



PROGRAMA EQ-ANP

**Processamento, Gestão e Meio Ambiente na Indústria
do Petróleo e Gás Natural**



Avaliação da Composição de Efluentes de Refinarias de Petróleo com Ênfase na Toxicidade Crônica

Jônatas Freire Giordano

Monografia em Engenharia Química

Orientadoras

Juacyara Carbonelli Campos, D.Sc

Sarah Dario Alves Daflon, D.Sc

Rio de Janeiro, Agosto de 2017

Avaliação da Composição de Efluentes de Refinarias de Petróleo com Ênfase na Toxicidade Crônica

Jônatas Freire Giordano

Monografia de Curso submetido ao Corpo Docente do Programa Escola de Química/Agência Nacional de Petróleo, Gás Natural e Biocombustíveis – Processamento, Gestão e Meio Ambiente na Indústria de Petróleo e Gás Natural, como parte dos requisitos necessários para a obtenção do grau de Engenharia Química com ênfase na área de Petróleo e Gás Natural – Refino e Processamento de Óleo e Gás.

Aprovado por:

Fabiana Valéria da Fonseca, D.Sc.

Letícia Sobral Maia dos Santos Lima, D.Sc.

Alyne Moraes Costa, M.Sc.

Orientado por:

Juacyara Carbonelli Campos, D.Sc.

Sarah Dario Alves Daflon, D.Sc.

Rio de Janeiro, RJ - Brasil

Agosto de 2017

Giordano, Jônatas Freire.

Avaliação da composição de efluentes de refinarias de petróleo com ênfase na toxicidade crônica/ Jônatas Freire Giordano. Rio de Janeiro: UFRJ/EQ, 2017. 59p.

(Monografia) – Universidade Federal do Rio de Janeiro, Escola de Química, 2017.

Orientadoras: Juacyara Carbonelli Campos, D.Sc e Sarah Dario Alves Daflon D.Sc

1. Efluente de refinaria. 2. Ecotoxicidade crônica. 3. Tratamento de efluentes de refinarias. 4. Monografia. (Graduação – UFRJ/EQ). 5. Juacyara Carbonelli Campos, D.Sc e Sarah Dario Alves Daflon, D.Sc.

Antes do vôo da ave, que passa e não deixa rastro,
Que a passagem do animal, que fica lembrada no chão.

A ave passa e esquece, e assim deve ser.
O animal, onde já não está e por isso de nada serve,
Mostra que já esteve, o que não serve para nada.

A recordação é uma traição à Natureza,
Porque a Natureza de ontem não é Natureza.
O que foi não é nada, e lembrar é não ver.

Passa, ave, passa, e ensina-me a passar!

Alberto Caeiro

AGRADECIMENTOS

Um primeiro agradecimento eu gostaria de dar às minhas orientadoras Juacyara e Sarah, por toda a ajuda, orientação e, sobretudo, pela paciência e compreensão ao longo desta que acabou sendo uma grande jornada. Momentos muito difíceis se passaram no decorrer e eu agradeço muito pela espera de vocês.

Ao apoio financeiro da **PETROBRAS** através do seu Programa de Formação de Recursos Humanos – PFRH – sob a coordenação geral da **Agência Nacional do Petróleo e Biocombustíveis** – ANP – e em particular ao **PRH 13**, da Escola de Química - Processamento, Gestão e Meio Ambiente na Indústria do Petróleo e Gás Natural.

À minha mãe e ao meu pai. Agradeço muito a vocês por serem os criadores do meu universo, por me darem carinho, amor, ensinamentos, “desensinamentos” e lindas memórias que eu guardarei sempre comigo. Amarei vocês sempre e em qualquer ocasião.

À Nathalie e Davi, irmã e irmão. Partilhamos muitos momentos bons e ruins ao longo desses anos e o meu amor por vocês só cresce. Seguimos juntos nessa vida, lado a lado, acompanhando o lindo crescimento da sua sementinha, Nat. Pedrinho irá nos dar muito orgulho nessa vida.

Um agradecimento a João Paulo Cabral, amigo querido que além de conversar sobre o mundo, livros e filmes, ajudou-me na formatação e na realização das imagens desta monografia.

Todos os meus amigos foram muito especiais e os momentos que trocamos foram lindos demais. Nunca me esquecerei dos lindos dias que passamos juntos. Em especial, André e Athos, companheiros de alma que muito me ensinaram. Sinto-me grato à vida por ter conhecido vocês. Estaremos juntos até

À Dani, uma pessoa muito especial em minha vida. Muito do que sou hoje é de você. Que nossas almas sigam juntas por todas as vidas.

Por último um agradecimento a todos os poetas e poetisas desse mundo que escolheram expressarem-se nas mais variadas linguagens possíveis. Sem vocês esse mundo não seria possível.

