela interação entre dois ou mais poluentes, assim como entre os poluentes e variáveis meteorológicas como temperatura e umidade relativa do ar, e entre poluentes e doenças infecciosas, bem como pelo efeito de sinergia que existe entre alguns desses poluentes. Esses efeitos de interação ajudam a explicar algumas das grandes diferenças observadas em estudos toxicológicos e epidemiológicos. Neste item, serão genericamente abordados os efeitos da poluição atmosférica sobre a saúde humana e sobre o meio ambiente mais habitualmente encontrados na literatura disponível sobre o assunto.

- SO_x

- (1) Origem

O enxofre é um elemento químico naturalmente presente no petróleo, entretanto, seu percentual varia de acordo com a origem do mesmo. A quantidade das emissões de óxidos de enxofre durante o processamento do cru é função do teor de enxofre. A tabela abaixo mostra alguns exemplos de percentuais de enxofre em função da origem do petróleo processado:

Tabela III.5. Conteúdo de Enxofre de Vários Petróleos

Tipo de Petróleo	Percentual em Peso de Enxofre
Kuwait	2,5
Iraniano (Pesado)	1,58
Abu Dhabi (Umm Shaif)	1,38
Nigeriano (Forcados)	0,21

Fonte: Parker, 1978.

As unidades de processo requerem grandes quantidades de vapor à alta pressão, assim como cargas aquecidas. Deste modo muitos tipos de caldeiras e aquecedores são utilizados pelas refinarias. Os óxidos de enxofre são produzidos durante a queima dos combustíveis utilizados para a geração de tal calor e energia. De um modo geral, é política das refinarias a queima das frações menos valiosas nessas unidades. Os óxidos de enxofre são também produzidos durante a regeneração do catalisador utilizado no processo de craqueamento catalítico e nos processos de dessulfurização, assim como no processo de reforma [59].

(2) Efeitos sobre a Saúde Humana

Os óxidos de enxofre são gases irritantes e seus efeitos são decorrentes da formação de ácido sulfúrico e ácido sulfuroso quando estes entram em contato com as mucosas umedecidas, combinando-se rapidamente com a água. A intoxicação aguda resulta da inalação de concentrações elevadas dos óxidos. A absorção pela mucosa nasal é bastante rápida, e aproximadamente 90 % de todo o óxido inalado é absorvido nas vias aéreas superiores, onde a maioria dos efeitos ocorre. Logo após a absorção, ele é distribuído prontamente pelo organismo, atingindo os tecidos e o cérebro. Observa-se irritação intensa da conjuntiva e das mucosas das vias aéreas superiores, ocasionando dificuldade para respirar (dispnéia), desconforto, extremidades arroxeadas (cianose), rapidamente seguidas por distúrbio da consciência. A morte pode resultar do espasmo reflexo da laringe, que provoca um edema de glote com conseqüente privação do fluxo

de ar para os pulmões e congestão da pequena circulação (pulmões), surgindo edema pulmonar e choque.

A pneumonia pode ser uma complicação após exposições agudas à substância. Broncoconstrição e sibilos (chiados no peito) podem surgir. Pacientes asmáticos podem apresentar broncoespasmo ao serem expostos a baixas concentrações da substância.

Em baixas concentrações, a tosse é o sintoma mais comum. Estudos realizados com seres humanos sadios demonstraram alterações da função pulmonar com aumento da resistência à respiração e diminuição do volume expiratório de reserva, secundários à constrição brônquica.

Na pele, o contato com o líquido pressurizado provoca queimadura, devido à baixa temperatura. Ao entrarem em contato com o suor, os óxidos reagem com a água e formam os ácidos sulfúrico e sulfuroso, que provocam irritações ou mesmo queimaduras. Além disso, reações alérgicas por hipersensibilidade podem ocorrer.

Os óxidos de enxofre penetram no tubo digestivo, diluindo-se na saliva e formando os ácidos sulfúrico e sulfuroso. Os dentes perdem o brilho, e surgem o amarelamento do esmalte, erosões dentárias e distúrbios das gengivas. Após serem deglutidos, os óxidos de enxofre são absorvidos, provocando alterações metabólicas como acidose, diminuição da reserva alcalina e aumento da excreção urinária de amônia.

Outros distúrbios metabólicos também têm sido encontrados: desordens no metabolismo das proteínas, dos carboidratos e deficiências de vitaminas B e C [33].

Exposição Crônica

A exposição prolongada a concentrações elevadas de SO_x provoca nasofaringite com sensação de ardência, dor e secreção nasal sanguinolenta, dor na garganta, tosse seca, eritema ou edema (inflamação) da mucosa nasal, das amígdalas, da faringe e da laringe. Em estágios mais avançados, ocorre atrofia dessas mucosas com ulceração do septo nasal, que leva a sangramentos profundos. A perda do olfato também pode ocorrer.

Nas vias aéreas inferiores, o SO_2 ocasiona bronquite crônica, enfisema pulmonar e infecções respiratórias frequentes.

Nos seres humanos, a exposição prolongada aos óxidos de enxofre pode provocar bronquite crônica, assim como potencializar crises cardíacas e respiratórias em

indivíduos sensíveis. Estes óxidos também provocam irritação nas mucosas dos olhos, nariz e garganta e alterações nas defesas pulmonares, bem como levam ao desenvolvimento de danos no sistema imunitário primário.

Os extremos etários da população e as pessoas doentes ou debilitadas são, normalmente, os mais atingidos quando expostos a picos de concentração muito elevados de SO_x . Estudos em regiões muito poluídas demonstram que ocorre uma diminuição da função respiratória das pessoas, isto é, do volume máximo expirado por segundo.

Os óxidos de enxofre têm um efeito sinérgico com os materiais particulados. Assim, na sua presença simultânea, os efeitos das doenças respiratórias crônicas e agudas são agravados, podendo também causar danos irreversíveis aos pulmões. Este fato torna-se relevante na medida que as refinarias também emitem material particulado [33].

(3) Sobre o Meio Ambiente

A toxicidade dos óxidos de enxofre sobre as plantas é bem conhecida, e pode ser observada nos danos que provoca sobre plantas cultivadas e selvagens, bem como na redução de colheitas. Os danos agudos incluem necrose dos tecidos, usualmente como resposta a uma curta exposição a altas concentrações do gás, podendo ocorrer a morte. Os danos crônicos aparecem como clorose (amarelamento das folhas), manchas esbranquiçadas, áreas descoloridas entre as veias, e queda prematura das folhagens em resposta a exposições prolongadas a pequenas concentrações dos óxidos. Ocorrem, também, os chamados danos ocultos, onde acontecem perdas de colheita na ausência de sintomas visíveis de danos.

Estudos concluíram que é difícil generalizar os efeitos fitotóxicos dos óxidos de enxofre no ar, pois estes dependem de vários fatores que diferenciam a suscetibilidade das plantas, tais como: variedades de espécies, variedades dentro de uma mesma espécie, e outras condições de stress às quais a planta possa estar submetida, como estiagem, suprimento de nutrientes e exposição a outros poluentes. Entretanto, os óxidos de enxofre podem ser tóxicos para algumas plantas, mesmo em atmosferas moderadamente poluídas.

De um modo geral, os óxidos de enxofre entram nos estômatos e imediatamente entram em contato com as células mesófilas nas vizinhanças do poro, onde a resposta tóxica inicialmente se manifesta. Como a exposição continua, ocorre uma progressiva expansão do dano e colapso do tecido. O dano se desenvolve e o tecido afetado pode adquirir uma aparência verde acinzentada e murcha, como se a folha tivesse ficado de molho. Esta aparência torna-se branca ou vermelha quando a folha seca podendo ir até a cor marrom, ou mesmo negra, dependendo da espécie. Os danos se estendem desde a base até o topo da folha e são visíveis em ambos os lados.

A severidade dos danos, isto é, a quantidade de tecido afetada, depende da dose à qual a planta foi exposta. Quanto maior a dose ou o tempo de exposição, mais severamente danificadas serão as folhas individuais bem como a planta inteira. A folha inteira, e em alguns casos extremos a planta inteira, podem também morrer.

A severidade dos danos observados nas folhas individuais também é dependente da maturidade da folha. Folhas jovens, totalmente abertas são muito sensíveis ao SO₂. Folhas mais velhas, e aquelas não totalmente abertas são bem menos sensíveis.

Nas dicotiledôneas, os danos provocados pelo SO₂ usualmente se manifestam como necrose entre as veias ou nas margens, dependendo das espécies. Em alguns casos, a clorose pode ser associada com a necrose das folhas. Em monocotiledôneas, tais como lírios e gladiolos, os danos podem aparecer como listras irregulares e bifaciais necrosadas entre as veias maiores. Em concentrações baixas e moderadas, o SO₂ pode causar dano no topo das folhas dos vegetais monocotiledôneos. Nas coníferas (pinheiros), os danos são observados como necroses no topo das folhas, com coloração que varia de marrom-avermelhado a marrom, em forma de listras. As agulhas mais velhas podem sofrer de clorose quando sob exposições moderadas e cair prematuramente.

Diferentes espécies e variedades têm sensibilidade variável às exposições de SO₂.

A tabela III.2 mostra a sensibilidade relativa de algumas espécies.

Tabela III.2: Sensibilidade Relativa de Algumas Espécies Vegetais ao SO₂

Sensível	Intermediária	Resistente
Ervilha Doce Cosmos Aster Pinho Branco Bétula Branca Salgueiro Espinafre Nabo Beterraba Alfafa Aveia	Gladiolo Tulipa Zínia Pinho Austríaco Alder Douglas Fir Pepino Tomate Alface Trigo Feijão	Crisântemo Cedro Vermelho Ácer Linden Milho Batata Repolho Brócolis

Fonte: Godish, 1996.

A alfafa é a mais sensível das espécies, e sofre um dano agudo observado com a exposição a uma concentração de 1 ppm por apenas uma hora. Por sua hipersensibilidade, a alfafa tem sido usada como um bioindicador da fitotoxicidade dos níveis ambientais do SO₂.

Os óxidos de enxofre também provocam as chuvas ácidas, cujos impactos possuem caráter regional ou continental. Os principais efeitos das chuvas ácidas são: a diminuição do pH das águas superficiais e subterrâneas, com conseqüentes prejuízos para o abastecimento humano e outros usos; declínio da população de peixes e de outros organismos aquáticos, com reflexos nas atividades recreativas (pesca), econômicas e turísticas. A redução do pH também aumenta a solubilidade do alumínio e dos metais pesados, como o cádmio, zinco e mercúrio, sendo muitos deles extremamente tóxicos. Deste modo, podem ocorrer danos na saúde das pessoas que se alimentarem de peixes contendo elevadas concentrações de metais em sua carne. Também promove danos às tubulações de chumbo e de cobre; redução de certos grupos do zooplâncton, algas e plantas aquáticas, provocando sérios desequilíbrios ecológicos. As chuvas ácidas causam danos à vegetação, tais como: amarelamento das folhas; desfolhamento prematuro; diminuição do crescimento e da produtividade e até a morte. Promove

alterações na química do solo; a elevação da acidez do solo libera alguns metais pesados e alumínio, tornando-os mais solúveis; também pode torná-lo estéril, com conseqüências para a vegetação; pode impedir a atividade dos microorganismos, influenciando nos processos de decomposição e nitrificação. Ocasiona também a corrosão de monumentos históricos, estátuas, edificações, obras de arte e outros materiais [28], [44], [66].

De acordo com dados da EPA, a tabela III.3. resume alguns dos efeitos sobre a saúde humana.

Tabela III.3.: Efeitos da Exposição ao SO₂ Segundo Diferentes Níveis de Concentração

Característica/Efeito	Concentração
Ar de uma cidade não industrial	0,01 ppm
Concentração na qual asmáticos começam a sentir desconforto	0,5 ppm (por um minuto)
Limite de Odor	0,5 – 1,0 ppm
Nível a partir do qual mesmo pessoas saudáveis sofrem broncoespasmos	1,0 ppm (por uma hora)
Enfraquecimento da função pulmonar, Limite ocupacional	5,0 ppm (por 8h/dia)
Edema pulmonar e danos permanentes	20,0 ppm

Fonte: EPA, 1982.

- Óxidos de Nitrogênio (NO_x)

(1) Origem

Onde quer que um combustível fóssil de qualquer tipo for queimado em uma refinaria, os óxidos de nitrogênio serão formados. Tal fato se dá a partir de duas formas distintas: pela combinação do nitrogênio e do oxigênio que compõem o ar utilizado nas reações de combustão, quando este é submetido a elevadas temperaturas; e pela oxidação do nitrogênio que está naturalmente presente no combustível, sob forma de compostos orgânicos nitrogenados [59].

(2) Efeitos sobre a Saúde Humana

Exposição Aguda

O NO_2 é relativamente insolúvel em água. Em consequência, quando inalado, atinge os alvéolos pulmonares, onde se transforma em ácido nitroso (HNO_2) e ácido nítrico (HNO_3), que são altamente irritantes para o tecido pulmonar, provocando tosse e dificuldade para respirar. Ao se dissociar, o ácido nítrico forma nitratos e nitritos, e estes provocam lesões locais nos tecidos e distúrbios sistêmicos.

A concentração do gás entre 100 e 500 ppm pode ocasionar morte súbita devido à constrição brônquica, edema pulmonar e insuficiência respiratória. Outras causas possíveis de morte, só que tardia (semanas após a exposição), podem ser a infecção pulmonar, a bronquite ou a pneumonia.

Nos olhos, o NO_2 provoca conjuntivite.

No sangue, óxido nítrico liga-se à hemoglobina no mesmo sítio do oxigênio, sendo que com uma afinidade 1400 vezes maior, o que resulta numa redução no transporte deste.

No aparelho cardiocirculatório, pode ocorrer insuficiência, surgindo pulso fraco e taquicardia, dilatação do coração e congestão torácica.

No sistema nervoso central, o NO_2 provoca inquietação, letargia, perda da consciência, ansiedade e confusão mental.

No aparelho digestivo surgem náuseas e dor abdominal [33].

Exposição Crônica

Alguns autores têm relatado sonolência, tontura e vômitos, que podem estar associados às alterações sangüíneas.

O NO_2 é suspeito de carcinogenicidade. Experimentos com animais de laboratório mostraram testes positivos para genotoxicidade (danos ao DNA), mutagenicidade e aberrações cromossômicas.

Ao contrário do SO_2 , que é rapidamente absorvido nos fluidos das vias aéreas superiores, o NO_2 é menos solúvel e, portanto, pode penetrar fundo nos pulmões, onde ocorrem, então, danos nos tecidos. Naqueles ocupacionalmente expostos a altos níveis

de NO₂, os efeitos adversos, como o edema pulmonar normalmente não aparecem até muitas horas depois de a exposição ter cessado.

Em estudos toxicológicos com animais mudanças fisiológicas ou patológicas anormais somente foram observadas sob concentrações maiores do que aquelas encontradas nas condições ambientais “normais”. Nos níveis mínimos de exposição nos quais os efeitos adversos foram detectados, as mudanças patológicas incluíram o rompimento dos tecidos alveolares e a obstrução dos bronquíolos. Exposições a níveis mais altos causaram danos mais severos aos tecidos, que em ratos e coelhos pareciam tratar-se de enfisema.

Esses estudos também indicaram que o NO₂ pode ser um agente causador ou agravante de infecções respiratórias. Também existem evidências de que o NO₂ pode danificar os mecanismos de defesa do sistema respiratório, permitindo a proliferação de bactérias e a invasão dos tecidos pulmonares por microorganismos.

Uma variedade de estudos epidemiológicos foi efetuada para se determinar se a exposição ao NO₂ nos níveis ambientais é suficiente para causar doenças ou sintomas respiratórios. Tais estudos não demonstraram nenhuma relação significativa [33].

(3) Efeitos sobre o Meio Ambiente

Os NO_x são gases capazes de causar danos à vegetação. Entretanto as concentrações necessárias para provocar esse efeito são consideravelmente altas, passíveis de ocorrer em ambientes muito poluídos, como aqueles próximos a fontes poluidoras como as indústrias. Esses danos se traduzem em lesões irregulares, brancas ou marrons, nos tecidos próximos à margem das folhas. Também contribuem para aumentar a acidez das águas, formando as chuvas ácidas, cujos efeitos foram detalhados no item anterior.

Além disso, há também uma sinergia de efeitos entre o NO₂ e o SO₂, que em baixas concentrações e juntos provocam alterações na vegetação, sendo esse fato freqüentemente observado em áreas urbanas e industriais.

Os óxidos de nitrogênio também são os principais componentes requeridos para a formação do *smog* fotoquímico. A contaminação fotoquímica acontece como consequência da aparição na atmosfera de agentes oxidantes, originados pela reação

química entre os óxidos de nitrogênio, os hidrocarbonetos e o oxigênio em presença da radiação ultravioleta dos raios solares. A formação destes oxidantes é favorecida em situações de altas pressões associadas a uma forte insolação e poucos ventos, que dificultam a dispersão dos contaminantes primários. A mistura resultante de todas essas substâncias dá origem ao *smog* fotoquímico, cujo aspecto é o de uma névoa acinzentada que recobre as regiões contaminadas. A contaminação fotoquímica também produz danos à vegetação em concentrações que já estão sendo alcançadas em algumas cidades [28], [44], [66].

A tabela III.4. resume alguns dados da EPA para os NO_x.

Tabela III.4.: Efeitos da exposição aos NO_x Segundo Diferentes Níveis de Concentração

Característica/Efeito	Concentração
Ar das Cidades	< 80 ppb
Aumento da frequência respiratória em ratos	0,8 ppm (por poucas horas)
Percepção de odor pungente	1 – 3 ppm
Aumento da falta de ar em seres humanos	2,5 ppm (por 1 hora)
Limite Ocupacional	5 ppm (por 8 h/dia)
Aumento reversível da falta de ar em seres humanos	5 ppm (por 10 minutos)
Edema pulmonar, fatal	100 – 150 ppm (por 1 hora)

Fonte: EPA, 1982.

- Monóxido de Carbono (CO)

(1) Origem

As unidades de combustão, tais como os aquecedores, caldeiras e *flares* emitem monóxido de carbono para a atmosfera, ainda que em quantidades que geralmente não são consideradas como sendo significativas. Por outro lado, no regenerador do catalisador da unidade de craqueamento catalítico são produzidas grandes quantidades de CO [59].

(2) Efeitos sobre a Saúde Humana

Exposição Aguda

A mais importante via de penetração é a respiratória, e o CO se difunde rapidamente através da membrana alveolar, chegando à corrente sangüínea, onde se une à hemoglobina das hemácias, formando carboxihemoglobina. Tal fato tem interferência imediata no suprimento de oxigênio para a atividade celular dos tecidos, pela impossibilidade de a carboxihemoglobina transportar o oxigênio.

A hemoglobina tem uma grande afinidade pelo CO, cerca de 200 – 300 vezes maior do que o oxigênio; em consequência, pequenas quantidades da substância no ar são suficientes para que os seus efeitos tóxicos se manifestem.

Os efeitos clínicos da intoxicação pelo CO dependem da concentração à qual o indivíduo foi exposto, variando desde a dor de cabeça leve e tontura, até náuseas, vômitos, coma e até mesmo a morte. Pode ocorrer também a redução da acuidade visual e da destreza manual.

Os efeitos no homem variam de acordo com o nível de concentração sangüínea da carboxihemoglobina e tal fato foi verificado tanto em estudos experimentais como epidemiológicos [33].

A tabela III.5. relaciona os diferentes níveis de concentração do ar com o percentual de carboxihemoglobina no sangue.

Tabela III.5: Efeitos Agudos da Exposição Humana ao Monóxido de Carbono

Concentração atmosférica de CO (ppm)	Tempo Médio para acumulação (minutos)	% de carboxihemoglobina	Sintomas
50	150	7	Dor de cabeça leve
100	120	12	Dor de cabeça moderada e tontura
250	120	25	Dor de cabeça severa e tontura
500	90	45	Náuseas vômitos, colapso
1000	60	60	Coma
10000	5	95	Morte

Fonte: <http://bohr.quimica.ufpr.br/Servicos/Seguranca/toxicolo.html>, 2000.

Exposição Crônica

Os efeitos adversos sobre a saúde são consequência da baixa concentração de oxigênio no sangue, que ocasiona o aparecimento de sintomas como dores de cabeça, fadiga, vertigens, dores no peito, dificuldade para respirar e taquicardia. Estudos também demonstraram que pode haver degeneração do músculo do miocárdio nos indivíduos expostos. As concentrações de carboxihemoglobina no sangue necessárias para a ocorrência de tais sintomas já foram comentadas no parágrafo anterior.

A exposição ao CO também provoca efeitos teratogênicos nos fetos de mulheres grávidas [33].

(3) Efeitos sobre o Meio Ambiente

Na verdade o CO não pode ser considerado como um contaminante atmosférico no sentido estrito, pois é encontrado em atmosferas puras de modo natural e, além disso, ao entrar na atmosfera é oxidado e transforma-se em CO₂. Entretanto, o acúmulo deste

último na atmosfera oferece alguns riscos, entre eles uma possível modificação no clima da Terra decorrente do efeito estufa [66].

- Gás Sulfídrico

- (1) Origem

O gás sulfídrico é gerado nas unidades de polimerização, na etapa de lavagem cáustica, assim como nas unidades de tratamento de gás ácido e recuperação de enxofre [21], [59].

- (2) Efeitos sobre a Saúde Humana

O gás sulfídrico é um gás altamente tóxico e irritante, que atua sobre o sistema nervoso, os olhos e as vias respiratórias. A intoxicação pela substância pode ser aguda, subaguda ou crônica, dependendo da concentração do gás no ar, da duração, da frequência da exposição e da suscetibilidade individual [33].

Exposição Aguda

O H₂S é um gás volátil, e a principal via de penetração é a respiratória, sendo a absorção cutânea por parte do homem ainda discutida. A partir do momento em que o H₂S atinge a corrente sanguínea, ele se distribui por todo o organismo, produzindo efeitos sistêmicos. No sistema nervoso central: excitação seguida de depressão, fraqueza, dor de cabeça, náuseas, vômito, hiperexcitabilidade, alucinações, amnésia, irritabilidade, delírios, sonolência, fraqueza, chegando até as convulsões e a morte. No sistema respiratório: tosse, às vezes expectoração sanguinolenta, respiração acelerada, espasmo brônquico, às vezes edema agudo de pulmão, rinite com perda de olfato, broncopneumonia e traqueobronquite.

O odor do H₂S não é um parâmetro seguro para se avaliar concentrações perigosas, pois ocorre fadiga olfatória em cerca de 2 – 15 minutos em concentrações acima de 100 ppm, isto é, o odor deixa de poder ser percebido.

A ação irritante do H₂S sobre a pele e as mucosas gastrintestinais provoca prurido e vermelhidão. Nos olhos surgem conjuntivite, fotofobia, lacrimejamento e opacificação da córnea [33].

Exposição Crônica

Ainda não existe concordância na literatura quanto aos efeitos da exposição crônica ao H₂S pelo homem. Contudo, estudos mostram a possível ocorrência de efeitos sistêmicos, tais como: alterações neurológicas, distúrbios neurovegetativos, vertigens, dores de cabeça, nervosismo, paralisia, fraqueza e polineurites. Taxas elevadas de abortamento foram encontradas em mulheres grávidas expostas ao H₂S; distúrbios digestivos, como perda de apetite, perda de peso e náuseas também foram observados, bem como conjuntivite, inflamação das vias aéreas superiores e bronquite crônica [33].

(3) Efeitos sobre o Meio Ambiente

A exposição ao gás sulfídrico provoca o chamuscamento das folhas dos vegetais, e ele, ao combinar-se com as águas das chuvas dá origem ao ácido sulfídrico, que, por sua vez, provoca necrose nas partes superiores das folhas, similares a outras lesões provocadas por outros compostos ácidos ou básicos.

Há também o problema do odor desagradável que fica no ambiente, semelhante ao de ovos podres [44], [48].

- Benzeno, Tolueno e Xileno (BTX)

(1) Origem

O benzeno, o tolueno e os xilenos são componentes do petróleo, portanto estão presentes em muitas operações de refino. Além disso, tais compostos também são produzidos durante o processo de reforma catalítica. A volatilidade natural dos mesmos faz com que as emissões fugitivas sejam a maior fonte de liberação dos mesmos. Fontes pontuais de emissão incluem o processo de separação desses compostos [21].

(2) Efeitos sobre a Saúde Humana

Exposição Aguda

O benzeno é um líquido incolor, com odor aromático característico, altamente volátil. Sendo muito lipossolúvel, ele é rapidamente absorvido pela via respiratória quando inalado, e devido à sua grande afinidade por gordura é distribuído e armazenado em tecidos ricos em gorduras, tais como o sistema nervoso central e a medula óssea.

Cerca de 50 % do total de benzeno inalado são absorvidos pelo organismo. Do total absorvido, 10 a 50% são eliminados pela urina, após serem metabolizados no fígado.

O efeito agudo na via respiratória é de irritação dos brônquios e da laringe, surgindo tosse, rouquidão e edema pulmonar. Porém, o benzeno atua predominantemente sobre o sistema nervoso central, agindo como depressor do mesmo, levando ao aparecimento de fadiga, dores de cabeça, tonturas, convulsão, coma e morte em consequência de parada respiratória. O benzeno predispõe a arritmias cardíacas graves, devido à sensibilização do músculo do miocárdio. A exposição a altas concentrações (mais de 20000 ppm) é rapidamente fatal.

O benzeno na forma líquida pode ser absorvido através da pele, onde pode provocar efeitos irritantes como dermatite de contato, eritema (áreas avermelhadas) e bolhas, por causa de seu efeito desengordurante.

O contato com os olhos provoca sensação de queimação, com lesão das células epiteliais.

A ingestão de benzeno provoca sensação de queimação na mucosa oral, na faringe e no esôfago, tosse e dor. A ingestão da substância na dosagem de 15 a 20 mL pode provocar a morte no adulto [32], [33].

Exposição Crônica

A exposição crônica ao benzeno pode produzir um ataque à medula óssea, o que pode traduzir-se em anemia aplástica e leucemia aguda. Aberrações nos cromossomos têm sido observadas em animais e homens expostos ao benzeno, tanto em células da medula óssea como em linfócitos da corrente sangüínea.

O benzeno também é classificado como cancerígeno e imunodepressor, pois promove um decréscimo na quantidade de leucócitos, hemácias e plaquetas do sangue.

A exposição prolongada ao benzeno também pode produzir fadiga, náuseas, perda do apetite, vertigem, dor de cabeça, irritabilidade e nervosismo. O contato prolongado com a pele causa secura, fissura e dermatite.

O benzeno também provoca danos ao fígado, quando da sua exposição prolongada.

O problema do benzeno nas refinarias parece inserir-se muito melhor no contexto ocupacional do que tratar-se apenas de uma questão da poluição do ar. O benzeno tem grau de insalubridade máximo e seu grau de risco à saúde é considerado moderado à exposição aguda, e alto à exposição crônica excessiva (API), tendo sido, também, confirmado como carcinogênico para o homem e para os animais [32], [33].

A Tabela III.6. resume os principais efeitos sobre o organismo humano das diversas concentrações de benzeno.

Tabela III.6: Efeitos no Organismo das Diferentes Concentrações do Benzeno

Concentração de Vapores de Benzeno (ppm)	Tempo de Exposição	Resposta
25	8 horas	Nenhuma
50 – 100	6 horas	Leve sonolência e dor de cabeça leve
500	1 hora	Sintomas de toxicidade aguda
7000	30 minutos	Perigoso para a vida, efeitos imunodepressores
20000	5 minutos	Fatal

Fonte: API, 1998.

OBS: Os xilenos e o tolueno podem ser considerados como tendo efeitos tóxicos iguais aos do benzeno. Entretanto, o benzeno é único na maioria desses efeitos, comprovando que os primeiros registros de toxidez de tolueno e xilenos não levaram em conta o fato de o benzeno estar presente nesses compostos [25].

(3) Efeitos sobre o Meio Ambiente

Um modo comum através do qual substâncias químicas promovem intoxicações agudas, particularmente em organismos aquáticos, é a narcose. A narcose ocorre quando uma substância química se acumula, de maneira não específica, nas membranas celulares e interfere com o funcionamento normal dessas membranas. A resposta típica a este fenômeno é um decréscimo de atividade, redução da reação a estímulos externos e maior pigmentação, no caso dos peixes. Os efeitos são reversíveis, e os organismos normalmente retornam à condição inicial quando a substância é removida do meio ambiente no qual eles vivem. Entretanto, a narcose prolongada pode resultar em morte. O benzeno é uma das substâncias químicas que provocam a narcose [30].

O tolueno pode ser degradado por microorganismos. O xileno possui uma mobilidade moderada através do solo, onde pode persistir por muitos anos, ainda que

uma parte possa também ser biodegradada. O benzeno também pode ser biodegradado, mas somente na presença de oxigênio.

Os três compostos, ao evaporarem, reagem com outras substâncias nas camadas mais baixas da atmosfera, contribuindo, deste modo, para a formação de ozônio, e conseqüentemente, para a formação do *smog* fotoquímico [21].

- Material Particulado

- (1) Origem

A maior fonte potencial de emissões de material particulado para a atmosfera é a unidade de regeneração do catalisador de craqueamento catalítico. Os gases de exaustão dos aquecedores e das caldeiras também podem conter partículas, porém em quantidades muito menores [59].

- (2) Efeitos sobre a Saúde Humana

A intensidade do dano causado pelas partículas varia de acordo com as suas propriedades químicas e físicas, principalmente o seu diâmetro médio.

Os efeitos das partículas sobre a saúde concentram-se no aparelho respiratório, e estão associados à concentração das partículas, ao tempo de exposição e à capacidade do sistema respiratório em remover as partículas do ar inalado.

Levando-se em consideração as partículas não tóxicas, alguns dos efeitos sobre a saúde humana podem ser: aumento do número de mortes devidas à bronquite, aumento da mortalidade devida a doenças respiratórias e cardíacas, aumento da gravidade e freqüência das doenças do trato respiratório e aumento da incidência de bronquites.

As partículas, mesmo maiores, podem aumentar os efeitos fisiológicos dos gases irritantes presentes no ar. Exemplo típico desse sinergismo é o acentuado efeito da mistura entre partículas e dióxido de enxofre. Elas também podem funcionar como

catalisadores e transformar quimicamente os poluentes iniciais, criando substâncias ainda mais nocivas.

Agem como veículos para microorganismos (fungos, bactérias e vírus) e outras substâncias orgânicas ou, para minerais adsorvidos como os hidrocarbonetos policíclicos, reconhecidamente cancerígenos, que se alojam em seus poros.

Dentre as partículas inaláveis, as mais grossas ficam retidas na parte superior do sistema respiratório. Quanto mais finas, as partículas penetram mais profundamente, atingindo inclusive os alvéolos pulmonares [33].

(3) Efeitos sobre o Meio Ambiente

Várias espécies de vegetação e variedades dentro das espécies diferem na sua suscetibilidade aos poluentes particulados. De um modo geral, como os outros poluentes do ar, a poluição por material particulado prejudica a agricultura, através da diminuição do valor do produto (a quantidade e/ou a qualidade podem ser afetadas e a época de venda pode ser adiantada ou atrasada) ou do aumento do custo de produção (necessidade do uso de fertilizantes, irrigação, etc.).

As poeiras podem causar danos tanto diretos quanto indiretos à vegetação. Uma variedade de efeitos já foi observada, entre eles: redução das colheitas, mas sem se observarem danos visíveis, aumento na incidência de doenças, danos severos às células das folhas, supressão da fotossíntese e morte de árvores. Os danos podem resultar da formação de uma crosta espessa sobre as folhas, que suprime a fotossíntese e/ou intoxicação alcalina/ácida quando se produzem tais soluções com a água das chuvas. Este último fator provoca alterações no pH do solo, muitas vezes danosas para as plantas.

A contaminação do solo e da vegetação por aerossóis metálicos também é outro fator relevante. Aerossóis com níveis significativamente elevados de chumbo e/ou outros metais pesados elevam a concentração desses metais no solo e conseqüentemente na vegetação das vizinhanças das fontes emissoras. A presença desses metais pode resultar em severa devastação da vegetação e em desnudação da paisagem, como resultado da contaminação do solo e subsequente acúmulo de níveis metálicos fitotóxicos pelas plantas. Este problema é mascarado pela presença, também, de altas concentrações de SO_x que geralmente com as emissões de aerossóis com metais. Entretanto, observações

de vegetações ao redor de fontes emissoras indicam que o crescimento da vegetação continua a ser suprimido mesmo quando as emissões de SO_x não estão ocorrendo. A causa dessa supressão do crescimento das plantas é, aparentemente, o solo contaminado por metais pesados.

Esse tipo de emissão também pode reduzir a visibilidade e criar danos para o transporte ocasionando acidentes. A diminuição da visibilidade reduz o alcance visual dos objetos e promove a desfiguração das paisagens, ao sujar roupas, prédios e monumentos.

A maioria dos particulados de pequeno tamanho também serve como um excelente núcleo na formação de nuvens de gotas. Conseqüentemente, isto pode causar o aumento da precipitação a jusante de grandes fontes de emissão de material particulado [28], [44], [48].

A Tabela III.7 mostra, resumidamente, os resultados de uma variedade estudos epidemiológicos que demonstram uma aparente relação de causa e efeito entre os diversos níveis de material particulado presentes no ar e os efeitos adversos sobre a saúde humana.

Tabela III.7: Relação de Causa e Efeito entre Níveis de Concentração de Material Particulado e Danos à Saúde Humana

Concentração de PM₁₀	Efeito
1000 µg/ m ³	Aumento no número de mortes
250 – 500 µg/ m ³	Agravamento da bronquite
200 – 420 µg/ m ³	Pequenas mudanças pulmonares reversíveis em crianças

Fonte: EPA, 1982.

- Acetileno, Butano, Etano, Eteno, GLP, Metano, Propano e Propeno (VOC's)

(1) Origem

Dentro das refinarias existem muitas fontes de emissões gasosas que são predominantemente constituídas por hidrocarbonetos voláteis. As principais fontes incluem:

- Tanques de Armazenamento;
- Terminais de Carga e Descarga de Cru e Derivados;
- Separadores de Água e Óleo;
- Unidades de Regeneração de Catalisadores;
- Bombas, Válvulas, Flanges e Compressores;
- Sistemas de Vácuo;
- Torres de Resfriamento;
- *Flares* [59].

(2) Efeitos sobre a Saúde Humana

Essas substâncias são classificadas como asfixiantes simples e quando presentes em altas concentrações reduzem a pressão parcial do oxigênio no sangue provocando hipóxia (baixa oxigenação). Todos são incolores e, além disso, o metano, etano e o CO₂ não têm cheiro. O acetileno tem odor fraco semelhante a alho e o propeno, propano, butano e o GLP (que é uma mistura não especificada de propano, propeno e butano) têm um leve odor de petróleo [33].

Exposição Aguda

Num ambiente com baixas concentrações de oxigênio surgem efeitos no organismo. A concentração de oxigênio no ar para que não ocorram sintomas de asfixia não deve ser inferior a 18 % por volume. Concentrações de oxigênio inferiores a 11% provocam perda de consciência. Concentrações abaixo de 6% causam parada respiratória e morte.

Dependendo da saturação de oxigênio no sangue arterial, os efeitos da exposição aos asfixiantes simples podem ser classificados em quatro estágios [33].

1. Estágio Indiferente

A porcentagem de oxigênio saturado é de 90 – 98 %, e o único distúrbio é uma diminuição de visão noturna.

2. Estágio Compensatório

A porcentagem de oxigênio saturado é de 82 – 90 %, surgindo pequenos distúrbios funcionais, que são mais evidentes em pacientes portadores de doença pulmonar, cardíaca ou hematológica.

3. Estágio de Distúrbios

A porcentagem de oxigênio saturado é de 64 – 70 %, surgindo dificuldade respiratória, alteração de sensibilidade nas extremidades, distúrbios no humor, dor de cabeça, confusão mental, diminuição na coordenação e no julgamento e cianose (extremidades corporais arroxeadas).

4. Estágio Crítico

A porcentagem de oxigênio saturado é de 60 – 70 % ou menos, surgindo deterioração da coordenação e do julgamento em 3 a 5 minutos de exposição e perda de consciência.

A baixa concentração de oxigênio provocada pelos asfíxiantes simples leva ao aparecimento de distúrbios em diversos sistemas orgânicos. No sistema cardiovascular surgem arritmias, hipotensão (pressão baixa), isquemia do miocárdio e parada cardíaca. No sistema respiratório surgem hiperventilação e cianose.

No sistema nervoso central surge dor de cabeça, sonolência, confusão mental, tontura, perda de memória e inconsciência. No sistema digestivo surgem náuseas e vômitos. A exposição da pele aos asfíxiantes em sua forma liquefeita provoca queimaduras por hipotermia [33].

(3) Efeitos sobre o Meio ambiente

Os hidrocarbonetos que contêm até quatro átomos de carbono são gases à temperatura ambiente, e são estes os mais importantes do ponto de vista da contaminação atmosférica, pois favorecem a formação das reações fotoquímicas, contribuindo para o surgimento do *smog* fotoquímico, como já explicado anteriormente [15].

- Amônia

(1) Origem

A amônia é formada a partir dos compostos nitrogenados presentes no petróleo cru e pode ser encontrada em muitas unidades das refinarias de petróleo. Amônia gasosa é frequentemente liberada nas unidades de destilação, de craqueamento e de tratamento final. Também são geradas emissões de amônia nas plantas de tratamento dos efluentes hídricos das refinarias [21].

(2) Efeitos sobre a Saúde Humana

Exposição Aguda

A amônia produz lesão tissular, agindo de modo semelhante a um álcali corrosivo. É muito solúvel em água e, portanto, atua na mucosa umedecida das vias aéreas superiores e nos olhos. É um gás irritante para o nariz e para a garganta, levando à tosse e a dificuldades para respirar. Nos olhos, leva ao lacrimejamento, edema palpebral, úlcera da córnea, atrofia da íris e cegueira, devido à catarata tardia e atrofia da retina.

A amônia é um severo irritante para os olhos, as vias respiratórias e a pele. Nas vias respiratórias seus vapores provocam faringite, laringite, broncoespasmo, dor torácica, dispnéia (dificuldade para respirar) e traqueíte.

Em altas concentrações (2400 – 6500 ppm), a amônia atua sobre os pulmões, causando edema agudo, asfixia, devido ao envolvimento do sistema nervoso central, surgindo parada respiratória, alterações no ritmo e nos batimentos do coração [32], [33].

O contato da pele e das mucosas com a amônia líquida provoca queimaduras graves.

Na via digestiva, a irritação provoca náuseas, vômitos, sensação de queimação e edema dos lábios, da boca e do nariz. Com a ingestão ocorrem queimaduras da boca, esôfago, podendo inclusive ocorrer perfuração gástrica [33].

Exposição Crônica

Na exposição em longo prazo, a amônia pode causar bronquite crônica, enfisema pulmonar e asma, segundo alguns autores [33].

(3) Efeitos sobre o Meio Ambiente

A vegetação atingida adquire coloração verde forte, tornando-se marrom ou verde ao secar. Em algumas espécies pode ocorrer escurecimento geral. Entretanto, os danos em vegetações provocados pela amônia são usualmente observados em vazamentos acidentais de amônia anidra, que é usada em agricultura como fertilizante. Os danos agudos são caracterizados por pontos negros necrosados ao longo das margens das folhas das plantas mais sensíveis [28].

III.3. Medidas de Controle das Emissões Atmosféricas

A utilização de técnicas de controle de poluição do ar tem como objetivo a destruição ou a coleta de poluentes. As técnicas ou planos de controle da poluição atmosférica muitas vezes requerem que se faça, também o uso de outras abordagens de controle, no sentido de que se obtenha o atendimento aos padrões de emissão e/ou qualidade do ar exigidos pela legislação ambiental em vigor.

As refinarias de petróleo são consideradas fontes estacionárias de poluição atmosférica.

Os equipamentos de controle são normalmente projetados para os poluentes gasosos ou particulados. Poucos são eficientes no controle de ambos os tipos. Alguns são especialmente projetados para o controle de poluentes específicos ou mesmo para o controle de um determinado tamanho de material particulado. A legislação ambiental vigente para as emissões atmosféricas tem grande importância na seleção da técnica de controle que será empregada, assim como os custos envolvidos na sua implantação.

A seguir, serão sucintamente descritas as técnicas de controle da poluição atmosférica mais amplamente empregadas.

Controle de Emissões de Poluentes Gasosos

- Controle por Diluição na Atmosfera Através de Dispersão

O uso de chaminés de alturas adequadas, projetadas em função das condições de dispersão dos poluentes na atmosfera local, reduz a concentração de poluentes ao nível do solo. Essa abordagem de controle das emissões pode ajudar no alcance dos padrões de qualidade do ar desejados, pois a atmosfera tem um grande poder de diluir, dispersar, e algumas vezes, até de destruir uma grande variedade de poluentes.

Uma chaminé eficiente para tal propósito deve ter, uma altura mínima de duas vezes e meia a altura do prédio mais alto das vizinhanças da fonte poluidora em questão. O cálculo da altura também depende grandemente das condições de dispersão, tais como: ventos, temperatura, difusão e etc. O uso de tais chaminés, por outro lado, pode em alguns casos representar um fator de risco para o tráfego de aviões na região onde estão presentes [58].

Trata-se, no entanto, de uma metodologia extremamente controversa, pois o uso de chaminés corretamente dimensionadas não resolve o problema da emissão de poluentes em si, apenas o mascara, ou transfere de local. O poluente pode atingir uma zona estável da atmosfera, ser transportado por grandes distâncias, e depois ser precipitado como chuva ácida.

- Absorção de Gases

Tal processo consiste em uma separação de gases, onde se utiliza uma fase líquida como absorvente. Tal separação baseia-se na solubilidade preferencial ou na reatividade química do gás poluente com a fase líquida. Nesta técnica, os gases efluentes, isto é, os gases que são emitidos pela fonte poluidora, passam através de equipamentos denominados absorvedores, que contêm o líquido absorvente. Este líquido remove ou modifica um ou mais dos componentes mais ofensivos ao meio ambiente presentes na corrente gasosa.

Existem diversos tipos de equipamentos que operam segundo o princípio exposto acima, tais como: torres recheadas, torre de pratos, tanques agitados, entre outros.

A técnica de absorção de gases aplica-se à remoção de óxidos de enxofre, de vapores de ácido sulfúrico, de gás sulfídrico (vide Tratamento com DEA, Capítulo II) e de óxidos de nitrogênio, entre outros compostos que não são emitidos pelas refinarias de petróleo [58], [59].

- Adsorção de Gases

A adsorção de gases baseia-se na reação dos gases poluentes com uma substância adsorvente sólida. A adsorção é um fenômeno físico-químico, que tem lugar quando as moléculas ou átomos do gás se concentram na superfície do sólido usado como adsorvente.

Os adsorventes sólidos utilizados pela indústria são geralmente capazes de adsorver gases orgânicos e inorgânicos, e um dos mais utilizados é o carvão ativado, que é muito eficaz na remoção de solventes orgânicos voláteis. Também são adsorventes industriais a sílica-gel, alumina ativada e bauxita, sendo que esta última é muito utilizada no tratamento de frações do petróleo e na secagem de gases.

Os equipamentos de adsorção incluem adsorvedores de leito-fixo e leito móvel, entre outros [58], [59].

- Combustão

Muitos compostos orgânicos liberados durante as operações de refino podem ser convertidos em CO₂ e água, a partir do processo de combustão. A fim de se obter uma combustão completa é importante que se observe cuidadosamente variáveis como: proporção de oxigênio, temperatura da queima, turbulência e tempo.

Um bom exemplo do uso dessa medida de controle de poluição nas refinarias é o uso de caldeiras de queima de CO, junto aos regeneradores de catalisador. O CO liberado na regeneração é queimado nas caldeiras, transformando-se em CO₂. Além do benefício do ponto de vista ambiental, a caldeira ainda gera calor para consumo próprio da unidade.

Os *flares* das refinarias promovem a queima de gases tóxicos e perigosos, nas unidades que manuseiam hidrocarbonetos, amônia, hidrogênio e cianeto de hidrogênio, além de outros que possam ser eventualmente emitidos em situações de emergência, as quais exigem liberação imediata de grandes volumes desses gases, seja para proteção da planta ou das pessoas. A combustão nos *flares* é o melhor meio de se dispor de tais poluentes [58], [59].

Controle de Emissões de Material Particulado

- Ciclones

Ciclones são equipamentos de coleta de material particulado, para partículas usualmente maiores do que 10 µm. Este equipamento é um coletor inercial, em formato de cone, sem partes móveis. O gás efluente, contaminado com o material particulado, é acelerado através de um movimento espiral, sofrendo a ação de uma força centrífuga. As partículas são então arremessadas para fora da espiral de gás, se chocam com as paredes do ciclone e caem saindo pelo fundo do equipamento, de onde são removidas, através de um sistema de válvulas.

- Filtros

Os filtros são utilizados quando é necessária uma elevada eficiência de controle, geralmente para partículas com diâmetros menores do que 5 μm . Esses equipamentos consistem em filtros, de lã ou outro tecido, através dos quais é forçada a passagem do ar poluído. Os particulados ficam, deste modo, retidos no tecido.

- Coletores Úmidos

Os coletores úmidos são utilizados quando as partículas que devem ser coletadas estão molhadas, muito quentes ou são corrosivas. O princípio de operação desses equipamentos baseia-se na diferença entre as velocidades das gotas do líquido coletado (sozinho) e das partículas sólidas poluentes misturadas com o líquido.

Nesses equipamentos, a corrente gasosa é umidificada com jatos de água, e as gotas do líquido resultante são atomizadas. Essa mistura líquido-partículas suspensa na corrente gasosa é então enviada a um equipamento de separação inercial, disposto no fim de sua trajetória, que, então, remove as partículas. A presença das gotículas de água “aumenta” o tamanho das partículas, o que faz com que a eficiência de coleta do separador inercial seja também aumentada.

Existem diversos tipos de equipamentos, de diferentes complexidades, que operam com base neste princípio [47], [58].

- Precipitadores Eletrostáticos

Esses equipamentos utilizam uma corrente elétrica de alta voltagem para separar os particulados do gás. Quatro passos básicos estão envolvidos: as partículas são eletricamente carregadas através de um processo de ionização, são transportadas até uma superfície coletora pela ação da força que o campo elétrico exerce sobre elas, sua carga elétrica é neutralizada na superfície coletora e, por fim, as partículas são removidas da superfície coletora. Os precipitadores eletrostáticos possuem alta

eficiência de coleta, e podem ser usados para o tratamento de correntes gasosas quentes[47], [58].

III.4. Medidas de Minimização das Emissões Atmosféricas

A minimização das emissões atmosféricas das refinarias é, em muitos casos não somente possível, mas também passível de ser efetuada a partir de procedimentos simples. Algumas medidas que podem ser tomadas nesse sentido são:

- a. Substituição dos tanques de armazenamento de cru e derivados, de teto fixo por tanques de teto flutuante;
- b. Melhoria da combustão nos fornos, aquecedores e caldeiras, pois quanto mais eficiente é a reação de queima menor quantidade de poluentes é emitida (tal medida tem um efeito preciso sobre as emissões de NO_x , CO e material particulado);
- c. Uso de combustíveis menos poluidores para a geração de calor e energia, como, por exemplo, o gás natural;
- d. Operação e manutenção adequada dos equipamentos, visando o seu funcionamento nas melhores condições possíveis, o que também reduz a quantidade de poluentes emitidos (tais medidas, assim como a otimização das reações de combustão, constituem as chamadas “Boas Práticas de Operação”);
- e. Modificação dos processos utilizados, optando-se por processos mais “limpos”, sempre que isso for possível e viável [53], [58], [59];
- f. Processamento de petróleos com menores teores de enxofre, sempre que isso for possível e viável.

IV. Os Efluentes Hídricos

No Capítulo II foram brevemente descritos os efluentes produzidos em cada uma das operações de uma refinaria. O objetivo do presente capítulo é caracterizar tais efluentes de uma forma mais detalhada, assim como descrever os possíveis efeitos que os mesmos podem acarretar sobre o meio ambiente quando descartados sem prévio tratamento.

IV.1. O Uso da Água pelas Refinarias

As refinarias são grandes consumidoras de água, gerando, em contrapartida, grandes quantidades de despejos líquidos, alguns de difícil tratamento [8].

Os efluentes hídricos gerados nas refinarias variam grandemente em quantidade e em qualidade, em função do tipo de petróleo processado, das unidades de processamento que compõem a refinaria em questão, e da forma de operação dessas unidades [62].

De um modo geral, as refinarias geram uma quantidade de efluentes líquidos que é relativamente proporcional às quantidades de óleo refinado. No caso do Brasil, as onze refinarias do sistema Petrobras geram entre 0,40 e 1,60 m³ efluente/ m³ óleo refinado na planta. Este fator é menor para as refinarias de maior capacidade de refino, assim como para aquelas mais recentemente construídas [62].

IV.2. Os Efluentes Hídricos Gerados no Processo de Refino de Petróleo

Assim como muitas outras indústrias, as refinarias de petróleo utilizam enormes quantidades de água para as suas atividades. Praticamente todas as operações de refino, desde a destilação primária até os tratamentos finais, requerem grandes volumes de água de processo e de resfriamento [55].

A principal função da água nas refinarias de petróleo é a de resfriamento, e o uso de circuitos de resfriamento fechados, que promove a recirculação dessas águas, pode reduzir a quantidade de água captada em mais de 90 %, assim como também acarretará a redução da quantidade de efluentes produzidos [20]. Entretanto, a extensão da recirculação e do reuso da água nas refinarias depende fortemente da disponibilidade de suprimentos de água de boa qualidade.

Depois do uso para resfriamento, o segundo principal uso de água nas refinarias é a alimentação das caldeiras. O vapor gerado pelas caldeiras é utilizado nos processos de retificação com vapor (“stripping”) e destilação. Como o vapor entra em contato direto com as frações do petróleo, o condensado resultante de tais operações pode ser contaminado [55].

Os efluentes de processo são usualmente definidos como qualquer água ou vapor condensado que tenha entrado em contato com óleo, estando este último sob a forma líquida ou gasosa, e que pode, portanto, conter óleo ou outros contaminantes químicos. Incluem soluções ácidas, soda exausta, águas de lavagem do petróleo cru e dos derivados, a água proveniente da etapa de dessalinização, os condensados resultantes da retificação a vapor e da destilação, assim como da limpeza ou regeneração com vapor dos catalisadores de processo. Além disso, as águas de chuva poderão ou não estar contaminadas, dependendo da região da refinaria de onde forem drenadas [55].

O óleo poderá ser encontrado emulsificado e não emulsificado com a água (livre) nos efluentes anteriormente citados. Na etapa de dessalinização, assim como no craqueamento, o sulfeto aparece usualmente como contaminante. O fenol aparece nos efluentes resultantes das etapas de craqueamento catalítico, produção de lubrificantes e de solventes e nas águas de lavagem da gasolina, seguintes aos tratamentos cáusticos .

O *American Petroleum Institute* (API) lista as seguintes fontes de acidez nos efluentes de refinarias: destilação do petróleo cru e dos produtos intermediários, tratamentos ácidos, craqueamento catalítico e limpeza de equipamentos que contribuem para a formação de ácido sulfídrico ou outros compostos ácidos. Já a alcalinidade dos efluentes, que aparece sob a forma de hidróxidos de sódio, cálcio e amônia, e de carbonatos, pode ser originada no tratamento cáustico dos destilados, nas etapas de adoçamento e purificação de gases ácidos, no controle de corrosão com agentes de neutralização, nas plantas de tratamento de efluentes, nas unidades de refrigeração que utilizam amônia e na conversão do nitrogênio durante o craqueamento catalítico [55].

Uma grande gama de compostos redutores, incluindo alguns dos anteriormente descritos, pode aparecer nos efluentes das refinarias, e estes contribuem para a demanda de oxigênio total dos mesmos. As fontes de tais substâncias são: os acumuladores das torres de destilação e de craqueamento, a água de refrigeração dos condensadores barométricos da destilação a vácuo, os agentes químicos oriundos do tratamento dos destilados, a manufatura de petroquímicos e as águas dos tanques de armazenamento do petróleo cru e dos derivados.

O sabor e o odor dos efluentes são causados principalmente pela presença de compostos fenólicos, naftênicos, nitrogenados e organo sulfurados. As principais fontes de tais compostos são as operações de tratamento para a remoção dos compostos oxigenados, nitrogenados e sulfurosos do petróleo cru e dos derivados, assim como a decomposição dos produtos da destilação e do craqueamento catalítico e das águas provenientes dos condensadores barométricos e da dessalinização.

Como anteriormente citado, não é possível generalizar as características dos efluentes de refino. Não existem duas refinarias semelhantes em tamanho, tipo de óleo processado, grau de complexidade, assim como no tipo, idade e condições de operação das unidades de processamento. A expressão da quantidade de poluentes gerados por quantidade de petróleo processado não pode ser generalizada para diferentes refinarias. Em contrapartida, refinarias completas e integradas geram efluentes que possuem maiores quantidades e uma faixa maior de tipos de poluentes do que aquelas que possuem apenas unidades simples de destilação e craqueamento e que processam a mesma quantidade de matéria-prima que a anterior [55].

A tabela IV.1. fornece as características dos despejos das refinarias mais habitualmente encontradas na literatura disponível sobre o assunto.

Tabela IV.1. Características dos Despejos das Refinarias de Petróleo

Parâmetro	Limites	
	Mínimo	Máximo
Temperatura (°C)	22	41
pH	6,2	10,6
DBO (mg/L)	17	280
DQO (mg/L)	140	3.340
Sulfetos (mg/L)	0,0	38
Dureza como CaCO ₃ (mg/L)	139	510
Alcalinidade como CaCO ₃ (mg/L)	77	356
Óleo (mg/L)	23	200
Fósforo (mg/L)	0,0	97
NH ₃ (mg/L como N)	0,0	120
Cloretos (mg/L)	19	1.080
Sulfatos (mg/L)	0,0	182

Fonte: Braile, 1979.

A cada etapa do processo de refinação, como anteriormente visto, diferentes efluentes hídricos são gerados. Deste modo, fica claro que tais despejos possuem características qualitativas e quantitativas variáveis, no que diz respeito à sua composição [10].

O API classificou os constituintes dos efluentes de acordo com as unidades da refinaria aonde são gerados, considerando-se uma refinaria simplificada.

A tabela IV.2. mostra tal classificação.

Tabela IV.2. Efluentes de Refinarias de Petróleo: Classificação das Substâncias Encontradas nos Efluentes da Indústria de Refino de Petróleo.

Unidade da Refinaria	Solutos Inerentes e Solutos Presentes nos produtos Finais	Solutos Resultantes de Reações Químicas	Emulsões e Suspensões Naturais, e as que Persistem nos Produtos Finais	Emulsões e Suspensões Resultantes de Ações Físicas e Químicas
Armazenamento de Cru	Compostos orgânicos sulfurados Ácidos: H ₂ S, CO ₂ , ácidos orgânicos, sais Inorgânicos: NaCl, MgCl ₂ , compostos de Fe e Al, CaCl ₂ , (NH ₄) ₂ S, etc.		Material em suspensão nos fundos dos tanques Sais Insolúveis, SiO ₂ , Al ₂ (SiO ₃) ₃ , S, substâncias finamente divididas Em alguns casos, compostos asfálticos	
Destilação	Compostos Orgânicos Nitrogenados e Sulfurados Fenóis e Compostos Semelhantes Ácidos Naftênicos	Sais Inorgânicos, sulfitos, sulfitos ácidos, Na ₂ CO ₂ , (NH ₄) ₂ S, Na ₂ S, sulfatos, sulfatos ácidos Ácidos e Alcalis: H ₂ S, NaOH, NH ₄ OH, Ca(OH) ₂ , (NH ₄) ₂ SO ₄ , (NH ₄) ₂ S, NH ₄ Cl	Sais orgânicos e inorgânicos, compostos de enxofre, ácidos sulfônicos e naftênicos e mercaptans insolúveis	Emulsões de água e óleo Sabões, emulsões de ceras, óxidos de metais
Craqueamento e Destilação (juntos)	Idem a Destilação	Idem a destilação, com a adição de fenóis e compostos fenólicos	Coque em Suspensão Sais Insolúveis, FeS e SiO ₂	Idem a Destilação
Tratamento de adoçamento, ácido sulfúrico, neutralização	Compostos orgânicos sulfurados, compostos orgânicos nitrogenados, Ácidos naftênicos Fenilatos	Compostos orgânicos sulfurados, compostos fenólicos, sulfonatos, soluções fracas de H ₂ SO ₄ e outras soluções ácidas	Material em suspensão: PbS, S, Compostos de enxofre, lamas ácidas e alcalinas Polímeros e resinas	Emulsões de ceras e de óleo e água Sais Inorgânicos: PbS, CaSO ₄ , CaHPO ₄

		Soluções Alcalinas fracas Sabões Sais Inorgânicos: CaCl ₂ , Na ₂ CO ₃ , Na ₂ SO ₄ , NaCl Óxidos dissolvidos em soluções alcalinas como: PbO, CuO, etc.		Sabões Óxidos: PO, Fe ₂ O ₂
Tratamento com Argilas	Idem a adoçamento	Compostos orgânicos sulfurados Compostos fenólicos e sulfonatos Soluções fracas de H ₂ SO ₄ e de outros ácidos Sais Inorgânicos: CaCl ₂ , Na ₂ CO ₃ , Na ₂ S Mercaptans	Argilas em suspensão, terra Polímeros e resinas	Argilas em suspensão, terra SiO ₂ , H ₂ SiO ₃ , Al(OH) ₃
Purificação e Recuperação de Gás	Compostos orgânicos sulfurados Compostos orgânicos nitrogenados	Sais inorgânicos: sulfatos, sulfatos ácidos, sulfitos, sulfitos ácidos, FeS, (NH ₄) ₂ S, Na ₂ CO ₃ , Na ₂ S Mercaptans	Compostos insolúveis de enxofre e mercaptans	Compostos de Fe e S em suspensão

Recuperação de Ácido	Sulfonatos Ácidos Minerais Compostos orgânicos nitrogenados	Sais inorgânicos, H ₂ SO ₄ , SO ₂ , SO ₃ Ésteres Orgânicos	Suspensões orgânicas Alguns compostos de enxofre Alguns compostos de nitrogênio	Lamas ácidas
Miscelânea				
Tratamento de Água de Resfriamento		Sais Inorgânicos: BaCl ₂ , NaCl, NaHCO ₃ , Na ₂ SO ₄ , Na ₂ HPO ₄ , CaHPO ₄ , etc.		Compostos insolúveis e coloidais: CaCO ₃ , BaCO ₃ , Ca(OH) ₂ , Mg(OH) ₂ , Ba(OH) ₂ , Ca ₃ (PO ₄) ₂
Proteção contra fogo	—	Sais Inorgânicos: NaHCO ₃ , Na ₂ SO ₄ , Al ₂ (SO ₄) ₃ Compostos Orgânicos		

Fonte: API, 1971.

A seguir, será descrita, de forma mais detalhada, a natureza de cada um desses efluentes, de acordo com a operação onde são gerados. Serão levadas em conta as unidades de operação mais habitualmente encontradas nas refinarias de petróleo.

- Armazenamento do Óleo Cru e dos Produtos

A produção de um poço de petróleo se constitui numa mistura de óleo, água e gás natural. No caso da recuperação primária, o teor de água é de cerca de 20 – 50%, enquanto que na recuperação secundária este valor chega à faixa de 60 – 70 %. Apesar do fato de ser retirada a água que se separa do óleo durante o transporte, restando, deste modo, menos de 2 % da mesma junto com o óleo antes da armazenagem, parte desta água de fundo se acumula durante a estocagem, juntamente com camadas de lodo e óleo armazenado na interface. Essa água fica então, com um alto conteúdo de matéria orgânica [19].

Durante o armazenamento do óleo cru, essa água se separa do mesmo, o que resulta em um efluente que contém óleo livre e emulsionado, sólidos em suspensão e uma lama de fundo.

O armazenamento de produtos intermediários gera um efluente que contém poli-sulfetos e sulfeto de ferro.

O armazenamento dos produtos finais pode gerar efluentes alcalinos de alta DBO, que antigamente também podiam conter chumbo tetraetila, quando este ainda era usado como aditivo para a gasolina. Os efluentes oriundos da limpeza dos tanques podem conter grandes quantidades de óleo, sólidos em suspensão e terem alta DQO.

- Dessalinização do Óleo Cru

Os efluentes oriundos da etapa de dessalinização do óleo cru, seja ela promovida através de meios químicos ou eletrostáticos, possuem alta DBO, alta DQO, contêm óleo livre e emulsionado, amônia, fenóis, sólidos em suspensão e altos teores de cloreto.

A presença de poluentes neste efluente varia muito, quantitativa e qualitativamente, principalmente por causa das diferentes origens do petróleo processado. O teor e a diversidade dos poluentes é grande.

Estima-se em 5 % em massa de carga alimentada ao processo a quantidade de efluente gerada nesta operação [19].

- Fracionamento

Os efluentes das etapas de destilação são gerados no topo dos fracionadores, e contêm altos teores de sulfetos, óleo, cloretos, mercaptans e fenóis. Os condensadores barométricos, que são equipamentos utilizados para promover a redução da pressão na destilação a vácuo, também geram efluentes que contêm emulsões de óleo e água muito estáveis. O uso de condensadores de superfície minimiza este problema [19].

- Craqueamento Térmico

Os efluentes são gerados nos acumuladores do fracionador e contêm óleo, amônia, fenol e sulfetos. Esse efluente é extremamente alcalino [19].

- Craqueamento Catalítico

O efluente do craqueamento catalítico é gerado nos retificadores a vapor e nos topos dos fracionadores. Essa é uma das etapas que produz maior quantidade de águas salinas [19]. Esse efluente é alcalino, possui altas DBO e DQO e contém óleo, sulfetos, amônia e fenol [30].

- Hidrocraqueamento

O efluente dessa etapa do processamento contém altos teores de sulfetos, fenóis e amônia [19].

- Reforma Catalítica

O volume de efluente gerado nesta etapa é relativamente pequeno, e o mesmo contém sulfetos, sendo também possível a presença de amônia, mercaptans e óleo [19].

- Coqueamento

O efluente dessa etapa é altamente alcalino, contém sulfetos amônia, sólidos em suspensão e tem alta DQO [21].

- Polimerização

O volume de efluente gerado nesta etapa também é relativamente pequeno, entretanto este efluente contém altos teores de sulfetos, mercaptans e amônia [19].

- Alquilação

Os efluentes desta etapa de processamento são gerados nos acumuladores da seção de fracionamento, no reator de alquilação e na seção de lavagem cáustica. Eles se caracterizam por conterem sólidos dissolvidos e em suspensão, sulfetos e catalisador gasto (normalmente ácido sulfúrico ou fluorídrico), têm alta DQO e baixo pH [19].

- Isomerização

Os efluentes gerados na etapa de isomerização se caracterizam por conter fenóis e outros materiais que demandam oxigênio [19].

- Extração por Solvente

Esses efluentes contêm solventes tais como: fenóis, glicóis e aminas, assim como óleo [19].

- Desparafinação

Esse efluente contém o solvente utilizado no processo, oriundo de vazamentos. Normalmente esse solvente é a metil etil cetona [19].

- Hidrotratamento

Os efluentes são gerados principalmente nos acumuladores dos fracionadores e nos retificadores a vapor, e contêm sulfetos e amônia, podendo também conter fenóis [19], [21].

- Desasfaltação

Este efluente contém pequenas quantidades de sulfetos, óleo e amônia [19].

- Processos de Adoçamento

O efluente dessa etapa consiste basicamente em soda cáustica exausta, que contém teores altíssimos de compostos de enxofre e fenólicos, dependendo do produto que é tratado. Os catalisadores e as soluções de tratamento (ex. aminas) também podem aparecer nos efluentes, assim como pequenas quantidades de óleo [19], [21].

- Hidroacabamento de Óleos Lubrificantes

A hidrogenação dos óleos lubrificantes gera águas de lavagem, lodos e descargas de amostragem. Os efluentes contêm altos teores de sulfatos, sulfonatos,

emulsões estáveis de óleo e água, além de sólidos em suspensão. No caso de ser realizada a recuperação de ácido proveniente de tal lodo, efluentes ácidos serão gerados, assim como compostos de enxofre e óleo emulsionado [19], [21].

- Embalagem e Mistura

Os efluentes provém da limpeza dos caminhões-tanque e contêm altos teores de óleo emulsionado [19].

- Geração de Hidrogênio

Essa etapa gera um condensado rico em óleo emulsionado, enxofre e fenóis [19].

IV.3. Os Efluentes Hídricos das Refinarias e o Meio Ambiente

A poluição hídrica tem diversas conseqüências negativas para o meio ambiente. Estas conseqüências podem ser de caráter sanitário, ecológico, social ou econômico, a saber:

- Prejuízos ao abastecimento humano, tornando-se veículo de doenças;
- Prejuízos a outros usos da água, tais como: industrial, irrigação, pesca, recreação, etc.;
- Agravamento dos problemas de escassez de água de boa qualidade;
- Elevação do custo do tratamento da água, refletindo-se no preço a ser pago pela população;
- Assoreamento dos mananciais, resultando em diminuição da oferta de água e em inundações;
- Desvalorização de propriedades marginais;
- Prejuízos aos peixes e a outros organismos aquáticos, desequilíbrios ecológicos;

- Proliferação excessiva de vegetação aquática e de algas, com suas conseqüências negativas;
- Degradação da paisagem;
- Impactos sobre a qualidade de vida da população [53].

A seguir serão sucintamente descritas as principais conseqüências da poluição da água, levando-se em consideração a ação dos poluentes que as refinarias de petróleo descartam para o meio ambiente.

- Sólidos

Como anteriormente visto, muitas das operações das refinarias geram efluentes hídricos que contêm sólidos dissolvidos e em suspensão. As principais conseqüências da presença de sólidos nos meios aquáticos são:

- Assoreamento dos recursos hídricos, com conseqüente diminuição das vazões de escoamento e dos volumes de armazenamento, podendo, deste modo, acarretar inundações.
- Soterramento de animais e de ovos de peixes;
- Aumento da turbidez da água, o que reduz a sua transparência, acarretando a redução da atividade fotossintética. A redução da fotossíntese promove a redução da quantidade de oxigênio dissolvido, o que gera impactos sobre a vida aquática [53]. De um modo geral, pode-se dizer que ocorre a redução do número de espécies e do número de organismos que vivem no meio afetado [15].

- Metais Pesados

Diversos metais pesados, tais como chumbo, ferro, cádmio e cobre, são liberados juntamente com os efluentes das refinarias. As principais conseqüências de tal fato para o meio ambiente são:

- Intoxicação dos organismos aquáticos, tais como moluscos, crustáceos, oligoquetos e algas;
 - Modificações severas na fauna e flora aquáticas, acarretando a redução do número de espécies anteriormente presentes, o que inclui a completa eliminação das espécies mais sensíveis;
 - Redução das populações das espécies sobreviventes [15], [42].
- Alterações no pH

Como visto anteriormente, muitos dos efluentes das refinarias possuem pH's muito ácidos ou muito alcalinos. As principais conseqüências do lançamento de efluentes hídricos com pH's muito distantes do pH da água, para os meios aquáticos, são:

- Corrosão;
- Efeitos negativos sobre a fauna e a flora;
- Prejuízos à utilização desta água na irrigação agrícola e em outros usos;
- Aumento da toxidez de certos compostos, tais como: amônia, metais pesados e gás sulfídrico;
- Influência nos processos de tratamento da água [53].

- Compostos Tóxicos

Compostos como fenóis e mercaptans, habitualmente presentes nos efluentes das refinarias, são tóxicos para a saúde humana, assim como os metais pesados, já comentados anteriormente. Muitos dos compostos tóxicos presentes nos despejos das refinarias de petróleo, mesmo quando presentes em concentrações inferiores às letais, podem provocar danos à fauna e à flora devido à toxidez advinda dos efeitos sinérgicos da interação entre os mesmos. Por outro lado, mesmo quando tais compostos estiverem presentes com concentrações letais, poderão não exibir o grau de toxidez esperado, isto devido aos efeitos não tóxicos antagônicos entre os compostos misturados [10]. As principais conseqüências de sua liberação para o meio ambiente são:

- Danos à saúde humana;
- Danos à vida aquática [53].

A Tabela IV.3. fornece a relação dos compostos tóxicos normalmente encontrados nos efluentes das refinarias de petróleo, assim como as respectivas concentrações nas quais eles se tornam tóxicos aos peixes.

Tabela IV.3. Compostos Tóxicos Normalmente Encontrados nos Despejos das Refinarias de Petróleo

Composto Tóxico	Concentração Média (mg/L)	Limite de Toxidez aos Peixes (mg/L)
Cádmio	0,04	0,10
Cromo	0,28	0,70
Cobre	0,07	0,15
Chumbo	0,23	2,50
Níquel	0,11	1,50
Fenol	154	40
Sulfetos (como H ₂ S)	24	4
Zinco	0,17	1

Fonte: Braile, 1979.

- Substâncias Tensoativas

Em algumas unidades das refinarias são gerados sabões, como anteriormente descrito. Estes passam, então, a fazer parte dos efluentes. O lançamento de tais substâncias nos meios aquáticos tem como principais conseqüências:

- Redução da viscosidade da água;
- Redução da tensão superficial;
- Danos à fauna;
- Espumas;

- Sabor;
 - Toxidez [53].
- Matéria Consumidora de Oxigênio

Muitos dos efluentes das operações de refino têm alta DBO e/ou DQO. A decomposição da matéria orgânica presente em um líquido é feita, inicialmente, por bactérias aeróbias, que se utilizam do oxigênio dissolvido no meio aquático para promover as reações. Deste modo, quanto maior é a quantidade de matéria orgânica presente no meio, maior é a quantidade de oxigênio necessária para a sua oxidação. Assim sendo, a principal consequência do lançamento de matéria consumidora de matéria consumidora de oxigênio é a redução da quantidade de oxigênio dissolvido na água, o que acarreta prejuízos à vida aquática [53].

- Eutrofização

O amoníaco não está normalmente presente no petróleo, mas é gerado no decorrer do seu processamento nas refinarias a partir dos compostos nitrogenados presentes no mesmo. Como portadora de nitrogênio, ela pode promover a eutrofização dos corpos aquáticos, que consiste no crescimento excessivo de algas e plantas no ambiente aquático [8]. Também o fósforo presente nesses efluentes acarreta este mesmo fenômeno. Os principais problemas decorrentes da eutrofização são:

- Devidos à proliferação excessiva de algas: sabor e odor; toxidez; turbidez e cor; matéria orgânica, cuja presença resulta na redução do oxigênio dissolvido na água; aderência às paredes dos reservatórios e tubulações (lodo); corrosão; prejuízos ao tratamento da água.
- Devidos às plantas aquáticas: prejuízos aos usos da água, tais como recreação e navegação; assoreamento; redução gradual do reservatório; cobertura da água, com conseqüente redução da penetração da luz solar; entupimento das canalizações e grades; produção de massas de matéria orgânica, cuja decomposição promove a redução do oxigênio dissolvido;

aumento da evapotranspiração; danos às bombas e turbinas das usinas hidrelétricas [53].

- Elevação da Temperatura

As águas usadas para resfriamento nas refinarias são passíveis de, ao serem despejadas para os corpos receptores, promoverem a elevação da temperatura da água dos mesmos. As principais conseqüências da elevação da temperatura dos meios aquáticos são:

- Aumento das reações químicas e biológicas podendo acarretar a elevação da toxidez de alguns elementos e compostos químicos;
- Redução da quantidade de oxigênio dissolvido, com efeitos negativos sobre a vida da vida aquática aeróbia;
- Diminuição da viscosidade da água podendo ocasionar o afundamento de organismos aquáticos [53].

- Sais

Muitos dos efluentes de refino contêm sais. Eles constituem a chamada “poluição salina”. A sua toxicidade para os organismos aquáticos pode variar de baixa, como no caso dos cloretos, até alta, para o caso dos cianetos. A principal conseqüência da presença de tais substâncias nos meios aquáticos é a eliminação de algumas espécies de animais aquáticos, quando as concentrações são suficientemente elevadas [15].

- Petróleo Cru e Seus Derivados

A poluição por petróleo cru no caso das refinarias é um problema de caráter principalmente crônico. O destino do óleo nos meios aquáticos depende de fatores como ventos, temperatura, correntes marinhas, geologia e local (se são águas abertas ou baías). Geralmente, uma seqüência previsível de eventos ocorre: após o despejo ou

derrame, quando o filme de óleo é disperso pelos ventos e correntes, os componentes com pontos de ebulição abaixo de 200 °C evaporam, enquanto que outros constituintes são oxidados pela luz solar. Alguns componentes são degradados por microorganismos, enquanto que outros são muito estáveis e podem permanecer no ambiente aquático por muitos anos. Alguns outros podem desaparecer ao serem completamente dispersos. Cerca de 24 h após o evento, a água e o óleo formam uma emulsão. Tais fatos têm como principais conseqüências:

- Redução da quantidade de luz solar disponível, devido à formação de um filme de óleo. Tal fato reduz a taxa de fotossíntese, prejudicando o fitoplâncton;
- A toxicidade de certas frações do petróleo pode provocar a morte de certos organismos, dependendo do tipo de óleo e da quantidade presente no meio aquático. Diferentes espécies de fitoplâncton têm resistências diversas à essa toxicidade, porém dados mostram que concentrações de 1 a 10 ppm já podem causar mortalidade. Para o zooplâncton, concentrações de 0,01 ppm já podem ser letais;
- Aderência do óleo sobre os corpos dos animais, mamíferos, peixes, pássaros e crustáceos, causando prejuízos à sua saúde ou até mesmo a morte;
- A porção de petróleo que se deposita no fundo forma um sedimento que prejudica os organismos aquáticos, sendo que a fauna bêntica é particularmente suscetível, assim como os ovos dos peixes que tenham sido depositados em tais locais;
- Prejuízos à saúde humana, uma vez que os hidrocarbonetos são considerados cancerígenos, e as pessoas incluem os frutos do mar contaminados em suas dietas.

As frações mais leves, tais como gasolina, querosene e óleo Diesel contêm hidrocarbonetos aromáticos, que são compostos extremamente tóxicos. Parte deles se evapora, e outra parte, antes de se evaporar, se dissolve na água, agravando ainda mais o problema. De um modo geral, pode-se dizer que as gasolinas e naftas são mais tóxicas que os óleos Diesel e combustível, e que estes últimos são mais tóxicos que o petróleo cru [8] e [44].

IV.4. O Tratamento dos Efluentes

As refinarias de petróleo normalmente empregam sistemas separadores de esgotos para separar as águas oleosas, as águas de processo, as águas de chuva drenadas, a água de refrigeração servida e os esgotos sanitários. Tal separação se faz necessária na medida em que nem todos esses efluentes passarão pelas mesmas etapas de tratamento. A separação também proporciona uma maior economia e maior efetividade ao tratamento dos despejos [8].

Existem diversos tipos de tratamento, que geralmente são classificados como primários, secundários e terciários ou de polimento. O tratamento primário consiste no uso de separadores gravitacionais. O tratamento secundário ou intermediário engloba os processos de neutralização, coagulação química seguida por sedimentação, e os processos de filtração e flotação. O tratamento terciário ou final pode ser de natureza química física ou biológica. Nesta categoria incluem-se o uso de lodos ativados, lagoas aeradas, filtros biológicos, lagoas de estabilização, torres de oxidação, filtração, adsorção em carvão ativo e osmose reversa.

A seguir serão sucintamente descritos os métodos de tratamento de efluentes mais freqüentemente utilizados em refinarias de petróleo.

- Separadores Gravitacionais

A separação gravitacional é um passo fundamental do tratamento dos efluentes hídricos das refinarias de petróleo, e consiste no tratamento primário característico. Para os efluentes de processo e para o sistema de esgoto das águas oleosas, separadores de óleo projetados de acordo com os critérios do API são habitualmente utilizados. Estes separadores são conhecidos simplesmente por “separadores API”. Neste tipo de separador, o óleo se acumula na superfície e os sólidos pesados seguem para o fundo, sendo que a remoção do óleo sobrenadante e da lama de fundo precisa ser feita periodicamente. As águas de chuva e as águas de resfriamento servidas são freqüentemente enviadas a separadores deste tipo, pois normalmente encontram-se contaminadas por óleo. Entretanto, para esses dois casos, os separadores têm menores custos de projeto do que aqueles usados para o tratamento das águas oleosas, pois têm

menor tempo de residência, na medida em que estas águas são quase que totalmente livres de óleo. Para estas correntes, os separadores são usados mais como uma medida de proteção, para eventuais casos de vazamentos acidentais ou situações de emergência, tais como em casos de falhas nos tanques ou mesmo incêndios. A separação por gravidade pode atender todo o tratamento necessário nas refinarias mais simples. Por outro lado, nas refinarias que possuem unidades mais complexas, tratamentos adicionais podem ser necessários. Esses tratamentos consistem naqueles denominados tratamentos de fim de linha, que são definidos como todos os tratamentos que seguem os separadores API ou outro tipo de unidade de separação água e óleo. Essas técnicas têm como função promover a redução dos poluentes presentes nos efluentes. Os tipos mais habitualmente empregados serão descritos a seguir [30].

- Floculação Química

A floculação química consiste na adição de um reagente químico ao efluente de forma a promover a precipitação das partículas de sujeira. Sulfato de alumínio, cloreto férrico e cloreto de alumínio são os agentes floculantes mais habitualmente utilizados. Em alguns casos, substâncias naturalmente presentes nos efluentes, tais como o bicarbonato de cálcio e o carbonato de magnésio, podem formar precipitados e, deste modo, também servir como promotores da floculação. Com o controle do pH do efluente (meio reacional) numa faixa apropriada, a reação de floculação ocorre, e os produtos de tal reação, que são relativamente insolúveis e inicialmente estão presentes sob a forma de colóides, se aglomeram em flocos. Durante o processo de aglomeração, essas partículas se associam a outros materiais em suspensão ou coloidais. O floco então aumenta de tamanho, a sua densidade se eleva e eles precipitam, levando consigo qualquer material insolúvel que tenha sido aprisionado durante a etapa de crescimento. Polieletrólitos são freqüentemente usados para apressar o processo de floculação.

A floculação química é efetiva na redução da quantidade de material em suspensão presente nos efluentes, inclusive material insolúvel finamente dividido. O conteúdo de óleo pode ter o seu grau de solubilidade reduzido através desse processo. Alguma DBO também pode ser removida durante a floculação, mas tal redução é limitada pela quantidade de matéria consumidora de oxigênio que estiver inicialmente presente sob a forma de colóides ou outro material particulado. Por outro lado, a floculação é efetiva na remoção da turbidez; o processo não tem efeito sobre a coloração

causada por substâncias em solução, apenas sobre a cor provocada pela presença de materiais coloidais, pois induz à aglomeração dos mesmos [30].

- Flotação a Ar

No processo de flotação a ar o efluente é saturado, usualmente sob pressão, com ar, e é então liberado para um vaso à pressão atmosférica ou pressão reduzida. A supersaturação é aliviada pela formação de pequeníssimas bolhas de gás. As bolhas, enquanto se formam e avançam para a superfície do líquido, carregam consigo o material particulado, que se separa e pode então ser removido. A flotação a ar tem como vantagem sobre a separação gravitacional o fato de que a sua taxa de separação é mais rápida, além de requerer menos espaço. A combinação da flotação a ar com a floculação química é mais eficaz do que a utilização da floculação sozinha. A flotação produz mais ou menos o mesmo grau de tratamento que a floculação química, mas promove o tratamento de forma mais rápida e minimiza alguns dos feitos indesejáveis desta última.

A flotação ar, com ou sem o uso de substâncias químicas, pode promover uma grande melhora na qualidade do efluente e na sua aparência, assim como na diminuição do seu conteúdo de óleo. Quando as exigências relacionadas à DBO não são importantes, este processo pode servir como etapa final do tratamento dos efluentes das refinarias [30].

- Quebra de Emulsão

Os separadores gravitacionais, baseados nos princípios da sedimentação, não têm a capacidade de separar os óleos emulsionados presentes nos efluentes. Na verdade, a presença das emulsões pode atrasar a separação por diferença de gravidade. No entanto, as emulsões oleosas podem ser coletadas separadamente, tão perto da fonte geradora quanto possível, e tratadas através de métodos de quebra de emulsão, onde é obtida a coalescência das gotas de óleo. Após a coalescência, o óleo poderá, então, ser separado por métodos gravitacionais.

Muitas técnicas podem ser empregadas para promover a quebra das emulsões presentes nos efluentes. A escolha de qual delas deve ser usada deve basear-se em ensaios de laboratório, levando-se em conta os custos correlatos.

Duas técnicas distintas para o manuseio dessas emulsões são freqüentemente empregadas, a primeira, que consiste no uso de equipamentos de flotação e aeração, como anteriormente descritos, e a segunda, que consiste no emprego de reagentes químicos que quebram as emulsões e destroem os agentes emulsionantes. Neste segundo caso, o óleo sobe à superfície, mas pequena parte fica agregada aos reagentes químicos sendo removida por sedimentação [30].

- Métodos Biológicos de Tratamento

A oxidação biológica ou bio-oxidação é um método extensivamente usado no tratamento dos efluentes das refinarias.

Os compostos fenólicos são considerados os principais contaminantes deste tipo de efluente, assim como os hidrocarbonetos. O tipo e a quantidade dessas substâncias presentes no efluente, dependem inteiramente do processo de refino utilizado.

Segundo dados da literatura, a DBO dos despejos fenólicos das refinarias varia entre 17 e 280 mg/L.

É prática internacional o emprego de processos de oxidação biológica para a remoção de tais substâncias.

Algumas vezes, o emprego dos processos de oxidação biológica é limitado a determinados tipos de despejos, que são previamente selecionados. Entretanto, existe uma tendência geral das refinarias para a redução do consumo de água, o que torna ainda mais necessário o tratamento de todos os efluentes gerados, podendo ser excluídas apenas as águas de drenagem provenientes de áreas livres de óleo.

Normalmente, o tratamento biológico é feito por três processos distintos: lagoas de oxidação, lodos ativados e filtros biológicos. A seleção de qual tipo de biotratamento será utilizado depende grandemente dos custos envolvidos e do tamanho da área disponível para a construção da planta. Tais processos serão sucintamente descritos a seguir.

Lagoas de Oxidação

As lagoas de oxidação requerem grandes áreas para a sua construção, e apesar disso, quando há área disponível e o terreno é favorável, constituem o processo de mais baixo custo. Se forem suficientemente grandes, não é necessária aeração adicional. As lagoas possuem capacidade tampão para horas de vazão máxima, e geram resíduos altamente tóxicos. As algas mortas precisam ser periodicamente retiradas. Existem lagoas com tempos de residência de até 180 dias, o que pode acarretar uma perda na qualidade do efluente, devido aos ciclos de crescimento das algas. Entretanto, já existem lagoas com tempos de residência de três dias que produzem efluentes de alta qualidade em comparação a outros métodos de tratamento biológico.

Lodos Ativados

Este processo é basicamente o mesmo das lagoas de aeração forçada, porém com maior concentração de microorganismos, o que acelera a decomposição da matéria orgânica. Também há um número maior de equipamentos. O processo consiste em um tanque aerado que contém microorganismos numa mistura esgotolodo ativado, seguido por um tanque de decantação. Neste tipo de tratamento, o efluente líquido antes de entrar na lagoa de aeração forçada passa por um clarificador, onde são retirados os sólidos. Após essa etapa, os despejos recebem uma carga de lodo vinda de um clarificador secundário. Os efluentes seguem, vão à bacia de aeração e seguem para o clarificador secundário, onde o processo termina. Como há uma produção contínua de lodo, parte é descartada e segue para um processo de digestão anaeróbica.

Filtração Biológica

Nesse processo, microorganismos ativos, previamente selecionados, são concentrados, e formam uma camada de limo sobre a superfície de pedras ou plástico, em um tanque aberto que tem o fundo perfurado.

A escolha entre o uso de lodos ativados e filtros biológicos para o tratamento dos efluentes de refino depende dos custos, assim como de circunstâncias locais, pois os desempenhos, em termos de qualidade dos efluentes, são aproximadamente os mesmos.

A eficiência na remoção dos fenóis é de 95 % e de DBO, de 90 %. Para melhor subsidiar essa escolha, é aconselhável que se examine a tratabilidade do efluente em plantas-piloto. A quantidade de óleo presente no efluente, que cada unidade pode tolerar ainda não foi claramente definida, apesar de uma concentração de 100 mg/L ter sido reportada como limite. Também não se sabe, desse óleo, o quanto é absorvido e removido junto com o lodo e o quanto é assimilado e oxidado junto com as substâncias orgânicas solúveis. Geralmente se consegue obter um efluente com concentração de cerca de 5 mg/L de óleo [10] e [30].

Nos casos em que as quantidades de substâncias orgânicas solúveis presentes nos efluentes das refinarias são pequenas, é possível a sua eliminação por oxidação em torres de resfriamento. De acordo com experiências realizadas em uma refinaria em Sun Oil, Ohio, EUA, o efluente é enviado para a torre de refrigeração, onde a água percola, de cima para baixo, sobre o lodo biologicamente ativo existente nas partes internas das venezianas, e em escoamento contra-corrente com o ar. Desse modo, a torre funciona como um filtro biológico. Após oito anos de medições, foram obtidas remoções médias de 99,9 % dos compostos fenólicos, 90 % de DBO, 80 % de DQO, com o tratamento de cargas de 40 mg/L de fenol, 200 mg/L de DBO e 500 mg/L de DQO.

Além disso, adicionou-se polifosfato de sódio, com as finalidades de promover a diminuição da corrosão e nutrir as bactérias do lodo. Não foram reportados problemas de corrosão, prejuízos à transferência de calor ou deterioração da madeira da torre [10].

- Oxidação Química

A oxidação química tem uso limitado no tratamento dos efluentes gerados pelas refinarias de petróleo. As soluções de soda cáustica exausta, que contêm sulfetos e mercaptans, e os condensados ácidos, ricos em sulfeto de amônio, podem passar por este tipo de tratamento. A operação é executada em torres de oxidação, em um processo contínuo, onde a solução a ser tratada e o ar são alimentados pelo fundo da torre. A reação é exotérmica. Os compostos de enxofre são convertidos em tiosulfatos, em temperaturas que variam entre 65 e 120 °C, sob pressões de 0,7 a 4 atm. A temperatura e a pressão necessárias para o processo variam com a composição do efluente e com o grau de oxidação desejado. Conversões dos compostos de enxofre a sulfatos podem ser

obtidas usando-se maiores temperatura e pressão, e aumentado-se o tempo de residência do efluente na torre.

A oxidação dos efluentes com ozônio ou cloro raramente é utilizada para os efluentes de refino devido aos seus altos custos. O uso de tais agentes em efluentes biotratados oferece a possibilidade de um tratamento terciário, para condições extremas. Tal método é justificado no caso da presença de compostos que dão sabor e odor à água, resistentes aos biotratamentos usuais. Entretanto, tais compostos estão entre os últimos componentes da mistura que reagem com estes agentes oxidantes. Deste modo, a quantidade, relativamente grande, do agente oxidante consumido na oxidação da DBO residual, mais aquele necessário para o estabelecimento das condições de oxidação dos compostos responsáveis pelo sabor e odor, fazem com que tal procedimento torne-se extremamente caro [30].

- Remoção de Cianetos

A remoção dos cianetos é extremamente importante, pois esta substância, além de ser venenosa, pode dar origem ao gás cianídrico (HCN), que é altamente tóxico. Existem várias tecnologias de tratamento disponíveis para a remoção dos cianetos. O cianeto pode ser removido do efluente através do tratamento com sulfato ferroso, que precipita o mesmo sob a forma de ferrocianeto, que pode ser então retirado da mistura por sedimentação.

Também há o processo de oxidação com cloro. De um modo geral, o cloro é utilizado como agente de oxidação no tratamento de efluentes industriais, principalmente para destruir o cianeto. O cloro pode ser usado na forma elementar ou como hipoclorito.

Outras formas de tratamento incluem a retificação com vapor e os tratamentos biológicos. Ambas são habitualmente usadas nas refinarias de petróleo. A retificação (stripping) remove cerca de 50 % do cianeto, e o tratamento biológico chega a atingir remoções de 75 %. Refinarias norte-americanas têm conseguido obter efluentes com concentrações de 0,16 mg/L de cianeto, após esses tratamentos [22].

- Remoção de Metais

Como visto anteriormente, metais como zinco, cobre, chumbo, arsênio e cádmio podem ser originados em muitas operações das refinarias. Em alguns casos específicos, tais compostos irão requerer tratamentos. As práticas mais difundidas na indústria metalúrgica em geral incluem a precipitação química e a clarificação. Entretanto, as concentrações metálicas nos efluentes das refinarias são menores, e, deste modo, a clarificação e a precipitação química não melhoram significativamente a qualidade do efluente. Maiores reduções requerem outras unidades de tratamento, tais como osmose reversa, troca iônica e adsorção com carvão ativado [22].

Um outro problema difícil, ao se tratar de despejos de refinarias, é a disposição dos lodos oriundos das etapas de tratamento dos efluentes. Este problema, entretanto, será tratado no próximo capítulo, referente aos resíduos sólidos.

IV.5. Redução da Quantidade de Efluentes Gerados

A redução das quantidades de água utilizadas pode, algumas vezes, ser uma medida muito eficiente para a redução dos custos com tratamento. A gestão inteligente do uso da água dentro das refinarias é um método barato de se reduzir a quantidade dos efluentes gerados, e pode incluir medidas como:

- eliminação de vazamentos;
- fechamento das mangueiras de lavagem, quando estas não estão em uso;
- desligamento das bombas das linhas de água de resfriamento, quando estas não estiverem em uso;
- uso de métodos de limpeza a seco;
- uso de caminhões aspiradores para a limpeza de vazamentos de óleo.

Muitas refinarias novas, assim como as modificadas, incorporaram aos seus projetos modificações com o objetivo de reduzirem o uso de água e a carga poluente de seus efluentes. Tais modificações incluem:

- (1) Substituição dos catalisadores antigos por outros mais avançados que requerem menos regeneração;
- (2) Substituição dos condensadores barométricos por condensadores de superfície, ou por ventiladores (nas torres de destilação a vácuo);
- (3) Uso dos processos de hidrocraqueamento e hidrotreatamento, que geram menores cargas efluentes do que os processos convencionais;
- (4) Aumento do uso de processos de finalização (como adoçamento) melhorados, com o intuito de se minimizar as quantidades de álcalis e ácidos gastos;
- (5) Reciclagem dos efluentes nas próprias unidades de processo, com a finalidade de se reduzir a quantidade de efluentes que deixa as mesmas.

Uma maior mudança de processo que pode reduzir as quantidades de efluentes gerados é a substituição dos sistemas de refrigeração a água por sistemas de refrigeração a ar. Muitas refinarias norte-americanas instalaram sistemas de refrigeração a ar com suas novas unidades de processo, e reduziram a produção adicional de efluentes que acompanha o aumento da complexidade das refinarias. O aumento do uso da refrigeração a ar pode também reduzir a quantidade das descargas das torres de resfriamento que necessitam de tratamento.