Resumo do Projeto Final apresentado à Escola de Química como parte dos requisitos necessários para obtenção do grau de Engenharia Química com ênfase na área de Petróleo e Gás Natural – Refino e Processamento de Óleo e Gás.

Avaliação da composição de efluentes de refinarias de petróleo com ênfase na toxicidade crônica

Jônatas Freire Giordano

Agosto, 2017

Orientadoras: Juacyara Carbonelli Campos, D.Sc
Sarah Dario Alves Daflon, D.Sc

As refinarias de petróleo descartam grandes quantidades de efluentes que, sem o tratamento adequado, podem causar danos irreversíveis ao meio ambiente. O sistema de tratamento básico dos efluentes das refinarias é capaz de remover a ecotoxicidade aguda dos mesmos, contudo, é comum que os efluentes ainda apresentem ecotoxicidade crônica ao final do tratamento. Dessa maneira, o descarte desses efluentes provoca efeitos subletais, prejudicando os organismos dos ecossistemas aquáticos. Com isso, o trabalho objetivou realizar um levantamento da ecotoxicidade crônica em efluentes de refinarias de petróleo, a fim de apontar os agentes tóxicos presentes nos efluentes tratados, evidenciando as possíveis fontes desses contaminantes, com o objetivo de propor soluções para a remoção da ecotoxicidade crônica. Dois casos de estudos em que foi aplicada a metodologia de Avaliação e Identificação de Toxicidade (AIT) foram analisados e cada um deles apresentou agentes tóxicos diferentes, ressaltando a grande complexidade do processo de refino podendo este liberar diversos contaminantes no efluente final. No primeiro estudo de caso de metodologia AIT analisado, os metais cobre, zinco, chumbo e níquel foram os responsáveis por causar ecotoxicidade crônica nos efluentes. O segundo estudo de caso apresentou nitrogênio amoniacal e os metais cobre, níquel, zinco e lítio como causadores de ecotoxicidade crônica. O sistema de nanofiltração foi proposto como tratamento terciário dos efluentes de refinaria para remoção de todos esses contaminantes encontrados, mostrando-se como uma boa solução para a remoção de compostos responsáveis pela ecotoxicidade crônica dos efluentes das refinarias de petróleo.

Palavras-chave: Efluentes de refinarias, ecotoxicidade crônica, tratamento de efluentes de refinarias.

ÍNDICE

1.	INTRODUÇÃO.....	2
2.	OBJETIVOS.....	3
3.	REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	4
3.1	REFINARIA DE PETRÓLEO	4
3.1.1	PROCESSOS DE REFINO DO PETRÓLEO	5
3.1.1.1	DESSALGAÇÃO.....	5
3.1.1.2	DESTILAÇÃO ATMOSFÉRICA.....	6
3.1.1.3	DESTILAÇÃO A VÁCUO.....	7
3.1.1.4	CRAQUEAMENTO CATALÍTICO EM LEITO FLUIDIZADO (FCC)	8
3.1.1.5	HIDROCRAQUEAMENTO CATALÍTICO (HCC)	9
3.1.2	ENTRADA DE MATÉRIAS-PRIMAS E SAÍDAS DE POLUENTES DA LINHA DE PRODUÇÃO	10
3.1.3	TRATAMENTO DE EFLUENTES DE REFINARIAS DE PETRÓLEO	11
3.2	ECOTOXICOLOGIA E MEIO AMBIENTE.....	16
3.3	ENSAIOS DE ECOTOXICIDADE	16
3.3.1	ENSAIOS DE ECOTOXICIDADE AGUDA	18
3.3.2	ENSAIOS DE ECOTOXICIDADE CRÔNICA.....	19
3.3.3	ENSAIOS COM METODOLOGIA DE AVALIAÇÃO E IDENTIFICAÇÃO DE TOXICIDADE (AIT)	19
3.3.4	ORGANISMOS-TESTE	21
3.3.5	PRINCIPAIS CLASSES DE POLUENTES ENCONTRADOS EM EFLUENTES DE REFINARIAS DE PETRÓLEO	26
3.4	LEGISLAÇÃO AMBIENTAL E ECOTOXICIDADE.....	29
3.5	ECOTOXICIDADE DOS EFLUENTES DE REFINARIAS DE PETRÓLEO	33
3.6	ESTUDOS DE CASOS	35
3.6.1	ECOTOXICIDADE CRÔNICA DE EFLUENTES DE REFINARIAS DE PETRÓLEO	36
3.6.2	ESTUDOS DE CASOS ANALISADOS COM A METODOLOGIA DE AVALIAÇÃO E IDENTIFICAÇÃO DE TOXICIDADE (AIT)	39
4	SISTEMA DE TRATAMENTO TERCIÁRIO PROPOSTO PARA REMOÇÃO DOS CONTAMINANTES.....	46
5	CONCLUSÕES.....	48
	REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	49