Outro método para se reduzir a geração de efluentes é a eliminação da água de resfriamento das bombas de uso geral. Em alguns casos, a eliminação da água aumenta a confiabilidade do equipamento, reduz as despesas com tratamento de água e reduz os custos de operação [22].

V. Os Resíduos Sólidos

No presente capítulo faz-se um levantamento dos resíduos sólidos gerados pelas refinarias de petróleo, sua origem, características e as conseqüências de seu descarte para o meio ambiente, quando este é feito sem nenhum tratamento prévio. Também são discutidas as medidas de minimização da geração de resíduos mais habitualmente encontradas atualmente nas refinarias, assim como as técnicas de tratamento utilizadas para os mesmos.

V.1. A Geração de Resíduos Sólidos nas Refinarias de Petróleo

Os resíduos sólidos tipicamente gerados na indústria de refino de petróleo incluem a lama dos separadores de água e óleo (API), a lama dos flotores a ar dissolvido e a ar induzido, os sedimentos do fundo dos tanques de armazenamento do petróleo cru e derivados, borras oleosas, as argilas de tratamento, lamas biológicas, lamas da limpeza dos trocadores de calor e das torres de refrigeração, além de sólidos emulsionados em óleo.

Os resíduos gerados durante as operações de refino variam muito na sua composição e toxicidade. Suas características dependem do processo produtivo que os gera, assim como do tipo de petróleo processado e dos derivados produzidos.

Os constituintes típicos incluem elementos químicos tóxicos tais como arsênio, cádmio, cromo, chumbo, bário, mercúrio, selênio e prata, compostos orgânicos como as bifenilas policloradas (BPC's), hidrocarbonetos halogenados, hidrocarbonetos poliaromáticos (HPA's) e compostos inorgânicos como amônia e ácido sulfídrico.

Se nenhum tratamento é efetuado antes da disposição desses resíduos, as suas características tóxicas, nos pontos de geração e disposição, irão permanecer mais ou menos as mesmas. Se não há nenhum tipo de tratamento dos resíduos antes do seu

armazenamento por longos períodos, então ocorrerá o aumento das suas concentrações de óleo e sólidos [12].

As medidas de minimização da geração de resíduos sólidos das refinarias de petróleo envolvem os seguintes princípios básicos: redução na fonte de geração, que inclui o uso de equipamentos mais eficientes e o uso de tecnologias mais “limpas”, reciclagem e reutilização de materiais, economia no uso de produtos e práticas de gerenciamento, que incluem procedimentos apropriados de operação e manutenção, controle de inventários e treinamento dos operadores e manuseio adequado dos resíduos. O modo como essas medidas são especificamente aplicadas a cada tipo de resíduo será detalhado mais adiante [12], [23].

V.2. Descrição dos Resíduos das Refinarias

A seguir são descritos os resíduos sólidos gerados nas diversas operações de refino, além das medidas de minimização de sua geração mais utilizadas pelas refinarias [12], [23].

Sedimento dos Tanques de Armazenamento do Petróleo Cru

Origem e Caracterização

O sedimento dos tanques de armazenamento do petróleo cru é constituído de emulsões formadas por partículas sólidas, petróleo pesado e água, que se depositam no seu fundo. Periodicamente, os tanques são esvaziados e o sedimento é removido. A limpeza é efetuada com o propósito de se inspecionar o tanque, fazer eventuais reparos e/ou remover as quantidades excessivas de sedimentos, que interferem na operação do mesmo.

Os constituintes perigosos potencialmente presentes nesse sedimento são idênticos àqueles encontrados no petróleo cru. Eles incluem benzeno, tolueno, etil-

benzeno e xilenos, enxofre (inclusive sob a forma de H₂S), hidrocarbonetos aromáticos polinucleados e metais.

Medidas de Minimização da Geração do Resíduo

Algumas estratégias de prevenção à poluição vêm sendo empregadas pelas refinarias, incluindo as seguintes:

- Uso de misturadores com a finalidade de reduzir os volumes de resíduos gerados: muitas refinarias utilizam misturadores permanentes nos seus tanques de armazenamento de petróleo cru, com a finalidade de obter um petróleo homogêneo que servirá de corrente de alimentação para as suas unidades de destilação. Eles também agregam à fase líquida os hidrocarbonetos pesados e os materiais particulados, que caso não houvesse a mistura formariam uma lama indesejável;
- Reciclagem dos sedimentos nas unidades de processo das próprias refinarias: Essas refinarias removem os sedimentos dos tanques durante a limpeza e utilizam-nos como carga para outras unidades, tais como coqueamento, destilação, craqueamento catalítico e unidades de produção de asfaltos. Os fatores que influenciam a viabilidade da reciclagem desse sedimento ainda não foram bem investigados, mas provavelmente dependem dos tipos de unidades de processamento disponíveis em cada refinaria e do tipo de petróleo que é processado. Nos EUA são reciclados cerca de 44 % do sedimento gerado pela indústria de refino norte-americana;
- Aumento da eficiência das etapas de lavagem: O uso de diferentes surfactantes e procedimentos de lavagem aumenta a quantidade de óleo passível de ser recuperada dos sedimentos de tanques de armazenamento, o que contribui para a redução do volume de resíduo gerado que deverá ser corretamente disposto;

- Controle de derramamentos: Instalação de equipamentos para a coleta de derrames acidentais. O sedimento derramado é coletado e reincorporado ao restante do sedimento. A redução dos derramamentos reduz a quantidade de solo contaminado que deveria ser corretamente disposto juntamente com o sedimento do tanque, o que contribui para a redução de volume do resíduo.

Sedimento dos Tanques de Armazenamento de Gasolina

Origem e Caracterização

A gasolina já aditivada e com a sua composição ajustada é armazenada em tanques antes de ser comercializada. Periodicamente, os tanques são esvaziados, limpos e inspecionados. Os sedimentos desses tanques diferem daqueles encontrados nos tanques de armazenamento de cru, sendo difícil encontrar hidrocarbonetos pesados nos mesmos. Os sedimentos destes tanques são normalmente compostos por ferrugem e crostas oriundas de dutos e reatores.

Os constituintes perigosos potencialmente presentes nesses sedimentos são os mesmos encontrados na gasolina, e incluem hidrocarbonetos aromáticos como benzeno, tolueno e xilenos (considerando-se a gasolina armazenada não ser aditivada com chumbo).

Medidas de Minimização da Geração do Resíduo

Muitas refinarias lavam os tanques de armazenamento, freqüentemente com água. O líquido captura os compostos orgânicos do fundo dos tanques, que são normalmente reciclados para as unidades de cru.

Outras refinarias não geram este tipo de sedimento. Neste caso, todo o volume de resíduo removido durante a limpeza dos tanques é tratado nas suas estações de tratamento de efluentes.

Sedimento do Tanque de Armazenamento de Óleo Residual

Origem e Caracterização

O óleo residual é um óleo considerado equivalente ao óleo combustível e é produzido nas unidades de destilação atmosférica, coqueamento, hidrocraqueamento e visco-redução. Esse sedimento é composto por hidrocarbonetos pesados, ferrugem e crostas.

Os constituintes perigosos potencialmente presentes nessa “lama” são semelhantes àqueles encontrados nos tanques de armazenamento de petróleo cru, e incluem benzeno, tolueno e xilenos, enxofre (inclusive sob a forma de H₂S), hidrocarbonetos aromáticos polinucleados e metais.

Medidas de Minimização da Geração do Resíduo

As medidas de prevenção à poluição causada por este resíduo incluem o seu uso como corrente de alimentação para outras unidades de processo das refinarias e o uso de métodos para minimizar a sua geração propriamente dita.

O uso de misturadores nos tanques reduz a geração de sedimentos (lamas). Muitas unidades utilizam misturadores permanentes nos seus tanques, com o intuito de obterem um produto homogêneo, pois os hidrocarbonetos pesados e o material particulado são incorporados à fase líquida, deixando, deste modo, de gerar a lama.

Nos casos onde são efetuadas a limpeza dos tanques e a remoção de sedimentos, as refinarias podem enviar a lama para a reciclagem nas suas próprias unidades de coqueamento, destilação, craqueamento catalítico ou para as unidades de produção de asfalto.

Sedimento CSO e/ou Sólidos de Filtração

Origem e Caracterização

As correntes de fundo, oriundas do fracionador do craqueamento catalítico, são denominadas correntes de óleo purificado (*Clarified Slurry Oil – CSO*). Esse material é normalmente enviado para um tanque de armazenamento, até o momento de sua venda. Ele também pode ser misturado a outros produtos pesados produzidos pela refinaria. O sedimento CSO é gerado pela limpeza intermitente dos seus tanques de armazenamento. Periodicamente, os tanques são esvaziados e a lama é removida. A limpeza tem como objetivo não apenas a remoção do excesso de lama, mas também a inspeção e o reparo dos tanques.

Os constituintes perigosos potencialmente presentes nesses sedimentos são similares àqueles encontrados nos sedimentos dos tanques de armazenamento de cru, e incluem benzeno, tolueno e xilenos, enxofre (inclusive H_2S), hidrocarbonetos aromáticos polinucleados e metais. Também está presente o catalisador do craqueamento catalítico, que contribui significativamente para o aumento do volume da lama produzida.

Medidas de Minimização da Geração do Resíduo

Sob muitos aspectos, os procedimentos de limpeza dos tanques de armazenamento do CSO são similares àqueles utilizados para a limpeza dos tanques de armazenamento do petróleo cru. A lama é uma mistura de hidrocarbonetos pesados que podem ser parcialmente recuperados através de lavagens com solventes orgânicos ou surfactantes, de forma similar a que é feita nos tanques de cru.

As estratégias de prevenção à poluição que têm sido empregadas ou que podem ser empregadas, incluem:

- Redução do teor de sólidos do afluente do tanque;
- Uso do sedimento como carga para outras unidades de processo.

Muitas das refinarias que possuem unidades de craqueamento catalítico usam hidrociclones ou equipamentos similares com a finalidade de removerem os sólidos (finos do catalisador) do efluente do reator. Esses equipamentos podem remover 80 % ou mais dos sólidos, que são reciclados para as unidades de FCC. O óleo clarificado é então enviado para os tanques de armazenamento. Apesar desta prática reduzir a geração de sedimentos nos tanques de armazenamento, algumas refinarias reportam que ocorre uma redução da eficiência do craqueamento, pois a corrente enviada para o reciclo fica mais pesada, e, conseqüentemente, mais difícil de craquear.

Também existem refinarias que removem o sedimento durante a limpeza dos tanques e o enviam para a reciclagem em outras unidades de processo, tais como coqueamento, produção de asfaltos e o próprio craqueamento catalítico.

Lama de Dessalinização

Origem e caracterização

Durante a etapa de dessalinização, a lavagem com água remove a maior parte dos minerais solúveis presentes no petróleo, assim como os eventuais sólidos em suspensão. Esses compostos formam a chamada lama de dessalinização.

Os componentes perigosos potencialmente presentes nessa lama incluem o benzeno e hidrocarbonetos aromáticos polinucleados.

Medidas de Minimização da Geração do Resíduo

Algumas refinarias removem a lama de dessalinização utilizando-se de caminhões aspiradores, centrifugam o material e armazenam os sólidos em tambores, de modo similar ao que é feito com os resíduos dos tanques de armazenamento.

Outras técnicas de redução do volume de resíduo gerado incluem o uso de desemulsificadores e precipitadores eletrostáticos, que reduzem a geração da lama, o uso de misturadores para homogeneizar a mistura água de lavagem – petróleo cru, minimização da turbulência da mistura através do uso de água à baixa pressão com a

finalidade de prevenir a formação de emulsão, e o uso de processos alternativos, tais como a filtração em um estágio.

Catalisador do Craqueamento Catalítico

Origem e Caracterização

O catalisador dos reatores de craqueamento catalítico é continuamente substituído por catalisador fresco, a fim de que se mantenha a eficiência do processo. O catalisador gasto é enviado para o regenerador, para que o coque que se deposita sobre o mesmo durante as reações de craqueamento seja removido. Entretanto, após algum tempo, o catalisador perde a sua atividade, e passa a constituir um resíduo que deve ser corretamente disposto.

Os catalisadores de FCC são normalmente compostos por zeólitas (componente ativo), caulim, alumina e sílica.

Medidas de Minimização da Geração do Resíduo

O uso de ciclones de alta eficiência de coleta reduz a quantidade de catalisador que acompanha o produto craqueado, o que por sua vez, reduz a quantidade de finos do catalisador no gás da chaminé, finos estes que deveriam ser capturados por equipamentos de controle de poluição do ar, tais como precipitadores eletrostáticos e filtros.

Catalisadores de Hidrotratamento, Hidrorrefino e Hidrocraqueamento

Origem e Caracterização

Os catalisadores utilizados nesses processos são, com frequência, uma combinação de cobalto, níquel e molibdênio, e, mais raramente, tungstênio. Além desses componentes, também estão presentes nesse resíduo o sulfeto de hidrogênio e outros metais, além de hidrocarbonetos oriundos das cargas de alimentação.

Medidas de Minimização da Geração do Resíduo

O catalisador perde a sua atividade quando seus sítios de reação tornam-se inativos devido a reações químicas com impurezas presentes nas cargas de alimentação, ou quando tais sítios são bloqueados pela deposição de coque na sua superfície.

O catalisador pode ser regenerado nas próprias refinarias, através da queima do coque depositado com oxigênio, e precisa ser substituído periodicamente por catalisador fresco, durante as paradas das unidades.

As estratégias de prevenção à poluição que têm sido ou que podem ser empregadas incluem:

- Reutilização do Catalisador: O catalisador é freqüentemente reutilizado em outros processos de hidrotratamento ou hidrorrefino, que requerem menor atividade de catálise;
- Aumento do tempo de Vida do Catalisador: A sílica é freqüentemente encontrada na nafta que vem do coqueador. Entretanto, a sílica é um veneno para os catalisadores de hidrotratamento, e a nafta passa por este processo. Algumas refinarias estão reduzindo as quantidades de sílica na nafta, para, deste modo, aumentarem o tempo de vida do catalisador. Também são desenvolvidas pesquisas para aumentar a vida do catalisador, através do desenvolvimento de novos materiais ou através do uso de inibidores de contaminação.

Catalisador da Reforma Catalítica

Origem e Caracterização

Os constituintes perigosos que estão presentes no catalisador de reforma exausto são os hidrocarbonetos da corrente de alimentação e os produtos das reações de reforma, inclusive o benzeno, além dos próprios metais que compõem o catalisador.

Medidas de Minimização da Geração do Resíduo

As estratégias de controle de poluição que têm sido usadas ou que podem ser utilizadas incluem a otimização dos parâmetros de operação das plantas e das cargas de alimentação do processo.

As refinarias que possuem múltiplas unidades de reforma ajustam a composição de suas cargas às necessidades particulares de cada unidade. Tal ajuste aumenta a durabilidade do catalisador, reduzindo, deste modo, a frequência de substituição do mesmo.

Catalisadores da Isomerização

Origem e Caracterização

Os catalisadores mais utilizados para a isomerização do butano e da nafta são aqueles contendo platina ou cloreto de platina, suportados em alumina ou zeólitas. Quando o catalisador perde a atividade, ele é removido do reator e substituído por catalisador fresco.

As substâncias perigosas presentes no catalisador exausto podem incluir hidrocarbonetos tais como o benzeno, além dos metais presentes em sua composição.

Medidas de Minimização da Geração do Resíduo

As estratégias de prevenção à poluição que têm sido utilizadas, ou que podem ser utilizadas, incluem a otimização dos parâmetros de operação das unidades de reforma e das cargas de alimentação.

A remoção dos contaminantes do catalisador eventualmente presentes na carga, tais como água e ácido sulfídrico, antes da sua introdução no reator tendem a aumentar a durabilidade do mesmo.

Este tipo de catalisador é quase que totalmente reciclado, devido à necessidade de recuperação dos metais preciosos presentes na sua composição.

Argila de Tratamento da Isomerização/Extração

Origem e Caracterização

Nem todas as unidades de isomerização utilizam-se de argilas de tratamento ou de outras substâncias adsorventes. Entretanto, os adsorventes sólidos podem ser utilizados para três finalidades nos processos de isomerização, a saber:

- Purificação da carga de alimentação: Os processos que utilizam catalisador de cloreto de platina requerem uma carga purificada. Nesse caso são gerados resíduos de peneiras moleculares gastas (utilizadas para a secagem da carga) e alumina gasta (utilizada para a remoção do enxofre);
- Purificação da corrente de hidrogênio: Os processos de cloreto de platina requerem uma corrente de hidrogênio seca;
- Separação das parafinas da carga de alimentação ou do produto: Vários processos utilizam-se de adsorventes para a separação da parafina, sendo que as peneiras moleculares são as mais usadas.

Os processos de extração separam os hidrocarbonetos de maior valor comercial de correntes compostas por hidrocarbonetos aromáticos e parafínicos, nas operações de manufatura de lubrificantes, de desasfaltação e na extração de componentes da gasolina.

As argilas de tratamento são utilizadas para remover impurezas dos hidrocarbonetos após a extração, e a sua aplicação mais comum é na filtração da fração aromática antes da destilação do benzeno, assim como na filtração da corrente de benzeno puro. As argilas têm o propósito de remover olefinas, sólidos em suspensão e traços do solvente utilizado na extração, num processo que combina fenômenos de catálise e adsorção.

Todos os adsorventes citados passam por ciclos de adsorção/dessorção. Entretanto, após algum tempo, a substância perde a sua capacidade de realizar o ciclo, e, conseqüentemente, perde eficiência. É preciso que seja então removida e substituída por novo adsorvente.

Os compostos perigosos potencialmente presentes nas argilas frescas são os hidrocarbonetos, tais como o benzeno.

Medidas de Minimização da Geração do Resíduo

As argilas de tratamento dos processos de isomerização e extração são geralmente utilizadas com a finalidade de promoverem o aumento da vida útil do catalisador, ou como agente de polimento dos produtos. Como são utilizadas como uma técnica de redução de outros resíduos (no caso, o catalisador), ainda não foram encontradas medidas para a minimização da geração das mesmas.

Lama e Catalisador da Unidade de Alquilação (H₂SO₄)

Origem e Caracterização

O catalisador, no caso dos processos que se utilizam do ácido sulfúrico como catalisador, precisa ser periódica ou continuamente purgado do reator e substituído, a fim de se minimizar os níveis de impurezas e de se manter a força do ácido. O ácido gasto é armazenado até o seu envio para posterior regeneração.

Há, no mínimo, duas fontes de geração de lamas no processo de alquilação: a lama das águas de processo (lavagem cáustica) e a lama das unidades de operação (tanques e reatores).

Os constituintes perigosos da lama são apenas os hidrocarbonetos, pois o ácido sulfúrico é neutralizado, e, desta forma, deixa de se constituir em um perigo.

Medidas de Minimização da Geração do Resíduo

As estratégias de prevenção à poluição que têm sido utilizadas ou que podem ser utilizadas incluem:

- Redução da quantidade de óleo presente no ácido sulfúrico gasto;
- Utilização de novos processos de alquilação;
- Uso de agentes de neutralização solúveis.

A quantidade de hidrocarbonetos presentes no ácido sulfúrico gasto pode ser reduzida misturando-se o produto de fundo do fracionador da unidade de alquilação com a descarga ácida do reator (catalisador exausto). Os hidrocarbonetos pesados absorvem os hidrocarbonetos leves e carregam os mesmos até coletores. Este procedimento reduz significativamente as quantidades de butano e hidrocarbonetos leves que se misturam ao ácido sulfúrico. Os hidrocarbonetos leves, ao invés de se agregarem à corrente de catalisador gasto, saírem na ventilação, ou mesmo serem queimados nos *flares*, se tornam alquil-butanos ou gás combustível. Essa prática foi desenvolvida também com a finalidade de reduzir o perigo que acompanha a manutenção de vapores inflamáveis confinados nos tanques de armazenamento de ácido sulfúrico gasto.

Os novos processos de alquilação que se utilizam de catalisadores sólidos, além de pequenas quantidades de catalisador líquido, não geram lamas de neutralização, como no caso da alquilação com ácido sulfúrico. Entretanto, tais processos ainda estão em desenvolvimento. Além disso, os novos processos não geram as grandes quantidades de catalisador líquido gasto, como acontece atualmente nos processos com o H_2SO_4 .

O uso de agentes de neutralização solúveis, tais como o hidróxido de sódio, em substituição a cal, minimiza as quantidades de lama geradas.

Lama da Unidade de Alquilação (HF)

Origem e Caracterização

Esta lama consiste em compostos resultantes da neutralização do ácido fluorídrico (HF), nos processos de alquilação em que esta substância é utilizada como catalisador. Também estão presentes nesse resíduo substâncias orgânicas oriundas das cargas de alimentação. A remoção do sedimento dos tanques é periodicamente necessária.

Os componentes perigosos deste resíduo incluem o óleo. O ácido fluorídrico, apesar de também ser uma substância perigosa, não está mais presente na lama, pois esta passa por um processo de neutralização, que o transforma em fluoretos.

Atualmente, devido aos problemas decorrentes do HF, as rotas que o utilizam como catalisador vêm sendo modificadas, visando à sua substituição por ácido sulfúrico.

Medidas de Minimização da Geração do Resíduo

As estratégias de prevenção à poluição mais freqüentemente utilizadas incluem, basicamente:

- Segregação do óleo da lama;
- Substituição das matérias-primas do processo;
- Novos processos de alquilação.

Muitas refinarias descartam o produto de fundo dos regeneradores das unidades de alquilação (que contém óleo), em fossos de neutralização. Entretanto, algumas não fazem isso, e reutilizam o óleo em outras das suas unidades de processo, o que contribui para a redução do volume de resíduo gerado. Quando o óleo é descartado nos fossos, ele normalmente se torna parte da lama que deverá ser removida para correta disposição.

A mudança do agente de neutralização utilizado nos fossos afeta as opções de gerenciamento da lama que é gerada nesta etapa. Os agentes de neutralização normalmente incluem os hidróxidos de sódio e cálcio, ou o hidróxido de potássio. O seu propósito é neutralizar e remover os fluoretos dos efluentes das plantas de alquilação, antes que estes sejam descartados para o sistema de esgoto da refinaria.

A neutralização com hidróxido de sódio, apesar de gerar sais solúveis como produto (fluoreto de sódio), pode acarretar problemas na estação de tratamento de efluentes, pois é preciso que sejam atingidas concentrações máximas de fluoreto (F^-), determinadas pelas leis ambientais.

Muitas refinarias utilizam-se do hidróxido de cálcio como agente de neutralização, e desta forma produzem o fluoreto de cálcio, substância que pode ser comercializada. Algumas outras não geram lamas de fluoretos, pois descartam o efluente das plantas de alquilação diretamente nas suas estações de tratamento de efluentes. Entretanto, esta prática apresenta o mesmo problema referente ao alcance dos padrões das concentrações de fluoretos requeridos pela legislação.

A utilização de novos processos de alquilação já foi comentada no item anterior.

O reciclo fechado não é possível para as unidades de alquilação que se utilizam do HF como catalisador, em virtude do controle extremo que é exigido para esta substância, devido aos severos riscos para a saúde humana associados ao seu manuseio.

Óleo Solúvel Ácido da Alquilação com HF

Origem e Caracterização

Este resíduo é composto por produtos de alto peso molecular gerados nas reações de alquilação. Esses produtos contaminam o catalisador (HF), diminuindo a sua eficiência. Com a finalidade de se manter a atividade do HF, a corrente de catalisador é destilada, separando-se de tais produtos, que constituem o óleo ácido. O óleo ácido é enviado para um vaso decantador, onde as fases aquosa e orgânica se separam. O óleo é neutralizado com hidróxido de potássio (KOH), com a finalidade de que sejam

removidos traços de ácido fluorídrico, é vendido como produto (como óleo residual) ou queimado nas caldeiras da unidade de alquilação.

Os constituintes perigosos potencialmente presentes neste resíduo incluem hidrocarbonetos e o ácido fluorídrico.

Medidas de Minimização da Geração do Resíduo

O uso de novos tipos de processos de alquilação, que utilizam catalisadores tais como zeólitas, alumina/haleto de zircônio e pentafluoreto de antimônio, é uma medida de eliminação desse tipo de resíduo, uma vez que não ocorre a geração do mesmo em processos que usam catalisadores sólidos.

Argila de Tratamento da Alquilação

Origem e Caracterização

Após o fracionamento, os produtos da alquilação são passados através de um filtro, preenchido com substâncias adsorventes (denominadas genericamente como argila de tratamento), a fim de que sejam removidos traços de substâncias ácidas, cáusticas ou mesmo de água.

Os sólidos de tratamento da alquilação incluem, predominantemente, as peneiras moleculares utilizadas para a secagem da carga de alimentação, e a alumina utilizada para a remoção de compostos fluoretados dos produtos. Outros adsorventes que são também habitualmente utilizados são areia e sal. Essa argila somente é utilizada nos processos que utilizam o HF como catalisador, não estando presente nos processos com ácido sulfúrico.

As substâncias perigosas potencialmente presentes nesse resíduo incluem hidrocarbonetos voláteis.

Medidas de Minimização da Geração do Resíduo

A destilação tem sido utilizada para a secagem da corrente de alimentação das unidades de alquilação em algumas refinarias, o que elimina a necessidade da utilização de peneiras moleculares ou outros agentes dessecantes. Deste modo, o resíduo deixa de ser gerado.

Catalisador da Polimerização

Origem e Caracterização

O ácido fosfórico é utilizado como catalisador nos processos de polimerização, como visto anteriormente no Capítulo II.

O ácido fosfórico gasto é gerado após o bloqueio dos sítios de reação do catalisador sólido, que então perdem a sua reatividade.

Os componentes perigosos possivelmente presentes nesse resíduo são o ácido fosfórico propriamente dito, metais e hidrocarbonetos.

Medidas de Minimização da Geração do Resíduo

Não foram encontradas na literatura, nem reportadas pelas refinarias, medidas para promover a minimização da geração deste resíduo.

Enxofre Fora de Especificação, Lama de Enxofre, Amina Gasta e Catalisador dos Processos de Remoção do Enxofre

Origem e Caracterização

Os compostos sulfurados são removidos do petróleo sob a forma de sulfeto de hidrogênio em muitos pontos das refinarias. O sulfeto de hidrogênio é concentrado através de um processo de adsorção/dessorção com uma solução aquosa de amina, e o

enxofre é geralmente recuperado através do Processo Claus. O gás da chaminé das unidades Claus pode ser tratado mais adiante, também com o objetivo de se remover o enxofre antes que o mesmo seja descartado para a atmosfera. Essa remoção é feita passando-se o gás através de um leito de hidrotreamento, que reduz os óxidos de enxofre a gás sulfídrico.

O catalisador gasto é gerado nos reatores Claus, assim como no reator de hidrotreamento. A lama é gerada nas soluções de amina. E como qualquer outro produto das refinarias, o enxofre precisa obedecer a certas especificações, tais como cor e teor de impurezas. Quando isso não ocorre, gera-se um resíduo de enxofre fora de especificação.

Medidas de Minimização da Geração do Resíduo

As estratégias empregadas para a redução do volume de catalisador gasto, incluem a modificação dos processos de remoção dos compostos sulfurados. Existem processos que não se utilizam de catalisadores sólidos, e o catalisador líquido é continuamente reutilizado (Processo Stretford). O Processo Stretford tem seu uso limitado às unidades de recuperação de enxofre e de tratamento de gás ácido.

No caso de o enxofre fora de especificação, a solução encontrada tem sido a melhoria do projeto ou substituição das plantas de recuperação de enxofre, que, deste modo, cessam a geração de produto de baixa qualidade.

A redução do resíduo de amina gasta envolve a modificação dos processos, como, por exemplo, a reciclagem da solução. A instalação de novos filtros que requerem menos manutenção minimiza o despejo da amina, que é feito durante a troca dos mesmos. A instalação de coletores que capturam a amina que é drenada dos filtros durante a troca dos elementos filtrantes, e a sua reciclagem de volta para o processo, também minimizam o volume de resíduo gerado. Sem os coletores a amina é descartada para a planta de tratamento de efluentes.

Finos do Processamento Térmico e Produtos Fora de Especificação

Origem e Caracterização

As unidades de coqueamento retardado são o tipo mais comum de unidades de tratamento térmico, e o tipo de unidade que mais habitualmente gera partículas finas. Muitas refinarias relatam que suas unidades de tratamento térmico não geram produtos fora de especificação, e que toda a sua produção de coque é vendida.

Nas unidades de coqueamento retardado não são usados catalisadores. O coque produzido nessa operação se deposita dentro do reator, e é removido com jatos de água, após o completamento do ciclo de coqueamento. Na maioria das refinarias, a água é reutilizada nas próprias unidades de coqueamento. Deste modo, os finos que são arrastados pela água não deixam os limites destas unidades.

Os constituintes perigosos potencialmente presentes nos finos do coqueamento são o coque e hidrocarbonetos de elevado peso molecular.

Medidas de Minimização da Geração do Resíduo

Os particulados finos gerados nas unidades de coqueamento são vistos por muitas refinarias como parte do produto desta etapa de refino, e não como um resíduo, pois podem ser vendidos quando incorporados ao coque. As estratégias de prevenção à poluição para este material incluem:

- Recuperação dos finos da água;
- Prevenção de derramamentos.

A instalação de filtros nas canaletas de esgoto e a manutenção das unidades de coqueamento limpas contribuem significativamente para que este material não seja enviado para as plantas de tratamento de efluentes.

O uso de hidrociclones reduz a quantidade de finos que escapam dos coletores, e estes podem ser incorporados ao coque e vendidos como produto.

Quando não são recuperados pelos hidrociclones, a porção que chega até as plantas de tratamento de efluentes pode se combinar com os efluentes oriundos de outros processos e gerar resíduos perigosos nestas unidades.

O coque produzido pode ser derramado durante o seu carregamento, e é preciso que sejam adotadas medidas para que tal fato não ocorra. A área de manuseio do coque deve ser mantida limpa, para que se evitem eventuais contaminações por coque derramado.

Argila de Filtração do Óleo Lubrificante

Origem e Caracterização

Os produtos da destilação a vácuo são tratados e refinados com a finalidade de originarem uma grande variedade de óleos lubrificantes. As parafinas, compostos aromáticos e asfaltos são removidos através de operações unitárias, tais como extração por solvente e hidrocessamento. Nessas operações podem ser utilizadas argilas. A maioria das argilas de tratamento (incluindo outros compostos absorventes) geradas no processamento dos óleos lubrificantes é oriunda dos tratamentos ácidos e das etapas de finalização dos mesmos.

Medidas de Minimização da Geração do Resíduo

Este resíduo não é gerado com muita frequência, nem em grandes quantidades. Não foram encontradas medidas para a sua minimização na literatura disponível sobre o assunto.

Produtos Fora de Especificação e Lamas de Processos de Melhoria da Qualidade dos Produtos de Fundo

Origem e Caracterização

Essa categoria inclui os processos onde os componentes do asfalto são separados do gásleo através do uso de solventes. Também inclui os processos onde o teor asfáltico dos produtos de fundo é melhorado através do uso de reações de oxidação.

Os produtos fora de especificação oriundos das etapas de melhoria da qualidade dos resíduos de fundo incluem o material gerado na oxidação do asfalto e nas unidades de desasfaltação.

As lamas de processo são geradas em diversos destes processos. A desasfaltação pode produzir uma lama devido ao carreamento de hidrocarbonetos no sistema de recuperação de solvente.

Os constituintes perigosos desses resíduos incluem os hidrocarbonetos poliaromáticos.

Medidas de Minimização da Geração do Resíduo

As modificações nos processos e o uso de melhores técnicas de acondicionamento são as estratégias de prevenção à poluição para esses resíduos. Tais resíduos não são freqüentemente gerados, e, além disso, as quantidades produzidas são pequenas.

Soda Exausta

Origem e Caracterização

Muitas das operações de tratamento de derivados das refinarias utilizam-se de soda cáustica. Tais tratamentos são normalmente obtidos fazendo-se um contato líquido-líquido ou gás-líquido, seguido pela regeneração da solução da soda gasta.

Nessa etapa de regeneração, é feita uma purga da soda exausta, que é então substituída por uma nova solução.

Medidas de Minimização da Geração do Resíduo

As refinarias podem reutilizar a soda exausta para outros propósitos, dentro de suas próprias unidades de processamento. Por outro lado, o tratamento cáustico de alguns derivados, como, por exemplo, o óleo Diesel, pode ser substituído pelo hidrotratamento, o que elimina a corrente de soda exausta que seria gerada.

Argilas de Tratamento

Origem e Caracterização

As argilas pertencem a uma grande classe de materiais projetados para remover impurezas através de processos de adsorção. As argilas gastas (que já foram utilizadas na remoção das impurezas) são geradas em muitas unidades das refinarias, como já anteriormente visto. Após seu uso, o teor de líquido nesses adsorventes varia desde muito pequeno, como no caso das peneiras moleculares utilizadas no tratamento de hidrocarbonetos leves, até muito grande, como no caso das argilas utilizadas para o tratamento do querosene, que ficam saturadas de óleo. As substâncias adsorventes podem ser orgânicas, tais como o carvão ativado, ou inorgânicas, tais como a alumina, as zeólitas e as argilas propriamente ditas. A maior parte dos processos de remoção de impurezas é feita em unidades de leito fixo, onde o produto a ser tratado flui e atravessa o meio absorvente. Tais leitos podem durar desde muitos meses até uma década, dependendo da sua aplicação. Ao final do tempo de serviço, o vaso é aberto e o material gasto é retirado e substituído por material novo.

Medidas de Minimização da Geração do Resíduo

A lavagem em contra-corrente dos leitos de argila, com o próprio derivado a ser tratado, regenera a mesma. Deste modo, aumenta-se o tempo de vida útil da argila, o que reduz a frequência da troca.

Lama das Estações de Tratamento de Efluentes

Origem e Caracterização

Essa lama é gerada nas estações de tratamento de efluentes das refinarias, nos processos de biotratamento durante o uso de filtros biológicos, lodos ativados e lagoas de aeração.

Medidas de Minimização da Geração do Resíduo

Não foram encontradas na literatura, nem reportadas pelas refinarias, medidas para a minimização da geração desse resíduo. Entretanto, sabe-se que algumas tecnologias de tratamento biológico geram menores quantidades de lodos do que outras.

A título de ilustração, a tabela V.I. apresenta a geração mensal de resíduos sólidos de uma refinaria brasileira, a mesma que é objeto de nosso estudo sobre valoração de custos ambientais de emissões atmosféricas (apresentado no Capítulo VII), de acordo com um inventário fornecido pela própria refinaria.

Tabela V.I. Potencial de Geração de Resíduos de uma Refinaria Brasileira

Tipo do Resíduo	Potencial de Geração Mensal
Borras Oleosas	85 t (oriundas de canaletas de águas contaminadas)
Lamas	15 t (oriundas de canais de águas pluviais)
Galões Contaminados	30 t
Tambores	44 t
Soda Cáustica Exausta	643 t
Borras Oleosas	57,9 t (outras origens)
Lodo Biológico	21 t
Sólidos Emulsionados em Óleo	2100 t
Catalisador gasto de FCC	120 t
Outros Catalisadores Gastos	1,7 t
Óleo Lubrificante	1,1 t
Argilas de Absorção	2,62 t

Fonte: Refinaria, 2000.

Além da geração habitual dos resíduos sólidos, muitas vezes transbordamentos em sistemas de calhas e/ou a drenagem do fundo dos tanques de armazenamento podem contaminar o solo e a vegetação, transformando-os também em resíduos perigosos, que precisarão ser corretamente descartados [75].

V.1.1. Os Resíduos Perigosos das Refinarias

A EPA, Agência de Proteção Ambiental Norte Americana, classifica os resíduos sólidos como perigosos, baseando-se nas seguintes características [12]:

- Inflamabilidade;
- Corrosividade;
- Reatividade;
- Toxicidade.

No Brasil, a ABNT, Associação Brasileira de Normas Técnicas, também se baseia nas características acima relacionadas para determinar o grau de periculosidade dos resíduos sólidos no país [46].

A Tabela V.2. lista os resíduos sólidos das refinarias classificados como perigosos pela EPA.

Tabela V.2. Descrição dos Resíduos Perigosos das Refinarias de Petróleo

Resíduo	Descrição
Sobrenadante do flotador a ar dissolvido (pode incluir a do flotador a ar induzido)	Sobrenadante gerado no tratamento de efluentes da refinarias, após a separação nos separadores API.
Sólidos emulsionados em óleo	Essa emulsão não pode ser quebrada, é o resíduo oriundo do tratamento no tanque de lodo.
Resíduo da Limpeza dos Trocadores de Calor	Lama resultante da limpeza dos feixes de canos dos trocadores de calor
Lama do Separador API	Lama composta por água, sólidos e óleo, gerada nos separadores água e óleo
Sedimentos dos Tanques de Armazenamento (com chumbo)	O resíduo é gerado durante a limpeza dos tanques de armazenamento

Fonte: Burton & Ravishankar, 1989.

Para os resíduos perigosos listados na Tabela V.2., a mudança das suas características entre os pontos de geração e disposição é mostrada na tabela V.3.

Tabela V.3.: Características Típicas dos Resíduos Perigosos das Refinarias de Petróleo

Resíduo	Ponto de Geração			Ponto de Disposição		
	% água	% sólidos	% óleo	% água	% sólidos	% óleo
Sobrenadante do flotador	81,9	9,4	8,7	75,0	14,0	11,0
Emulsão de óleo e sólidos	63,1	15,8	21,7	60,0	23,0	19,0
Lama da limpeza dos trocadores de calor	39,8	55,4	4,8	41,0	56,0	9,0
Lama dos separadores API	67,4	21,1	12,5	59,0	28,0	13,0
Sedimento dos tanques de armazenamento	34,5	59,0	8,5	33,0	58,0	9,0
Média	57,3	32,1	11,2	53,6	35,8	12,3

Fonte: Burton & Ravishankar, 1989.

Os resíduos sólidos perigosos representam um sério risco para o meio ambiente, e é preciso que sejam escolhidas soluções adequadas para a sua destinação. Essa questão será discutida com mais detalhes adiante, no item sobre disposição e tratamento de resíduos.

V.2. Efeitos sobre o Meio Ambiente

O lançamento de resíduos sólidos industriais nos solos pode acarretar diversos problemas ao meio ambiente, que, de um modo geral, incluem:

- Aspecto estético desagradável e desfiguração das paisagens;
- Produção de maus odores;
- Poluição da água, pelo carreamento superficial ou pela infiltração dos detritos para os corpos hídricos;
- Liberação de gases tóxicos;
- Poluição do ar.

As mudanças provocadas nos solos pelo homem, como consequência da disposição de resíduos sólidos no mesmo, são alterações de natureza química. As alterações nas características químicas do solo repercutem sobre os organismos vivos que habitam o solo, ocasionando impactos na biota do mesmo, podendo até mesmo eliminar muitos organismos úteis.

A poluição do solo restringe os usos da terra, pois os poluentes podem ser prejudiciais à saúde humana e aos organismos vivos, e podem danificar as construções [17], [53].

A caracterização dos resíduos apresentada no item anterior mostra que os componentes perigosos potencialmente presentes nos resíduos gerados nos diversos processos são aproximadamente os mesmos. Tais componentes incluem hidrocarbonetos aromáticos, poliaromáticos e não aromáticos, ácido sulfídrico, amônia, metais pesados, ácidos fosfórico, fluorídrico e sulfídrico, e óleo. Os perigos associados à presença desses poluentes no solo são sumarizados na Tabela V.4.:

Tabela V.4. Perigos Associados à Presença de Diversos Poluentes no Solo.

Perigo	Poluente
Ingestão direta de solo contaminado (jardineiros, crianças, animais ou através do consumo de vegetais não-lavados)	As, Cd, Pb, CN ⁻ , Cr ⁺⁶ , Hg, HPAs, BPCs, dioxinas, fenóis.
Inalação de poeiras e substâncias voláteis presentes no solo	Solventes orgânicos (tolueno, benzeno e xilenos), Hg, partículas ricas em metais (finos de catalisador).
Consumo de colheitas contaminadas (pessoas e animais), e consumo de animais contaminados (pessoas e animais) ao longo da cadeia alimentar	As, Cd, Hg, Pb, Sr, HPAs.
Fitotoxicidade	SO ₄ ⁻² , Cu, Ni, Zn, CH ₄ , Cr, B.
Toxicidade para a biota do solo	Cd, Cu, Ni, Zn.
Deterioração dos materiais de construção	SO ₄ ⁻² , SO ₃ ⁻² , Cl ⁻ , fenóis, óleos minerais, solventes orgânicos.
Incêndios e explosões	CH ₄ , S, carvão e poeiras de coque, petróleo cru.
Contato das pessoas com os contaminantes durante demolições e preparação de terrenos.	HPAs, fenóis, BPCs.
Contaminação da água	CN ⁻ , SO ₄ ⁻² , sais metálicos, hidrocarbonetos, solventes, surfactantes, esgotos.

Fonte: Alloway, 1996.

V. 4. Destinação

A destinação adequada a ser dada aos resíduos sólidos ainda é um problema que preocupa os engenheiros ambientais. A grande diversidade dos resíduos industriais, assim como a diferença nas concentrações dos poluentes em cada um deles, dificultam a escolha da melhor solução para cada caso. Muitas vezes, uma diferença sutil entre dois resíduos de mesma origem (como teor de umidade, por exemplo) pode inviabilizar o uso de uma mesma solução para ambos.

Além disso, fatores econômicos também exercem grande influência na adoção das estratégias de destinação dos resíduos industriais, assim como a legislação ambiental vigente na região em que os mesmos são gerados [46].

A seguir são sucintamente descritas as características básicas para o tratamento e destinação dos resíduos sólidos de origem industrial.

V.4.1. Aterros Industriais

Os aterros são a alternativa mais empregada no Brasil para a destinação dos resíduos industriais. Este fato se deve ao seu baixo custo relativo, aliado à tecnologia simples e bem difundida. A concepção dos aterros de resíduos é dividida em três grandes correntes, a saber:

- Aterros impermeabilizados ou totalmente drenados:

São aqueles projetados de forma que se evite qualquer contato dos líquidos percolados pelo aterro com as águas subterrâneas. Esse conceito de aterro surgiu nos EUA é o mais empregado no Brasil, sendo regulamentado por alguns órgãos de controle ambiental.

- Aterros em que se admite a infiltração do percolado:

Neste caso, considera-se a capacidade de atenuação de determinados tipos de poluentes, notadamente os de características orgânicas. Esse tipo de aterro foi concebido na Inglaterra, e os fatores limitantes para a sua construção são a profundidade do lençol freático e as características do solo. No Brasil, não é permitida a disposição de resíduos sólidos perigosos nesse tipo de aterro.

V.4.2. Tratamento e Disposição dos Resíduos

O tratamento de resíduos sólidos tem como objetivo a minimização, eliminação e/ou a fixação dos constituintes perigosos do resíduo. Os processos de tratamento de resíduos são operacionalizados através de uma ou mais das seguintes formas:

- conversão dos constituintes agressivos presentes nos resíduos em formas menos perigosas ou solúveis;
- destruição química dos produtos indesejáveis;
- separação, da massa de resíduos, dos constituintes perigosos, com a conseqüente redução do volume a ser disposto;
- alteração da estrutura química de determinados produtos, tornando mais fácil a sua assimilação por parte do meio ambiente.

A EPA considera o tratamento de um resíduo perigoso como sendo “qualquer método, técnica ou processo que provoque mudanças de caráter físico ou biológico da composição desse resíduo, transformando-o em resíduo não perigoso, seguro para o transporte, adequado para reutilização, armazenamento, ou que lhe reduza o volume” [46].

Os métodos de tratamento de resíduos sólidos usados na indústria de refino de petróleo são normalmente divididos em quatro grandes categorias, a saber:

- Métodos Físicos;
- Métodos Térmicos;
- Métodos Químicos;
- Métodos Biológicos.

Os tratamentos físicos envolvem a separação de sólidos da fase líquida do resíduo. Os tratamentos térmicos dependem essencialmente da disponibilidade da geração de calor. Os tratamentos químicos se baseiam nas diferenças das propriedades químicas dos diversos componentes dos resíduos e geralmente envolvem uma ou mais das seguintes reações químicas: a) Neutralização, obtida com a adição de um ácido ou álcali, determinada pelo pH final desejado, b) Precipitação, que consiste na remoção de uma substância solúvel através da sua transformação em uma fase sólida, c) Hidrólise é a alteração da estrutura química das substâncias através da sua reação com água. d) Fotólise, que consiste na quebra de ligações químicas através da ação da luz, e) Reações de oxi-redução, que aumentam o estado de oxidação de um reagente enquanto reduzem o do outro.

Nos tratamentos biológicos, os contaminantes são absorvidos e usualmente decompostos pela ação de microorganismos [12].

Uma grande variedade de tratamentos está disponível em cada uma destas quatro categorias.

A CETESB apresenta os principais processos e/ou operações utilizados em todo o mundo para o tratamento de resíduos perigosos, dispostos na Tabela abaixo, a Tabela V.5.