ÍNDICE DE FIGURAS

Figura 1. Esquema geral simplificado de um parque de refino de petróleo.	5
Figura 2. Diagrama de blocos da unidade de FCC.	9
Figura 3. Diagrama de blocos de uma unidade de HCC.	10
Figura 4. Diagrama de blocos de um sistema típico de refinarias de petróleo.	12
Figura 5. Esquema geral das fases da metodologia AIT.	20
Figura 6. <i>Daphnia similis</i> adulta.	22
Figura 7. <i>Ceriodaphnia dubia</i>	23
Figura 8. <i>Danio rerio</i>	24
Figura 9. Uma colônia de bactérias <i>Vibrio fischeri</i> apresentando luminosidade à esquerda e no escuro à direita.....	25
Figura 10. <i>Pseudokirchneriella subcapitata</i>	26

ÍNDICE DE TABELAS

Tabela 1. Características das unidades dos processos de refino em relação à matéria-prima, catalisador utilizado e compostos tipicamente encontrados nos efluentes.....	11
Tabela 2. Análises físico-químicas das amostras do efluente tratado para o estudo de caso Rowe et al. (1983).	37
Tabela 3. Nitrogênio amoniacal no endpoint dos ensaios de ecotoxicidade das refinarias e plantas químicas estudadas por Tischler (2013).....	44
Tabela 4. Compostos orgânicos identificados nos ensaios de ecotoxicidade das refinarias e plantas químicas estudadas por Tischler (2013).....	44
Tabela 5. Medidas de controle tomadas pelas refinarias estudadas por Tischler (2013).	45

LISTA DE SIGLAS E SÍMBOLOS

ABNT Associação Brasileira de Normas Técnicas
AIT Avaliação e Identificação de Toxicidade
ANP Agência Nacional de Petróleo
API American Petroleum Institute
CE (I) 50 Concentração inicial que causa efeito a 50% dos organismos-testes
CI (I) 25 Concentração inicial que causa inibição a 50% de crescimento/reprodução
CL (I) 50 Concentração inicial que causa letalidade a 50% dos organismos-testes
CECR Concentração do efluente no corpo receptor
CENO Concentração de efeito não-observado
CEO Concentração de efeito observado
CETESB Companhia Ambiental do Estado de São Paulo
CONAMA Conselho Nacional do Meio Ambiente
CONSEMA Conselho Estadual do Meio Ambiente do Rio Grande do Sul
D.E.R. Concentração do efluente no corpo receptor
DBO Demanda Bioquímica de Oxigênio
FATMA Fundação do Meio Ambiente de Santa Catarina
FD Fator de Diluição
FT Fator de Toxicidade
HPA Hidrocarbonetos Poliaromáticos
INEA Instituto Estadual do Ambiente do Rio de Janeiro
MBR Membrane Bioreactor
NAT Nitrogênio amoniacal total
NT Norma Técnica
OG Óleos e Graxas
OR Osmose Reversa
SMA Secretaria de Meio Ambiente de São Paulo
USEPA United States Environmental Protection Agency
UT Unidade de Toxicidade
NF Nanofiltração

1. INTRODUÇÃO

A água cobre cerca de 70% da superfície terrestre. É responsável por controlar o clima, remover e diluir poluentes que são despejados nos corpos hídricos e esculpir a superfície terrestre. Além disso, a água é um recurso vital a todos os seres vivos do planeta, pois todos estes são constituídos por uma grande quantidade de água. As reações bioquímicas de cada célula viva ocorrem em solução aquosa, além de ser o meio de transporte para os nutrientes que as células precisam e para os resíduos que elas excretam (SPIRO, 2009). Com isso, é preciso que a água contenha substâncias essenciais à vida e estar isenta de substâncias que possam causar efeitos adversos à saúde dos seres humanos e aos organismos que compõe a cadeia alimentar (BRAGA, 2005).

O estilo de vida ocidental atualmente é dependente dos produtos provenientes das refinarias de petróleo. Os efluentes dessas indústrias contêm muitos agentes tóxicos que, caso não recebam o tratamento adequado, podem vir a poluir os ecossistemas aquáticos (BOTALOVA et al., 2009).

Verifica-se que a legislação brasileira está muito aquém de atender a grande diversidade de poluentes provenientes dos efluentes de refinarias de petróleo. Além disso, apenas alguns estados brasileiros incorporam em suas legislações ambientais uma preocupação com a ecotoxicidade. A maioria dos estados nem possui legislação que exige avaliação de toxicidade de efluentes.

Muitos trabalhos atualmente estão confirmando a existência de ecotoxicidade crônica dos efluentes de refinarias de petróleo para diferentes organismos presentes nos corpos hídricos. Além disso, tem-se verificado que a maioria dos compostos contidos nos efluentes de refinarias causa ecotoxicidade crônica mesmo em concentrações baixas (SHERRY et al., 1994).

Com isso, é de suma importância realizar um levantamento dos possíveis agentes tóxicos contidos nos efluentes de refinarias de petróleo que possam causar ecotoxicidade crônica, além de estudar seus principais processos que possam levar a sua origem nos efluentes. Dessa maneira, pode-se propor soluções que possam reduzi-los nos processos refino ou no final do tratamento dos efluentes.

2. OBJETIVOS

Objetivo geral

Este trabalho tem como objetivo geral identificar possíveis contaminantes, presentes nos efluentes de refinarias de petróleo, que são responsáveis por causar ecotoxicidade crônica.

Objetivos específicos

- Realizar o levantamento bibliográfico da ecotoxicidade crônica em refinarias de petróleo.
- Apontar quais os possíveis contaminantes responsáveis pela ecotoxicidade crônica no processo de refino do petróleo.
- Levantar as possíveis fontes desses contaminantes dentro do processo de refino.
- Propor processos de tratamento direto na fonte (“in plant”) ou no efluente final (“end of pipe”), visando reduzir ou eliminar a ecotoxicidade crônica para um descarte adequado.

3. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

3.1 REFINARIA DE PETRÓLEO

A maioria das substâncias presentes no petróleo é composta de carbono e hidrogênio, chamadas de hidrocarbonetos. Além disso, é constituído de pequenas quantidades de enxofre, oxigênio, nitrogênio, alguns metais como ferro, cobre, níquel, vanádio e arsênio que podem ser encontrados em partes por milhão no óleo cru (NELSON et al., 1968).

O processo de refino de petróleo consiste em uma série de processos de separação, conversão e tratamento com o objetivo de obter os produtos finais da refinaria que possuem maior potencial energético e valor econômico que o petróleo bruto (SKLO et al., 2012).

Os processos presentes em uma refinaria podem ser divididos em cinco categorias: operações de separação, craqueamento (quebra em moléculas menores) térmico ou catalítico, combinação, reforma e tratamento (SKLO et al., 2012).

As operações de separação dos hidrocarbonetos consistem na separação do óleo cru (fase líquida do petróleo) em diferentes frações de hidrocarbonetos. As unidades mais comuns da seção de separação são a destilação atmosférica e a vácuo (SKLO et al., 2012).

A seção de craqueamento térmico ou catalítico consiste em quebrar moléculas grandes de hidrocarbonetos em moléculas menores. Isto pode ser feito com o uso de calor e/ou catalisadores (SKLO et al., 2012).

A seção de combinação consiste em combinar moléculas de hidrocarbonetos para a formação de moléculas maiores. As operações de combinação são responsáveis pela produção de gasolina e alta octanagem (SKLO et al., 2012).

As operações de rearranjo consistem na alteração da estrutura molecular dos hidrocarbonetos, produzindo moléculas com diferentes propriedades físico-químicas (SKLO et al., 2012).

A seção de tratamento é a unidade responsável pela retirada de impurezas dos produtos finais. Enxofre, nitrogênio e metais pesados são alguns exemplos de impurezas (SKLO et al., 2012).

No mundo, não existem duas refinarias que tenham o mesmo tamanho, características de óleo cru refinado, tipos e sequências nos modos de operação, idade,

eficiência no emprego de água e dos equipamentos de controle dos despejos. Conseqüentemente, uma grande variedade de poluentes é encontrada no efluente final em função tanto do tipo de óleo empregado como nos processos de refino envolvidos na (SKLO et al., 2012).

3.1.1 PROCESSOS DE REFINO DO PETRÓLEO

Abaixo são descritas as principais etapas do processo de refino de petróleo responsáveis por gerar possíveis contaminantes causadores de ecotoxicidade nos efluentes de refinaria de petróleo.

A Figura 1 apresenta um esquema geral simplificado de um parque de refino de petróleo.