Tabela V.5. Operações e ou Processos de Tratamento de Resíduos Perigosos

Operação/Processo	Objetivo	Tipos de Resíduos	Estado Físico
Centrifugação, Destilação, Eletrodialise, Floculação/Sedimentação	Redução de volume, separação	1,2, 3, 4, e 5	Líquido
Lavagem com vapor, remoção de amônia	Idem	1, 2, 3 e 4	Idem
Adensamento, Aeração, Sedimentação	Redução de volume	1, 2, 3 e 4	Idem
Adsorção em Carvão	Redução de volume, separação	1, 2, 3 e 5	Líquido e gasoso
Diálise	Idem	1, 2, 3 e 4	Líquido
Evaporação	Idem	1, 2 e 5	Idem
Osiose Reversa	Idem	1, 2, 4 e 6	Idem
Filtração	Idem	1, 2, 3, 4, e 5	Líquido e gasoso
Encapsulamento	Estocagem	1, 2, 3, 4 e 5	Sólido
Adsorção	Destoxificação	1, 2, 3 e 4	Idem
Extração por Solvente	Separação	1, 2, 3, 4 e 5	Idem
Neutralização	Destoxificação	1, 2, 3 e 4	Idem
Calcinação	Redução de volume	1, 2 e 5	Idem
Oxidação	Destoxificação	1, 2, 3 e 4	Idem
Precipitação	Redução de volume, separação	1, 2, 3, 4 e 5	Idem

Redução	Destoxificação	1 e 2	Idem
Troca Iônica	Redução de volume, separação, destoxificação	1, 2, 3, 4 e 5	Idem
Incineração	Redução de volume, destoxificação	3, 5, 6, 7 e 8	Sólido, líquido, gasoso
Digestão Anaeróbica	Destoxificação	3	Líquido
Filtros Anaeróbicos	Idem	Idem	Idem
Filtros Biológicos	Idem	Idem	Idem
Lagoas Aeradas	Idem	Idem	Idem
Lagoas de Estabilização	Idem	Idem	Idem
Lodos Ativados	Idem	Idem	Idem
Landfarming	Idem	3, 4 e 6	Idem

Tipos de Resíduos: 1, químicos inorgânicos sem metais pesados; 2, químicos inorgânicos com metais pesados; 3, químicos orgânicos sem metais pesados; 4, químicos orgânicos com metais pesados; 5, radioativos; 6, biológicos; 7, inflamáveis; 8, explosivos.

Fonte: CETESB, Ata de Resíduos Sólidos Industriais, 1994.

Pode ser observado que para os resíduos de consistência sólida propriamente dita, apenas dois processos são recomendados, a incineração e o encapsulamento/fixação. Para os resíduos sólidos de consistência pastosa (lodos), de caráter não orgânico, a solidificação é o processo mais indicado. Esses processos serão detalhados mais adiante [46].

Uma síntese dos tratamentos mais habitualmente utilizados pelas refinarias é mostrada a seguir, na Tabela V.6.

Tabela V.6. Sinopse das tecnologias de tratamento de resíduos mais habitualmente usadas na indústria de refino de petróleo.

Método de Tratamento & Tecnologia	Descrição do Processo
<u>Tratamentos Térmicos</u>	
Injeção de Líquido e Incineração	Resíduos aquosos são introduzidos em uma câmara primária e incinerados.
Desidratação Térmica e Filtração	Após filtração, líquidos e hidrocarbonetos leves são removidos por destilação.

Tratamentos Químicos

Oxi-Redução Química

Mudança no estado de oxidação dos reagentes, resultantes da transferência de elétrons.

Tratamento com Solventes

Após desidratação através de destilação, solventes como MIBK e etano supercrítico são adicionados para removerem metais como chumbo dos resíduos.

Descloração

Os átomos de Cl presentes em compostos como PCBs são removidos através do uso de um reagente a base de sódio metálico.

Estabilização e Solidificação

A solubilidade ou mobilidade de determinadas substâncias é limitada pela adição de compostos como hidróxidos metálicos aos resíduos, formando blocos. Agentes de cura controlam a extensão da solidificação.

Tratamentos Físicos

Centrifugação

Forças Centrífugas são usadas para separar sólidos de líquidos e líquidos de diferentes densidades.

Decantação

Partículas se depositam em tanques estáticos. O líquido purificado é decantado.

Filtração

Diferenças de pressão ou gravidade forçam o líquido através de filtros, a fim de que se removam sólidos de líquidos. É feito o aquecimento do filtro ou condicionamento químico, a fim de prevenir entupimentos.

Adensamento

O ambiente físico do resíduo é alterado a fim de que sua solubilidade diminua, e haja a formação de precipitados, através do uso de agentes coagulantes como cal.

Ultrafiltração e Osmose Reversa

O solvente atravessa membranas de filtração sob a ação de elevadas pressões hidrostáticas; o soluto permanece na solução mais concentrada. A osmose reversa resulta em pequenos sedimentos

Redução de Superfície

Tanques solares e lagoas são utilizados. A evaporação solar é usada para produzir um resíduo sólido.

Wheatering

O sol, vento e temperatura degradam ou evaporam o resíduo.

Destilação e Evaporação

Uma mistura de líquidos extrai vapor de componentes de menores pontos de ebulição.

<u>Tratamentos Biológicos</u>	Uma corrente efluente alimenta continuamente um tanque aerado onde microorganismos metabolizam os compostos orgânicos. A lama ativada resultante se separa do líquido aerado em um tanque de purificação.
Lodos Ativados	O oxigênio requerido para a oxidação fotossintética e degradação dos resíduos orgânicos é fornecida através de unidades de aeração.
Lagoas de Aeração	<i>Landfarming</i> Resíduos orgânicos são dispostos no solo e periodicamente revolvidos para acelerar a sua degradação. Finas camadas de lama são espalhadas por grandes áreas de terra e misturadas ao solo junto com os nutrientes necessários.
Compostagem	Consiste na quebra dos materiais orgânicos em metano e CO ₂ por microorganismos anaeróbicos, que requerem um ambiente livre de oxigênio para sobreviver.
Compostagem Aeróbica	A compostagem é a digestão aeróbica de materiais orgânicos na terra ou dentro de um digestor; utiliza oxigênio dependendo do tipo de microorganismos que podem degradar os contaminantes em CO ₂ , água e HCs de baixo peso molecular.

Fonte: Burton & Ravishankar, 1989.

Entre as técnicas anteriormente citadas, a incineração é uma das alternativas mais empregadas para destruição dos componentes perigosos de resíduos sólidos de características orgânicas.

Os incineradores para resíduos industriais são normalmente projetados para um tipo específico de resíduos, de consistência, vazão e poder calorífico bem definidos.

Entretanto, a incineração não constitui uma forma absoluta e definitiva de eliminação de resíduos perigosos, pois, durante sua queima, muitos resíduos liberam gases extremamente tóxicos para o meio ambiente, exigindo a construção de equipamentos de lavagem de gases associados ao incinerador (é o caso das BPCs, compostos halogenados, entre outros).

Apesar de tais limitações, a incineração ainda é considerada como a melhor solução de tratamento para resíduos altamente persistentes, tóxicos, inflamáveis, óleos contaminados e solventes, entre os quais muitos são gerados pela indústria de refino. A presença de catalisadores específicos, associados aos processos de queima, reduzindo destarte emissões deletérias, tem incrementado o uso da incineração de resíduos.

A disposição no solo é um processo que consiste basicamente na aplicação do resíduo, geralmente de consistência semi-sólida, na camada superior do solo, de 15 a 20 cm de espessura, que foi previamente revolvida com um arado. Periodicamente o solo é revolvido, de forma a oxigenar a mistura e incentivar a biodegradação do substrato orgânico do resíduo. Os íons metálicos eventualmente presentes no mesmo são incorporados à camada de solo.

Este processo foi desenvolvido há cerca de duas décadas, pela indústria de petróleo, com a finalidade de tratar e descartar os resíduos das refinarias.

A solidificação surgiu há cerca de vinte anos, como uma técnica de destoxificação de resíduos de consistência pastosa. Essa técnica é normalmente empregada para o tratamento de lamas tóxicas.

Com relação à solidificação, inúmeras técnicas têm sido desenvolvidas e patenteadas em todo o mundo. Os processos, de maneira geral, consistem em adicionar ao resíduo um agente solidificante.

Na solidificação com cimento, que é o procedimento mais comum, ocorrem reações químicas de hidratação, que fixam os compostos inorgânicos dos resíduos na

matriz cristalina endurecida. Nos processos que utilizam cal, as reações geram grande quantidade de calor, com o qual se consegue um efeito desinfetante, e até mesmo, a oxidação térmica, de alguns compostos orgânicos.

Existem também alguns processos mais sofisticados, que envolvem a transformação do resíduo em materiais vítreos ou cerâmicos [46].

No próximo Capítulo, são examinados os riscos ambientais da atividade de refino e a questão da poluição sonora.

VI. A Poluição Sonora e os Riscos Ambientais

Este Capítulo objetiva comentar brevemente a questão da poluição sonora provocada por refinarias de petróleo e seus efeitos sobre o meio ambiente. Também aborda-se sucintamente os riscos ambientais associados a tal tipo de atividade industrial.

VI.I. A Poluição Sonora

Origem

O ruído oriundo de refinarias é causado principalmente pelo funcionamento de equipamentos tais como turbinas, compressores e motores. O fluxo de fluidos a alta velocidade através de válvulas, dutos de transporte e bicos ejetores também contribui para a elevação dos níveis de ruído das plantas [27].

Medidas de Minimização

O controle das emissões de ruídos é geralmente feito através da clausura ou isolamento dos equipamentos que causam o problema. Também podem ser colocados equipamentos silenciadores em turbinas, motores a combustão e em bombas de ar.

Nas refinarias mais recentes as áreas utilizadas são suficientemente grandes, de modo que tal fato aliado ao uso de medidas de controle de ruído faz com que quase nenhum ruído seja percebido fora das fronteiras da refinaria. Assim sendo, a questão dos ruídos, no caso das refinarias de petróleo, torna-se um problema de natureza ocupacional [27].

Efeitos sobre o Meio Ambiente

A exposição de pessoas a ruídos pode causar-lhes danos à saúde, dependendo de vários fatores tais como:

- Intensidade: quanto mais alta, mais danosa.
- Faixa de Freqüência: quanto mais elevada, maior o dano.
- Período de exposição: quanto mais longo, maiores os danos.
- Intermitência ou continuidade: ruídos contínuos prejudicam a audição, ruídos intermitentes interferem no sistema nervoso; esses efeitos podem ocorrer em conjunto.
- Características de cada indivíduo: suscetibilidade; lesões pré-existentes no aparelho auditivo.

O incômodo causado por ruídos é relativo. O que é considerado incômodo por uns pode não ser por outros. Às vezes, o ruído tem baixa intensidade, mas é intermitente, causando irritação em quem o escuta.

É indiscutível o fato de que o ruído causa danos à saúde humana, embora nem sempre seja fácil obter uma correlação direta entre causas e efeitos.

As principais conseqüências da poluição sonora são:

- perda gradativa da audição;
- incômodo, irritação e exaustão física;
- perturbações no sono;
- fadiga;
- problemas cardiovasculares;
- estresse;
- aumento da quantidade de adrenalina no sangue;
- hiperestímulo da glândula tireóide;
- redução da eficiência do indivíduo e ocorrência de acidentes, nos locais de trabalho.

Assim sendo, a poluição sonora resulta em prejuízos à saúde e bem-estar do homem, ocasionando efeitos que podem ser de natureza física, psicológica, social ou econômica [53].

VI.2. Riscos Ambientais Associados ao Refino de Petróleo

Conceito de Risco

Normalmente risco é definido e calculado como uma combinação entre a probabilidade de ocorrência de um evento indesejável e as conseqüências possíveis do mesmo, ou em outras palavras, o risco expressa a probabilidade esperada de ocorrência dos efeitos (danos, perdas ou prejuízos) advindos da consumação de um perigo¹ [70].

RISCO = FREQUÊNCIA X CONSEQÜÊNCIA

Para um conjunto de eventos distintos:

$$\mathbf{RISCO} = \Sigma F_i C_i$$

Onde:

A frequência pode ser expressa em eventos/ano, acidentes/mês, etc.

A conseqüência pode ser expressa em fatalidades/evento, mortes/acidente, \$/evento, dias perdidos/acidente, etc.

O risco pode ser expresso em fatalidades/ano, dias parados/mês, \$/ano, mortes/ano, etc.

Avaliação de Risco

A avaliação de riscos pode ser dividida em duas partes: estimativa de risco e apreciação de risco.

A primeira procura identificar o que pode dar errado em uma dada situação (identificação dos eventos acidentais), assim como as conseqüências da ocorrência (avaliação das conseqüências) de tal erro e a freqüência com que a situação identificada ocorre (estimativa das freqüências de ocorrência). Deste modo, partindo-se da definição anteriormente fornecida para Risco, estes podem ser então estimados.

A apreciação de risco, por sua vez, vem a ser o complexo processo de determinação do significado ou valor dos danos identificados e dos riscos estimados para aquelas pessoas diretamente ameaçadas ou envolvidas pelo mesmo [67], [70].

Acidentes em Refinarias

Considerando-se o caso específico de refinarias de petróleo, existem alguns eventos característicos que podem potencialmente se transformar em emergências maiores. Estes eventos constituem a base da tipologia de acidentes para esse tipo de indústria. Os principais eventos acidentais que constituem tal tipologia são [11], [71]:

- Liberação de gases inflamáveis e/ou explosivos para a atmosfera, em conseqüência de furos ou rupturas em tubulações, rompimento de juntas de flanges, perda de selagens de compressores, perda de chama nos *flares* e/ou do rompimento de selos de bombas;
- Liberação de gases tóxicos para a atmosfera;
- Vazamentos de líquidos/aerossóis, com formação de poça ou jato de fogo;
- Explosões de equipamentos devidas à entrada de ar nos sistemas que contenham hidrocarbonetos aquecidos,
- Explosões de equipamentos devidas à entrada de hidrocarbonetos em sistemas de ar e/ou vapor;
- Explosões de vapor devidas ao contato de produtos ultraviscosos quentes com a água;

- Explosão do conversor da unidade de FCC devido à reversão de fluxo do regenerador para o reator;
- Explosão de caldeiras;
- Incêndios em materiais de revestimento ou canaletas de drenagem com resíduos de produtos inflamáveis;
- Incêndios em tanques de cru e derivados;
- Vazamentos de insumos tóxicos, tais como catalisadores, nas operações de transporte, estocagem, carga e descarga;
- Explosões de vasos e esferas de estocagem, devidas a uma sobrepressão;
- Derramamentos de óleo, com conseqüente contaminação do corpo hídrico receptor;
- Emergências de causa natural, tais como:
 - a) chuvas fortes e enchentes;
 - b) ventanias e tornados;
 - c) nevascas e geadas;
 - d) tempestades elétricas;
 - e) terremotos.
- Emergências provocadas por terceiros, tais como ações terroristas, cartas-bomba, seqüestros, etc.
- Ocorrências envolvendo mortes, injúrias sérias ou danos às instalações ou ao meio ambiente.

Os acidentes passíveis de ocorrer em refinarias podem trazer sérias conseqüências para o meio ambiente, dependendo da sua extensão. Tais conseqüências incluem a degradação de ecossistemas, com prejuízos à fauna e à flora, o comprometimento de recursos hídricos, o que pode acarretar prejuízos a atividades econômicas como turismo e pesca, e, em casos mais extremos, injúrias graves e até mesmo a morte de pessoas por envenenamento ou em incêndios e explosões.

A ocorrência de acidentes em refinarias de petróleo não é rara, e nos últimos cem anos vários acidentes envolvendo mortes ocorreram. A Tabela VI.1. mostra alguns exemplos.

Tabela VI.1. Acidentes em Refinarias com mais de 20 mortes entre 1920-1990

Ano	País	Tipo de Acidente	Substância	Mortes
1953	Turquia	Explosão	Líquidos Inflamáveis	26
1966	França	Explosão	Propano/Butano	21
1970	Indonésia	Incêndio	Líquidos inflamáveis	50
1972	Brasil (Rio)	Explosão	Líquidos inflamáveis	39
1972	Brasil (SP)	Explosão	Propano/Butano	38
1978	Japão	Acidente	Líquidos inflamáveis	21
1980	EUA	Incêndio	Líquidos inflamáveis	51
1984	México	Explosão	GLP	503

Fonte: Elaboração própria a partir de Glickman et al. (1992 e 1993); Kletz (1991); Fabiani e Theys (1987), Kier e Müller (1983)

A Tabela VI.2., apresenta uma estimativa do número de mortes a cada 100 milhões de horas de trabalho, para a indústria química de um modo geral [70].

Tabela VI.2. Taxa de Acidentes Fatais na Indústria Química em Diferentes

Países	
País	Mortes/ 10⁸ horas de trabalho
França	8,5
Alemanha Ocidental	5
Reino Unido	4
EUA	5

Fonte: Lees, 1980.

É importante que as refinarias, devido ao potencial que possuem para serem cenários de acidentes graves, procurem identificar e gerenciar seus riscos de forma responsável e cuidadosa. Muitas metodologias estão atualmente disponíveis para que se efetue uma análise de riscos. Entre estas, inclui-se a Análise Preliminar de Perigos, cujo objetivo é identificar e avaliar preliminarmente os perigos presentes em instalações ou unidades.

A identificação geral da tipologia de acidentes que ocorrem em plantas de refino pode ser feita através de tal metodologia. Sua aplicação é adequada tanto na fase de elaboração do projeto quanto para as plantas já em operação.

Os elementos básicos considerados para a realização desta análise são [71]:

- Propriedades perigosas dos insumos, produtos intermediários, catalisadores, rejeitos e produtos finais. Interações entre estes que possam acarretar eventos indesejáveis;
- Equipamentos da planta;
- Interfaces entre os componentes e os seus respectivos sistemas de proteção;
- Fatores ambientais como ambientes corrosivos, possibilidade de enchentes, descargas elétricas atmosféricas e temperaturas extremas;
- Procedimentos operacionais e de teste, manutenção e emergência;
- Distribuição espacial das instalações (*layout*);
- Sistemas de proteção contra incêndios;
- Equipamentos de segurança.

A cada situação de perigo potencialmente identificada são associados os eventos acidentais a ele associados, as conseqüências da ocorrência destes eventos, as causas básicas e os eventos intermediários, os modos de prevenção das causas básicas e dos eventos intermediários e os modos de controle e proteção, dada a ocorrência das causas básicas e dos eventos intermediários. Além disso, procede-se a uma estimativa qualitativa preliminar do risco associado a cada seqüência de eventos, a partir da estimativa da freqüência e da severidade da sua ocorrência.

Percepção do Risco

O estudo da percepção de riscos visa ajudar e integrar o processo de gerenciamento de riscos, assim como estruturar as divergências entre os especialistas e o público. Ao estudo da percepção de riscos cabe explicar a extrema aversão do público a certas atividades e a indiferença a outras – independentemente dos resultados obtidos pela análise científica, entender e explicar as divergências de opinião entre os

especialistas e o público (embora esse estudo assuma que o conflito em si existe, tanto originado pelas diferentes percepções, quanto oriundo dos vários objetivos de cada grupo tomado de decisão) e fornecer informações relevantes ao processo de tomada de decisão.

Muitos e diversos fatores estão envolvidos na maneira como o público percebe um determinado tipo de risco. Entre tais fatores, pode-se citar a familiaridade da população com o risco, o histórico dos acidentes, o medo, o potencial catastrófico do risco em questão, a possibilidade ou não de que este possa ser controlado, os efeitos sobre as gerações futuras, entre outros.

No tocante ao caso específico das refinarias, as populações vizinhas, pelo menos no Brasil, tendem a assumir uma postura contrária às mesmas, enxergando-as apenas as fontes de perigo potencial e de poluição. Tal percepção parece não variar com a faixa etária, nem com o nível de instrução do indivíduo. Esta postura é agravada pelo fato de que dificilmente as refinarias geram empregos para a população local [71].

O Contexto Brasileiro

O parque de refino brasileiro atravessa um momento de expansão, que ocorre principalmente através da ampliação das refinarias existentes. Quase todas as refinarias brasileiras ou já estão implementando novas unidades de processo, ou têm a sua implementação prevista para um horizonte de curto prazo (cerca de dois anos).

O crescimento das plantas químicas encontra na redução de custos a sua principal explicação. Teoricamente, quanto maior for a capacidade de uma planta, menor será a relação entre os custos de capital por tonelada produzida.

Este fato é um dos principais responsáveis pelo crescimento das plantas de refino, assim como pela existência das grandes empresas do setor, numa espécie de ciclo vicioso: quanto maior a empresa, maior a capacidade de concorrência e de investimento em tecnologias que, por sua vez, possibilitam novos ganhos que permitem um crescimento ainda maior.

Do ponto de vista do risco e de sua regulação, tal fenômeno possui duas implicações. A primeira refere-se ao imenso poder econômico e político que tal crescimento proporcionou às empresas do setor, o que deu a elas uma capacidade de

influência na sociedade bastante elevada, inclusive no sentido de influenciarem a sua percepção dos riscos. Tal fato faz com que os processos decisórios envolvendo os interesses estratégicos de tais empresas sejam conduzidos de forma desproporcional aos interesses eventualmente divergentes de outros atores sociais com menores recursos, particularmente no que diz respeito aos conflitos relacionados ao meio ambiente.

Outra implicação diz respeito à magnitude dos riscos gerados por tal crescimento. Em grande parte, os chamados riscos maiores, geradores de acidentes ampliados, possuem no crescimento de escala das plantas industriais sua principal origem.

Alguns programas desenvolvidos pela indústria química, como o “Atuação Responsável”, destinam-se, segundo sua própria definição, promover a melhoria contínua das condições de segurança, da proteção à saúde e ao meio ambiente das indústrias químicas brasileiras. Entre os princípios diretivos do programa, encontra-se o gerenciamento ambiental como alta prioridade empresarial, e a responsabilidade das indústrias de transmitirem informações às autoridades, funcionários, clientes e comunidade em geral, acerca dos riscos de seus produtos e operações, bem como das medidas de segurança e emergência adotadas [70].

Tal contexto, sugere, mais uma vez, que a ampliação de nosso parque de refino seja conduzida de maneira responsável, levando em consideração de maneira séria a questão da probabilidade de ocorrência de acidentes danosos, não apenas ao bem estar humano, mas também à integridade do meio ambiente.

VII. Valoração dos Custos Ambientais das Emissões Atmosféricas de uma Refinaria de Petróleo

“Os custos adicionais de proteger o meio ambiente podem parecer altos em termos absolutos – são modestos, entretanto, em comparação com os benefícios a serem obtidos, na redução da pobreza e na melhoria da condição humana. A questão não é saber se podemos suportá-los; a questão é saber se conseguimos suportar não fazê-los.”

(Lewis T. Preston)

No capítulo III, as emissões atmosféricas normalmente encontradas em refinarias de petróleo foram caracterizadas, assim como seus efeitos sobre o meio ambiente foram exaustivamente descritos. Como visto anteriormente, a poluição atmosférica tem efeitos negativos sobre a saúde humana, sobre a fauna e a flora, sobre os materiais e construções, sobre a visibilidade além de gerar problemas de caráter regional e global, como o smog, respectivamente, a chuva ácida e o efeito estufa.

Devido à importância desses problemas para a sociedade em geral, assim como à disponibilidade de numerosos e sérios estudos envolvendo o tema, neste capítulo procuraremos traduzir em valores monetários, os custos ambientais associados à geração e à emissão daqueles poluentes para a atmosfera. É importante salientar que ao escolhermos as emissões atmosféricas para a realização deste prognóstico não estamos querendo, de forma nenhuma, minimizar a importância dos custos para a sociedade da geração de efluentes hídricos e de resíduos sólidos, com sua posterior liberação para o meio ambiente. Apenas nos pareceu mais efetivo nos concentrarmos nos custos ambientais das emissões atmosféricas, tendo em vista a complexidade e abrangência do tema.

A valoração econômica de um dano ambiental ainda é um assunto controverso, por motivos que serão comentados mais adiante. Este capítulo, por outro lado, não tem como objetivo a proposição de nenhuma nova metodologia e/ou parâmetros para efetuar tais estimativas. Nosso objetivo é apenas, tendo como base estudos anteriores, obter

faixas de valores que possam conter, em seu intervalo de variação, os custos ambientais associados à emissão dos poluentes atmosféricos gerados por uma refinaria de petróleo. Acreditamos que ao, pelo menos, acenarmos com valores monetários, ainda que as faixas utilizadas sejam amplas, e na verdade o são, tal informação possa ser incorporada como uma variável de decisão no planejamento de futuras refinarias no parque de refino brasileiro, assim como na escolha de quais melhorias serão futuramente efetuadas nas refinarias já existentes, observando-se uma relação custo benefício mais apropriada. Assim, em nossa opinião, o grande benefício que esse tipo de estudo traz é o fato de que torna algo abstrato, como impacto ambiental inferível a partir de dados de emissão de poluentes atmosféricos, em algo concreto, como os custos para a sociedade associados a tais emissões. Esses custos, ao não serem levados em conta pela fonte poluidora, que desta forma não paga por eles, serão de qualquer forma pagos pela sociedade em geral, pois como vimos, a poluição irá se traduzir em gastos com internações hospitalares, dias de trabalho perdidos, e até mesmo mortes, isso quando citamos apenas os efeitos dos poluentes sobre a saúde humana, sem levarmos em conta os demais efeitos descritos.

A seguir, descreveremos sucintamente, alguns conceitos importantes referentes à valoração ambiental, à metodologia utilizada para a realização das estimativas dos custos associados a cada poluente, os dados de emissão de uma determinada refinaria brasileira (dados reais), as aproximações efetuadas os resultados obtidos, assim como a discussão de tais resultados.

VII.1. Custos Ambientais Decorrentes de Emissões de Poluentes Atmosféricos

Ao longo dos últimos anos foi desenvolvida a base econômica para o estudo da economia do meio ambiente. Neste novo contexto, utilizam-se conceitos como de bens públicos e o de externalidade.

Os bens públicos vêm a ser aqueles bens que se caracterizam por não serem propriedade de ninguém, aos quais toda a população tem o direito de usufruir sem a necessidade de pagar por isso. São eles o ar, os recursos naturais, as paisagens naturais, as ruas e as praças públicas.

As externalidades surgem sempre que a produção ou o consumo de um bem tem efeitos paralelos sobre os consumidores ou produtores envolvidos, efeitos estes que não

são plenamente refletidos nos preços de mercado. O produtor em questão não consulta os indivíduos afetados a esse respeito, passando, desta forma, a impor aos mesmos uma externalidade ou custo externo à economia dos agentes afetados.

Nas análises econômicas tradicionais, estes conceitos não eram levados em consideração, o que ocasionava falhas nos mercados. A fim de que se minimizassem tais erros, têm sido criados mecanismos cujo objetivo é promover a internalização desses custos, fazendo com que os mesmos sejam assumidos pelos agentes produtores poluidores. O principal objetivo desta nova base da economia é obter uma avaliação das perdas econômicas, assim como das perdas intangíveis associadas aos diferentes danos que causam impacto à fauna, à flora, aos seres humanos, aos recursos naturais e às condições climáticas [9].

VII.2. A Importância da Valoração dos Custos Ambientais

Ao longo dos últimos anos, algumas escolas de pensamento econômico procuraram desenvolver conceitos, métodos e técnicas com o objetivo de atribuir valores monetários aos serviços fornecidos pelo meio ambiente, como citado anteriormente. A importância desse tipo de trabalho deriva do fato de que é preciso que os custos ambientais sejam de alguma forma internalizados nos custos dos produtos oriundos de cada uma das atividades acima referidas, pois a maioria dos bens e dos serviços ambientais e das funções providas ao homem pelo meio ambiente não é transacionada pelo mercado. Com a internalização de tais custos no preço de cada bem, os consumidores passam a ter a idéia verdadeira do real custo desse bem, e os empreendedores ficam mais propensos a alocar seus recursos com eficiência. Além disso, a estimativa de tais custos atende às necessidades da adoção de medidas que visem a utilização sustentável de um determinado recurso do meio ambiente.

Tomando-se como exemplo o ar, que é o objetivo deste estudo, seu atual estado de degradação em determinadas regiões do planeta é uma prova incontestável de que a valoração econômica da capacidade assimilativa do meio ambiente não pode ser desprezada. A perda de bem-estar e muitas vezes de saúde, decorrentes da poluição atmosférica, é evidente nas populações que habitam as grandes cidades e o entorno de

regiões com forte característica industrial. Nesse contexto, o ar, tal como um recurso ambiental que é, desempenha uma função econômica.

Uma função econômica é entendida como qualquer serviço que contribua para a melhoria do bem estar, do padrão de vida e para o desenvolvimento sócio-econômico. O ar desempenha um importante papel não só como fornecedor de matéria-prima para diversas atividades econômicas, mas também um papel estético, um papel de meio assimilador de resíduos e, acima de tudo, um papel de mantenedor da vida, da saúde e do bem estar de todas as formas de vida que existem em nosso planeta. É, portanto, muito importante a busca de uma estimativa correta para o valor de cada um desses serviços, assim como a integração desta nas decisões de política econômica e ambiental.

De um modo geral, pode-se dizer que as atividades produtivas utilizam os recursos do meio ambiente – ar, água e solo – causando-lhes um impacto acima de sua capacidade assimilativa. Deste modo, tais bens e serviços irão possuir custos de produção compostos por fatores comercializados no mercado (terra, capital e trabalho) e por fatores que, como anteriormente dito, não são transacionados pelo mercado – os bens e serviços fornecidos pelo meio ambiente. O preço desses bens ou serviços, por esta razão, não representam verdadeiramente a totalidade dos recursos utilizados para a sua produção. Os preços assumem que o recurso ambiental possui custo zero, o que pode levar tal recurso à completa exaustão e/ou degradação, fato altamente indesejável para a sociedade [64].

VII.3. Mecanismos para a Internalização das Externalidades

As externalidades ambientais podem ser internalizadas através do uso de diversos mecanismos, tais como taxaço, subsídios, controle direto e licenças de poluição. Examinaremos, brevemente a seguir, cada um destes mecanismos [48].

- Taxação:

A taxaço consiste no pagamento, por parte do agente gerador da externalidade, de taxas, cujo valor deve ser correspondente ao custo da degradação causada pela poluição. Assim, torna-se possível a internalização dos custos para a sociedade, que deixam de ser considerados nulos.

- Subsídios:

Este mecanismo de internalização consiste no inverso da taxaço. Nesse caso, ao invés de se taxar os agentes pela poluição emitida, dá-se incentivos aos mesmos, quando estes reduzem as suas emissões. Os subsídios vêm sob a forma de incentivos financeiros para, por exemplo, a implementação de sistemas de controle de poluição. O subsídio deverá ser do mesmo valor unitário que o imposto, para determinada produção gerada. A decisão de poluir por parte de um determinado produtor significará o mesmo se ver obrigado a pagar um imposto ou a renunciar a um subsídio.

- Controle Direto: Normas ambientais

O mecanismo de controle direto consiste na fixação de padrões e normas de emissão por parte de uma autoridade ambiental, e na expedição de multas, quando o agente gerador da externalidade desrespeita os mesmos. Esse mecanismo, entretanto, não é econômico, é físico.

- Licenças de Poluição

Neste mecanismo, a autoridade ambiental leiloa uma determinada quantidade de licenças de poluição. A partir de então, o agente poluidor só poderá emitir uma poluição proporcional à quantidade de licenças que adquiriu. A quantidade de licenças presentes no mercado irá controlar a qualidade do meio ambiente, sendo que tais licenças podem ser comercializadas entre os poluidores e também podem ser adquiridas por quem sofre com a poluição. O preço das licenças será determinado pelo mercado, com sua oferta e demanda.

A grande vantagem deste mecanismo é a flexibilidade que o órgão ambiental passa a ter para aumentar ou diminuir o nível total de poluição, ao recomprar ou leiloar mais licenças. Agentes poluidores que deixarem de poluir, ao implantarem sistemas de redução de emissões, poderão vender as suas licenças excedentes no mercado, enquanto que outros que não tiverem condições financeiras de fazer as reduções poderão adquirir mais licenças.

VII.4. Técnicas de Valoração Econômica dos Impactos Ambientais

A fim de que os custos ambientais possam ser incorporados no planejamento como uma ferramenta no processo de tomada de decisão, é importante que se possa fazer a correta valoração das externalidades relacionadas aos impactos negativos das diversas atividades humanas sobre o meio ambiente. Atualmente, existem diversos métodos para se valorar as externalidades, não existindo, portanto, uma maneira única e geral de se efetuar tais cálculos. Serão apresentadas, a seguir, as questões econômicas e os métodos de valoração mais relevantes [48].

VII.4.1. Natureza e Classificação dos Valores Ambientais

O valor econômico de um recurso ambiental não é normalmente observado no mercado por intermédio de um sistema de preços. Entretanto, assim como os demais bens e serviços presentes nos mercados, o seu valor econômico deriva dos seus atributos, com a peculiaridade de que tais atributos podem ou não estar associados a um uso.

Deste modo, a literatura costuma desagregar o valor econômico de um recurso ambiental em:

$$VERA = (VUD + VUI + VO) + VE$$

Onde:

VERA = Valor Econômico de um Recurso Ambiental

VUD + VUI + VO = Valor de Uso

VUD = Valor de Uso Direto

VUI = Valor de Uso Indireto

VO = Valor de Opção

VE = Valor de Existência ou Valor de Não-Uso

- Valor de Uso: É o valor que os indivíduos atribuem a um determinado recurso ambiental pelo seu uso presente ou pelo seu potencial de uso futuro. Ele pode ser subdividido em três categorias, a saber:
 - Valor de Uso Direto: É o valor que os indivíduos atribuem a um recurso ambiental em função do bem estar que ele proporciona através do uso direto. Por exemplo, na forma de extração, de visitação ou outra atividade de produção ou consumo direto;
 - Valor de Uso Indireto: É o valor que os indivíduos atribuem a um recurso ambiental quando o benefício do seu uso deriva de funções ecossistêmicas. Como exemplo tem-se a função de contenção da erosão e de manutenção do estoque de carbono retido pelas florestas;
 - Valor de Opção: É o valor que os indivíduos estão dispostos a pagar a fim de manterem a opção de um dia fazer uso, de forma direta ou indireta, do recurso ambiental. Por exemplo, o uso advindo de fármacos desenvolvidos com base em propriedades medicinais, ainda não descobertas, de plantas das florestas tropicais.

- Valor de Não-Uso ou Valor de Existência: É o valor que está dissociado do uso (embora represente o consumo ambiental) e deriva de uma posição moral, cultural ou ética ou altruística em relação aos direitos de existência de espécies não-humanas ou de preservação de outras riquezas naturais, mesmo que estas não representem uso atual ou futuro para o indivíduo. Como exemplo pode-se citar a grande mobilização da opinião pública para o salvamento das baleias e dos ursos-panda, mesmo em regiões nas quais maioria das pessoas nunca poderá estar ou fazer qualquer uso de sua existência.

É, entretanto, importante salientar que as pessoas atribuem aos valores anteriormente descritos a avaliação pessoal e subjetiva que fazem da singularidade e da irreversibilidade da destruição do meio ambiente, associadas à incerteza da extensão dos seus efeitos negativos.

As técnicas e conceitos que serão descritos a seguir visam estimar estes valores econômicos, embora tal tarefa não possa ser facilmente executada [73].

VII.4.2. Conceito de Produção Sacrificada

Quando os efeitos ambientais são localizados ou específicos é possível medir de forma direta seus impactos negativos em termos de produção sacrificada ou perdida. Um exemplo disso diz respeito à perda de produção pesqueira devida ao despejo de poluentes em um determinado rio ou lagoa, ou a perda de produção agrícola associada à poluição atmosférica causada por uma fábrica vizinha. Entretanto, é importante salientar que este valor não leva em consideração os custos associados à disponibilidade dos recursos atingidos para as gerações futuras.

VII.4.3. Conceito de Disposição para Pagar

O conceito de disposição a pagar reflete a medida de valor (ou utilidade) que os consumidores atribuem às mercadorias que desejam comprar. Como os serviços ambientais e o uso futuro dos recursos naturais não têm mercados próprios específicos, é necessário que se identifiquem mercados hipotéticos nos quais seja possível a determinação desses valores.

O conceito de disposição a pagar possui as limitações decorrentes da escolha de um mercado hipotético para refletir os valores ambientais. Tais limitações questionam a validade dos valores assim estimados, isto é, a sua capacidade de representar o valor social dos bens e serviços, quando levadas em conta as distorções e imperfeições existentes na economia.

Existem diversas técnicas para efetuar esta valoração, tais como: técnica de preços hedônicos, técnica do valor associado, técnica do custo de viagem e técnica do conceito de “vida estatística”. Essas técnicas serão sucintamente descritas a seguir.

- Técnica de Preço Hedônicos:

Este método se baseia na identificação de atributos ou características de um bem de mercado que podem ser captados no preço de bens e serviços, como por exemplo, imóveis e terrenos.

Por intermédio de uma função denominada função hedônica, pode-se estimar o valor dos atributos de um ou vários bens e serviços ambientais implícitos no valor de um bem privado.

Por exemplo, pode-se comparar os valores de propriedades semelhantes, existentes em lugares aonde há e aonde não há poluição atmosférica e sonora. Deste modo, pode-se estimar a disposição a pagar pela redução destas poluições. O método utiliza um mercado de recorrência, neste caso, o mercado de imóveis, para mensurar os custos de uso associados à poluição. Esses procedimentos empregam técnicas econométricas, com o objetivo de isolar das variações dos preços dos imóveis o efeito resultante do nível de poluição [48].

- Método de Valoração Contingente:

Esta técnica consiste na elaboração de uma pesquisa que procure identificar o valor de uso, ou mesmo o valor de existência, que as pessoas associam à melhoria hipotética do meio ambiente. Deste modo, o valor de uso de um local poderia ser medido por uma pesquisa que indicasse o quanto as pessoas estariam dispostas a pagar pela preservação de um recurso ambiental, como, por exemplo, a despoluição de um rio que possa ser usado para fins de recreação ou pescaria, a não extinção de uma espécie animal, ou mesmo pela entrada ou licença para usar um local livre de poluição. As incertezas do método podem advir da imprecisão das perguntas formuladas na pesquisa, assim como do instrumento de coleta de dados e da desinformação dos entrevistados, assim como de sua subjetividade com relação ao assunto. Por exemplo, é provável que aqueles entrevistados que já se beneficiam dos serviços ambientais em questão, subavaliem a sua disposição para pagar [48].

- Técnica do Custo de Viagem:

Este método consiste na estimativa dos custos de viagem associados à ida a um parque ou lago, livres de poluição, por exemplo. Ou seja, o valor de uso atribuído aos benefícios recreativos ou turísticos daquele local deve ser, pelo menos, iguais ao dispêndio da viagem que se realiza para se desfrutar do lugar. Tais estimativas podem apresentar dificuldades, pois é preciso que se consiga separar, dos custos de viagem, as parcelas relativas aos demais benefícios que se possa auferir no local em análise, como, por exemplo, visitar locais históricos ou fazer compras [48].

- Conceito de “Vida Estatística”:

Este conceito, apesar de extremamente controverso por razões éticas, pois procura estabelecer valores monetários para a vida de um indivíduo, às vezes se faz necessário, nos casos em que os efeitos ambientais negativos de determinada atividade colocam em risco a vida humana.

A vida não tem preço de mercado, entretanto, é possível falar da “vida estatística”. Esse conceito é empregado para mensurar o valor de salvar-se uma vida quando este tem de ser discutido socialmente. As técnicas adotadas são as mesmas anteriormente descritas, com determinados ajustes:

- Como na técnica do valor associado, pode-se determinar, através de uma pesquisa, o quanto a população estaria disposta a pagar para reduzir, por exemplo, o número de mortes por acidentes numa estada, com base nas despesas em sinalização e manutenção.
- A técnica do preço de propriedade também pode ser utilizada, ao se comparar os salários dos trabalhadores arriscados com os salários daqueles que não se arriscam no trabalho. São ainda maiores as limitações envolvidas neste caso, pois o mercado de trabalho apresenta imperfeições ainda maiores do que o mercado imobiliário. Entretanto, o pagamento de adicionais salariais de insalubridade e periculosidade é prática comum nas empresas.
- A técnica da produção sacrificada também tem sido bastante aplicada ao conceito de “vida estatística”. O que se faz, nesse caso, é tentar mensurar a

produção que seria perdida caso determinado indivíduo viesse a falecer prematuramente. Essa medida não é fácil de ser determinada, pois envolve a predição do futuro fluxo de produção e consumo daquele indivíduo. Tal procedimento é bastante criticado na medida em que discrimina os idosos e os físicos e mentalmente incapazes [48].

VII.4.5 Metodologias de Quantificação de Dano – A Função Dose-Resposta

Esse método baseia-se no estabelecimento de uma relação física entre a causa e o efeito de um dano ambiental; isto é, relaciona a atividade impactante ao respectivo dano ambiental, para, assim, fornecer medidas objetivas dos danos resultantes das várias causas.

O método utiliza “Funções de Dano” ou “Funções de Dose-Resposta”, que relacionam o nível da atividade impactante (por exemplo, a concentração e o tipo de poluente) com o grau do dano físico ao ativo natural ou ao ativo realizado pelo homem (prédios e monumentos históricos) ou com o grau de impacto sobre a saúde (por exemplo, incidência de doenças respiratórias).

Os dados para a elaboração de tais funções vêm de duas fontes:

- estudos de campo, como por exemplo, estudos epidemiológicos que relacionam as doenças provocadas pela variação da concentração dos poluentes;
- procedimentos experimentais controlados.

As “Funções de Danos” para os processos ecológicos e recursos naturais, podem ser extremamente complexas e altamente especulativas no que diz respeito à magnitude e à duração do impacto. É importante salientar que a adoção da Função Dose-Resposta não é por si só um método ou uma técnica de valoração de custos ambientais. Na realidade, é apenas o estabelecimento de uma relação entre a dose (agente causador, fonte, poluente) e a resposta (efeito, mudanças, alterações). Em seguida é que se estabelece um valor associado à resposta obtida, ou ao efeito. Aí então, multiplica-se a função física pelo preço do dano físico.

Ao se determinar a função dose-resposta, pode-se, então, estimar a variação do dano em termos de variação no bem ou no serviço ambiental que afeta a produção de um bem ou a qualidade de vida da população atingida pelo dano. A seguir, valora-se o dano ocorrido a partir do preço de mercado, ou de qualquer outra técnica apropriada.

O uso da função dose-resposta permite que se estabeleça uma relação que outros métodos não alcançam. Algumas pesquisas sugerem que no método de valoração contingente as pessoas podem não responder com o devido rigor sobre sua disposição a pagar pela diminuição da poluição, ou a disposição a aceitá-la, por não saberem exatamente quais são os danos envolvidos, como anteriormente comentado [74].

As etapas para a aplicação desse método são descritas abaixo:

- Elaboração de modelos de dispersão atmosférica dos efluentes aéreos emitidos por determinada fonte, a fim de se calcular as concentrações médias anuais de cada poluente ao nível do solo. Essa etapa engloba a identificação das emissões nocivas oriundas da fonte e a determinação de um raio onde os efeitos da poluição são mais relevantes. Tal raio determinará a região de estudo;
- Determinação do chamado risco incremental individual, que é a tentativa de se estabelecer qual o incremento do risco individual de dano trazido pelo poluente, isto é, de quanto aumenta o risco de um indivíduo sofrer de doença ou morte quando se aumenta a concentração de um dado poluente atmosférico. Para essa etapa são necessários dados de vulnerabilidade associados à cada poluente, que relacionem as concentrações do mesmo a potenciais efeitos sobre a saúde humana (mortes e doenças), às propriedades (estruturas, plantações, construções, monumentos, sítios arqueológicos, etc.) e ao meio ambiente natural. São esses dados de vulnerabilidade que geralmente empregam as chamadas relações de dose – resposta (DR). Tais relações são obtidas de estudos toxicológicos que relacionam quantitativamente a dose de exposição a um determinado agente químico por um indivíduo e os efeitos que são provocados neste mesmo indivíduo. Neste tipo de estudo, parte-se do princípio de que existe uma relação causal entre o grau de exposição (dose) a um agente e a existência de um mecanismo capaz de causar um efeito (resposta);

- Determinação do risco incremental total, que consiste no produto do risco individual, obtido na etapa anterior, pela população e pelos bens patrimoniais e ambientais contidos na região, conforme o caso. Nessa etapa é necessária a obtenção de dados demográficos e levantamentos dos bens patrimoniais e ambientais da região de estudo;
- Valoração dos custos ambientais, que consiste no produto do incremento do risco coletivo de ocorrência do dano pelo valor econômico atribuído a tal incremento. Nessa etapa é necessária a estimativa do custo de degradação para cada bem ou serviço. Quando tais bens e serviços possuem valor de mercado, basta que se tome tal valor e se multiplique pelo incremento do risco, ainda que tal procedimento possa ser alvo de algumas críticas. No caso dos bens e serviços que não são transacionados no mercado, a valoração precisa ser feita através de técnicas de inferência indireta. Tais técnicas podem incluir pesquisas de opinião, que buscam obter junto à população os valores que os indivíduos estariam dispostos a pagar por um bem ou serviço, ou receber por sua perda. Também podem levar em conta o salário do indivíduo afetado e os valores de mercado das propriedades. Ao levarem em conta o salário do indivíduo recaem em questões de ordem ética e moral, o que dificulta bastante a obtenção de valores considerados aceitáveis, na medida em que se estabelece uma “aparente” tentativa de se estimar o valor monetário da vida ou da saúde de uma pessoa. “Aparente”, pois na verdade o que se tenta obter é o valor que a sociedade estaria disposta a pagar para que houvesse a redução do incremento dos riscos de doença e morte [74].

A partir do desenvolvimento das etapas descritas acima se chega a um valor numérico que representa o custo ambiental associado à emissão de uma dada quantidade de um poluente atmosférico.

Dificuldades na Estimativa das Funções Dose-Resposta

O estabelecimento das funções dose-resposta apresenta uma série de limitações, e pode representar uma tarefa árdua e pouco precisa na medida em que as relações causais em ecologia são ainda pouco conhecidas e de estimativa bastante complexa. A obtenção de tais relações requer estudos de campo muitas vezes

sofisticados, que nem sempre podem ser adaptados de uma região para outra, assim como a consideração de um grande número de variáveis. Além disso, as variações nas condições de dispersão atmosférica dos poluentes nem sempre são passíveis de serem avaliadas.