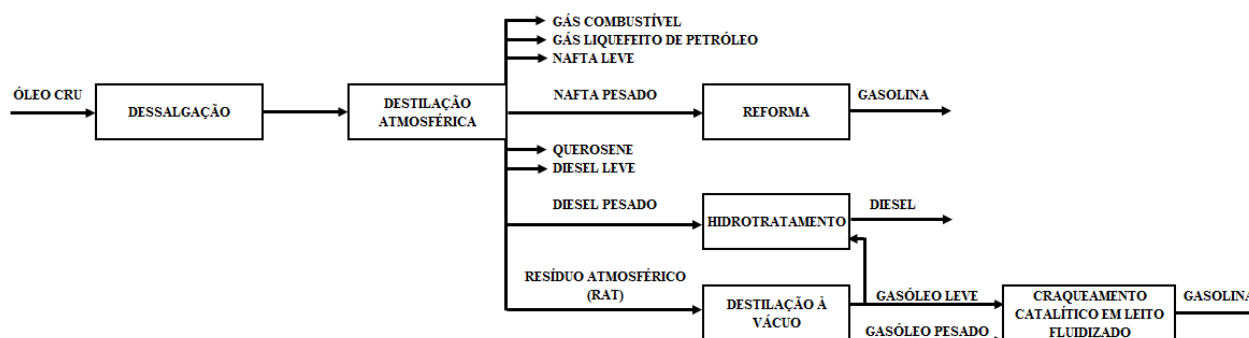


Figura 1. Esquema geral simplificado de um parque de refino de petróleo.

Fonte: adaptado de (SKLO et al., 2012).

3.1.1.1 DESSALGAÇÃO

O óleo cru possui variadas quantidades de sais solúveis, areia, sedimentos, óxido ferroso, metais e outras impurezas (SKLO et al., 2012). Esses contaminantes do óleo cru podem provocar corrosão e entupimentos nos equipamentos e danificar catalisadores que são utilizados em etapas posteriores do processamento do petróleo (MARIANO, 2001). O processo de dessalgação é a primeira etapa no processo de refino do petróleo e tem o objetivo de retirar essas impurezas (SKLO et al., 2012).

O processo de dessalgação envolve a mistura do óleo cru com água, para que ocorra a dissolução dos sais na água (SKLO et al., 2012). A mistura é enviada a um vaso separador, onde ocorrerá a separação da fase oleosa e aquosa com a ajuda da

adição de desemulsificadores (para quebrar a estabilidade da emulsão água-óleo) e da aplicação de um potencial elétrico (que ajuda a coalescer as gotas de água) (MARIANO, 2001).

A água residual deste processo contém sais, metais, ácido sulfídrico (H_2S), amônia (NH_3), fenol, sólidos em suspensão e sólidos dissolvidos com alta demanda bioquímica de oxigênio (DBO) (SKLO et al., 2012). Esta água é geralmente misturada com outras correntes aquosas residuais de outras etapas do processo de refino, indo então para a estação de tratamento de efluentes da refinaria (MARIANO, 2001). Além dos contaminantes citados acima, a água residual pode conter, em quantidades bem pequenas, qualquer hidrocarboneto presente no óleo cru original (REECE et al., 1985).

3.1.1.2 DESTILAÇÃO ATMOSFÉRICA

Após o processo de dessalgação, o óleo cru é pré-aquecido em trocadores de calor e forno a cerca de $300-400^{\circ}C$. Esta corrente segue para uma coluna de destilação que opera sob pressão atmosférica, onde ocorrerá a separação do óleo cru em diferentes frações pela diferença de ponto de ebulição. As frações mais leves são coletadas no topo da coluna, enquanto as mais pesadas no fundo (SKLO et al., 2012).

Existem retiradas laterais da coluna para a obtenção das diferentes frações de hidrocarbonetos. Estas frações retiradas lateralmente são condensadas e enviadas para torres de stripping, onde vapor de água é utilizado para remover os componentes mais leves da fração, purificando, assim, a fração obtida (SKLO et al., 2012).

Os produtos obtidos na coluna de destilação atmosférica são listados abaixo na direção do topo até o fundo da coluna:

- Gás de Refinaria composto de metano e etano. Esta corrente tem contaminantes de H_2S e NH_3 .
- Nafta, gasolina e componentes leves (Hidrocarbonetos C3-C12 com ponto de ebulição menor que $180^{\circ}C$).
- Querosene (Hidrocarbonetos C8-C17 com ponto de ebulição entre 180 a $240^{\circ}C$).
- Gasóleo leve (Hidrocarbonetos C8-C25 com ponto de ebulição entre 240 a $300^{\circ}C$).
- Gasóleo pesado (Hidrocarbonetos C20-C25 com ponto de ebulição entre 300 a $360^{\circ}C$).

- Resíduo da coluna de destilação atmosférica (RAT) (Hidrocarbonetos acima de C22 com ponto de ebulição acima de 360°C).

Com exceção do RAT, todos os produtos listados acima podem ser tratados para a retirada de contaminantes e dados como produtos finais de refinaria. O RAT ainda é enviado para outra etapa de separação com o objetivo de obter separações que não eram possíveis na coluna de destilação atmosférica (SKLO et al., 2012).

A unidade de destilação atmosférica produz grandes quantidades de águas residuais que contém H₂S, NH₃, cloretos, mercaptans, fenóis e possivelmente em quantidade muito pequena hidrocarbonetos presente no óleo cru (SKLO et al., 2012).