A identificação das populações afetadas pela poluição em países como o Brasil é feita, em geral, com dados secundários, utilizando-se anuários estatísticos, que nem sempre contêm os dados exatos referentes à população existente no local que sofre o impacto. Especificamente no caso da aplicação de uma função dose-resposta que relaciona a concentração de poluentes na atmosfera e os efeitos resultantes sobre a saúde humana, algumas dificuldades são normalmente encontradas, a saber:

- A variedade de poluentes presentes na atmosfera e a interação entre eles dificultam a associação exata entre cada poluente específico e o seu efeito no meio ambiente; o ideal seria que se pudesse isolar o efeito de cada poluente, e assim, identificá-lo;
- Os aspectos associados aos hábitos alimentares, ao tabagismo e ao histórico da saúde da família do indivíduo, entre outros, são fatores que exercem influência significativa sobre a saúde da população, e nem sempre são passíveis de serem isolados;
- O clima com o seu grande número de variáveis, tais como: temperatura, ventos, umidade relativa do ar, também representa um importante obstáculo;
- As variáveis relacionadas à topografia, ao saneamento básico, as especificidades do local, ao estilo de vida da população afetada pela poluição (qualidade de vida, níveis de *stress*), também precisam ser consideradas quando do estabelecimento da função dose-resposta.

As dificuldades anteriormente citadas não são exaustivas, mas ainda assim, não invalidam o esforço de se valorar monetariamente as externalidades ambientais fazendo-se uso das Funções Dose-Resposta [65].

VII.6. As Estimativas para os Custos Ambientais

Matthews & Lave [49] reuniram diversos trabalhos de valoração dos custos ambientais associados à poluição atmosférica, trabalhos estes que procuram associar um valor monetário à emissão de uma tonelada de cada poluente. Entre esses trabalhos, encontram-se alguns efetuados por alguns estados norte americanos (New York, Massachusets, Nevada e Califórnia) com a finalidade de determinar valores para as externalidades decorrentes da poluição atmosférica. Eles utilizaram uma amostra da literatura existente para a valoração dos poluentes atmosféricos mais convencionais, assim como para os gases de efeito estufa, e obtiveram um resumo estatístico das estimativas, que é apresentado na Tabela VII.1..

Tabela VII.1. Estimativas de Danos Sociais decorrentes das Externalidades Ambientais de Emissões Atmosféricas (\$ de 1992)

Custos Estimados das Externalidades					
(\$ / tonelada de poluente)					
Poluente	N ^o de Estudos Consultados	Mínimo	Mediana	Média	Máximo
Monóxido de Carbono (CO)	2	1	520	520	1050
Óxidos de Nitrogênio (NO _x)	9	220	1060	2800	9500
Óxidos de Enxofre (SO _x)	10	770	1800	2000	4700
Material Particulado (PM ₁₀)	12	950	2800	4300	16200
CO ₂	4	2	14	13	23
Compostos Orgânicos Voláteis (VOC's)	5	160	1400	1600	4400

Fonte: Mathews e Lave, 2000.

A tabela acima teve os seus valores atualizados para dólares do ano 2000, tendo por base a inflação norte-americana para o período. Deste modo, tem-se:

Tabela VII.2. Estimativas de Danos Sociais decorrentes das Externalidades Ambientais de Emissões Atmosféricas (\$ de 2000)

Custos Estimados das Externalidades					
(\$ / tonelada de poluente)					
Poluente	N ^o de Estudos Consultados	Mínimo	Mediana	Média	Máximo
Monóxido de Carbono (CO)	2	1,23	639,6	639,6	1291,5
Óxidos de Nitrogênio (NOx)	9	270,6	1.303,8	3.444	11.685
Óxidos de Enxofre (SOx)	10	947,1	2.214	2.460	5.781
Material Particulado (PM10)	12	1.168,5	3.444	5.289	19.926
CO ₂	4	2,46	17,22	15,99	28,29
Compostos Orgânicos Voláteis (VOC's)	5	196,8	1.722	1.968	5.412

Fonte: Elaboração própria, a partir de Mathews e Lave, 2000 e Conjuntura Econômica, 2000.

Matthews&Lave [49] salientam que a literatura existente apresenta uma grande faixa de estimativas para os danos resultantes da adição, na atmosfera, de uma tonelada de poluente, tornando a incerteza dos resultados bastante evidente. Essa incerteza seria

decorrente de diversos fatores. A principal fonte de incerteza seria aquela que diz respeito à elaboração da função de dano, isto é, no estabelecimento da relação entre causa e efeito decorrentes da presença de uma quantidade a mais de um poluente na atmosfera. A segunda fonte de erro diria respeito à dispersão dos poluentes na atmosfera, isto é, em como se passa de emissões pontuais até concentrações ambientais de um dado poluente. Uma terceira fonte de erro seria referente ao fato de que alguns dos estudos utilizados apenas consideram os danos decorrentes da poluição atmosférica sobre a saúde humana, enquanto que outros contabilizam os decorrentes da diminuição da visibilidade e de outros fatores (os que oferecem as maiores estimativas).

Além disso, Matthews & Lave [49] comentam que os estudos efetuados pelos estados não estabeleceram uma base uniforme para a elaboração das suas funções de dano. Os valores teriam sido obtidos através de entrevistas e de comentários do público (método de valoração contingente).

VII.7. Os Dados de Emissão

Os dados de emissão que serão apresentados neste item são dados reais das unidades de processo de uma refinaria brasileira, e foram conseguidos junto a mesma [75]. Seu nome não será citado por razões de confidencialidade. No entanto, como se trata de um estudo geral, isto é, em nenhum momento se efetuou a particularização da região onde ocorrem as emissões (exceto que sabemos que ocorrem no Brasil), tal fato não irá prejudicar em nada a quantificação dos custos ambientais das emissões da mesma.

Por outro lado, por se tratarem de dados reais, podemos acreditar que os resultados, logicamente consideradas as limitações anteriormente descritas do modo como este trabalho foi executado, realmente refletirão os valores dos danos ambientais provocados por tais emissões.

As emissões atmosféricas em refinarias estão normalmente associadas a uma das seguintes classes principais:

- (1) Emissões resultantes da queima de combustíveis para a produção de vapor para os processos e para a eventual geração de energia elétrica necessária à planta;

- (2) Emissões específicas associadas à tecnologia empregada em um determinado processo;
- (3) Emissões resultantes da queima incompleta dos efluentes direcionados para os *flares*;
- (4) Emissões fugitivas.

Os dados obtidos para essas emissões se referem a estas quatro categorias. Nos casos em que dispusermos de medidas de emissão, estes dados serão preferencialmente utilizados nos cálculos para a estimativa dos custos. Nos casos em que as medidas de emissão não estiverem disponíveis serão utilizados dados estimados à partir de medidas de qualidade do ar submetidas a um modelo de dispersão atmosférica.

VII.7.1. VOC's

Os dados apresentados na tabela abaixo são oriundos de um estudo realizado por uma firma de consultoria para o levantamento de todas as fontes emissoras de compostos orgânicos voláteis, VOC's, assim como para a quantificação dessas emissões. O trabalho foi realizado em 1992, obedecendo aos critérios do API – American Petroleum Institute, para a elaboração de inventários de emissões em refinarias de petróleo. Infelizmente, para as emissões de VOC's, estes são os dados mais recentes de que a refinaria dispõe. Além disso, não foram levantadas as emissões de algumas fontes potenciais de VOC's da refinaria, o que sugere fortemente que o total obtido está subestimado.

Tabela VII.3. As emissões de VOC's da Refinaria em Estudo

Tanques de teto fixo e flutuante	19.086 t/ano
Válvulas e flanges	884 t/ano
Selos e amostragens	Não levantado
Canaletas	7.453 t/ano
Tratamento de Efluentes	Não levantado
Água de Resfriamento	Não levantado
Total	27.423 t/ano

Fonte: Refinaria, 2000.

VII.7.2. Óxidos de Enxofre e Material Particulado

Tomando-se por base os dados de emissões das fontes fixas monitoradas, entre os anos de 1998 e 2000, anteriormente comentadas, estimou-se as emissões totais para o PM₁₀ e os SO_x, segundo a tabela VII.4.:

Tabela VII.4. Emissões de Material Particulado (PM₁₀) e Óxidos de Enxofre (SO_x) da Refinaria em Estudo

POLUENTE	PM₁₀	SO_x
Emissão Diária	4,53 t	28,2 t
Emissão Anual	1.655 t (1)	10.302 t (1)
Emissão Diária	5,33 t	37,6 t
Emissão Anual	1.945 t (2)	13.736 t (2)

Fonte: Refinaria, 2000.

Os dados acima referem-se a dois casos particulares:

- (1) Os dados das emissões são reais e correspondem a um monitoramento de 85 % e 75 % das fontes fixas, que é o monitoramento efetivo da refinaria para cada um dos respectivos poluentes;
- (2) Foi feita uma estimativa, com base nos dados das emissões, de quais seriam as emissões, no caso de 100 % das fontes de emissão serem monitoradas, utilizando-se o percentual de enxofre do total de combustível que é queimado, levando-se em conta os valores que já estariam anteriormente incluídos no monitoramento. Este é o valor que será utilizado para os cálculos.

VII.7.3. Óxidos de Nitrogênio

Segundo estimativas obtidas junto à refinaria (os óxidos de nitrogênio não têm suas emissões medidas nas fontes, como é o caso do SO₂ e do PM₁₀), no total, são

emitidas cerca de 15,6 t/ dia de óxidos de nitrogênio, valor que corresponde a 5.694 t/ano.

VII.7.4. Monóxido de Carbono

A refinaria não disponibilizou dados para as emissões dessas substâncias. Entretanto, alguns dados de emissões de CO foram obtidos de outras fontes, e com base nestes dados, a emissão total de CO pelas chaminés da refinaria foi estimada em 0,46 t/dia, isto é, 167,9 t /ano. Além desse valor, que representa as emissões “habituais” da refinaria, quando a caldeira de queima de CO da unidade de craqueamento catalítico se encontra parada ou em manutenção, todo o CO gerado no regenerador é lançado na atmosfera. A vazão de emissão é de 15 t/h e as paradas ocorrem por 30 dias, de 4 em 4 anos. Essa emissão corresponde a uma média anual de 2.700 t/ano. O total levando-se em conta a emissão da caldeira de CO é de 2.867,9 t/ano.

VII.7.5. Dióxido de Carbono

Os valores das emissões de CO₂ não foram disponibilizados pela refinaria.

VII.8. Resultados

A tabela VII.5., resume os resultados obtidos para as emissões da refinaria em questão. Os totais das emissões de cada poluente (expressos em toneladas/ano) foram multiplicados pelos coeficientes da tabela VII.2, cujos valores estão atualizados para \$ (2000).

Tabela VII.5: Custos Estimados das Externalidades para o Brasil
(\$ de 2000/ ano)

Poluente	Mínimo	Mediana	Média	Máximo
Monóxido de Carbono (CO)	3.500	1.835.000	1.835.000	3.705.000
Óxidos de Nitrogênio (NO _x)	1.540.000	7.425.000	19.610.000	66.535.000
Óxidos de Enxofre (SO _x)	13.000.000	30.410.000	33.790.000	79.410.000
Material Particulado (PM ₁₀)	2.275.000	6.700.000	10.300.000	38.750.000
Compostos Orgânicos Voláteis (VOC's)	5.400.000	47.000.000	54.000.000	149.000.000
Total	22.225.000	93.590.000	119.500.000	336.815.000
Total dos Custos ao Longo da Vida Útil da Ref¹.	1.111.165.000	4.680.000.000	5.975.000.000	16.840.000.000

(1) Supondo que a refinaria tenha uma vida útil média de 50 anos.

VII.9. Estimativas dos Custos das Emissões de uma Refinaria Norte-Americana

As refinarias, mesmo as mais modernas e aquelas que possuem equipamentos de controle de poluição muito eficientes, ainda assim emitem poluentes para a atmosfera. No item anterior calculou-se o valor dos custos para a sociedade decorrentes da operação de uma refinaria brasileira. Entretanto, a única forma de eliminar totalmente estes custos é fechar a refinaria, e certamente tal medida não seria desejável pela sociedade, ainda que o fosse para o meio ambiente.

Levando-se tal contexto em consideração, optou-se por efetuar-se uma comparação de custos entre a nossa refinaria e uma refinaria, o mais idêntica possível à nossa, contando com equipamentos de controle de poluição que operasse nos Estados Unidos, país no qual a legislação ambiental é bem mais rigorosa. O objetivo de tal cálculo é verificar o quanto a mais a refinaria brasileira polui, em comparação com uma norte-americana.

A diferença entre os custos ambientais das emissões atmosféricas de ambas as refinarias expressa o qual seria o ônus incremental para a sociedade, pelo fato de a refinaria brasileira não assumir uma postura mais cuidadosa frente ao meio ambiente. Desta forma, expressa mais adequadamente os custos adicionais da poluição emitida pela refinaria brasileira para a sociedade advindos da não utilização de equipamentos de controle semelhantes àqueles empregados em refinarias americanas, apresentando um cenário factível de controle da emissão dos poluentes.

Além disso a comparação dos custos das duas refinarias mostra a proporção na qual a poluição atmosférica pode ser abatida, assim como a proporção entre os custos ambientais entre uma refinaria sujeita a uma legislação mais rigorosa e com controles, e outra sem controles.

Obtiveram-se os fatores de emissão médios para as refinarias norte-americanas, para as unidades de processamento consideradas como as mais poluentes, as quais a refinaria brasileira em estudo possui [20]. Esses fatores de emissão foram estimados para unidades de processo que possuem equipamentos de controle de poluição e representam os valores médios obtidos para as refinarias dos EUA. Também é importante salientar, que para novas refinarias que venham a se instalar nos EUA, segundo a nova legislação (Revisão de Novas Fontes, vide Apêndice II) esses fatores deverão ser bem menores. Tais dados são apresentados na Tabela VII.6.

Tabela VII.6. Fatores de Emissão Médios para Refinarias Norte-Americanas

Processo	PM₁₀	SO_x	CO	NO_x	HC's
Craqueamento Catalítico (kg/ 10 ³ L de carga)	0,020	0,286	desprezível	0,107	desprezível
Destilação atmosférica e a vácuo (kg/ 10 ³ L de carga)	desprezível	desprezível	desprezível	desprezível	desprezível
Blowdown (lb/Bbl de carga da refinaria)	desprezível	26,9	4,3	18,9	0,8
Unidade de Recuperação de Enxofre (Claus) (lb/ t S produzido)	desprezível	57	Desprezível	desprezível	desprezível
Caldeiras e aquecedores de processo (gás natural) (lb/ 10 ⁶ ft ³)	desprezível	desprezível	84	32	desprezível
Caldeiras e aquecedores de processo (óleo combustível) (lb/ 10 ³ gal)	10	141,3 (SO ₂) + 1,8 (SO ₃)	5	55	desprezível

Fonte: EPA, 1995.

Aplicando-se os fatores de emissão acima relacionados às vazões de alimentação correspondentes a cada uma das unidades da refinaria em estudo, e efetuando-se as conversões de unidade necessárias, obteve-se os valores totais de emissão para os diversos poluentes, apresentados na tabela VII.7.

Tabela VII.7. Emissões de Poluentes de uma Refinaria Norte-Americana
Média, Semelhante à Refinaria Brasileira em Estudo

Processo	PM₁₀ (t/ano)	SO_x (t/ano)	CO (t/ano)	NO_x (t/ano)	HC's (t/ano)
Craç. Catalítico	54,8	783	-	293	-
Blowdown	-	1.104,5	176,6	776,0	32,8
Caldeiras e aquecedores de processo	569,5	8.149,5	641,6	3.281,7	-
Destilação atmosférica e a vácuo	-	-	-	-	-
Unidade Claus	-	775	-	-	-
TOTAL (Ref. EUA)	624,3	10.812	818,29	4.350,7	32,8
TOTAL (Ref. Brasil)	1.945	13.736	2.867,9	5.694	27.423

Fonte: Elaboração própria a partir de EPA, 1995.

Aplicando-se os valores acima relacionados aos custos estimados para cada poluente, obtém-se a tabela VII.8.

Tabela VII.8. Custos Estimados das Externalidades para a Refinaria Norte-Americana (\$ (2000)/ano)

Poluente	Mínimo	Mediana	Média	Máximo
Monóxido de Carbono (CO)	1006	525.000	525.000	1.055.000
Óxidos de Nitrogênio (NO _x)	1.180.000	5.670.000	15.000.000	51.000.000
Óxidos de Enxofre (SO _x)	10.240.000	24.000.000	27.000.000	63.000.000
Material Particulado (PM ₁₀)	730.000	2.150.000	3.300.000	12.440.000
Compostos Orgânicos Voláteis (VOC's)	6.455	57.000	65.000	178.000
Total	12.155.000	32.340.000	45.500.000	127.000.000
Total dos Custos ao Longo da Vida Útil da Ref.¹	608.000.000	1.617.000.000	2.274.000.000	6.351.000.000

¹Considerando-se um tempo de vida útil de 50 anos para a refinaria.

Fonte: Elaboração própria, a partir de Mathews e Lave, 2000, EPA, 1995 e Conjuntura Econômica, 2000.

As diferenças entre os Custos Ambientais totais associados às duas refinarias estão resumidas na Tabela VII.9., assim como as diferenças totais para o tempo de vida útil da refinaria (considerando-se um período de 50 anos), atualizados segundo a utilização de diferentes taxas de desconto.

Tabela VII.9. Diferença Anual entre os Custos Ambientais das Duas Refinarias e Diferença Total Atualizada Segundo Diferentes Taxas de Desconto (\$ de 2000)

Diferença	Mínimo	Mediana	Média	Máximo
Total (\$/ano)	10.069.000	61.250.000	74.020.000	210.000.000
Valor Presente Atualizado (5%)	193.000.000	1.174.000.00	1.420.000.000	4.000.000.000
Valor Presente Atualizado (10%)	110.000.000	668.000.000	807.000.000	2.288.000.000
Total ao Longo da Vida Útil (0%)	504.000.000	3.063.000.000	3.701.000.000	10.500.000.000

Fonte: Elaboração própria.

Os custos acima relacionados representam o quanto a sociedade paga a mais pelo fato de a refinaria em estudo não controlar suas emissões atmosféricas, no período de um ano, e no período de 50 anos, segundo a aplicação de diferentes taxas de desconto.

As diferentes taxas de desconto utilizadas se referem a três casos distintos:

- 5% - É a taxa de juros norte-americana (FED, jan. 2001), sendo uma taxa de referência mundial;
- 10 % - Esta taxa foi utilizada com o intuito de oferecer um valor mais próximo à realidade brasileira;
- 0 % - Os valores não atualizados são apresentados, a fim de que se leve em consideração o fato de que, provavelmente, daqui a 50 anos o ar puro valerá, pelo menos, tanto quanto vale hoje para as gerações futuras³.

VII.9. Custos de Controle de Poluição para uma Refinaria de Petróleo

Os custos com equipamentos de controle de poluição para as refinarias variam amplamente, entretanto, para uma nova refinaria tais custos são freqüentemente

³ Erhun Kula discute esta idéia em seu livro *Time Discounting and Future Generations: The Harmful Effects of an Untrue Economic Theory* de 1997.

considerados como situando-se em torno de 10 % dos investimentos totais necessários para a sua implantação [27].

Estima-se que, hoje, a construção de uma refinaria igual aquela que foi objeto deste estudo, demandaria um investimento de cerca de \$2,5 – 3 bilhões para sua implantação. Com base em tal estimativa, os custos com o controle de poluição estariam na faixa de \$250 e \$300 milhões. Tais custos referem-se aos equipamentos de controle necessários não apenas para o controle da poluição atmosférica, mas também da poluição hídrica e da solo, para uma refinaria sujeita às restrições ambientais norte-americanas. Desta forma, esses valores estão superestimados se avaliamos apenas os custos dos equipamentos de controle para as emissões de poluentes atmosféricos.

VII.10. Limitações e Discussão dos Resultados Obtidos para os Custos

Por se tratar de uma estimativa que se origina de estudos anteriores, ela traz embutida em si todas as limitações dos estudos que foram utilizados para a sua geração, isto é, possui as restrições descritas em tais referências. Tais limitações poderão ser verificadas em cada um destes estudos, assim como em Matthews & Lave [49], que forneceu a tabela inicial com as estimativas para as externalidades.

Como comentado anteriormente, existem as incertezas associadas à própria metodologia utilizada para a efetuação dos estudos, assim como as críticas à validade dos métodos.

Por se tratar de uma avaliação geral, como foi anteriormente explicado, não foram levadas em consideração as características sócio-econômicas do município onde está situada a refinaria, nem os dados sobre a saúde da sua população, nem o modelo de dispersão atmosférica dos poluentes para esta região. Isto é, não foram gerados parâmetros que estimassem os custos ambientais da emissão dos poluentes para o caso brasileiro. Os valores obtidos refletem os custos relativos à sociedade americana, que certamente são mais elevados do que aqueles referentes à sociedade brasileira.

Por outro lado, existem as incertezas devidas às estimativas das emissões totais para a refinaria brasileira. Nem todas as fontes de emissão da refinaria são monitoradas. A refinaria possui 49 fontes fixas de emissão, e apenas 10 delas possuem monitoramento contínuo. Para o caso do SO_x, estima-se que apenas 75 % das emissões

sejam monitoradas. Os dados de consumo de combustível resultantes do balanço de massa das unidades de processamento apontam valores muito superiores para as emissões de SO_x , da ordem de 80 t/dia, isto é, 29.200 t/ano. A diferença encontrada pode ser explicada caso as planilhas de balanço de massa da refinaria estejam desatualizadas, ou caso as unidades estivessem operando abaixo de sua capacidade nominal durante as medições das emissões. Como não se conseguiu esclarecer o valor real do dado, preferiu-se utilizar a estimativa mais conservadora. Entretanto tal discordância entre os valores também sugere que o total das emissões de SO_x também está subestimado.

Para o PM_{10} , apenas 85 % das fontes são monitoradas, e para o NO_x e para o CO não existem dados disponíveis. Deste modo as emissões totais tiveram que ser calculadas com base em balanços de massa ou em extrapolações dos dados de emissão disponíveis, quando existentes. Para o caso de alguns poluentes, como o CO e o NO_x , acredita-se que os valores assumidos como totais para as emissões estão subestimados. Para o caso dos VOC's, como nem todas as fontes potenciais de emissão foram consideradas, o valor total também está subestimado.

Considerando-se que os dados das emissões estão subestimados, os custos ambientais obtidos para a refinaria brasileira provavelmente são menores do que os custos reais. Tal hipótese é reforçada pelo fato de que os custos das emissões de CO_2 não foram contabilizados.

As estimativas totais de emissão feitas com base nos dados das emissões disponíveis assumiram a hipótese de que as condições de operação durante as amostragens são as mesmas condições mantidas durante a operação das unidades ao longo do ano, como por exemplo a vazão total de combustível queimado e a razão de mistura entre o gás e o óleo combustível destinados à queima. Entretanto, as medições podem ter sido feitas em situações em que os equipamentos não operavam com suas capacidades totais, ou em que as razões de queima de gás eram maiores do que o habitual, como explicado anteriormente. Se tivessem sido feitas durante sua operação com capacidade máxima, certamente teriam sido maiores.

Para o cálculo dos custos da refinaria norte-americana, procurou-se ao máximo reproduzir-se as condições de operação da refinaria brasileira em estudo. Entretanto, algumas aproximações precisaram ser efetuadas. No caso da queima de gás nas caldeiras e aquecedores de processo, supôs-se que o esse gás era gás natural. Entretanto, o gás que é realmente queimado na refinaria em estudo é um gás residual de refinaria,

composto por uma mistura de gás natural, etano e eteno. Essa aproximação é coerente na medida em que as emissões oriundas da queima do gás adicionam pouco ao total oriundo da queima do óleo combustível, e certamente não influenciou muito nos resultados obtidos.

Também não foi possível a estimativa das emissões de VOC's oriundas dos tanques de armazenamento, para o caso da refinaria norte-americana, pois não havia dados disponíveis sobre as características dos tanques brasileiros, apesar de haver fatores de emissões disponíveis. Assim sendo, tais emissões se encontram subestimadas, mesmo quando levamos em conta o uso de 100 % dos tanques com teto flutuante e com outros controles de emissão. Acredita-se no entanto que tal erro não seja muito grande, pois a Refinaria Ipiranga (Brasil), reporta ter obtido uma redução de cerca de 90 % das evaporações de hidrocarbonetos dos produtos estocados apenas com o uso de tanques de teto flutuante e modernizações em seus terminais de abastecimento.

Os custos com os equipamentos de controle de poluição estão superestimados, como comentado no item anterior, e deste modo, pode-se seguramente assumir que, se levados em consideração apenas os custos de controle para a poluição atmosférica, certamente os valores obtidos seriam consideravelmente menores.

Os custos totais obtidos para o horizonte de 50 anos de vida útil da refinaria, supondo-se que ela mantenha seus níveis de emissão de poluentes constantes ao longo desses anos, além de todas as considerações citadas nos parágrafos anteriores, sugerem fortemente que é mais barato investir-se em equipamentos de controle de poluição do que arcar-se com as despesas impostas à sociedade pela geração dos poluentes. Para os casos mais extremos, obtidos com o uso das taxas de desconto de 5 % e 10 %, apenas quando considerados os valores mínimos dos custos, o controle da poluição seria mais caro do que os custos totais. Para todos os outros casos, seria muito mais barato deixar-se de poluir do que pagar pelos custos decorrentes da poluição. Como os valores dos custos obtidos se referem à realidade norte-americana, o mais provável é que o valor melhor estimado para os custos ambientais totais seja aquele no qual utilizou-se a taxa de desconto de 5 %, a taxa do FED, Banco Central dos EUA.

Além disso, ao observar-se as razões entre as emissões anuais de ambas as refinarias, os abatimentos da poluição atmosférica são no mínimo 20 %, para o caso dos SO_x e NO_x, e chegam a 70 % para o PM₁₀ e o CO. Tais abatimentos resultam numa redução aproximada de 46 % para a estimativa mínima dos custos ambientais anuais, 65 % para o valor da mediana, 62 % para a média e 63 % para os valores máximos. Tais

valores mostram, sem nenhuma dúvida, o efeito do abatimento da poluição sobre os custos ambientais para a sociedade, assim como a possibilidade real de que se efetue tal abatimento. Deste modo, pode-se aferir que a redução percentual dos custos ambientais seria a mesma (pois o abatimento percentual da poluição é o mesmo), caso se tivesse utilizado parâmetros para o Brasil no cálculo das estimativas. Se levarmos em consideração o fato de as emissões estarem subestimadas, o abatimento dos poluentes seria ainda maior, assim como as reduções percentuais nos custos ambientais.

É importante salientar, que mesmo que não seja a companhia refinadora quem vai assumir tais despesas (os custos ambientais), mais cedo ou mais tarde alguém precisará pagar pelas mesmas, seja o cidadão pessoalmente ou através do pagamento de impostos ao governo.

VIII. Conclusões e Recomendações

As refinarias de petróleo constituem uma das atividades humanas de maior potencial poluidor. Como visto ao longo deste trabalho, a sua operação pode afetar, e na maior parte das vezes afeta, o meio físico em todas as suas partes: ar, água e solo.

Por outro lado, devido a organização de nossa sociedade, podemos nos arriscar a afirmar que pelo menos nas próximas décadas as refinarias irão continuar a existir. Essa constitui, em nosso ponto de vista, a principal questão da problemática ambiental gerada pelas refinarias. Se, atualmente elas são tão indispensáveis à manutenção do estilo de vida que a sociedade ocidental conhece e aprecia, não seria possível que continuassem a refinar petróleo sem prejudicar ainda mais o meio ambiente?

Nós acreditamos que sim, que isto é possível, e que depende apenas do engajamento da sociedade no sentido de cobrar uma gestão ambiental séria por parte das empresas refinadoras. A indústria do petróleo, no Brasil, assim como no resto do mundo, é uma das que mais lucros obtém por suas atividades, e observando-se o problema sob este ângulo, os gastos com o meio ambiente, a fim que se tornem as plantas de refino menos poluidoras, certamente representam pouco considerando-se as somas arrecadadas anualmente por tais empresas.

Certamente, nenhum dos problemas apresentados neste trabalho é desconhecido para as empresas que refinam petróleo em todo o mundo. Tais companhias sabem que sujam, que degradam, e que muitas vezes destroem os ecossistemas. Apenas escolhem fingir que tal problema não existe, assumindo essa postura enquanto podem, enquanto a sociedade e seus representantes não se mobilizam suficientemente para reclamar seus direitos e enquanto a legislação assim o permite.

Com a crescente demanda por derivados, observada no Brasil ao longo dos últimos anos, torna-se inevitável a ampliação do parque de refino existente, seja através da ampliação das refinarias já existentes, seja através da construção de novas refinarias. Assim sendo, torna-se importante que tal ampliação seja planejada e concebida de forma a levar em consideração as questões ambientais. Acredita-se que isto é viável, sob todos os pontos de vista, inclusive sob o ponto de vista econômico.

VIII.1. Conclusões

Ao longo de todo o trabalho, procurou-se não apenas sinalizar a existência dos problemas ambientais, mas também, e principalmente, indicar todas as soluções que se encontram disponíveis, e que, em todos os casos, já foram utilizadas de forma bem sucedida por muitas refinarias em outras partes do mundo, e muitas vezes também no Brasil.

Na maior parte dos casos, como anteriormente comentado, apenas uma boa gestão operacional das plantas já é suficiente para a redução dos níveis de poluição emitidos pelas refinarias. Além disso, não são apenas reduzidos os níveis de poluição, as chamadas “boas práticas de operação” também reduzem os consumos de água e energia, além dos desperdícios de matérias-primas e de produtos acabados. Tal economia se reflete positivamente nos custos variáveis das refinarias.

Outro aspecto ser considerado, são os controles internos que constituem um importante passo para a redução da geração de poluentes. Tais controles incluem a recuperação de substâncias que não reagiram, que podem ser recicladas, a recuperação de subprodutos dos processos, que podem ter alguma utilidade na própria planta ou mesmo ser vendidos a terceiros, a recirculação das águas e a redução de vazamentos e respingos. Medidas como estas podem reduzir a concentração de quase todos os poluentes potenciais, assim como os volumes dos despejos a serem tratados, como mostrado ao longo do texto. A redução das quantidades de despejos e das emissões evidentemente reduz as despesas que seriam necessárias para o seu tratamento.

Também cabe salientar que parte dos custos necessários para o tratamento dos resíduos pode ser absorvida, com vantagens, através do uso de melhores e mais modernas tecnologias de processo e com o uso de unidades de produção mais eficientes.

Além de todos os efeitos positivos anteriormente citados, pôde-se mostrar no Capítulo VII que é mais barato pagar pela instalação de equipamentos de controle de poluição do que pagar pelos custos ambientais imputados à sociedade pela poluição atmosférica causada pelas refinarias de petróleo.

Quando se leva em consideração o quanto a sociedade gasta com a poluição, seja através de despesas com tratamentos médicos, limpeza de ruas, prédios e monumentos, desvalorização de propriedades, além de outros prejuízos, estes intangíveis, como a perda de bem estar, fica claro que o controle da poluição atmosférica é uma alternativa mais do que viável.

Finalmente, gostaria-se de citar alguns benefícios práticos da utilização de práticas de controle de poluição, a fim de que os empresários possam sentir-se positivamente estimulados a realizar os investimentos necessários para tanto . São eles [56]:

Benefícios Primários:

- Economia advinda da reutilização de efluentes tratados ao invés de água limpa;
- Economia de despesas com as multas aplicadas pelos órgãos ambientais e com despesas legais no caso de as empresas enfrentarem processos legais;
- Economia decorrente do aumento da eficiência produtiva;

Benefícios Secundários:

- Economia para os consumidores situados a jusante das refinarias, decorrente da melhoria da qualidade do ar e da água, o que se traduz em menores custos de operação e de custos de danos ao meio ambiente;
- Aumento dos níveis de emprego, necessários para a implantação e operação de unidades de controle de poluição;
- Aumento do crescimento econômico da região onde a refinaria está situada, decorrente da possibilidade de surgimento de novas indústrias, como consequência da maior disponibilidade de água limpa. Deste modo, gera-se mais empregos e recursos para a região;
- Aumento do valor das propriedades adjacentes, decorrentes da consecução de um ambiente menos poluído;
- Aumento dos usos recreacionais da água (do corpo receptor dos efluentes da refinaria), tais como pesca e natação, decorrentes de uma melhor qualidade da mesma;

Benefícios Intangíveis:

- Melhoria das relações com o público e da imagem da companhia,;

- Renovação e preservação das paisagens naturais e dos patrimônios históricos e culturais;
- Eliminação de eventuais custos com relocação de pessoas, decorrentes da impossibilidade de permanecerem em um ambiente poluído;
- Eliminação dos riscos para a saúde da população decorrentes da poluição da água, do ar e/ou do solo;
- Progresso tecnológico, decorrente da concepção, construção e operação de equipamentos de controle da poluição.

VIII.2. Recomendações

A principal recomendação decorrente da conclusão deste trabalho é que as empresas refinadoras do país se conscientizem da importância de uma melhor gestão ambiental de suas plantas de refino, tanto aquelas que estão em operação quanto as que porventura vierem a ser implementadas. Também sugere-se que tal conscientização nasça na base do processo de planejamento e concepção das ampliações e/ou da construção de novas unidades, de modo que seja levada em consideração a escolha de processos produtivos mais modernos, eficientes e menos agressivos ao meio ambiente, e de que sejam feitos os investimentos necessários com equipamentos e medidas de controle de poluição, de forma que tais unidades já entrem em operação causando poucos prejuízos ambientais.

Por outro lado, também é fundamental que o Poder Legislativo se empenhe no sentido de aprimorar a legislação ambiental, tornando-a mais abrangente, mais específica para as refinarias, mais detalhada e, acima de tudo, mais rigorosa.

Também gostaria-se de recomendar algumas sugestões para estudos futuros. O presente estudo tem na abordagem geral do assunto a sua principal vulnerabilidade. Optou-se por tratar as refinarias de um modo geral, de forma que os impactos potenciais de qualquer uma delas pudesse ser descrito, o que, no entanto, certamente não proporcionou ao leitor uma visão mais prática do problema. Por esta razão, recomenda-se fortemente que estudos específicos com refinarias brasileiras sejam empreendidos, no sentido de que se verifique de perto qual a situação das mesmas perante o meio ambiente.

Recomenda-se também que sejam desenvolvidos estudos para a valoração das externalidades ambientais, não apenas aqueles associados às emissões de poluentes atmosféricos, mas também aqueles associados à poluição hídrica causada pelas refinarias brasileiras. É importante que tais estudos contemplem a realidade brasileira, levando em consideração as características sócio-econômicas de nossa população, além do uso de modelos de dispersão adequados às regiões pesquisadas. A obtenção de estimativas de custos de danos melhor suportadas pode se tornar um importante instrumento de negociação junto às empresas refinadoras. É também importante a realização de estudos de viabilidade econômica da implementação de projetos de controle de poluição em nossas refinarias, como, por exemplo, uma análise de custo-benefício.

Finalmente, recomenda-se a elaboração de estudos detalhados sobre a gestão de riscos utilizada por nossas refinarias de petróleo, assim como uma análise crítica sobre sua eficiência.

Apêndice I – O Parque de Refino Brasileiro

O presente apêndice tem por objetivo traçar um perfil geral do parque de refino brasileiro, assim como detalhar a estrutura produtiva das refinarias brasileiras. Também são tecem-se alguns comentários sobre as projeções para a futura evolução do setor.

AI.1. As Refinarias

O parque de refino brasileiro é composto por treze refinarias, onze das quais pertencentes ao complexo Petrobras e outras duas pertencentes a grupos privados. As refinarias diferem não apenas em complexidade tecnológica, mas também em relação às matérias-primas processadas e aos mercados aos quais atendem. Em 1997, a capacidade de refino instalada no país correspondia a 291.100 m³/do (metros cúbicos por dia de operação) [2]. A seguir descrevem-se sucintamente as refinarias brasileiras, no seu estado atual. Também comentam-se as ampliações planejadas para o curto prazo (horizonte de dois anos) para cada uma delas [41], [74].

REDUC – REFINARIA DUQUE DE CAXIAS

(Duque de Caxias – Rio de Janeiro)

Unidade	Capacidade de Referência¹ (m³/dia)	Produtos
Destilação	38.000	Gasolina
Craqueamento Catalítico	7.500	GLP
Reforma Catalítica	1.900	Diesel
Fracionamento de nafta	2.400	Óleos combustíveis
Desparafinação a solvente	6.800	Óleo combustível especial para a marinha
Extração de aromáticos	4.800	Asfalto
Desoleificação a MIBK	300	Lubrificantes básicos
Hidrogenação de Parafinas	150	Querosene de iluminação
Hidrogenação de lubrificantes	2.900	QAV
Tratamento Bender para querosene	4.500	Nafta petroquímica
Propeno	112.000 t/ano	Gás combustível
Hidrotratamento de QAV/Diesel	5.000	Butano
Geração de Hidrogênio	142.000 Nm ³ /dia	LGN
MTBE	168	Extratos aromáticos
Processamento de gás natural	3,8 milhões	Reformado aromático
		Óleo isolante
		Propeno grau polímero
		Enxofre
		MTBE

(1) Capacidade de referência é a máxima capacidade de processamento para um elenco de petróleo típico processado na refinaria, com um mínimo de perdas.

Fonte: Petrobras, 1998.

O perfil de produção da REDUC é apresentado na tabela AI.1.

Tabela AI.1. Perfil de Produção da REDUC

Produto	Percentual Produzido
Gasolinas	18,0 %
QAV/QI	10,7 %
Diesel	24,3 %
Lubrificantes/Parafinas	6,7 %
Óleo Combustível	9,6%
GLP	9,5 %
Naftas	10,6 %
Asfaltos	10,6 %

Fonte: Petrobras, 1999.

A REDUC entrou em operação em 1961, com capacidade nominal da ordem de 14.300 m³/dia, contando, na época, com unidades de destilação atmosférica e a vácuo e craqueamento catalítico tipo FCC (concluído em 1964).

Atualmente a refinaria processa cerca de 240.000 bpd, e grande parte dos gases provenientes da bacia de Campos. A REDUC é a mais complexa refinaria da Petrobras e a segunda maior em capacidade de refino.

A REDUC destaca-se por possuir o maior conjunto para a produção de lubrificantes do país, responsável por 80% da produção nacional.

A refinaria abastece todo o Estado do Rio de Janeiro, parte de Minas Gerais e, através de navios, o mercado dos estados do Espírito Santo e do Rio Grande do Sul. A REDUC também exporta produtos para os EUA, Peru, Uruguai, Argentina, Chile e Colômbia. Fornece matéria-prima e utilidades para as indústrias reunidas à sua volta como a Petroflex, Polibrasil e, Carborio, e também fornecerá a matéria-prima para o Pólo Gás Químico do Rio de Janeiro, a ser construído em Duque de Caxias.

As ampliações aprovadas pela diretoria da Petrobras para a REDUC incluem os seguintes projetos, com início previsto para 2002:

- Instalação de um conjunto de hidrorrefino, com a finalidade de produzir óleo Diesel de alta qualidade e óleos básicos para lubrificantes, também de alta qualidade;
- Revamp em uma unidade de destilação atmosférica e a vácuo, o que significa aumento de capacidade em 1000 m³/dia em cada uma;
- Revamp na unidade de craqueamento catalítico, com a finalidade de que esta seja capaz de processar resíduos pesados;
- Adaptações na planta de hidrotratamento de querosene de aviação.

Não se planejam ampliações de capacidade para as unidades de destilação atmosférica e a vácuo.

Os projetos previstos para a refinaria vão aumentar a sua complexidade – ou, em outras palavras, a sua capacidade de produzir derivados nobres a partir de resíduos de destilação – e a sua capacidade de melhorar a qualidade dos produtos, o que constitui um ponto de fundamental importância no refino mundial. A necessidade de melhoria da qualidade dos produtos é uma exigência da legislação ambiental de muitos países, o que possibilita a exportação de derivados para os mesmos.

RPBC – REFINARIA PRESIDENTE BERNARDES

(Cubatão, São Paulo)

Unidade	Capacidade de Referência¹ (m³/dia)	Produtos
Destilação	27.000	Gasolina
Craqueamento catalítico	9.500	Gasolina de aviação
Reforma catalítica	1.750	GLP
Fracionamento de nafta	3.975	Diesel
Solventes	650	Óleos combustíveis
Recuperação de aromáticos	1.200	Querosene de iluminação
Tratamento Bender para querosene	2.000	QAV
Gasolina de aviação	500	Nafta petroquímica
Coque de petróleo	5.400	Gás de refinaria
Hidrotratamento de correntes instáveis	5.000	Butano, propano
		Coque
		Solventes
		Benzeno, tolueno e xileno
		Aguarrás

(1) Capacidade de referência é a máxima capacidade de processamento para um elenco de petróleo típico processado na refinaria, com perda mínima.

Fonte: Petrobras, 1998.

A RPBC entrou em operação em Abril de 1955, sendo a mais antiga das refinarias da Petrobras, com capacidade instalada de 7.500 m³/dia, contando com unidades de destilação atmosférica, visco-redução e craqueamento térmico. É considerada a primeira refinaria de grande porte do Brasil.

Atualmente processa 175.000 bpd, o correspondente a 9,59 % da capacidade nominal de refino da Petrobras, e detém 12 % do mercado nacional.

Por ser uma refinaria costeira, a RPBC tem atendido parte do mercado de cabotagem (Regiões Norte, Nordeste, Sudeste e Sul) e abastece também parte do

mercado da Grande São Paulo. Por outro lado, regionalmente, é fornecedora exclusiva de matéria-prima para algumas empresas, como a Petrocoque (coque verde de petróleo) e Ultrafertil (gás residual de refinaria).

O perfil de produção da RPBC é mostrado na tabela AI.2.

Tabela AI.2. Perfil de Produção da RPBC

Produto	Percentual Produzido
Gasolinas	27,5 %
Diesel	47,3 %
Óleo Combustível	3,4 %
GLP	10,8 %
Naftas	3,4 %
Coque	7,6 %

Fonte: Petrobras, 1999.

Não estão previstas ampliações em suas unidades para um horizonte de curto prazo.

REMAN – REFINARIA DE MANAUS

(Manaus, Amazônia)

Unidade	Capacidade de Referência¹ (m³/dia)	Produtos
Destilação	2.300	Gasolina
Craqueamento Catalítico	500	GLP Diesel Óleos combustíveis Asfalto Querosene de iluminação QAV

(1) Capacidade de referência é a máxima capacidade de processamento para um elenco de petróleo típico processado na refinaria, com perda mínima.

Fonte: Petrobras, 1998.

A REMAN entrou em operação em 6 de setembro de 1956, com capacidade de processamento de cru de 800 m³/dia, contando com uma unidade de destilação atmosférica, uma unidade de destilação a vácuo e uma unidade de craqueamento catalítico tipo FCC. Em 1968, teve sua capacidade de processamento diária ampliada para 1.100 m³/dia, sendo definitivamente incorporada à Petrobras em 1974.

A REMAN processa todo o petróleo extraído de Urucu, em plena floresta amazônica. Sua capacidade atual é de 12.000 bpd.

O perfil de produção da REMAN é mostrado na tabela AI.3..

Tabela AI.3. Perfil de Produção da REMAN

Produto	Percentual Produzido
Gasolinas	21,0 %
Diesel	52,5 %
Óleo Combustível	5,3 %
GLP	10,0 %
QAV/QI	0,8 %
Asfaltos	10,5 %

Fonte: Petrobras, 1999.

Estava prevista a entrada de uma nova unidade de destilação atmosférica em 1999, com capacidade de 5.000 m³/dia.

REPAR – REFINARIA PRESIDENTE GETÚLIO VARGAS

(Araucária, Paraná)

Unidade	Capacidade de Referência ¹ (m ³ /dia)	Produtos
Destilação	30.000	Gasolina
Craqueamento catalítico	9.200	GLP
Desasfaltação a solvente	5.300	Diesel
Solventes	600	Óleos combustíveis
Recuperação de enxofre	75 t/dia	Asfalto
MTBE	340	Querosene de iluminação QAV Enxofre Asfalto

(2) Capacidade de referência é a máxima capacidade de processamento para um elenco de petróleo típico processado na refinaria, com perda mínima.

Fonte: Petrobras, 1998.

A REPAR entrou em operação no início 1977, com a capacidade de 20.000 m³/dia, contando com unidades de destilação atmosférica e a vácuo, FCC e desasfaltação a propano.

Sua capacidade de processamento atual corresponde a 30 mil m³/dia, o que representa 11% da produção nacional.

Cerca de 65% de sua produção destina-se ao abastecimento do Paraná, Santa Catarina, sul de São Paulo e do Mato Grosso do Sul. Os 35% restantes completam o abastecimento de outras regiões ou são exportados.

O perfil de produção da REPAR é mostrado na tabela AI.4.

Tabela AI.4. Perfil de Produção da REPAR

Produto	Percentual Produzido
Gasolinas	22,8 %
Diesel	40,2 %
Óleo Combustível	14,4 %
GLP	9,9 %
QAV/QI	1,6 %
Naftas	7,1 %
Asfaltos	4,0 %

Fonte: Petrobras, 1999.

Foram aprovados pela diretoria da Petrobras os seguintes projetos de ampliação da REPAR, com início previsto para o ano de 2002:

- Instalação de uma unidade de hidrodessulfurização de Diesel (HDS) com capacidade para 5.000 m³/dia, cuja finalidade é retirar enxofre do combustível, melhorando seu desempenho em termos ambientais.

REPLAN – REFINARIA DE PAULÍNIA

(Paulínia, São Paulo)

Unidade	Capacidade de Referência¹ (m³/dia)	Produtos
Destilação	52.000	Gasolina
Craqueamento catalítico	15.500	GLP
Recuperação de enxofre	241 t/dia	Diesel
Solventes	3.000	Óleos combustíveis
MTBE	264	Asfalto
Tratamento Merox para QAV	2.400	Querosene de iluminação QAV Nafta petroquímica Enxofre Solventes MTBE

(1) Capacidade de referência é a máxima capacidade de processamento para um elenco de petróleo típico processado na refinaria, com perda mínima.

Fonte: Petrobras, 1998.

A REPLAN é a maior refinaria do Brasil, e entrou em operação em 1972, com capacidade de processamento de 20.000 m³/dia, contando com unidades de destilação atmosférica e a vácuo e craqueamento catalítico do tipo FCC.

Sua capacidade atual de processamento é de 315.000 bpd.

O perfil de produção da REPLAN é mostrado na tabela AI.5..

Tabela AI.5. Perfil de Produção da REPLAN

Produto	Percentual Produzido
Gasolinas	22,7 %
QAV/QI	2,3 %
Diesel	43,1 %
Óleo Combustível	18,4 %
GLP	10,0 %
Naftas	3,5 %

Fonte: Petrobras, 1999.

No primeiro trimestre de 1999, entraram em operação duas novas unidades, uma de hidrotreamento de Diesel e outra de coqueamento retardado. A unidade de hidrotreamento tem como finalidade melhorar a qualidade do Diesel, reduzindo seu teor de enxofre.

Em termos de expansão a curto prazo, está prevista a ampliação da capacidade de uma das unidades de destilação atmosférica (a REPLAN possui duas) para 28 mil m³/dia, a partir de 1999.

É importante salientar que o início da operação da unidade de coqueamento retardado aumenta a complexidade da refinaria, o que certamente aumenta o seu potencial poluidor.

REVAP – REFINARIA HENRIQUE LAGE

(São José dos Campos, São Paulo)

Unidade	Capacidade de Referência¹ (m³/dia)	Produtos
Destilação	36.000	Gasolina
Craqueamento catalítico	12.000	GLP
HDT nafta	3.200	Diesel
HDT querosene	4.000	Óleos combustíveis
Solventes	1.800	Asfalto
Recuperação de enxofre	150 t/ano	Querosene de iluminação
HDT Diesel	6.500	QAV
Desasfaltação a solvente	6.800	Nafta petroquímica
MTBE	65.000 t/ano	Solventes
Geração de hidrogênio	280.000 Nm ³ /dia	MTBE Enxofre

(1) Capacidade de referência é a máxima capacidade de processamento para um elenco de petróleo típico processado na refinaria, com perda mínima.

Fonte: Petrobras, 1998.

A REVAP entrou em operação em 1980, com capacidade de processamento de 30.000 m³/dia, contando com unidades de destilação atmosférica e a vácuo, craqueamento catalítico do tipo FCC e hidrodessulfurização de nafta, querosene e Diesel.

Sua capacidade atual de processamento é de 224.000 bpd.

O perfil de produção da REVAP é mostrado na tabela AI.4..

Tabela AI.4. Perfil de Produção da REVAP

Produto	Percentual Produzido
Gasolinas	16,2 %
QAV/QI	13,7 %
Diesel	29,4 %
Óleo Combustível	15,5 %
GLP	8,0 %
Naftas	14,7 %
Asfaltos	2,5 %

Fonte: Petrobras, 1999.

Não estão previstas ampliações para a REVAP num horizonte de curto prazo.

RLAM – REFINARIA LANDULPHO ALVES

(Mataripe, Bahia)

Unidade	Capacidade de Referência¹ (m³/dia)	Produtos
Destilação	45.100	Gasolina
Craqueamento catalítico	5.000	GLP
Fracionamento de LGN	1.700	Diesel
Fábrica de asfalto	600	Óleos combustíveis
Solventes	400	Asfalto
Recuperação de propeno	50.000 t/ano	Querosene de iluminação
Desasfaltação a propano	640	QAV
Extração de aromáticos com fenol	1.500	Nafta petroquímica Lubrificantes básicos
Desparafinação com MIBK	1.600	Propeno, propano
Hidrogenação de lubrificantes	600	Solventes
Hidrogenação de parafinas	450	Aguarrás
Geração de hidrogênio	240 Nm ³ /dia	Hexano especial
N-parafinas	1.300	Parafinas
Entabletamento de parafinas	112 t/dia	N-parafinas
Desoleificação a propano	640	Extratos aromáticos

(1) Capacidade de referência é a máxima capacidade de processamento para um elenco de petróleo típico processado na refinaria, com perda mínima.

Fonte: Petrobras, 1998.

A RLAM entrou em operação em 17 de Setembro de 1950, com capacidade de processamento de 2.500 bpd. Sua capacidade de processamento foi duplicada em 1954, com a instalação de uma unidade de craqueamento térmico.

Sua capacidade atual de processamento é de 147.000 bpd, e a RLAM processa o petróleo oriundo do recôncavo baiano.

O perfil de produção da RLAM é mostrado na tabela AI.5..

Tabela AI.5. Perfil de Produção da RLAM

Produto	Percentual Produzido
Gasolinas	6,9 %
QAV/QI	2,7 %
Diesel	26,9 %
Óleo Combustível	37,7 %
GLP	6,4 %
Naftas	17,0 %
Asfaltos	0,7 %

Fonte: Petrobras, 1999.

Está prevista a construção de uma unidade de URFCC, que corresponde ao craqueamento catalítico de resíduos, unidade que permite um aumento de cerca de 8 % na capacidade de processamento de resíduos pesados. O início da operação dessa unidade aumenta a complexidade da refinaria.

REGAP – REFINARIA GABRIEL PASSOS

(Betim, Minas Gerais)

Unidade	Capacidade de Referência¹ (m³/dia)	Produtos
Destilação	24.000	Gasolina
Craqueamento catalítico	6.200	GLP
HDT nafta	1.800	Diesel
HDT querosene	1.800	Óleos combustíveis
HDT Diesel	2.600	Asfalto
Recuperação de enxofre	73 t/dia	Querosene de iluminação
Tratamento Bender para querosene	1.100	QAV
Coqueamento	3.500	Coque Aguarrás
Geração de hidrogênio	160.000 Nm ³ /h	Enxofre

(1) Capacidade de referência é a máxima capacidade de processamento para um elenco de petróleo típico processado na refinaria, com perda mínima.

Fonte: Petrobras, 1998.

A REGAP entrou em operação em 30 de março de 1968, com capacidade de processamento de 45.000 bpd.

Após diversas ampliações para atender ao aumento da demanda, a sua capacidade de processamento atual é de 152.000 bpd.

A REGAP atende a cerca de 70 % do território mineiro, área limitada pelos municípios de Montes Claros, Governador Valadares, Viçosa, Lavras e Araxá. Atende também ao Distrito Federal, Goiânia e Anápolis (Goiás) e Ribeirão Preto (São Paulo). Eventualmente esse atendimento se estende à Vitória (Espírito Santo) e à região do Triângulo Mineiro.

O perfil de produção da REGAP é mostrado na tabela AI.5..

Tabela AI.5. Perfil de Produção da REGAP

Produto	Percentual Produzido
Gasolinas	21,7 %
QAV/QI	4,2 %
Diesel	40,3 %
Coque	3,9 %
Óleo Combustível	13,9 %
GLP	9,6 %
Naftas	3,3 %
Asfaltos	3,1 %

Fonte: Petrobras, 1999.

A diretoria da Petrobras aprovou os seguintes projetos com início previsto para o ano de 2002:

- Instalação de uma unidade de hidrotreatamento de Diesel, com capacidade de processamento de 3.500 m³/dia, cuja finalidade é aumentar a qualidade do derivado;
- Instalação de uma unidade de reforma catalítica de capacidade de 1.000 m³/dia, com o objetivo de aumentar a octanagem da gasolina produzida; e
- Revamp nas unidades de craqueamento catalítico, que terão a sua capacidade ampliada em 1.000 m³/dia no total, com a finalidade de aprimorar a sua capacidade de processar petróleos pesados.

Esses projetos seguem a linha geral dos projetos da maior parte das refinarias, que consistem em aprimorar a qualidade dos produtos e aumentar o rendimento em frações leves a partir da conversão de resíduos em derivados de maior valor agregado.

RECAP – REFINARIA DE CAPUAVA

(Capuava, São Paulo)

Unidades	Capacidade de Referência¹ (m³/dia)	Produtos
Destilação	7.100	GLP
Craqueamento catalítico	2.400	Gasolina
Thermofor		Óleo Diesel
Solventes	1.150	Óleos Combustíveis Nafta petroquímica Solventes Resíduo aromático Óleo diluente RTC

Nota: As capacidades sem unidade estão expressas em m³/dia

(2) Capacidade de referência é a máxima capacidade de processamento para um elenco de petróleo típico processado na refinaria, com perda mínima.

Fonte: Petrobras, 1998.

A RECAP entrou em operação em 18 de Dezembro de 1954, inicialmente como uma empresa privada, sendo incorporada à Petrobras em julho de 1974. Sua capacidade inicial de processamento era de 3.180 m³/dia.

Atualmente, sua capacidade de processamento é de 45.000 bpd, e ela fornece grande parte da matéria-prima e dos combustíveis para o pólo petroquímico de São Paulo.

O perfil de produção da RECAP é mostrado na tabela AI.6.

Tabela AI.6. Perfil de Produção da RECAP

Produto	Percentual Produzido
Gasolinas	31,3 %
Diesel	33,6 %
Óleo Combustível	25,5%
GLP	9,6 %

Fonte: Petrobras, 1999.

Está prevista a instalação de uma unidade de URFCC, cuja finalidade é ampliar o rendimento das frações mais nobres de derivados, minimizando a produção de resíduos pesados.

Também está prevista a instalação de uma unidade de produção de propeno, cuja finalidade é separar o propeno contido no GLP.

A RECAP é uma refinaria pequena, de baixo grau de complexidade. A instalação da unidade de URFCC aumenta o seu grau de complexidade.

LUBNOR – LUBRIFICANTES DO NORDESTE

(Fortaleza, Ceará)

Unidades	Capacidade de Referência¹ (m³/dia)	Produtos
Destilação	1.000	Óleo Diesel
Lubrificantes naftênicos	60.000	Óleos Combustíveis Asfalto Lubrificantes naftênicos Óleo isolante Óleo amaciante de fibra

(1) Capacidade de referência é a máxima capacidade de processamento para um elenco de petróleo típico processado na refinaria, com perda mínima.

Fonte: Petrobras, 1998.

O perfil de produção da LUBNOR é mostrado na tabela AI.6..

Tabela AI.6. Perfil de Produção da LUBNOR

Produto	Percentual Produzido
Diesel	6,6 %
Lubrificantes	10,6 %
Óleo Combustível	13,9 %
GLP	3,6 %
Asfaltos	49,5 %

Fonte: Petrobras, 1999.

Não existem projetos de ampliação da LUBNOR para um horizonte de curto prazo.

REFAP – REFINARIA ALBERTO PASQUALINI

(Canoas, Rio Grande do Sul)

Unidades	Capacidade de Referência¹ (m³/dia)	Produtos
Destilação	7.100	GLP
Craqueamento catalítico	2.400	Gasolina
Recuperação de enxofre	20 t/ dia	Óleo Diesel
Tratamento Bender para querosene	1.100	Óleos Combustíveis Solventes
Solventes	1.300	Querosene de iluminação QAV Asfalto Enxofre

(1) Capacidade de referência é a máxima capacidade de processamento para um elenco de petróleo típico processado na refinaria, com perda mínima.

Fonte: Petrobras, 1998.

A REFAP entrou em operação em 1968, contando apenas com uma unidade de destilação atmosférica, com capacidade de 7.150 m³/dia. No ano seguinte, entrou em

operação a sua unidade de craqueamento catalítico, e, após algum tempo, a capacidade da unidade de destilação foi aumentada, atingindo a capacidade de 12.000 m³/dia.

O perfil de produção da REFAP é mostrado na tabela AI.7.

Tabela AI.7. Perfil de Produção da REFAP

Produto	Percentual Produzido
Gasolinas	10,1 %
QAV/QI	1,7 %
Diesel	39,3 %
Óleo Combustível	7,9 %
GLP	7,3 %
Naftas	30,7 %
Asfaltos	3,0 %

Fonte: Petrobras, 1999.

As ampliações previstas para a REFAP num horizonte de curto prazo são:

- Instalação de uma unidade de craqueamento catalítico de resíduos;
- Instalação de uma unidade de alquilação, com a finalidade de produzir gasolina premium;
- Instalação de uma unidade de hidrotreamento de Diesel (4.000 m³/dia);
- Instalação de uma unidade de MTBE.

Tais inovações aumentam o grau de complexidade da refinaria.

REFINARIA DE MANGUINHOS

(Rio de Janeiro, Rio de Janeiro)

Unidade	Capacidade de Referência¹ (bpd)	Produtos
Destilação	15.000	Gasolina Regular
Craqueamento térmico	6.750	Gasolina Premium
HDT nafta	350 t/dia	Diesel
Visco-redução	3.000	Óleos combustíveis
Reforma Catalítica	350 t/dia	Solventes Destilados

(1) Capacidade de referência é a máxima capacidade de processamento para um elenco de petróleo típico processado na refinaria, com perda mínima.

Fonte: Manguinhos, 2001.

A Refinaria de Manguinhos entrou em operação no ano de 1954, contando apenas com as unidades de destilação atmosférica, craqueamento térmico e visco-redução, com capacidade de processamento de 10.000 bpd.

A Refinaria de Manguinhos atende ao mercado do Rio de Janeiro, tendo como clientes todas as companhias distribuidoras que operam neste Estado. Nos últimos anos também começou a atender ao mercado paulista.

O perfil de produção da refinaria é apresentado na tabela AI.8..

Tabela AI.8. Perfil de Produção da Refinaria de Manguinhos

Produto	Percentual Produzido
Gasolinas	60 %
Diesel	10 %
Óleo Combustível	15 %
Solventes e Destilados	5 %

Fonte: Refinaria de Manguinhos, 2001.

As ampliações previstas para a Refinaria de Manguinhos, para o curto prazo são:

- Instalação de uma unidade de destilação a vácuo, com capacidade de processamento de 18.000 bpd;
- Instalação de uma nova unidade de destilação atmosférica, com capacidade de processamento de 18.000 bpd;
- Ampliação da capacidade das unidades de HDT de nafta e reforma catalítica para 18.000 bpd.

REFINARIA IPIRANGA

(Rio Grande do Sul)

Unidades	Capacidade de Referência (m³/dia)	Produtos
Destilação	1.500	GLP
Craqueamento catalítico	300	Gasolina
MTBE	150	Óleo Diesel
Reforma Catalítica	400	Óleos Combustíveis

(1) Capacidade de referência é a máxima capacidade de processamento para um elenco de petróleo típico processado na refinaria, com perda mínima.

Fonte: Ipiranga, 2001.

A refinaria Ipiranga entrou em operação em 7 de setembro de 1937, na cidade de Rio Grande, Rio Grande do Sul.

Atualmente, a refinaria Ipiranga produz cerca de 1,5 milhão de litros de derivados por dia, e detém 11 % do mercado de combustíveis do Estado do Rio Grande do Sul, e 5 % do mercado de produtos especiais tais como solventes e óleos de processo. Teve sua produção limitada a 9.300 bpd desde 1953, com a instituição do monopólio estatal do petróleo.

Não estão previstas ampliações para a refinaria nos próximos dois anos.

AI.2. O Futuro do Setor de Refino

Segundo ANP – Agência Nacional de Petróleo [3], devido ao acentuado aumento da demanda por derivados as importações dos mesmos estão em crescimento nos últimos anos, atingindo volumes que permitiriam a construção de mais de uma refinaria.

Em 1998, foi concedida autorização para construção e operação de uma refinaria no estado do Ceará, cuja implantação está a cargo de investidores estrangeiros.

As capacidades atuais e futuras das refinarias do complexo Petrobras são fornecidas na tabela abaixo:

Tabela AI.7. : Capacidades Atuais e Futuras das Refinarias da Petrobras

<u>Refinaria</u>	<u>Capacidade</u> <u>Atual</u> <u>(m³/dia)</u>	<u>Capacidade</u> <u>Atual</u> <u>(BPD)</u>	<u>Capacidade</u> <u>Futura</u> <u>(m³/dia)</u>	<u>Capacidade</u> <u>Futura</u> <u>(BPD)</u>
REPLAN	56.000	352.200	56.000	352.200
RLAM	44.100	277.358	44.100	277.358
REDUC	36.000	226.415	36.000	226.415
REVAP	36.000	226.415	36.000	226.415
REPAR	30.000	188.680	30.000	188.680
RPBC	27.000	169.810	30.000	188.680
REGAP	23.000	144.654	28.000	176.100
REFAP	20.000	125.786	30.000	188.680
RECAP	7.100	44.654	7.500	47.170
REMAN	2.300	14.465	7.300	45.912
LUBNOR	1.100	6.918	1.100	6.918
TOTAL	282.600	1.777.355	306.000	1.924.528

Fonte: Petrobras, 1999.

As informações anteriormente apresentadas asseguram a tendência de ampliação da capacidade de refino do Brasil, inclusive com a construção de mais uma refinaria.

Segundo a Petrobras [60], a média diária de matéria-prima processada nas suas refinarias em 1999 foi de 1.576.000 bpd, 3,8 % superior à média de 1998.

A Petrobras planeja investir, até o ano de 2010, US\$ 5 bilhões em suas refinarias, com a finalidade de aumentar os níveis de produção. O plano de investimentos contempla o desembolso de US\$ 700 milhões apenas para a REPLAN, a maior refinaria do Brasil.

De uma maneira geral, as refinarias brasileiras têm se adaptado ao longo dos últimos anos à necessidade de produzir derivados de maior valor agregado, em detrimento da produção de derivados menos nobres e de derivados cuja demanda têm diminuído.

Outra tendência bastante clara é o investimento em unidades de tratamento dos produtos obtidos, com o objetivo de melhorar a qualidade dos mesmos (por exemplo, tratamentos de eliminação de enxofre), não apenas satisfazendo as necessidades dos clientes mas também, e principalmente, atendendo à novas e crescentes exigências ambientais que começam a surgir em nosso país.

O início da operação das novas unidades aumenta a complexidade das refinarias brasileiras. E pode-se dizer que quanto maior a complexidade de uma refinaria maiores são os problemas ambientais associados à mesma.

Um exemplo de uma nova exigência ambiental é a Portaria da ANP de 30 de abril de 2000, que pretende equiparar as especificações do óleo combustível produzido no Brasil aos padrões internacionais. Sem dúvida, é uma medida que traz ganhos para a sociedade e para o meio ambiente.

AI.3. As Refinarias e o Meio Ambiente

A Petrobras tem dado continuidade à implementação do Sistema de Gestão Integrada de Meio Ambiente, Qualidade, Saúde e Segurança Industrial, tendo por referência as normas ISO 14.001 e BS 8.800.

Com a finalidade de alcançar níveis cada vez mais elevados de excelência em Gestão Ambiental, foi implantado o Programa de Excelência em Gestão Ambiental e Segurança Operacional, que tem como principais objetivos apresentar um cenário nacional dos riscos ambientais e de segurança operacional das instalações da Petrobras, realizar análise dos planos de contingência, propor planos de investimentos a médio e longo prazos, incluindo ações de riscos para redução dos riscos ambientais a curto prazo, além de diretrizes para Organização, Política e Gestão Ambiental. Este programa conta com a participação de diversos técnicos dos órgãos operacionais e da área de meio ambiente da companhia, e tem como meta apresentar em curto prazo um detalhamento das ações prioritizadas e diretrizes de gestão para a consecução dos objetivos anteriormente mencionados.

Algumas medidas têm sido adotadas como padrão no desenvolvimento dos projetos da companhia. Entre elas, destacam-se: análises ambientais ao lado de avaliações dos impactos sócio-econômicos dos projetos, recuperação ambiental de áreas afetadas, recomposição paisagística, além de tratamento e adequação de resíduos sólidos e líquidos gerados.

Na área de resíduos, a empresa vem priorizando a destinação das borras oleosas, oriundas de refinarias e terminais marítimos, para co-processamento em indústrias cimenteiras, como combustível auxiliar no processo de fabricação do cimento, de forma a garantir uma destinação ambientalmente correta para este tipo de resíduo.

Os investimentos relacionados com o meio ambiente orçados para o período 2000-2005 são da ordem de 130 milhões de dólares anuais, abrangendo, por exemplo, aqueles para o aprimoramento da qualidade dos produtos, notadamente a do óleo Diesel, de forma a garantir a melhoria da qualidade do ar nas principais regiões metropolitanas do Brasil.

Todas as refinarias do complexo Petrobras possuem Sistemas de Gestão Ambiental, também integrados com as áreas de Saúde e Segurança. Das onze refinarias, apenas três, a RLAM, a RPBC e a REPAR, possuem certificação ISO 14.001, mas a meta da Petrobras é certificar suas demais refinarias até Dezembro do ano 2001.

A Refinaria de Manginhos também possui sistema de gerenciamento ambiental e encontra-se atualmente em processo de certificação da norma ISO 14.001. O prazo para a realização da pré-auditoria da refinaria é dezembro de 2001.

Anexo II – A Legislação Ambiental e a Atividade do Refino de Petróleo

De um modo geral, podemos dizer que a legislação ambiental que atinge a atividade de refino de petróleo se divide em duas categorias: a primeira, que se refere à redução dos impactos ambientais das refinarias em si, e a segunda que se refere às especificações da composição dos produtos que a refinaria produz, e que operam no sentido de estabelecer a qualidade de tais produtos, a fim de que o uso dos mesmos afete minimamente o meio ambiente.

Este anexo objetiva descrever as leis ambientais que afetam as refinarias. De um modo geral, o que se observa é que a existência de exigências ambientais demanda significativas alterações nos processos e nos equipamentos, o que requer investimentos consideráveis. Por outro lado, na medida em que os derivados produzidos na refinaria têm a sua composição especificada, os refinadores precisam se adequar, o que, na maioria das vezes também significa alterações substanciais nos processos produtivos, assim como a necessidade de grandes investimentos de capital nas refinarias.

Atualmente, nos países desenvolvidos, o que mais se observa é que a legislação ambiental que afeta mais significativamente as refinarias sob o ponto de vista econômico é aquela que regulamenta a formulação dos derivados, principalmente dos combustíveis primários (gasolina, óleo Diesel, óleo combustível), de modo a reduzir as emissões de poluentes quando do uso destes.

A Legislação Ambiental Brasileira

De um modo geral, pode-se dizer que a história da legislação ambiental brasileira teve início no dia 31 de agosto de 1981, com a criação da Lei 6.938, que dispõe sobre a Política Nacional do Meio Ambiente, seus fins e mecanismos de formulação e aplicação.

Antes da publicação dessa lei, não havia no direito brasileiro uma preocupação sistemática com a tutela ambiental e, o que é mais importante, a preocupação com a defesa do meio ambiente era sempre uma preocupação secundária da legislação [68].

A nível federal, o SISNAMA – Sistema Nacional de Meio Ambiente, é constituído pelos órgãos e entidades da união e pelas fundações mantidas e instituídas pelo poder público, responsáveis pela proteção e melhoria da qualidade ambiental. Os

órgãos ambientais que tomam parte na gestão ambiental das atividades industriais são, nesse nível:

- MMA – Ministério do Meio Ambiente, dos Recursos Hídricos e da Amazônia Legal – É o órgão central do Sistema Nacional de Meio Ambiente e tem como competência o planejamento, coordenação, supervisão e controle; formulação e execução da política nacional de meio ambiente; preservação, conservação e uso racional dos recursos e implementação de acordos internacionais.
- CONAMA – Conselho Nacional do Meio Ambiente – O CONAMA é um órgão consultivo e deliberativo, que tem como finalidade de assessorar, estudar e propor ao Conselho de Governo, diretrizes de políticas governamentais para o meio ambiente e os recursos naturais e deliberar, no âmbito de sua competência, sobre normas e padrões compatíveis com o meio ambiente ecologicamente equilibrado e essencial à sadia qualidade de vida. O CONAMA faz parte do MMA.
(segundo a Lei nº 6.938, de 21 de agosto de 1981).
- IBAMA – Instituto Brasileiro do Meio Ambiente e dos Recursos Renováveis – O IBAMA é o órgão executor, que tem como finalidade de executar e fazer executar, como órgão federal, a política e diretrizes governamentais fixadas para o meio ambiente.
(segundo a Lei nº 6.938, de 21 de agosto de 1981).

É o CONAMA, que, através da publicação das suas resoluções, dispõe, a nível federal, sobre a maneira como as atividades industriais em geral poderão ser conduzidas em obediência à política ambiental vigente no país, a nível federal.

AII.1. A Legislação Ambiental Federal

A legislação ambiental para as atividades industriais, nas quais a atividade de refino de petróleo está incluída é brevemente comentada a seguir [14], [39].

- Constituição Federal, promulgada em 05/10/1988 – Art. 228 – “Todos têm direito ao meio ambiente ecologicamente equilibrado, bem de uso comum do povo e essencial à sadia qualidade de vida, impondo-se ao Poder Público o dever de defendê-lo e à coletividade o de preservá-lo para presentes e futuras gerações.”
- Decreto-Lei n 1.413 de 14/08/1975 – Dispõe sobre o controle da poluição do meio ambiente provocada por atividades industriais. Art. 1 – “As indústrias instaladas ou a se instalarem em território nacional são obrigadas a promover as medidas necessárias a prevenir ou corrigir os inconvenientes e prejuízos da poluição e da contaminação do meio ambiente.”
- Lei n 6938, de 31.08.1981 – Dispõe sobre a Política Nacional de Meio Ambiente, seus fins e mecanismos de formulação e aplicação, e dá outras providências. Entre outros assuntos, “visará à imposição ao poluidor e ao predador, da obrigação de recuperar e/ou indenizar os danos causados, e ao usuário, da contribuição pela utilização dos recursos ambientais com fins econômicos.”
- Decreto-lei n 88.351, de 01/06/1983 – Regulamenta a Lei n 6.938, de 31/08/1981.
- Portaria MINTER n 231, de 27/04/1976 – Estabelece padrões de qualidade do ar e dá outras providências. XV – “Todos os estabelecimentos industriais que causem ou possam causar poluição do ar devem comunicar, anualmente, sob pena de sanções cabíveis, o tipo de suas emissões gasosas ou particulados e o equipamento antipoluidor existente ao órgão poluidor competente, (...)”
- Resolução CONAMA 001 de 23/01/1986 – Dispõe sobre a Avaliação de Impactos Ambientais. Esta resolução estabelece os critérios básicos e as diretrizes gerais para a elaboração do RIMA – Relatório de Impacto Ambiental.

- Resolução CONAMA 020 de 18/06/1986 – Estabelece a classificação das águas doces salobras e salinas, segundo o seu uso preponderante e estabelece padrões de emissão para efluentes hídricos. Também estabelece, para cada caso, os teores máximos de substâncias potencialmente prejudiciais, além de cor, turbidez, pH, entre outros.
- Resolução CONAMA 006 de 15/06/1988 – Dispõe sobre o licenciamento ambiental de atividades industriais geradoras de resíduos perigosos. Nesta Resolução são determinadas quais indústrias deverão apresentar ao órgão ambiental competente, informações sobre a geração, características e destino final de seus resíduos. Entre elas estão incluídas as refinarias de petróleo.
- Resolução CONAMA 005 de 15/06/1989 – Institui o Programa Nacional de Controle da Qualidade do Ar – PRONAR e dá outras providências. Esta Resolução institui o PRONAR como um dos instrumentos básicos da gestão ambiental, e limita os níveis de emissão de poluentes por fontes de poluição atmosférica. Determina limites máximos de emissão e Padrões de Qualidade do Ar, entre outros instrumentos.
- Resolução CONAMA 001 de 08/03/1990 – Dispõe sobre a emissão de ruídos em decorrência de quaisquer atividades industriais e outras. Determina critérios e diretrizes para a emissão de ruídos decorrentes, entre outras, das atividades industriais. Tal diretriz obedece aos níveis de ruído considerados aceitáveis pela norma técnica 10.152, da ABNT – Associação Brasileira de Normas Técnicas.
- Resolução CONAMA 002 de 08/03/1990 – Institui o Programa Silêncio. O Programa Silêncio, tem, entre outros objetivos, incentivar o uso de máquinas, motores, equipamentos e dispositivos com menor intensidade de ruído, quando da sua utilização na indústria.
- Resolução CONAMA 003 de 28/06/1990 – Esta resolução amplia o número de poluentes atmosféricos passíveis de monitoramento e controle no país, e estabelece novos padrões de qualidade do ar. Dá a definição legal dos conceitos de Poluente,

Qualidade do Ar, Padrão Primário de Qualidade do Ar e Padrão Secundário de Qualidade do Ar. Também fornece os valores estabelecidos para tais padrões, para os seguintes poluentes atmosféricos: Partículas Totais em Suspensão, Fumaça, Dióxido de Enxofre, Monóxido de Carbono e Dióxido de Nitrogênio. Estabelece quais métodos de amostragem e de análise deverão ser utilizados, e fixa as condições de referência em 25 C e 1 atm. Atribui o monitoramento da qualidade do ar aos estados e estabelece os Níveis da Qualidade do Ar para a elaboração do Plano de Emergência para Episódios Críticos de Poluição do Ar, entre outras disposições.

- Resolução CONAMA 006 de 17/10/1990 – Dispõe sobre a obrigatoriedade de registro e de prévia avaliação pelo IBAMA, dos dispersantes químicos empregados nas ações de combate aos derrames de petróleo. Tal Resolução se aplica às refinarias pois estas podem ocasionar derrames durante o transporte de petróleo e derivados nos dutos.
- Resolução CONAMA 008 de 06/12/1990 – Estabelece limites máximos de emissão de poluentes do ar em nível nacional. Os limites fixados são para os seguintes poluentes: partículas totais e dióxido de enxofre, para processos de combustão externa em novas fontes fixas de poluição com potências nominais de até 70 MW e superiores.
- Resolução CONAMA 237 de 19/12/1997 – Dispõe sobre o Licenciamento Ambiental. Esta resolução define o Licenciamento Ambiental como sendo procedimento administrativo pelo qual o órgão ambiental competente licencia a localização, instalação, ampliação de empreendimentos e atividades utilizadoras de recursos ambientais consideradas efetiva ou potencialmente poluidoras ou daquelas que, sob qualquer forma, possam causar degradação ambiental, levando-se em consideração as disposições legais e regulamentares e as normas técnicas aplicáveis ao caso. Também define os empreendimentos e as atividades que estarão sujeitas ao Licenciamento Ambiental. O refino de petróleo está entre tais atividades.
- Resolução CONAMA 235 de 07/01/1998 – Dispõe sobre a classificação de resíduos sólidos. Esta resolução descreve os tipos de resíduos sólidos, e classifica-os em três classes, a saber: Classe I – Resíduos Perigosos de Importação Proibida, Classe II –

Resíduos Não Inertes Controlados pelo IBAMA e Classe III – Resíduos Inertes de Importação Proibida.

- Lei 9.605 de 20.02.1998 – Esta Lei dispõe sobre os crimes ambientais, caracterizando-os, assim como sobre as sanções penais e administrativas derivadas de condutas e atividades lesivas ao meio ambiente, e dá outras providências. É caracterizado como crime ambiental “causar poluição de qualquer natureza em níveis tais que resultem ou possam resultar em danos à saúde humana ou que provoquem a mortandade de animais ou a destruição significativa da flora”. Também são considerados crimes ambientais “causar poluição atmosférica que provoque a retirada, ainda que momentânea, dos habitantes das áreas afetadas, ou que cause danos diretos à saúde da população”, “causar poluição hídrica que torne necessária a interrupção do abastecimento público de água de uma comunidade” e “ocorrer por lançamento de resíduos sólidos, líquidos ou gasosos, ou detritos, óleos ou substâncias oleosas, em desacordo com as exigências estabelecidas em leis ou regulamentos” (Artigo 54). Os eventos anteriormente descritos são todos passíveis de ocorrer na atividade de refino de petróleo.

- Normas Técnicas da ABNT – Associação Brasileira de Normas Técnicas
 - NBR 10004/87 – Classificação de resíduos sólidos quanto aos seus riscos potenciais ao meio ambiente e à saúde pública, indicando quais resíduos devem Ter manuseio e destino rigidamente controlados.
 - NBR 10152

- Normas Regulamentadoras da ABPA – Associação Brasileira de Prevenção de Acidentes
 - NR-05 – Comissão Interna de Prevenção de Acidentes;
 - NR-06 – Equipamento de Proteção Individual, EPI;
 - NR-09 – Programa de Prevenção de Riscos Ambientais;
 - NR-13 – Caldeiras e vasos de pressão;
 - NR-24 – Condições Sanitárias dos Locais de Trabalho;

- NR-25 – Resíduos Industriais.

- Portaria da ANP nº 80 de 30 de Abril de 1999 : Dispõe sobre os teores máximos de enxofre permitidos no óleo combustível.

AII.2. A Legislação Ambiental do Estado do Rio de Janeiro

Segundo a legislação federal vigente, “os Estados, na esfera das suas competências, e nas áreas de sua jurisdição, elaborarão normas supletivas e complementares e padrões relacionados com o meio ambiente, observados os que forem estabelecidos pelo CONAMA” (Lei nº 6.938). Isto significa que os estados podem ser apenas igualmente ou mais rigorosos do que a federação.

A nível estadual vários órgãos tomam parte da gestão ambiental das atividades industriais (entre as quais se inclui a atividade de refino de petróleo), cada um com determinada atribuição. São eles:

- CECA – Comissão Estadual de Controle Ambiental – A CECA é um órgão ambiental colegiado, integrante da estrutura básica da Secretaria de estado do Meio Ambiente. Tem por finalidade exercer a supervisão e o controle da utilização racional do meio ambiente no território do estado do Rio de Janeiro, competindo-lhe:
 - I – exercer o poder de polícia inerente ao controle da poluição e à proteção ambiental;
 - II – proceder ao licenciamento ambiental das atividades real ou potencialmente poluidoras;
 - III – regulamentar o funcionamento do Sistema de Licenciamento de Atividades Poluidoras, mediante a edição de Deliberações aprovando as necessárias instruções, Normas e Diretrizes, bem com outros atos complementares que se fizerem necessários;
 - IV – aprovar e propor ao Secretário de Estado de Meio Ambiente as medidas necessárias ao controle da poluição e à proteção ambiental, que extrapolem seu âmbito de competência;

V – funcionar como órgão consultivo da secretaria de estado de meio ambiente nas matérias que lhe forem submetidas pelo secretário de Estado. (segundo a Resolução SEMA nº 101, de 21 de março de 1995, Capítulo 1, artigo 1º).

- CONEMA – Conselho Estadual de Meio Ambiente – O CONEMA é um órgão ambiental deliberativo e normativo encarregado de estabelecer as diretrizes da Política Estadual de Controle Ambiental e de orientar o Governo do Estado na defesa do meio ambiente, na preservação dos bens naturais e na formulação de providências para a melhoria da qualidade de vida da população. A CECA, em suas deliberações deve atender às diretrizes gerais determinadas pelo CONEMA. (segundo o Decreto nº 9.991, de 05 de junho de 1987).

- FEEMA – Fundação Estadual de Engenharia do Meio Ambiente – A FEEMA tem por objetivos a pesquisa, controle ambiental, estabelecimento de normas e padrões, treinamento de pessoal e prestação de serviços, visando à utilização racional do meio ambiente. (segundo o Decreto-Lei nº 39, de 24 de março de 1975). A atualização dos seus estatutos determina-lhe as seguintes atribuições:
 - I – medir, conhecer e controlar a poluição ambiental, tomando as medidas compatíveis para o seu equacionamento e limitação;
 - II – planejar, coordenar, supervisionar e executar atividades de combate a vetores animados transmissores de doenças;
 - III – sugerir à Comissão Estadual de Controle Ambiental – CECA, medidas necessárias ao controle de poluição e proteção ambiental;
 - IV – prestar serviços técnicos às entidades públicas e privadas, nacionais, estrangeiras e internacionais, no âmbito da proteção ambiental;
 - V – desenvolver programas de treinamento para formação, especialização e aperfeiçoamento de pessoal;
 - VI – promover pesquisas e estudos técnicos no domínio da proteção ambiental, concorrendo para o desenvolvimento da tecnologia nacional;
 - VII – desenvolver programas educativos que concorram para a melhor compreensão ambiental dos problemas ambientais;
 - VIII – constituir-se em centro de documentação para sistematizar e divulgar conhecimentos técnicos;

IX – promover contatos, visando a coordenação de esforços, entre as entidades públicas e privadas cujas atividades tenham relação direta ou indireta com os seus objetivos.

(segundo o Decreto nº 8.134, de 05 de junho de 1985).

A legislação ambiental do Estado do Rio de Janeiro de interesse das atividades industriais é sucintamente descrita a seguir [5].

- Lei nº 1.898, de 26.11.91 – Dispõe sobre a realização de auditorias ambientais. Esta lei determina que as empresas e atividades de elevado potencial poluidor deverão, obrigatoriamente, realizar auditorias ambientais periódicas. Incluem-se neste caso as “refinarias, oleodutos e terminais de petróleo e seus derivados”. A Lei também define o conceito de Auditoria Ambiental, fornece diretrizes para a realização de tais auditorias e dá outras providências.
- Deliberação CECA nº 2.555, de 26.11.91 – Estabelece as auditorias como parte do licenciamento de atividades poluidoras sujeitas ao EIA-RIMA. Esta deliberação regulamenta a realização das audiências públicas como parte do processo de licenciamento das atividades poluidoras sujeitas à apresentação de EIA – RIMA e dá outras providências.
- Deliberação CECA nº 3.427, de 14.11.95 – Fornece a diretriz para a realização da auditoria. Essa deliberação tem como objetivo estabelecer a abrangência, as responsabilidades, os procedimentos e os critérios técnicos para a realização das Auditorias Ambientais, como instrumento do Sistema de Licenciamento das Atividades Poluidoras – SLAP.
- Lei nº 1.346, de 03.10.1988 – Dispõe sobre os procedimentos para a elaboração, análise e aprovação dos Estudos de Impacto Ambiental. Esta Lei determina todos os empreendimentos que dependerão da elaboração e aprovação do EIA – RIMA, a fim de obterem o seu licenciamento de implantação e/ou ampliação, e dá outras providências.

- Deliberação CECA nº 1.078, de 25.06.1987 – Dispõe sobre a implantação do EIA – RIMA. Esta deliberação determina a abrangência, os procedimentos e os critérios para a elaboração do Estudo de Impacto Ambiental – EIA e respectivo Relatório de Impacto Ambiental – RIMA, como parte integrante do Sistema de Licenciamento de Atividades Poluidoras – SLAP, assim como para planos e programas de ação, não sujeitos a esse sistema.
- Deliberação CECA nº 1.173, de 19.10.1987 – Dispõe sobre a participação a acompanhamento da comunidade na avaliação de impacto. Esta deliberação estabelece os procedimentos para a participação e o acompanhamento da comunidade do processo de Avaliação de Impacto Ambiental (AIA) da atividade sujeita a licenciamento.
- Deliberação CECA nº 2.117, de 21.11.1990 – Dispõe sobre a implantação do EIA – RIMA. Esta deliberação fornece as definições dos conceitos de Avaliação de Impacto Ambiental, Impactos Ambientais e dá outras providências.
- Deliberação CECA/CN nº 3.329, de 29.11.1994 – Dispõe sobre o pedido, recebimento e análise do EIA – RIMA. Esta deliberação estabelece os procedimentos internos à FEEMA, para pedido, recebimento e análise de estudos e relatórios de impacto ambiental, conforme estabelecido na legislação em vigor, como parte integrante do SLAP.
- Deliberação CECA/CN nº 3.426, de 14.11.1995 – Dispõe sobre a realização do EIA. Esta deliberação fornece as diretrizes para a elaboração do EIA e de seu respectivo RIMA.
- Deliberação CECA/CN nº 3.663, de 28.08.1997 – Dispõe sobre a realização do EIA. Aprova e manda publicar a diretriz para a implementação do Estudo de Impacto Ambiental (EIA) e do respectivo Relatório de Impacto Ambiental (RIMA).

- Decreto-Lei nº 134, de 16.07.1975 – Dispõe sobre o controle e a prevenção da poluição. Este decreto define o conceito de poluição, institui a Política Estadual de Controle Ambiental, dá as atribuições dos órgãos de prevenção e controle da poluição, estabelece critérios para a instalação de atividades poluidoras no estado, institui penalidades como instrumento de política ambiental, entre outras providências.
- Decreto nº 1.633, de 21.12.1977 – Cria o Sistema de Licenciamento de Atividades Poluidoras – SLAP. Este decreto também determina os seus objetivos, e sua forma de implantação. Determina como instrumentos de controle do Sistema de Licenciamento de Atividades Poluidoras a Licença Prévia (LP), a Licença de Instalação (LI) e a Licença de Operação (LO).
- Deliberação CECA nº 03, de 28.12.1977 – Dispõe sobre o SLAP, instituindo-o.
- Decreto-Lei nº 134, de 16.07.1975 – Dispõe sobre a prevenção e o controle da poluição e institui penalidades como instrumento de política ambiental.
- Decreto nº 8.974, de 15.05.1986 – Regulamenta as penalidades previstas no Decreto-Lei nº 134. Este Decreto estabelece os critérios para a aplicação das penalidades de multa e interdição, determina os valores de tais multas e dá outras providências.
- Deliberação CECA/CN nº 3.425, de 14.11.1995 – Dispõe sobre a suspensão de atividade real ou potencialmente causadora de dano ambiental. Esta deliberação regulamenta a suspensão da atividade que possa causar risco de significativa poluição ou de outra forma de dano ou degradação ambiental grave.
- Deliberação CECA nº 39, de 23.11.1978 – Dispõe sobre a implantação do PROCON – Programa de autocontrole. Esta deliberação tem por objetivo estabelecer as diretrizes gerais para a implantação do Programa de Autocontrole – PROCON, no qual os responsáveis pelas atividades poluidoras informam regularmente à FEEMA, por intermédio do relatório de Acompanhamento de Efluentes, as características qualitativas e quantitativas de seus efluentes, como parte integrante do SLAP.

- Lei nº 1.476, de 23.10.1967 – Dispõe sobre o despejo de óleo e lixo na Baía de Guanabara. Esta lei proíbe o despejo de óleo, lixo e outros detritos na Baía da Guanabara e estabelece penalidades na forma de multas.
- Decreto nº 779, de 30.01.1967 – Dispõe sobre o controle da poluição atmosférica. Esta Lei aprova o Regulamento do Controle da Poluição Atmosférica no Estado e fornece o seu regulamento.
- Deliberação CECA nº 1.079, de 25.06.1987 – Dispõe sobre o controle dos efluentes líquidos industriais. Esta deliberação tem por objetivo definir a filosofia de controle de efluentes líquidos industriais que orienta o estabelecimento de padrões por tipologia e as ações de controle da FEEMA e da CECA, como parte integrante do SLAP.
- Deliberação CECA n 2.491, de 24.10.1991 – Aprova e manda publicar o documento DZ-205.R-5 – Diretriz de Controle de Carga Orgânica em Efluentes Líquidos de Origem Industrial. Esta diretriz determina que as atividades poluidoras com carga de DBO igual ou superior a 100 Kg/dia, deverão atingir remoção de DBO de no mínimo 90 %, e que os efluentes de qualquer fonte poluidora somente poderão ser lançados, direta ou indiretamente nos corpos d'água desde que obedeçam aos limites de Demanda Química de Oxigênio.
- Lei nº 2.011, de 10.07.1992 – Dispõe sobre a implementação do Programa de Redução de Resíduos. Esta lei estabelece a obrigatoriedade da implantação deste programa e define os conceitos de Resíduos e de Redução de Resíduos.
- Lei nº 1.361, de 06.10.1988 – Dispõe sobre a estocagem, processamento e disposição final de resíduos industriais tóxicos. Esta Lei proíbe a estocagem, o processamento e a disposição final de resíduos industriais perigosos ou tóxicos provenientes de outros países, exceto aqueles que serão utilizados como matérias-primas.

- Deliberação CECA nº 307, de 17.07.1982 – Dispõe sobre a implantação de bolsas de resíduos. Esta deliberação tem por objetivo estabelecer a metodologia para participação de atividades poluidoras em programa de reciclagem de rejeitos sob a forma de uma “Bolsa de Resíduos”, a ser administrada pela FEEMA, como parte integrante do SLAP.
- Deliberação CECA nº 673, de 27.06.1985 – Dispõe sobre a implantação do sistema de manifesto de resíduos industriais. Esta deliberação tem por objetivo estabelecer a metodologia do Sistema de Manifesto de Resíduos Industriais, implantado pela FEEMA, e que contribui para o controle dos resíduos industriais gerados no Estado, desde a sua origem até a sua destinação final, como parte integrante do SLAP.
- Deliberação CECA nº 3.327, de 29.11.1994 – Dispõe sobre a destinação de resíduos e dá diretrizes. Aprova e manda publicar a Diretriz de Destinação de Resíduos.
- Lei nº 2.389, de 04.04.1995 – Dispõe sobre a proibição de combustíveis derivados de petróleo com a adição de chumbo, em todo o território do Estado do Rio de Janeiro. Esta Lei é muito importante no que concerne às refinarias cariocas, que a partir de sua publicação precisam parar de utilizar o chumbo-tetraetila como aditivo anti-detonante.
- Lei nº 2.803, de 07.10.1997 – Dispõe sobre a proibição de depósitos subterrâneos e tubulações metálicas para armazenamento ou transporte de combustíveis ou substâncias perigosas, sem proteção contra a corrosão. Esta Lei também define o conceito de proteção efetiva contra corrosão, fixa penalidades no caso de seu não cumprimento e estabelece prazos para a adequação das instalações.
- Lei nº 466, de 21.10.1981 – Dispõe sobre o zoneamento industrial no Rio de Janeiro. Esta Lei estabelece as atividades industriais que podem ser implantadas em cada uma das zonas anteriormente definidas.
- Lei nº 1.804, de 26.03.1991 – Dispõe sobre a sinalização das indústrias do Estado do Rio de Janeiro – Esta Lei determina que as indústrias sediadas no Estado do Rio de

Janeiro afixem, em locais visíveis, placas que indiquem a natureza dos produtos ali produzidos e dá outras providências.