Esta água residual é ácida e precisa ser previamente tratada para a retirada de contaminantes para ser enviada para a estação de tratamento de efluentes da refinaria (SKLO et al., 2012).

3.1.1.3 DESTILAÇÃO A VÁCUO

O RAT é enviado para uma torre de destilação que opera sob vácuo (entre 0,2 a 0,7 psia geralmente), onde ocorre a separação destas frações (SKLO et al., 2012). Na pressão atmosférica, as frações que compõe o RAT entram em ebulição a uma temperatura que causaria decomposição térmica. A utilização de uma coluna de destilação a vácuo permite a separação destas frações a uma temperatura menor que a de decomposição (MARIANO, 2001).

Os produtos obtidos na coluna de destilação a vácuo são listados abaixo na direção do topo até o fundo da coluna:

- Gasóleo leve
- Gasóleo pesado
- Resíduo da coluna de destilação a vácuo (famílias de hidrocarbonetos com cadeias muito grandes e que possuem pontos de ebulição muito altos)

Estes produtos são enviados para outras unidades de processamento para se transformarem em produtos de maior valor agregado (SKLO et al., 2012).

Assim como a coluna de destilação atmosférica, a coluna a vácuo também produz águas residuais com os mesmos contaminantes da coluna anterior. Esta água

também é previamente tratada antes de ser mandada à estação de tratamento de efluentes da refinaria (MARIANO, 2001).

3.1.1.4 CRAQUEAMENTO CATALÍTICO EM LEITO FLUIDIZADO (FCC)

O processo de craqueamento catalítico em leito fluidizado (FCC) utiliza catalisador, calor e pressão para a quebra em moléculas maiores. A utilização do catalisador faz com que as condições de pressão e temperatura sejam mais brandas que os processos de craqueamento térmico não catalíticos citados (MARIANO, 2001).

A carga deste processo pode ser RAT, resíduo de vácuo, gasóleo pesado e leve. Além disso, o processo catalítico apresenta uma alta eficiência na conversão de óleos pesados em leves. Com isso, o craqueamento catalítico torna a refinaria mais flexível em relação a sua carga de alimentação, porque permite a adaptação de óleos crus mais pesados (SKLO et al., 2012). Porém, a presença do catalisador exige a eliminação de compostos de enxofre na carga, uma vez que estes podem desativar o catalisador (SKLO et al., 2012).

Neste processo de craqueamento catalítico em leito fluidizado, a carga é fluidizada com as partículas de catalisador no reator, onde ocorrem as reações de craqueamento. Durante as reações, ocorre a formação de coque, produto sólido do craqueamento de óleos residuais pesados, que se deposita na superfície do catalisador. Os produtos da reação são separados do catalisador e separados em uma torre fracionadora. O catalisador é enviado a um equipamento onde ocorrerá uma queima do coque que está depositado em sua superfície, regenerando, assim, o catalisador. A queima deste coque fornece energia suficiente para todo o processo do FCC (MARIANO, 2001).

Este processo gera águas residuais ácidas contendo óleo, metais, fenóis, sulfatos e amônia (SKLO et al., 2012).

A Figura 2 apresenta um diagrama de blocos do processo de FCC.