AII.3. A Legislação Ambiental Norte-Americana

Nos Estados Unidos, a questão ambiental começou a ser levada em consideração pelos refinadores somente a partir da Segunda Guerra Mundial. Desde então as refinarias norte-americanas têm feito significativos esforços para minimizar a descarga de resíduos para o meio ambiente, e este controle de emissões foi feito inicialmente de maneira voluntária, como uma forma de aumentar segurança de suas atividades, economizar combustível e de se obter as vantagens econômicas oriundas da boa operação das plantas [27].

No entanto, a partir de meados da década de 50 muitas leis foram criadas com o intuito de que se estabelecessem programas de governo que controlassem a descarga de materiais para o meio ambiente [52], obrigando as refinarias a se adequarem às novas políticas ambientais. Essas novas regras e regulamentos, estaduais ou federais, demandaram novos investimentos e custos de operação para os refinadores.

As principais leis que afetaram ou afetam essa indústria serão sucintamente discutidas a seguir [21], [36].

- Clean Air Act, 1970 – CAA – Dos vários estatutos ambientais que afetam a indústria de um modo geral, o *Clean Air Act* de 1970 e o *Clean Air Act Amendments*, de 1990 tiveram e irão continuar a ter, o impacto mais significativo sobre a indústria de refino de petróleo nos Estados Unidos. O *Clean Air Act* de 1970 autorizou à EPA a estabelecer, em 1971, os padrões nacionais de qualidade do ar (*National Ambient Air Quality Standards – NAAQS*), que fixam padrões para o dióxido de enxofre, óxidos de nitrogênio, monóxido de carbono, ozônio, hidrocarbonetos (exceto metano), opacidade e material particulado total em suspensão no ar ambiente. Ele também estabeleceu uma agenda para a redução e eventual eliminação do chumbo da gasolina. Em 1978, foi estabelecido um padrão de qualidade do ar para o chumbo. Em decorrência desse fato, foram agregadas à indústria técnicas de refino mais complexas, tais como: novas unidades de

conversão, processos catalíticos, outros aditivos para elevar a octanagem da gasolina e aditivos para lubrificantes, que foram desenvolvidos com o fim de repor as propriedades perdidas pela eliminação dos aditivos anti-detonantes à base de chumbo. O Clean Air Act também limitou o percentual de enxofre permitido para os óleos combustíveis usados para a geração de eletricidade e nas plantas industriais. A fim de que se alcançasse tais especificações relativas aos teores de enxofre foram desenvolvidos os processos e as unidades de dessulfurização de gases.

- Clean Air Act Amendments , 1990 – CAAA – Apesar da grande redução nas emissões de automóveis após o Clean Air Act, em 1970, muitas regiões dos Estados Unidos ainda não estavam atendendo os padrões de qualidade do ar (NAAQS) anteriormente estabelecidos. O CAAA estabeleceu regulamentos bem mais restritivos do que os do CAA. Este Ato é dividido em nove títulos:

- Qualidade do Ar Urbano;
- Fontes Móveis de Poluição Atmosférica;
- Poluentes Atmosféricos Tóxicos;
- Controle da Chuva Ácida;
- Depleção da Camada de Ozônio Estratosférico
- Enforcement;
- Provisões Gerais;
- Pesquisa.

Os principais regulamentos que alteram formulações de produtos com a finalidade de reduzir as emissões de fontes móveis estão contidos em quatro programas:

- Programa de Combustíveis Oxigenados;
- Programa de Diesel para Estradas;
- Programa de Combustíveis Reformulados e;
- Programa de Remoção do Chumbo da Gasolina.

Outros programas adicionais tiveram como objetivo a redução das emissões atmosféricas das refinarias propriamente ditas, e aqueles que tiveram significativos impactos sobre as mesmas incluem:

- Revisão de Novas Fontes (New Source Review – NSR);
- Padrões de Performance para Novas Fontes (New Source Performance Standards – NSPS) e;
- Padrões Nacionais de Emissão para Poluentes atmosféricos Perigosos (National Emission Standards for Hazardous Air Pollutants – NESHAP).

Tais programas serão sucintamente descritos a seguir.

Programa de Combustíveis Oxigenados

O Programa de Combustíveis Oxigenados determinou que a partir de novembro de 1992, toda a gasolina vendida nas regiões que não estivessem em conformidade com os padrões de monóxido de carbono, tivesse um percentual mínimo de 2,7 % em peso de oxigênio, por no mínimo os quatro meses de inverno. Altos teores de oxigênio reduzem os níveis de monóxido de carbono produzido durante a combustão.

Em resposta ao programa, a capacidade doméstica de produção de compostos oxigenados para o uso em combustíveis oxigenados aumentou 59 % entre 1991 e 1993. Tal fato demandou significativos investimentos em unidades de produção de etanol a partir de grãos, de MTBE a partir de butano e de metanol a partir de gás natural.

Programa de Diesel para Estradas (Highway Diesel Fuel Program)

O Programa de Diesel de Estradas determinou que o teor de enxofre de todo o óleo Diesel usado como combustível fosse reduzido de 0,5 para 0,05 % (em peso), a partir de 1 de Outubro de 1993. Para as pequenas refinarias foi dada a opção de uso de créditos negociáveis para redução de enxofre, como um meio de adequação, com um prazo até 31 de Dezembro de 1999. O Programa também determinou que o índice de cetona, dado que mede a qualidade de auto-ignição do Diesel, fosse mantido num valor mínimo de 40.

Como consequência desse Programa, houve o aumento da construção de unidades de dessulfurização, tais como unidades de hidrocrackeamento catalítico e hidrotreatamento, como uma maneira de as refinarias adequarem seu produto às novas exigências. Pequenas refinarias que não desejaram investir em novas unidades de processo tiveram como opção produzir apenas óleo combustível para outros usos distintos. De 1^o de Outubro em diante, o óleo combustível e o óleo Diesel com altos teores de enxofre foram marcados com um selo, a fim de que se prevenisse sua venda para uso nas estradas. A indústria estimou um custo de capital de US\$ 3,3 bilhões para a completa adequação ao Programa de Diesel para Estradas.

Programa de Combustíveis Reformulados

O Programa de Combustíveis Reformulados ou Programa de Gasolina Reformulada (Reformulated Gasoline Program – RFG) determinou o uso de gasolina reformulada a partir de 1 de Janeiro de 1995, em nove áreas metropolitanas dos Estados Unidos (mais de 250.000 pessoas foram atingidas pelo Programa) com os piores níveis de ozônio no solo. Outras regiões que não atendessem aos Padrões de Qualidade do Ar puderam entrar no Programa, como um meio de reduzir seus níveis de ozônio. Foi determinado que a gasolina reformulada deve conter, no mínimo 2 % de seu peso em oxigênio, e no máximo, 1 % de benzeno (em volume), e não deve conter nenhum chumbo ou manganês. Além disso, a média anual das emissões de óxido de nitrogênio não pode exceder a linha de base da gasolina do verão de 1990; a linha de base das emissões de compostos orgânicos voláteis (*volatile organic compounds* – VOCs) e de poluentes atmosféricos tóxicos (*toxic air pollutants* – TAPs) das descargas deve ser reduzida em 15 %; e o benzeno precisa estar abaixo de 1 %. Em 1998, uma nova e complexa fórmula substituiu a fórmula simples da gasolina reformulada. E no ano 2000, as emissões de TAPs terão que ser reduzidas em, no mínimo, 20 %, as emissões dos VOCs deverão ser reduzidas em no mínimo 25 % e as de NOx reduzidas em no mínimo 5 % no verão.

A adequação aos quatro Programas para combustíveis com suas novas regras para a reformulação da gasolina, demandou grandes mudanças nos processos produtivos. O processo de reforma catalítica passou a ser menos

utilizado, diminuindo, deste modo os níveis de benzeno e outros aromáticos produzidos. As unidades de hidrotreamento passaram a ser mais utilizadas, devido à necessidade de se atingir as especificações relativas aos baixos teores de enxofre.

Programa de Remoção do Chumbo da Gasolina

O quarto Programa que limitou as emissões oriundas de fontes móveis proibiu a venda de gasolina contendo chumbo, para uso em veículos automotivos, a partir de junho de 1995. O CAA de 1970 já tinha determinado uma substancial redução do conteúdo de chumbo na gasolina, e por este motivo, esse Programa não ocasionou mudanças significativas na indústria.

Regulamentações para Pressão de Vapor Reid de 1989 e 1992

As regulamentações para a Pressão de Vapor Reid (*Reid Vapor Pressure* – RVP) foram implementadas pela EPA com o fim de promover a redução de VOCs e outros precursores do ozônio. As Regulamentações estabelecem padrões para a volatilidade no verão dos motores à gasolina em algumas áreas urbanas dos Estados Unidos. O Programa foi implementado em duas fases, tendo a primeira começado na primavera de 1989, e a Segunda em 1992. Na primeira fase, os padrões de volatilidade no verão limitaram a média da Pressão de Vapor Reid (medida da volatilidade de um motor à gasolina) e um máximo de 0,7 atm e 0,6 atm em determinadas áreas do país. A Segunda fase estabelece um padrão de volatilidade máximo de 0,6 atm, para o país inteiro e, para algumas cidades do sul, que não estavam em conformidade com os padrões de ozônio, fixa um outro padrão, este de 0,5 atm. Em 1995, os padrões para os VOCs do Programa da Gasolina Reformulada (CAAA, 1990) substituíram as regulamentações RVP.

Os padrões da primeira fase foram atingidos pela indústria através da redução da quantidade de butano misturada à gasolina. Além de ter uma alta RVP, o butano também tem alta octanagem. A fim de compensar a resultante perda de octanagem decorrente da retirada do butano e de volume, o uso das unidades de craqueamento catalítico e de alquilação aumentou. Os padrões da Segunda fase foram atingidos através do aumento do processamento e

através da mistura com componentes com baixo RVP e alta octanagem. A fim de se adequar às regulamentações RVP, grandes investimentos de capital tiveram de ser feitos pela indústria, no sentido de se construir unidades destinadas à produção de tais componentes de mistura.

Padrões de Desempenho de Novas Fontes e Revisão de Novas Fontes

As exigências da Revisão de Novas Fontes (*New Source Review* – NSR) do CAA de 1990 se aplicaram a novas unidades, à expansão de unidades já existentes e a modificações de processos. A NSR é normalmente conduzida pela agências estaduais, que obedecem aos padrões fixados pela EPA. Há dois tipos de NSRs: as revisões de Prevenção de Deterioração Significativa (*Prevention of Significant Deterioration* – PSD) para aquelas áreas que já alcançam os padrões de qualidade do ar (NAAQS) e as revisões para as áreas que violam (*nonattainment* – NA) os NAAQS. São necessárias autorizações para se construir e/ou operar novas fontes poluidoras em ambas as áreas. Para as áreas NA, a autorização exige que a nova fonte atinja os padrões de mínima taxa de emissão possível (*Lowest Achievable Emission Rate* – LAER), e o operador da nova fonte deve obter reduções nas emissões dos mesmos poluentes das outras fontes contidas na mesma área em quantidades iguais ou maiores do que as suas próprias emissões. Esses “Papéis de Emissão” podem ser negociados através das agências estaduais. Para as áreas PSD, a autorização exige a melhor tecnologia de controle disponível (*Best Available Control Technology* – BACT), e o operador ou o proprietário da nova fonte deve conduzir um monitoramento contínuo da qualidade do ar por um ano antes da instalação da nova fonte poluidora, com a finalidade de determinar os efeitos que as novas emissões terão sobre a qualidade do ar. A EPA fixa padrões mínimos para o LAER e BACT para novas fontes que sejam refinarias de petróleo, nos seus Padrões de Desempenho de Novas Fontes (*New Source Performance Standards* – NSPS). Esses padrões são subdivididos em:

- Padrões de Desempenho de Refinarias de Petróleo;
- Padrões de Desempenho de Vasos de Armazenamento de Líquidos Orgânicos Voláteis;

- Padrões de Desempenho para Vazamentos de VOCs em Equipamentos de Refinarias de Petróleo;
- Padrões de Desempenho para Emissões de VOCs em Operações de Destilação e;
- Padrões de Desempenho para Emissões de VOCs em Sistemas de Efluentes.

Padrões Nacionais de Emissão de Poluentes Atmosféricos Perigosos

No Título III do CAAA de 1990, foi requerido que a EPA desenvolvesse padrões nacionais de emissão para 189 poluentes atmosféricos perigosos (*National Emission Standards for Hazardous Air Pollutants* – NESHAP), incluindo benzeno e aproximadamente vinte outras substâncias químicas tipicamente emitidas em refinarias de petróleo. A EPA desenvolveu padrões para a tecnologia de máximo controle possível, para todas as fontes novas e já existentes.

- Resource Conservation and Recovery Act (RCRA) – O RCRA deu à EPA a autoridade para estabelecer uma lista de resíduos sólidos perigosos, assim como os padrões para o manuseio e disposição de tais resíduos. A maioria dos resíduos sólidos produzidos pelas refinarias não é perigosa, e tais resíduos são normalmente reciclados dentro das mesmas. Entretanto, existem alguns resíduos habitualmente gerados nas refinarias que são considerados perigosos pelo RCRA. Muitas refinarias armazenam resíduos perigosos em suas próprias instalações por mais de 90 dias, ficando, desta forma, sujeitas às exigências do RCRA. Essas exigências incluem a elaboração de planos de contingência e procedimentos de emergência, manutenção de registros e relatórios, uso e gerenciamento de contêineres, entre outras.
- Clean Water Act (CWA) – Os efluentes de refinarias lançados em águas superficiais são regulamentados pelo CWA. As diretrizes para o lançamento de tais efluentes foram promulgadas em 1985, e são constantemente revisadas pelo *Office*

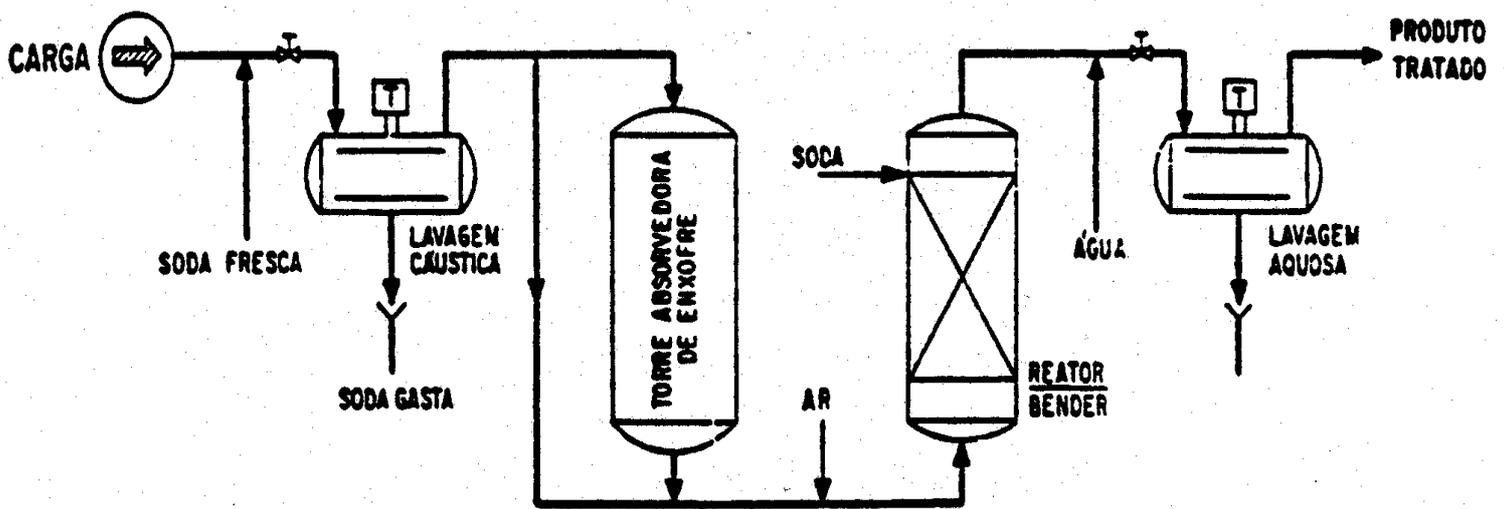
of Water, da EPA. As diretrizes estão listadas de acordo com o Código Federal e são divididas em cinco categorias. Dependendo das unidades de processo que cada refinaria possui ela se enquadra em uma das categorias. Além dessas diretrizes, as refinarias que descartam seus efluentes em Estações de Tratamento Públicas, podem ter de obedecer aos Padrões Nacionais de Pré-Tratamento para determinados contaminantes.

- Safe Drinking Water Act (SDWA) – As refinarias que descartam seus efluentes em poços de injeção subterrâneos estão sujeitas ao programa de controle de injeção subterrânea, do SDWA. Este programa tem como objetivo proteger os aquíferos da migração de contaminantes oriundos dos poços de injeção. Os poços são sujeitos a padrões e critérios que exigem estudos que verifiquem o seu potencial de contaminação das águas subterrâneas, e também são classificados em oito categorias, de acordo com o risco de contaminação dos aquíferos que porventura apresentem, com base na sua proximidade dos mesmos.
- Comprehensive Environmental Response, Compensation and Liability Act (CERCLA) – Resíduos gerados durante os processos de refino e alguns derivados de petróleo que contenham certas substâncias consideradas como perigosas pelo CERCLA, acima de determinados níveis, são regulamentados por este Ato.
- Emergency Planning and Community Right-to-Know Act (EPCRA) – As refinarias de petróleo são também regulamentadas pelo EPCRA. O Community Right-to-Know exige que todas as instalações com dez ou mais empregados, que manufaturem, processem ou utilizem substâncias tóxicas além dos limites estabelecidos, deverá anualmente, reportar suas emissões à EPA. Aquelas instalações que manuseiem substâncias extremamente perigosas também precisam informar sobre suas atividades às comissões estaduais de emergência. As emissões não intencionais de quantidades significativas de substâncias perigosas segundo o CERCLA, ou de substâncias extremamente perigosas precisam ser relatadas às comissões estaduais e locais de planejamento de emergências. As refinarias de

petróleo usam e/ou produzem várias das substâncias listadas pelo CERCLA, tais como amônia, cloro, gás sulfídrico, dióxido de enxofre, ácido sulfúrico, metil mercaptan, entre outras.

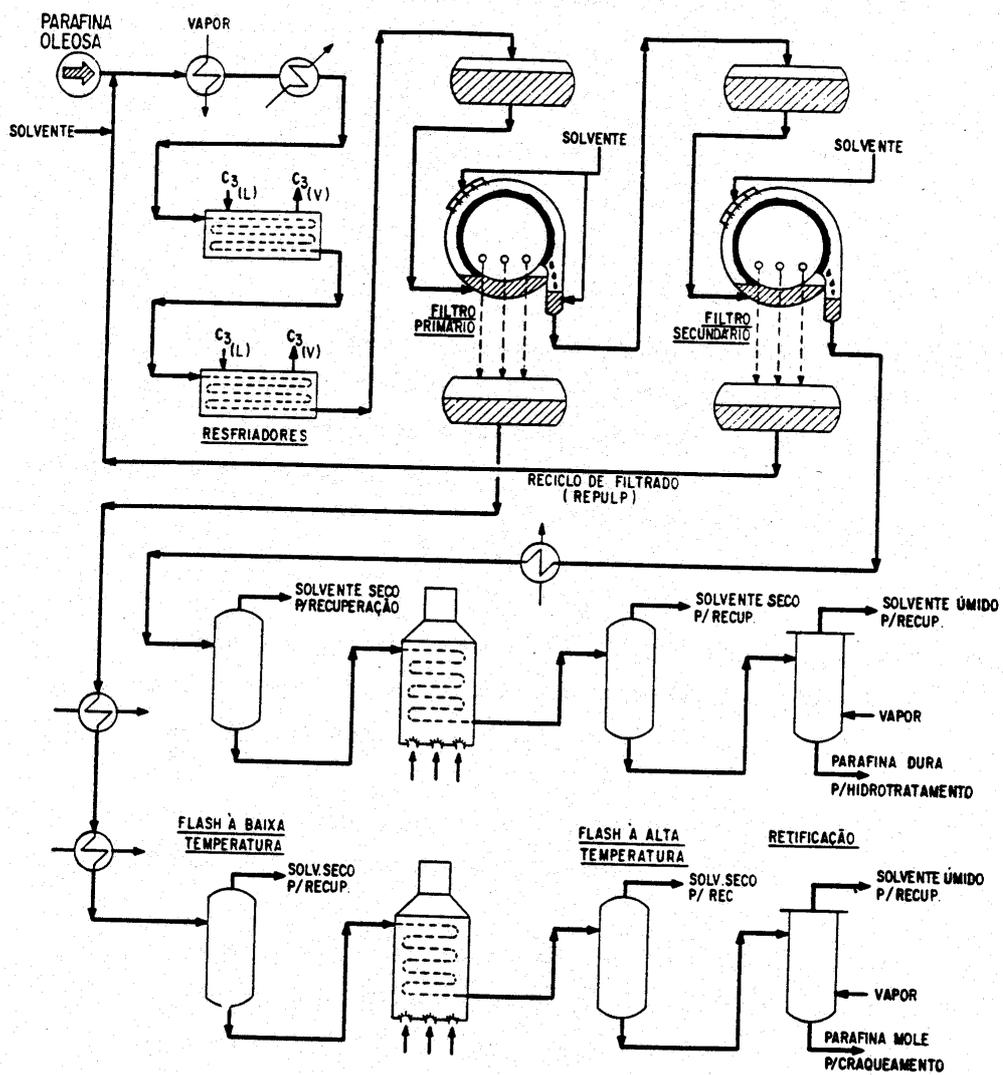
- Oil Pollution Act and Spill Prevention Control and Countermeasure Plans de 1990 – O Oil Pollution Act de 1990 estabelece responsabilidade estrita, conjunta e separada contra instalações *on* e *offshore* que descarregam ou representam uma ameaça de descarregar óleo em águas navegáveis. O Ato exige que as instalações que representam uma ameaça potencial de dano ao meio ambiente preparem e implementem um *Spill Prevention Control and Countermeasure Plan* de acordo com o CWA. Foram fixados padrões para equipamentos, planos de controle de derrames e para recipientes de armazenamento. Uma importante exigência que afeta as refinarias de petróleo é aquela referente aos planos de resposta para tanques de armazenamento não subterrâneos. Há também penalidades civis e criminais para derramamentos de óleo deliberados ou negligentes.
- Health Standards and Process Safety Management Rules – A *Occupational Safety and Health Administration* (OSHA) limita a exposição ao benzeno nos ambientes de trabalho das refinarias de petróleo. As estratégias de controle podem envolver mudanças substanciais nos processos produtivos, assim como modificações nos equipamentos. A OSHA também desenvolveu regras de segurança exigindo que as refinarias conduzam uma revisão detalhada de todos os seus processos operacionais a fim de determinarem o risco e a injúria potencial para os trabalhadores, e também definirem cursos de ação para o caso de emergências.

Anexo III – Esquemas das Unidades de Processo

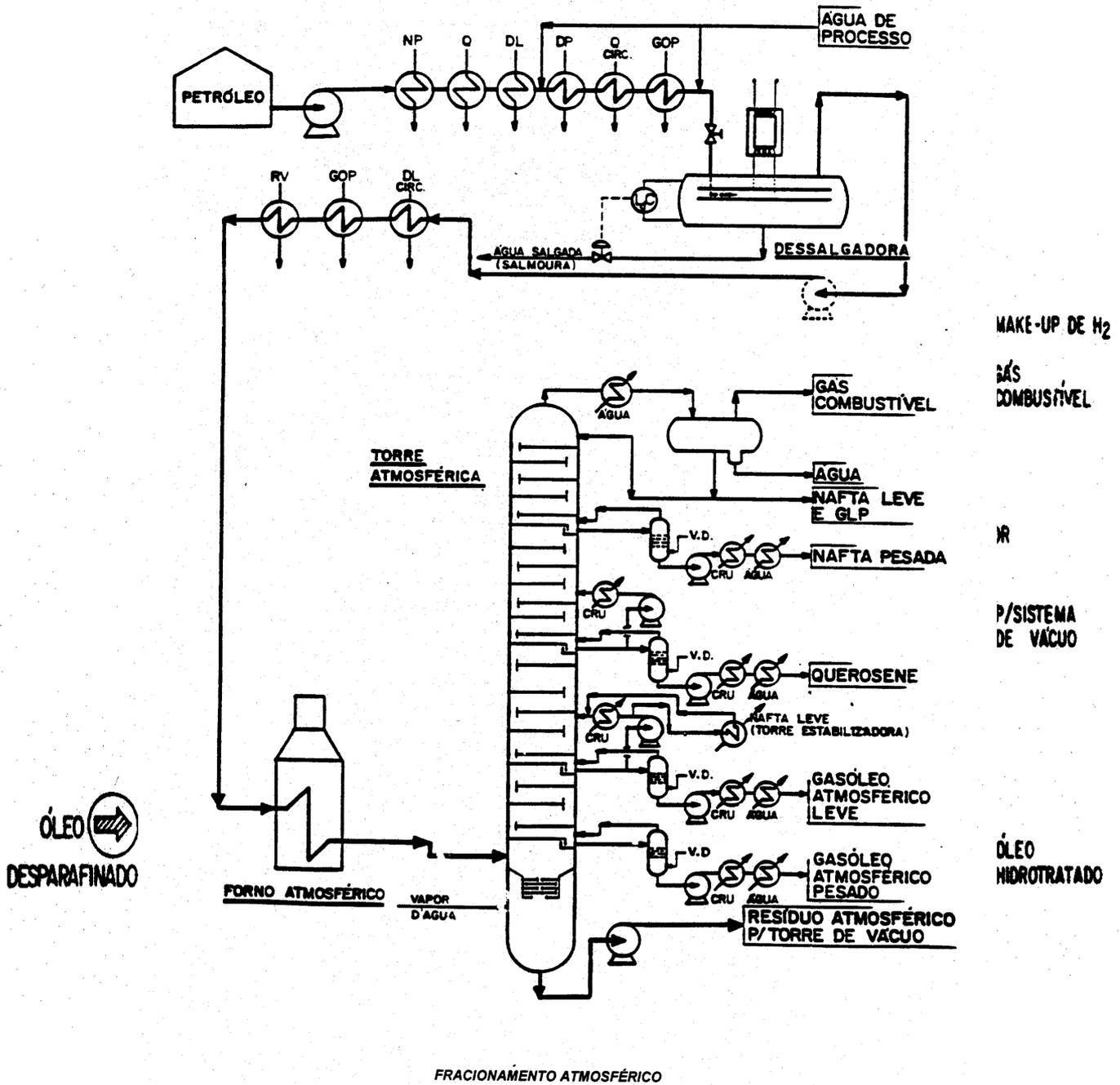


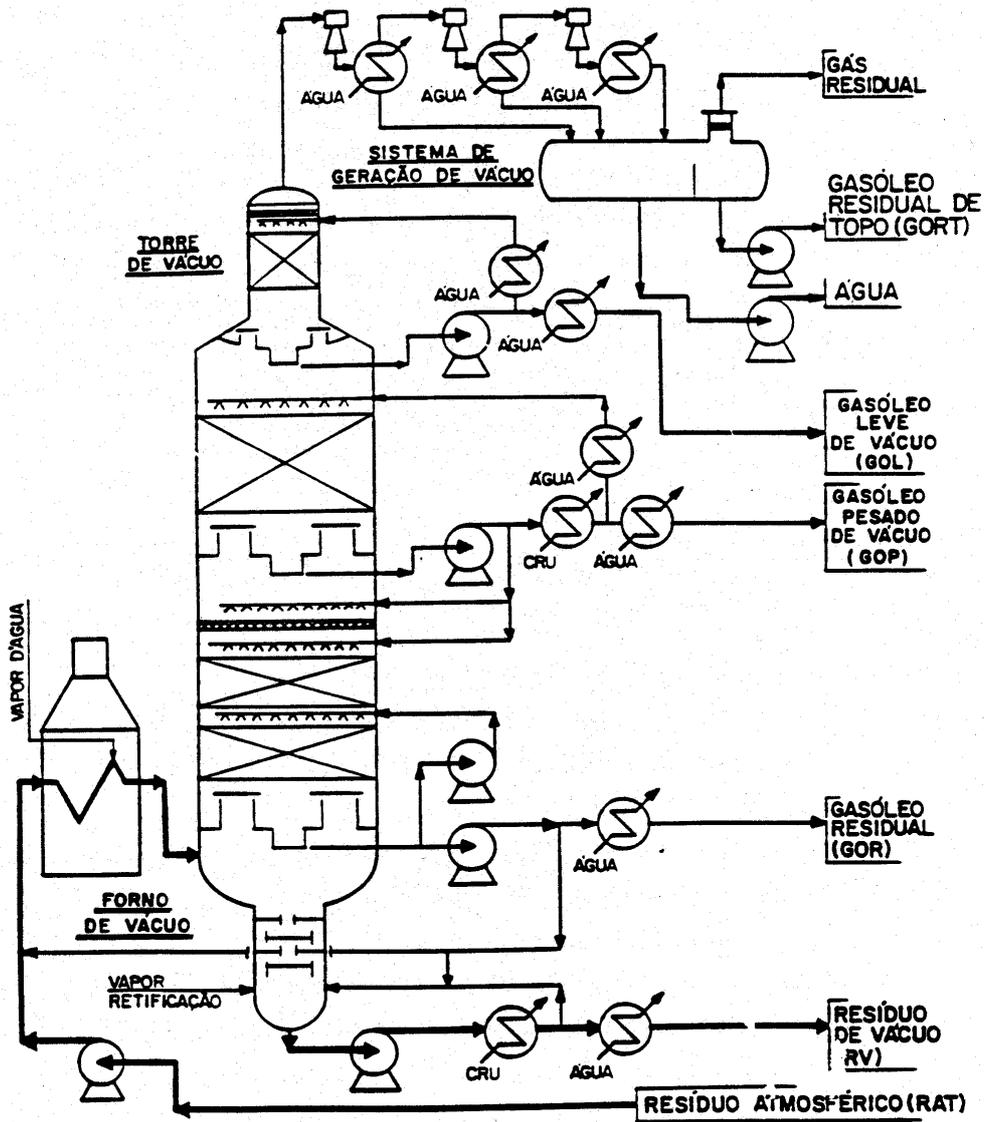
*

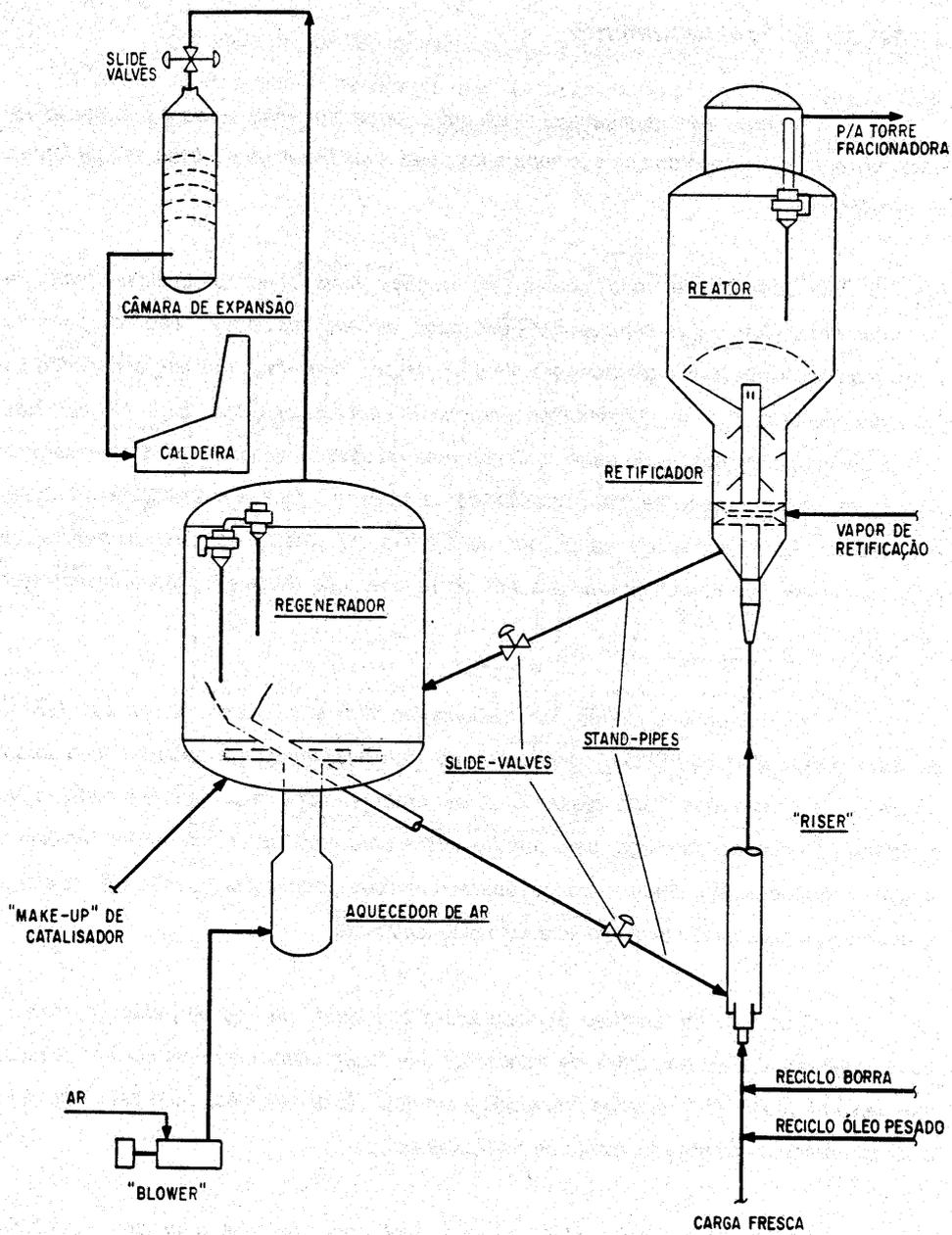
DIAGRAMA ESQUEMÁTICO DO TRATAMENTO BENDER



DESOLEIFICAÇÃO DE PARAFINAS







ESQUEMA DE CONVERSOR SIDE BY SIDE DA UOP

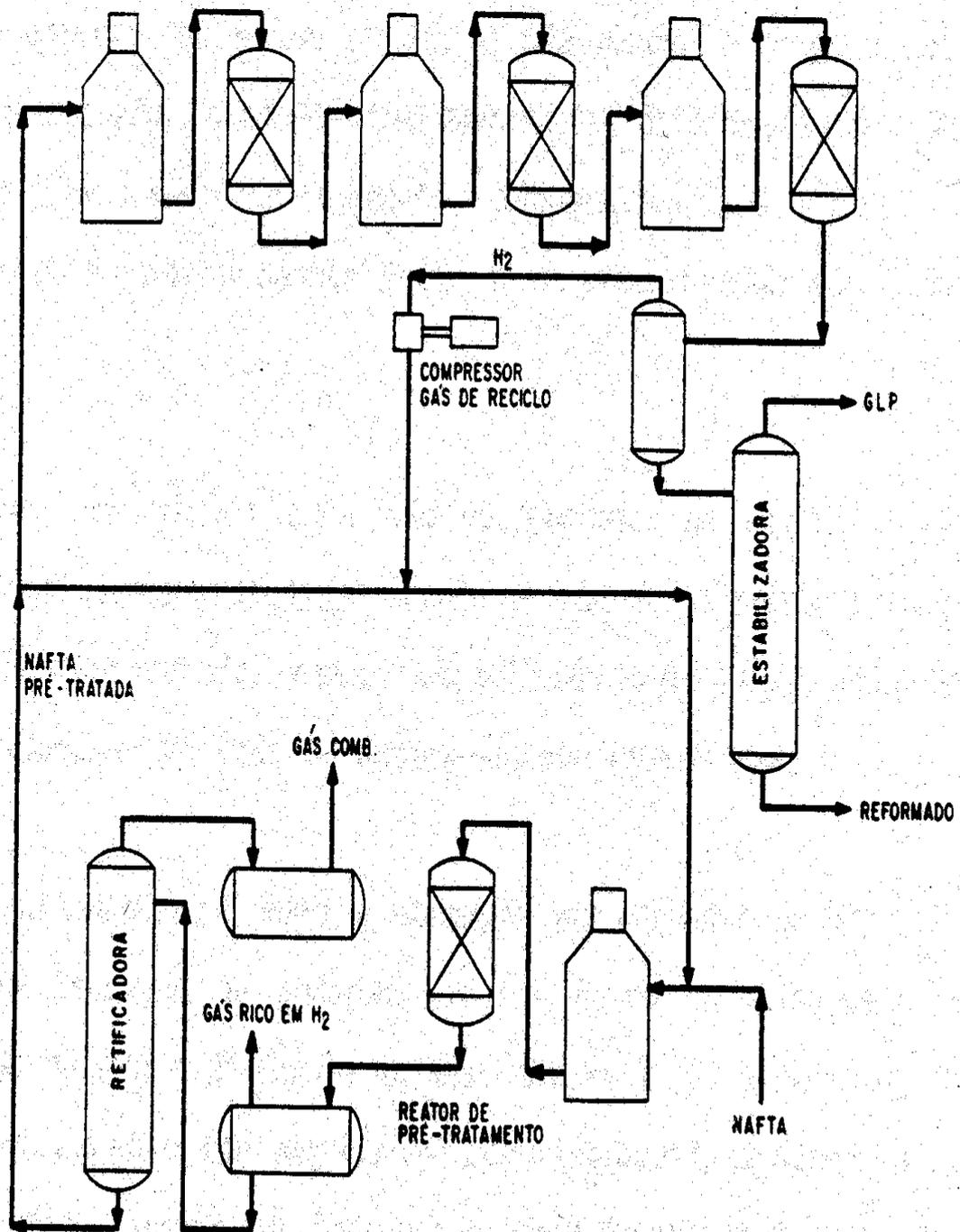
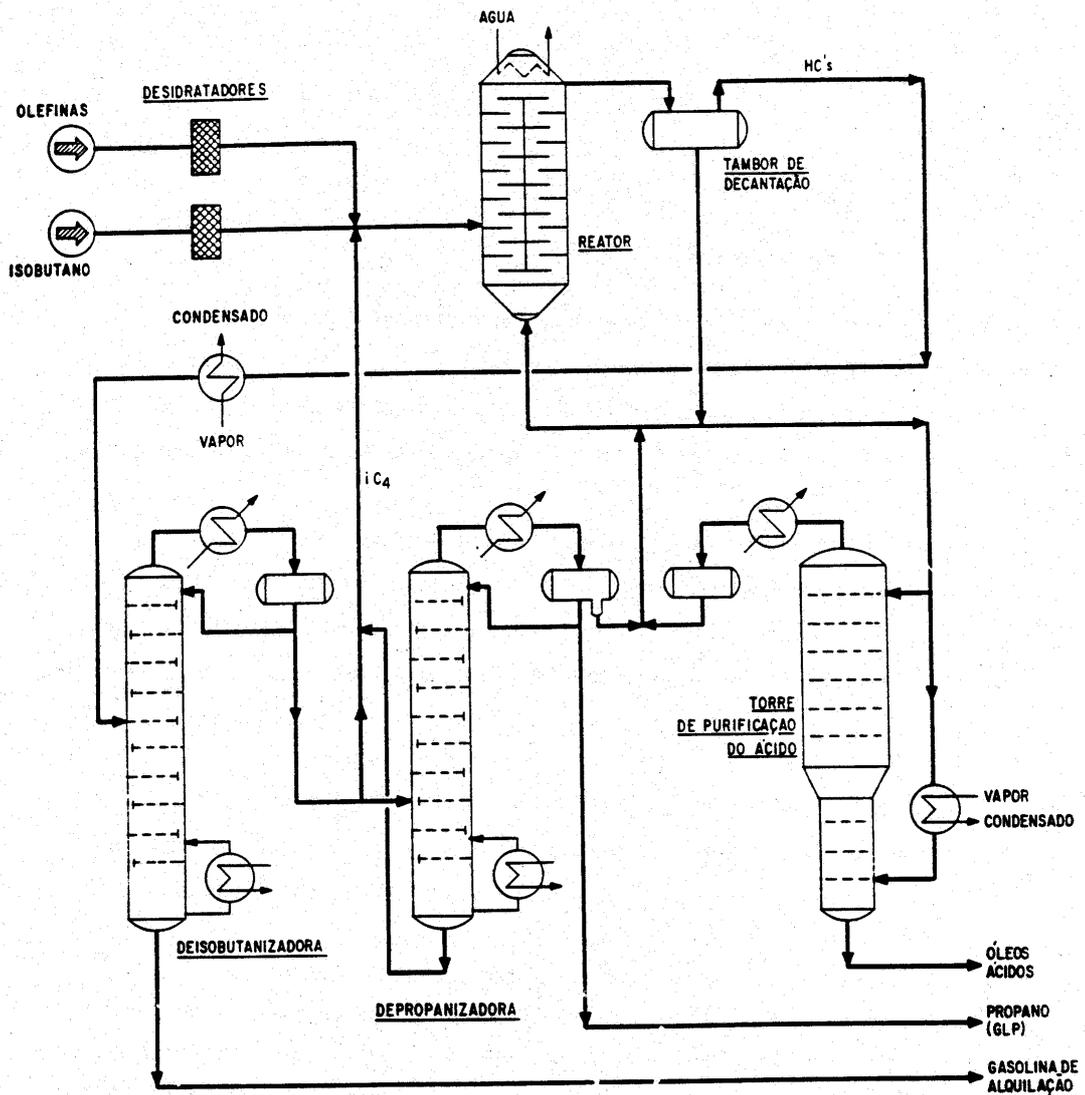
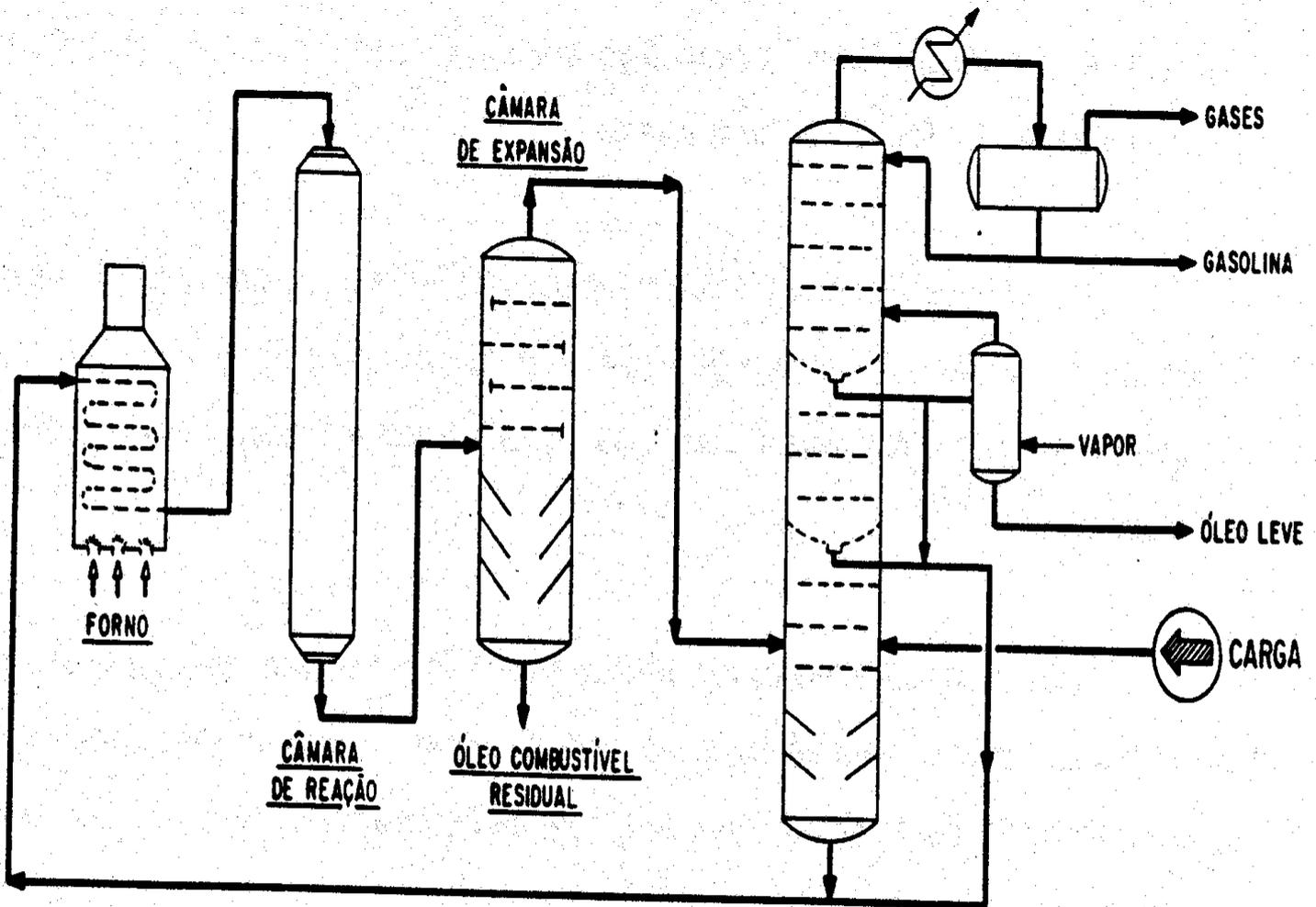


DIAGRAMA ESQUEMÁTICO DA REFORMA CATALÍTICA



UNIDADE DE ALQUILAÇÃO CATALÍTICA COM HF



CRAQUEAMENTO TÉRMICO

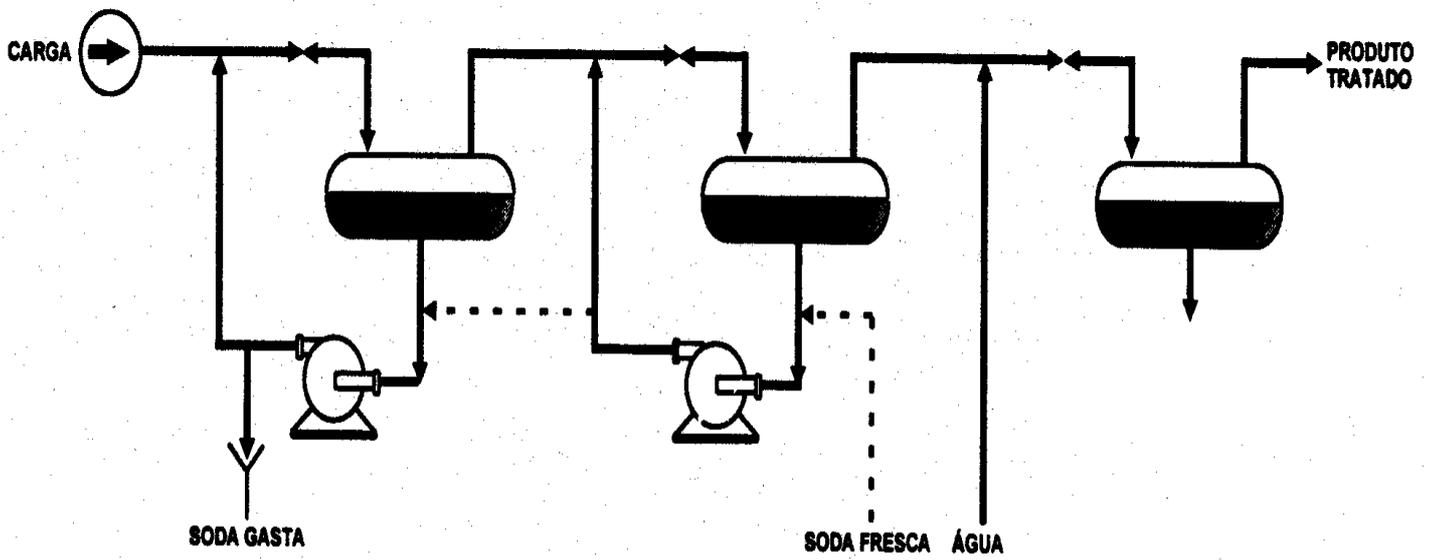
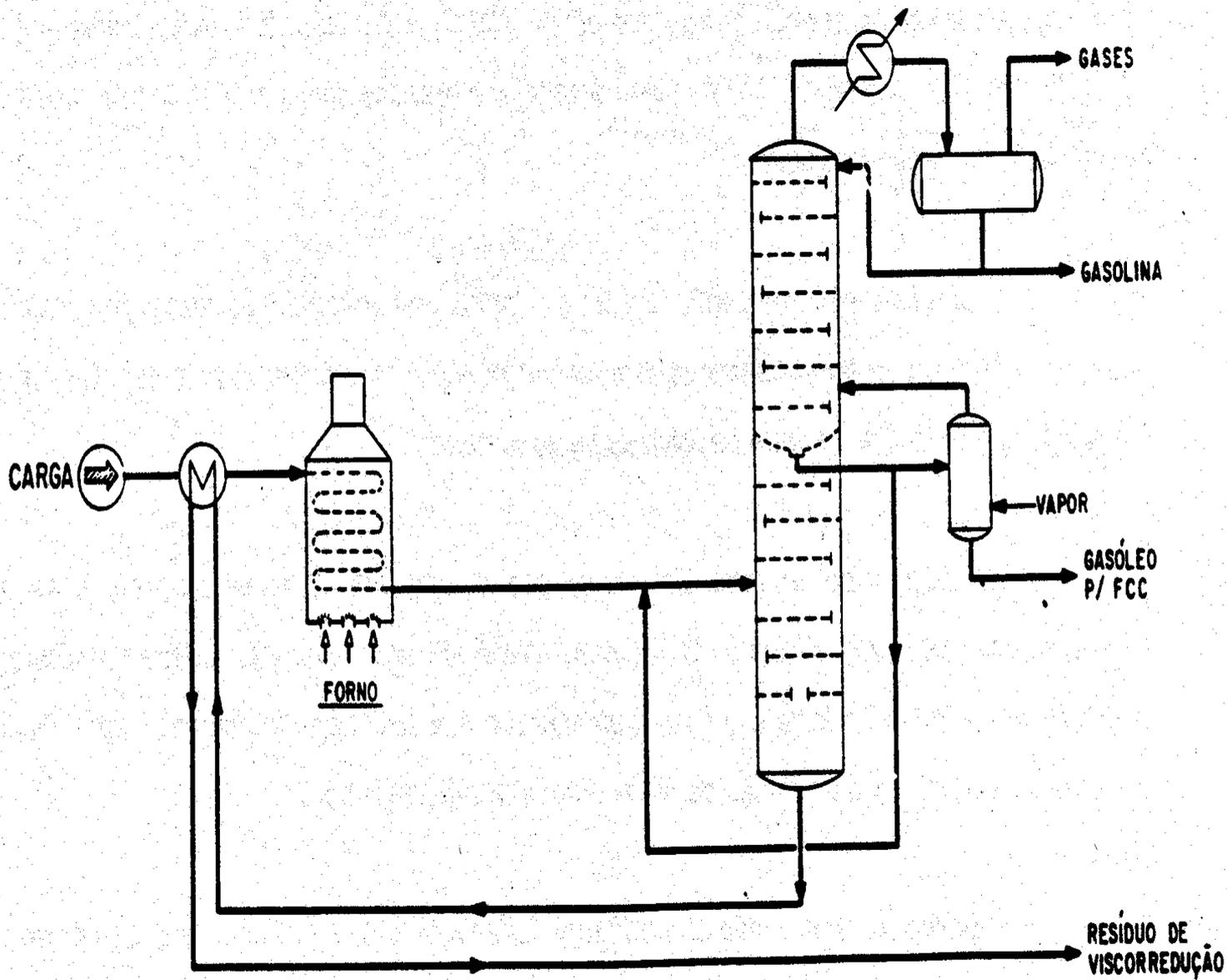
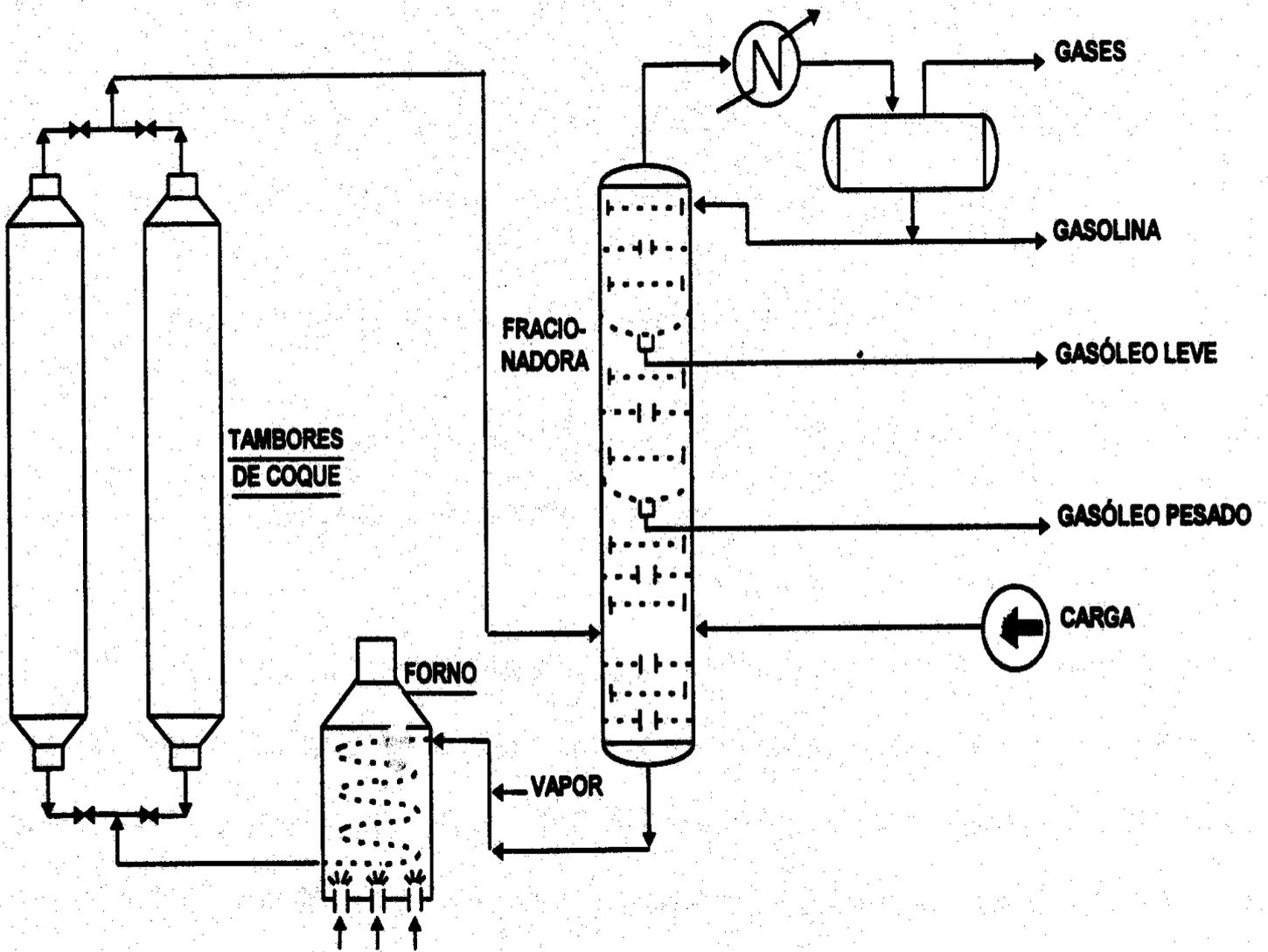


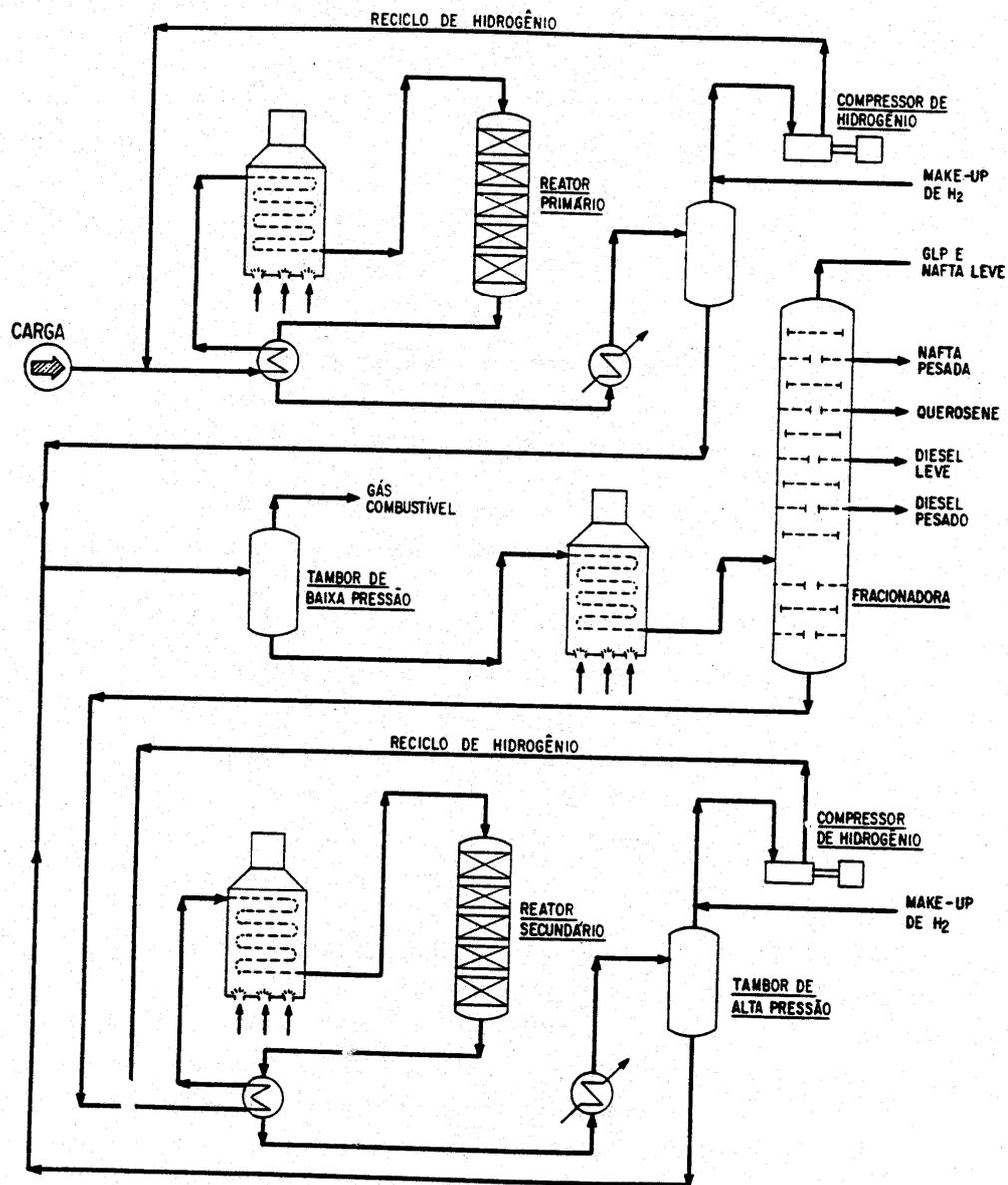
DIAGRAMA ESQUEMÁTICO DA LAVAGEM CÁUSTICA



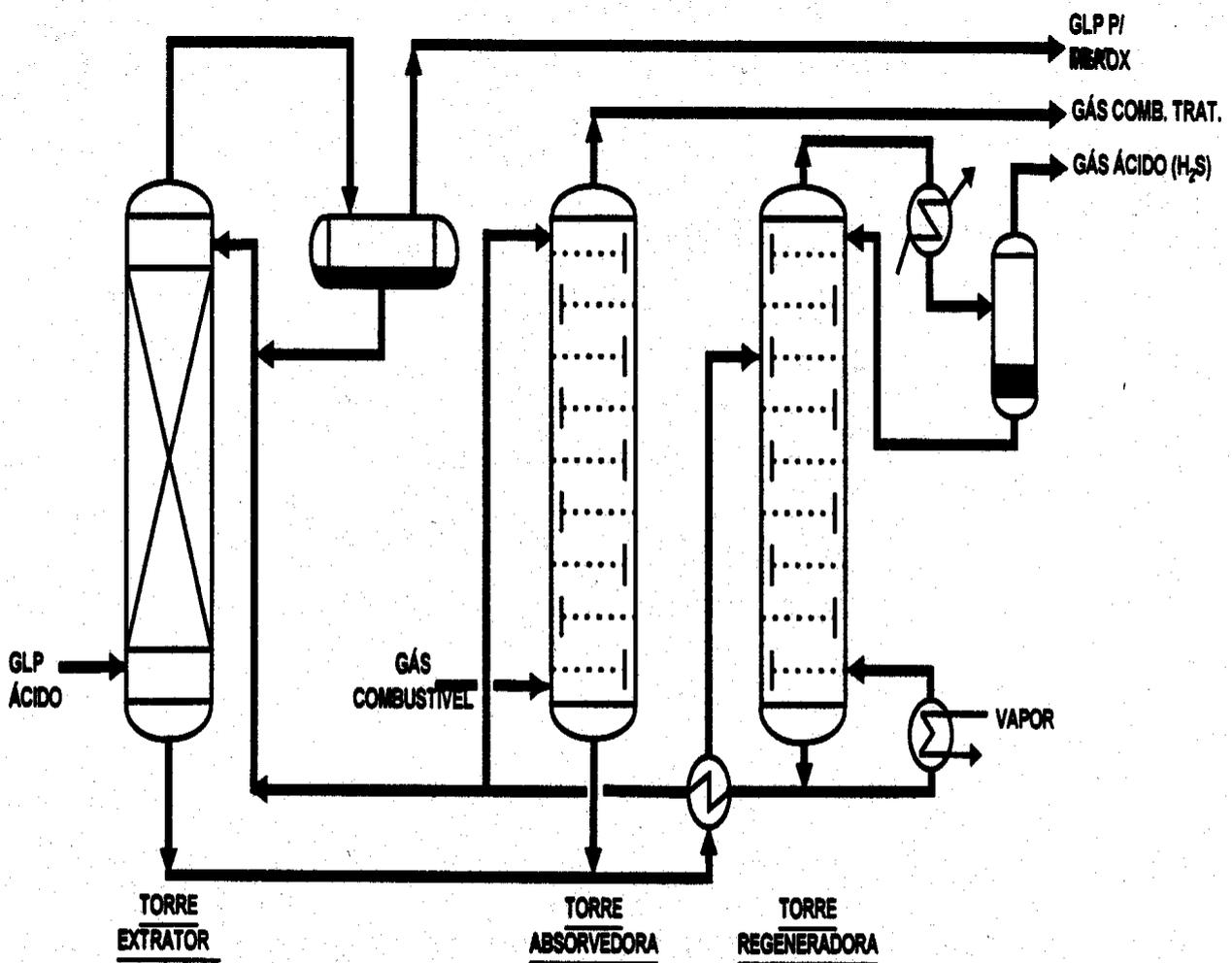
VISCORREDUÇÃO



COQUEAMÉNTO RETARDADO



HIDROCRaqueAMENTO EM DOIS ESTÁGIOS



TRATAMENTO DEA PARA GLP E GÁS COMBUSTÍVEL

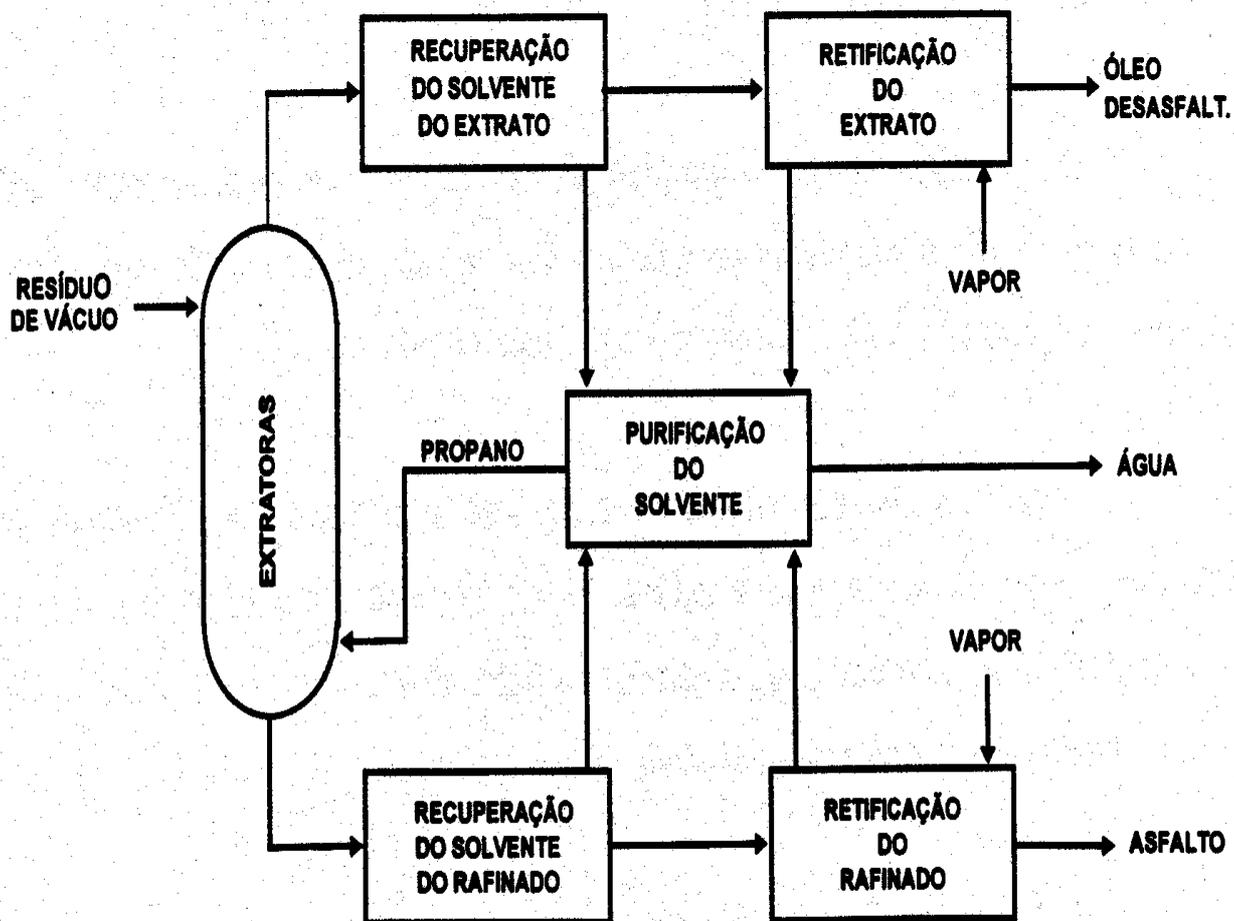
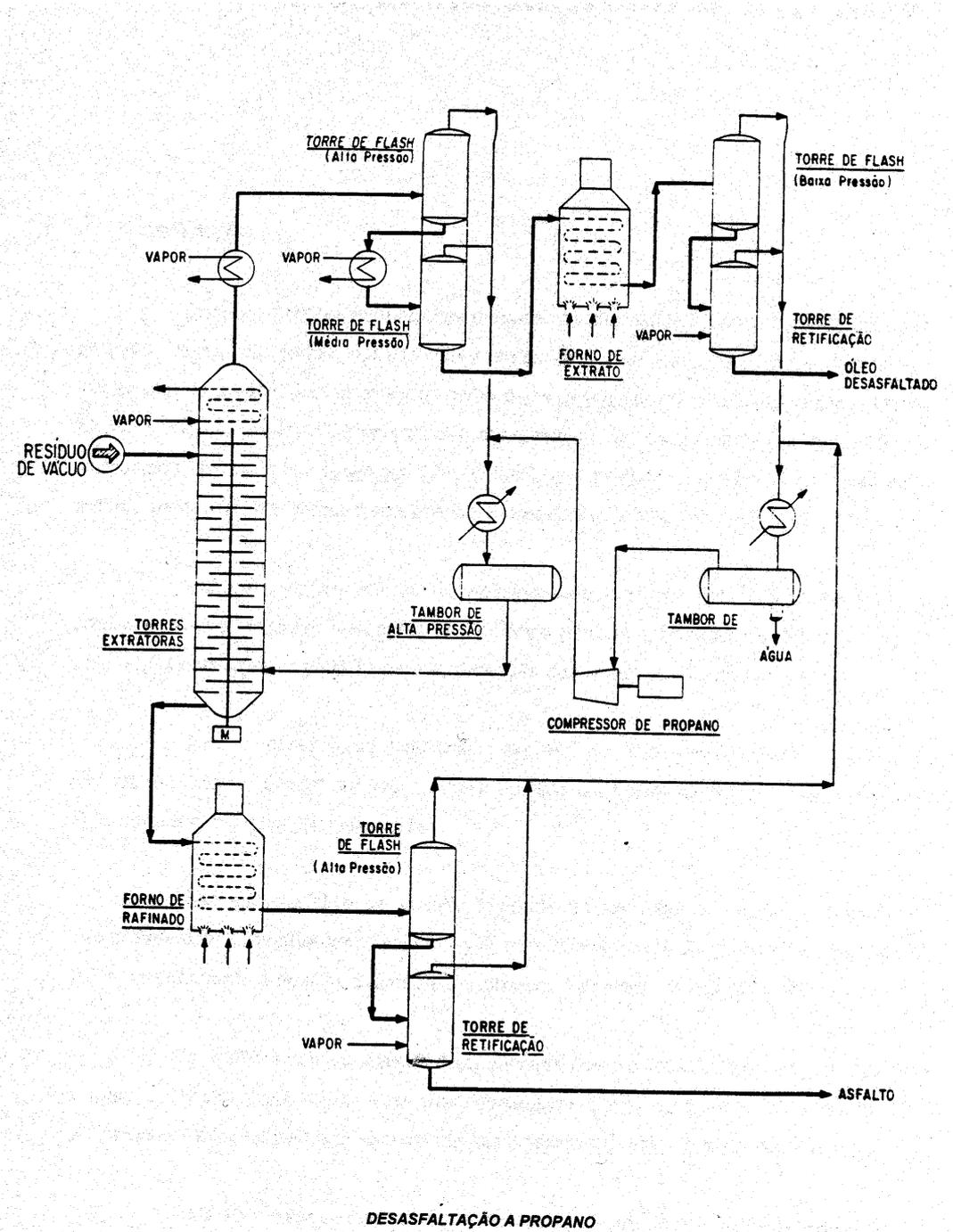


DIAGRAMA ESQUEMÁTICO DA DESASFALTAÇÃO A PROPANO



DESASFALTAÇÃO A PROPANO

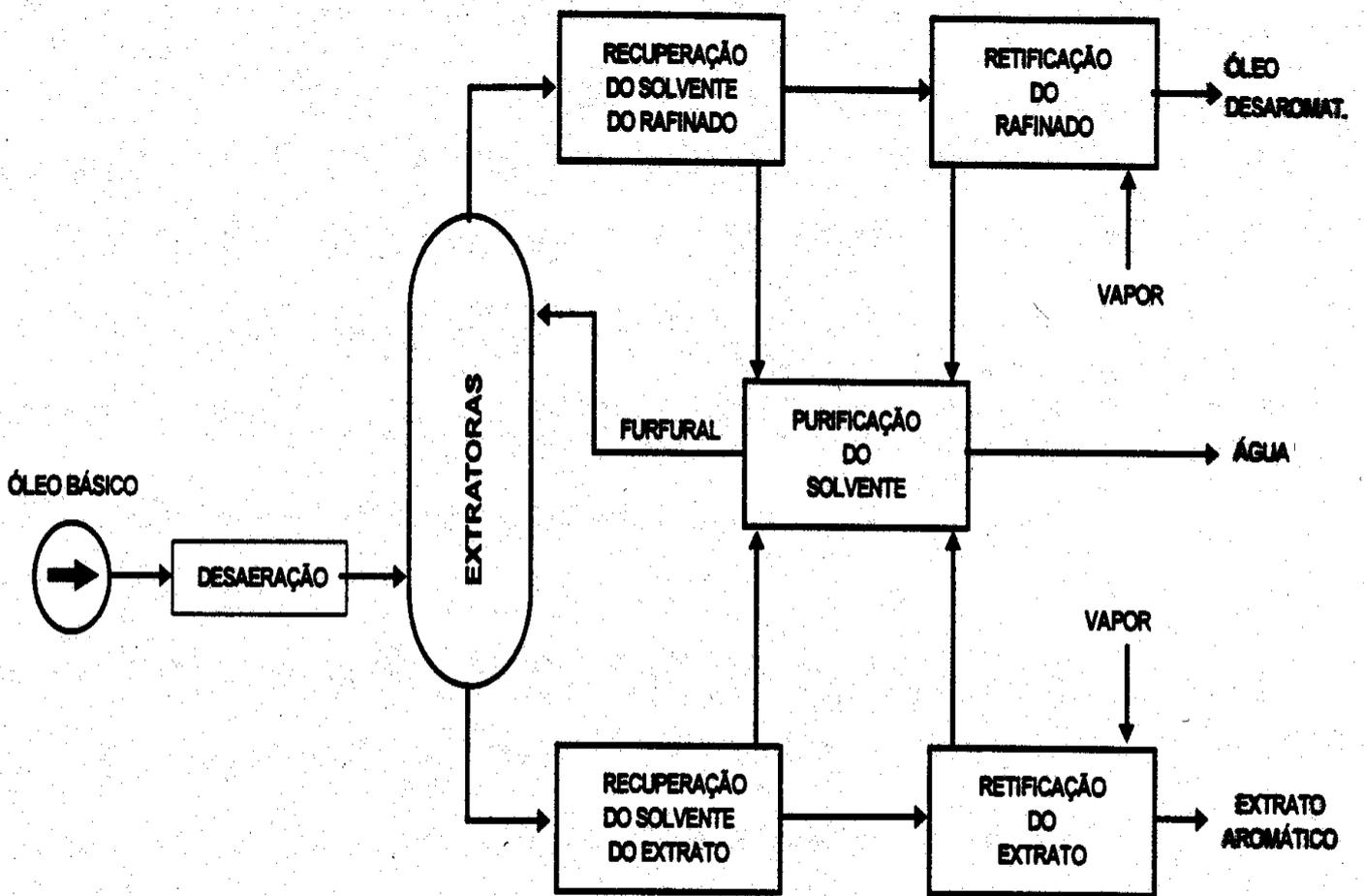
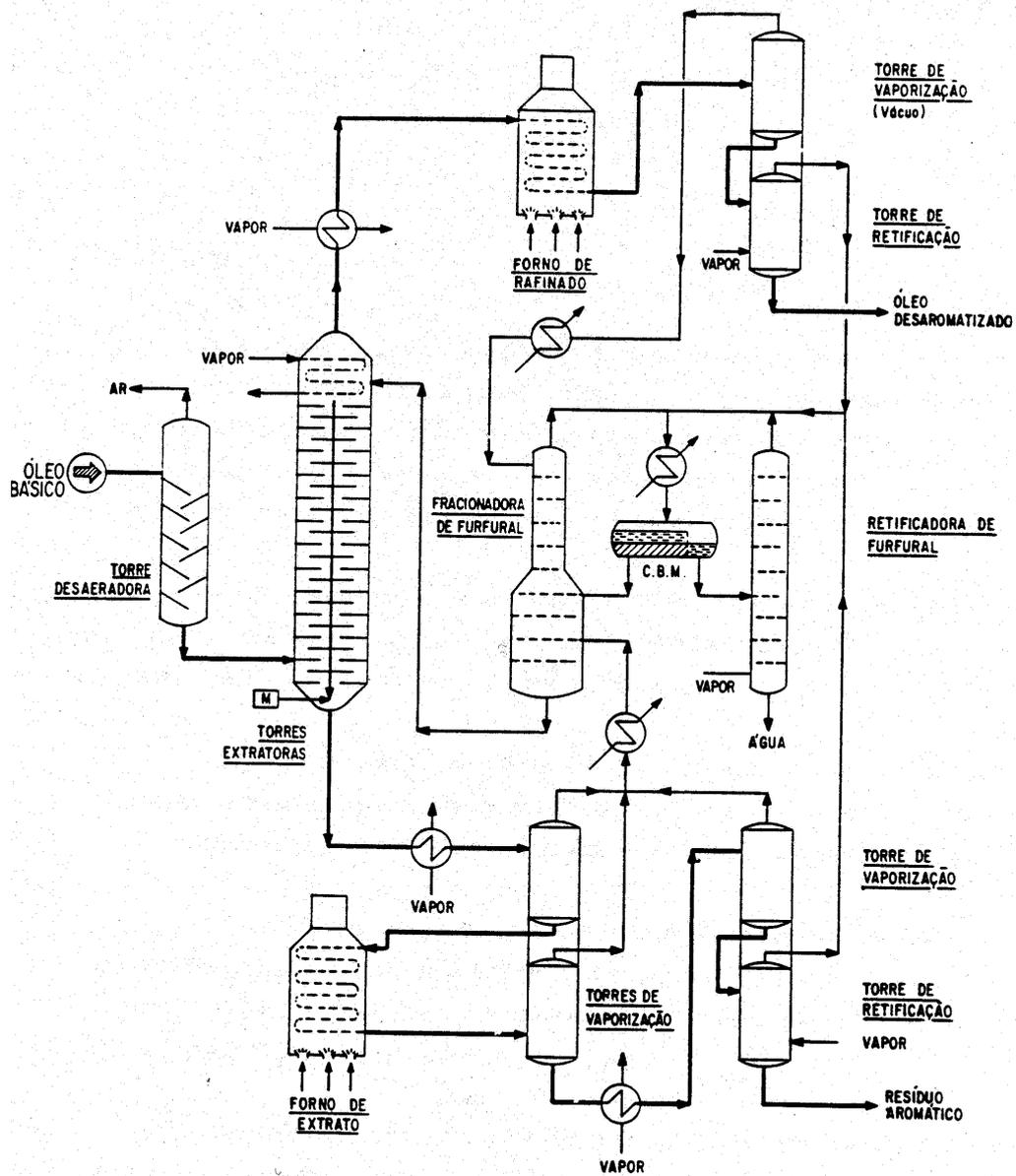


DIAGRAMA ESQUEMÁTICO DA DESASFALTAÇÃO A PROPANO



DESAROMATIZAÇÃO A FURFURAL

Anexo IV – Fluxogramas das Refinarias Brasileiras

Referências Bibliográficas

- [1] ABADIE, E., *Processos de Refinação*, Petrobras, Rio de Janeiro, 1999.
- [2] AGÊNCIA NACIONAL DE PETRÓLEO, *Anuário Estatístico da Indústria Brasileira do Petróleo*, ANP, Rio de Janeiro, 1998.
- [3] AGÊNCIA NACIONAL DE PETRÓLEO, *Relatório Anual*, ANP, Rio de Janeiro, 1998.
- [4] ALDRICH, J. R., *Pollution Prevention Economics*, 1 ed. New York, Mc Graw Hill Co., 1996.
- [5] ANTUNES, P. B., *Legislação Ambiental do Estado do Rio de Janeiro*, 1 ed. Rio de Janeiro, Lumen Juris.
- [6] BACH, W., *Atmospheric Pollution*, 1 ed. New York, McGraw-Hill Book Company, 1972.
- [7] BANCO DO NORDESTE, *Manual de Impactos Ambientais: Orientações Básicas sobre Aspectos Ambientais das Atividades Produtivas*, Fortaleza 1 ed., Banco do Nordeste.
- [8] BARCELLOS, P. P., *Impactos Ambientais da Indústria do Petróleo – da Produção ao Consumo Final*, Tese de M.Sc., COPPE/UFRJ, Rio de Janeiro, RJ, Brasil 1986.
- [9] BONA, R. M. R., *Metodologia para Valoração de Custos Associados a Problemas de Saúde Humana Decorrentes de Emissões Aéreas em Empreendimentos Termelétricos*, Tese de M.Sc., COPPE/UFRJ, Rio de Janeiro, RJ, Brasil, 1999.
- [10] BRAILE, P. M., *Manual de Tratamento de Águas Residuárias Industriais*, 1 ed. São Paulo, CETESB, 1979.
- [11] BRIDGENS, W.A.G, *Refinery Emergency Planning*, CONCAWE, 1988.
- [12] BURTON, D. J. e RAVISHANKAR, K., *Treatment of Hazardous Petrochemical and Petroleum Wastes: Current, New and Emerging Technologies*, 1 ed. New Jersey, Noyes Publications, 1989.
- [13] CASSEDY, E. S. e GROSMANN, P. Z., *Introduction to Energy: Resources, Technology and Society*, 1 ed. UK, Cambridge University Press, 1998.
- [14] CONAMA, *Resoluções CONAMA 1984-1991*, 4 ed. Brasília, 1991.

- [15] CONNELL, D. W., MILLER, G. J., *Chemistry and Ecotoxicology of Pollution*, 1 ed. New York, John Wiley & Sons, 1984.
- [16] CONSIDINE, D. M., *Energy Technology Handbook*, 1 ed. California, Mc Graw Hill Co, 1977.
- [17] DAVIS, M. L. e CORNWELL, D. A., *Introduction to Environmental Engineering*, 2 ed. New York, McGrawHill Co., 1991.
- [18] DREW, D., *Processos Interativos Homem-Meio Ambiente*, 1 ed. São Paulo, Difusão Editorial S.A., 1983.
- [19] ECKENFELDER JR.. W. W., *Water Quality Engineering for Practicing Engineers*, 1 ed. New York, Barnes&Noble, 1970.
- [20] EPA – OFFICE OF AIR QUALITY, PLANNING AND STANDARDS, *Compilation of Air Pollutant Emission Factors AP-42, Volume I: Stationary Point and Area Sources*, Washington, D.C., 5 ed., EPA, 1995.
- [21] EPA – OFFICE OF COMPLIANCE, *Profile of The Petroleum Refining Industry*, Washington, D.C., EPA, 1995.
- [22] EPA – OFFICE OF WATER REGULATIONS AND STANDARDS, *Development Document for Effluent Limitations Guidelines, New Source Performance Standards and Pretreatment Standards for the Petroleum Refining Point Source Category*, Washington D.C., EPA, 1982.
- [23] EPA – OFFICE OF SOLID WASTE, *Waste Minimization for the Petroleum Refining Industry*, Washington D.C., EPA, 1995.
- [24] FAWELL, J. K. e HUNT, S., *Environmental Toxicology: Organic Pollutants*, 1 ed. London, Ellis Horwood Limited, 1988.
- [25] FEEMA, *Qualidade do Ar em Volta Redonda*, Rio de Janeiro, FEEMA, 1999.
- [26] FREEDMAN, B., *Environmental Ecology*, 1 ed. California, Academic Press, 1995.
- [27] GARY, J. H., GLENN, E. H., *Petroleum Refining: Technology and Economics*, 1 ed. New York, Marcel Drekker Inc, 1975.
- [28] GODISH, T., *Air Quality*, 1 ed. Michigan, Lewis Publishers, 1991.
- [29] GUERRA, I. F. *Ação Civil Pública e Meio Ambiente*, 1 ed. Rio de Janeiro, Editora Forense, 1997.
- [30] GURNHAM, C. F., *Industrial Wastewater Control*, 1ed. New York, Academic Press, 1965.

- [31] HARRISON, R. M., *Pollution, Causes, Effects and Control*, 3 ed. Cambridge, The Royal Society of Chemistry, 1995.
- [32] HODGSON, E. , LEVI, P. E., *A Textbook of Modern Toxicology*, 1 ed. Connecticut, Appleton&Lange, 1997.
- [33] <http://bohr.quimica.ufpr.br/Servicos/Seguranca/toxicolo.html>
- [34] <http://www.anp.gov.br>
- [35] <http://www.cetesb.sp.org>
- [36] <http://www.epa.gov>
- [37] <http://www.feema.rj.org>
- [38] <http://www.ibp.org.br>
- [39] <http://www.mma.gov.br>
- [40] <http://www.mme.gov.br>
- [41] <http://www.petrobras.com.br>
- [42] HYNES, H. B. N., *Ecology and The Industrial Society*, 1 ed. New York , John Wiley & Sons, 1970.
- [43] KATZ, M., *Water and Water Pollution Handbook*, Vol I, Marcel Dekker Inc., New York, 1971.
- [44] KUPCHELLA, C. E., HYLAND, M. C., *Environmental Science*, 3 ed. New Jersey, Prentice Hall, 1993.
- [45] LEFFLER, W. L., *Petroleum Refining for the Non-Technical Person*, 2 ed., Oklahoma, Penn Well Publishers, 1985.
- [46] LEITE J. L., *Problemas – Chave do Meio Ambiente*, 1 ed. Bahia, IG – UFBA, 1994.
- [47] MACKENZIE, D. L. e CORNWELL, D. A., *Introduction to Environmental Engineering* , 2 ed. New York, Mc-Graw Hill Co., 1991.
- [48] MARGULIS, S., *Meio Ambiente: Aspectos Técnicos e Econômicos*, IPEA/PNUD, 1 ed. Rio de Janeiro, 1990.
- [49] MATTHEWS, H. S., LAVE, L. B., Applications of Environmental Valuation for Determining Externality Costs, *Environmental Science and Technology*, v.34, n.8, pp. 1390-1395, Jan. 2000.

- [50] MAY, P. H., *Valorando a Natureza: Análise Econômica para o Desenvolvimento Sustentável*, 1 ed. Rio de Janeiro, Campus, 1994.
- [51] MEYERS, R. A., *Handbook of Petroleum Refining Processes*, 1 ed. New York, Mc Graw Hill Co., 1986.
- [52] MILLS, E. S., *The Economics of the Environmental Quality*, 1 ed. Toronto, Norton, 1978.
- [53] MOTA, S., *Introdução à Engenharia Ambiental*, 1 ed. Rio de Janeiro, ABES, 1997.
- [54] NEIVA, J., *Conheça o Petróleo*, 4 ed. Rio de Janeiro, Ao Livro Técnico, 1983.
- [55] NEMEROW, N. L., *Liquid Waste of Industry: Theories, Practices and Treatment*, 1 ed. New York, Addison Wesley Publishing Company, 1971.
- [56] NEMEROW, N. L., *Zero Pollution for Industry*, New York, 1 ed. John Wiley & Sons, 1995.
- [57] ORGANIZACIÓN PANAMERICANA DE LA SALUD, *Riesgos del Ambiente Humano para la Salud*, OPS, EUA, 1976.
- [58] PAINTER, D. E., *Air Pollution Technology*, 1 ed. New York, Reston Publishing Company, 1974.
- [59] PARKER, A., *Industrial Air Pollution Handbook*, London, McGraw-Hill Book Company, 1977.
- [60] PETROBRAS, *Relatório Anual*, Rio de Janeiro, Petrobras, 1999.
- [61] PIRAS, P. R. F., *Estudos sobre Nitrificação de Efluentes de Refinaria em Biorreatores Triofásicos*, Tese de D.Sc., COPPE/UFRJ, Rio de Janeiro, RJ, Brasil, 2000.
- [62] PIRAS, P. R. F., *Tratamento Biológico de Efluentes de Refinaria de Petróleo em Lagoas Aeradas em Série*, Tese de M.Sc., COPPE/UFRJ, Rio de Janeiro, RJ, Brasil, 1993.
- [63] RODRIGUES, A. P., DIAS, D.S., *Petróleo: Livre Mercado e Demandas Sociais*, 1 ed. Rio de Janeiro, Instituto Liberal, 1994.
- [64] ROMEIRO, A. R., REYDON, B.P., *Economia do Meio Ambiente*, 1 ed. Campinas, UNICAMP, 1996.
- [65] ROSA, L. P., SCHECHTMAN, R., *Avaliação dos Custos Ambientais da Geração Termelétrica: inserção de variáveis ambientais no planejamento da expansão*

do setor elétrico in: Cadernos de Energia, nº 9, ENERGE, Rio de Janeiro, 1996.

- [66] SÁ, J. M. S., *La Contaminación Atmosférica*, MOPU, s.d..
- [67] SCHAEFFER, R., *Impactos Ambientais de Grandes Usinas Hidrelétricas no Brasil*, Tese de M.Sc., COPPE/UFRJ, Rio de Janeiro, RJ, Brasil, 1986.
- [68] SCHIMIDT, A. B., MENEZES, C. F. S., COIMBRA, N. C., *Legislação Ambiental de Interesse do Setor Elétrico*, Brasília [Cd ROM, Versão 1.0], 1999.
- [69] SHREVE, N. R., BRINK JR, J., *Indústrias de Processos Químicos*, 2 ed. Rio de Janeiro, Guanabara Koogan, 1977.
- [70] SOUZA JÚNIOR, A. B., *Curso de Análise e Gerenciamento de Risco de Processos Industriais*, COPPE/UFRJ, Rio de Janeiro, 1996.
- [71] SOUZA JÚNIOR, M. D., *Auditoria e Treinamento para Planejamento de Emergência em Refinarias de Petróleo*, Tese de D.Sc., COPPE/UFRJ, Rio de Janeiro, RJ, Brasil, 1996.
- [72] SZKLO, A.S., *Percepção, Diagnóstico e Critérios de Tomada de Decisão em Risco*, Tese de M.Sc., COPPE/UFRJ, Rio de Janeiro, RJ, Brasil, 1996.
- [73] TOLMASQUIM, M. T., *Metodologias de Valoração de Danos Ambientais Causados pelo Setor Elétrico*, 1 ed. Rio de Janeiro, ENERGE, 2000.
- [74] TOLMASQUIM, M., SCHAEFFER, R., *Liberação das Importações de Derivados de Petróleo no Brasil*, Rio de Janeiro, 1 ed. ENERGE, 2000.
- [75] UFRJ/UERJ/PUC/UFF, *Relatório de Auditoria Ambiental da Refinaria em Estudo*, Rio de Janeiro, 2000.

¹ Entende-se por impacto ambiental de um projeto “a diferença entre a situação do meio ambiente (natural e social) futuro modificado pela realização do projeto e a situação do meio ambiente futuro tal como teria evoluído sem o projeto [Bolea, 1984].

²A complexidade das refinarias é medida pela relação percentual entre a capacidade de conversão da refinaria, consideradas as unidades de craqueamento, hidrocraqueamento, alquilação, reforma e coqueamento, retardado, e a sua capacidade de processamento de cru. Esse indicador mede, de certa forma, a capacitação tecnológica da refinaria, desconsiderando, porém, as unidades destinadas a melhorar a qualidade dos produtos, a idade das instalações e seus rendimentos. A complexidade de refino é função não apenas da da qualidade tecnológica da refinaria, mas também, e principalmente, da matéria-prima processada e dos produtos que se deseja obter.