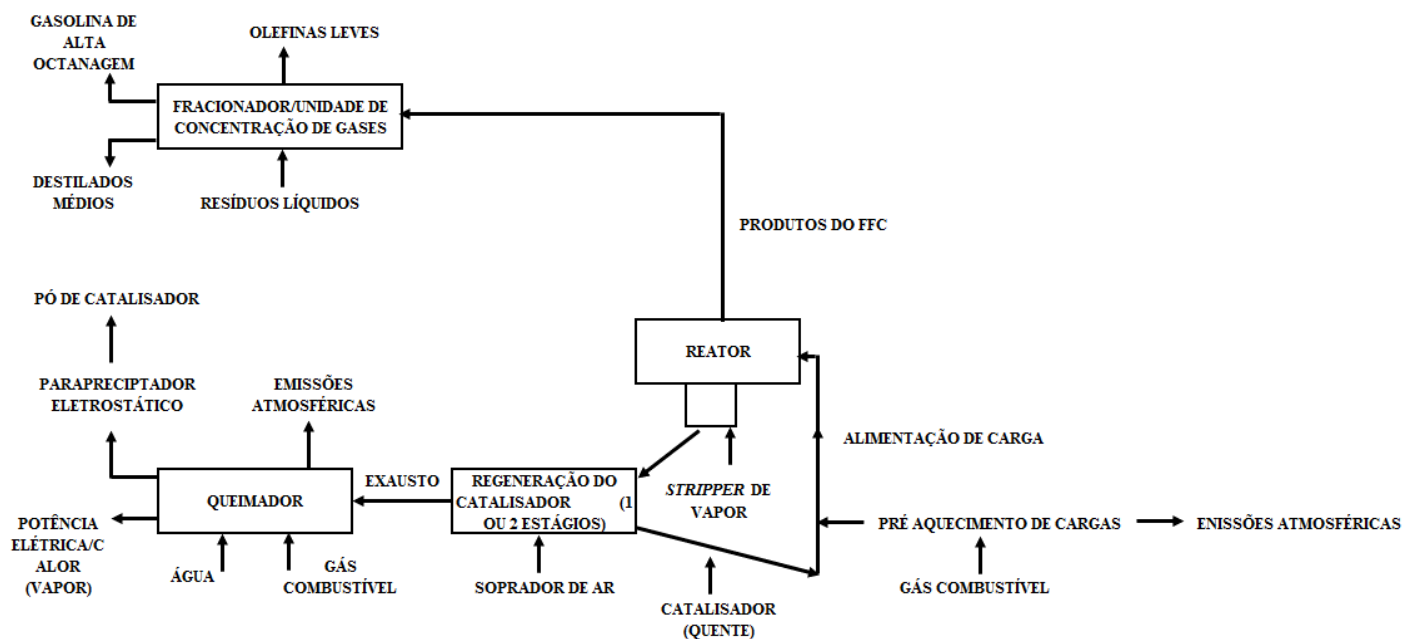


Figura 2. Diagrama de blocos da unidade de FCC.

Fonte: Adaptado de SKLO et al. (2012).

3.1.1.5 HIDROCRaqueAMENTO CATALÍTICO (HCC)

O hidrocraqueamento catalítico (HCC) é um processo de craqueamento catalítico sob elevada pressão parcial de hidrogênio (fundamentos do refino de petróleo). A presença do hidrogênio reduz a deposição de coque na superfície do catalisador, hidrogena os compostos aromáticos polinucleados (o que facilita a decomposição destes) e a mono e di-olefinas que são formadas no craqueamento, aumentando a estabilidade dos produtos finais (MARIANO, 2001).

O processo de HCC apresenta maior eficiência de craqueamento de óleos pesados em leves, em relação ao processo de FCC. Em algumas refinarias, o processo de HCC é utilizado para o craqueamento do resíduo do FCC, sendo assim um processo complementar ao FCC e não concorrente (SKLO et al., 2012).

A carga do HCC, que se constitui de óleos e resíduos pesados de outros processos presentes na refinaria, é misturada com H_2 e gás de reciclo. A mistura é aquecida antes de entrar no primeiro reator. O efluente deste reator passa para outro aquecedor e um separador de alta pressão, onde o gás de reciclo (rico em H_2) é separado para ser reciclado no primeiro reator. O produto líquido é enviado para uma torre fracionadora, onde as frações leves são separadas das pesadas, que são mandadas para

um segundo reator de craqueamento. Com isso, produz-se gás de refinaria, gasolina, nafta e gasóleo leve (SKLO et al., 2012).

O processo de HCC produz águas residuais ácidas na torre de fracionamento, porém em menor quantidade se comparado ao processo de FCC (SKLO et al., 2012).

A Figura 3 apresenta um diagrama de blocos de uma unidade de HCC.

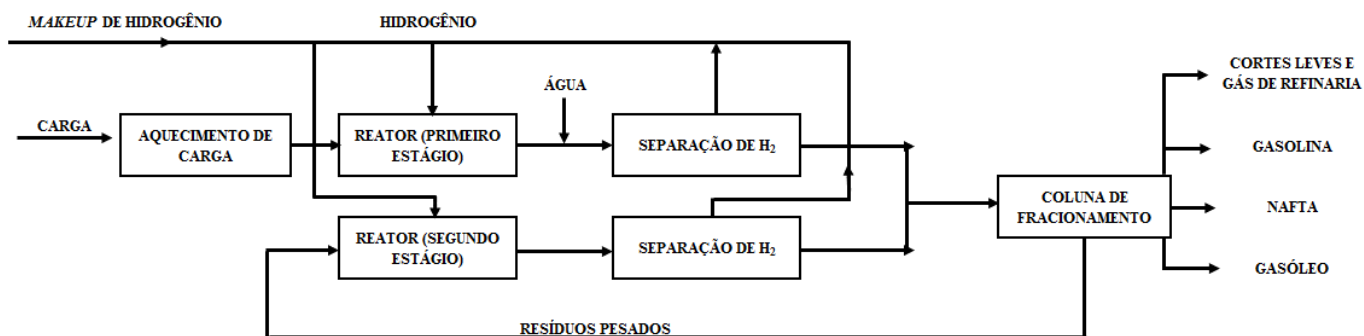


Figura 3. Diagrama de blocos de uma unidade de HCC.
Fonte: adaptado de SKLO et al. (2012).

3.1.2 ENTRADA DE MATÉRIAS-PRIMAS E SAÍDAS DE POLUENTES DA LINHA DE PRODUÇÃO

O óleo cru é a principal matéria-prima das refinarias de petróleo, que a transforma em produtos finais de grande valor comercial e produtos intermediários para a indústria química (SKLO et al., 2012). Uma grande quantidade de compostos químicos é utilizada nas refinarias. Muitas dessas substâncias deixam as unidades de processamento sob a forma de emissões atmosféricas, efluentes líquidos e resíduos sólidos (MARIANO, 2001).

A Tabela 1 resume as características de alguns processos do parque de refino em relação à matéria-prima, principais poluentes encontrados nos efluentes líquidos e catalisadores utilizados. Isto será importante para a realização de um mapeamento dos possíveis contaminantes que causam ecotoxicidade crônica nos efluentes das refinarias.

Tabela 1. Características das unidades dos processos de refino em relação à matéria-prima, catalisador utilizado e aos compostos tipicamente encontrados nos efluentes.

	Carga da Unidade	Catalisador	Compostos tipicamente presentes no efluente desta unidade
Dessalgação	Óleo cru oriundo da produção de petróleo	Não utiliza catalisador	Metais, H ₂ S, amônia, fenóis, óleo, sólidos em suspensão, sólidos dissolvidos e sais
Destilação Atmosférica	Óleo cru oriundo da dessalgação	Não utiliza catalisador	H ₂ S, amônia, fenóis, mercaptans, cloretos e óleo.
Destilação à vácuo	Resíduo atmosférico (RAT)	Não utiliza catalisador	H ₂ S, amônia, fenóis, mercaptans, cloretos e óleo.
Craqueamento Térmico	Gasóleo Pesado e RAT	Não utiliza catalisador	H ₂ S, amônia, fenóis e óleo.
FCC	Gasóleos leves e pesados	Zeólitas	H ₂ S, amônia, fenóis, óleo, cianetos, metais sólidos em suspensão e sulfatos
HCC	Gasóleos leves, pesados e RAT	Zeólitas	H ₂ S, amônia, metais, ácidos naftênicos e sólidos em suspensão
Hidrotratamento	Gasóleos leves, pesados, nafta e RAT	Óxido de cobalto ou óxido de molibdênio	H ₂ S, amônia, fenóis, ácidos naftênicos, HPAs, metais, organo-sulfurados e sólidos em suspensão

3.1.3 TRATAMENTO DE EFLUENTES DE REFINARIAS DE PETRÓLEO

O processo de refino de petróleo gera um grande volume de água residual, ainda que este seja variável, pois depende do óleo processado e da refinaria. Estima-se um consumo entre 250 e 350 litros de águas residuais por barril de óleo processado, cerca de 160 L, (SKLO et al., 2012).

São quatro as principais fontes de água residual em uma refinaria: vazamento de água durante a lavagem ou falha de equipamentos, água de refrigeração, água de processo e água para uso sanitário e pessoal (SKLO et al., 2012).

As águas utilizadas como utilidades de refrigeração não entram em contato direto com as correntes de óleo, por isso contém menos contaminantes que as águas utilizadas no processo (MARIANO, 2001). A maior parte da água de refrigeração é reciclada, sendo enviada eventualmente para o tratamento de efluentes somente para o ajuste de contaminantes e teor de sólidos (MARIANO, 2001). Essas águas contêm muitos aditivos químicos, como cromato, fosfatos e biocidas. Estes são utilizados para evitar corrosão e incrustação (SKLO et al., 2012).

As águas de processos entram em contato direto com as correntes de óleo processadas. Por isso, podem conter contaminantes como óleos, soluções ácidas, soda cáustica, sais, sólidos, amônia e gás sulfídrico (SKLO et al., 2012).

Porém, não é possível generalizar as características dos efluentes das refinarias, uma vez que as unidades de refino de petróleo diferem quanto ao tamanho, tipo de óleo processado e condição de operação das unidades de processamento (MARIANO, 2001).

Em geral, os efluentes das refinarias passam por tratamento preliminar, primário e secundário. O efluente encontra-se geralmente enquadrado nas especificações de descarte após o tratamento secundário. Um tratamento terciário eventualmente é realizado, a fim de remover compostos específicos (MACHADO, 2008).

A

Figura 4 apresenta um esquema típico de um sistema de tratamento de efluentes de uma refinaria de petróleo.

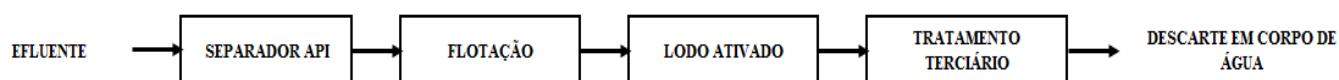


Figura 4. Diagrama de blocos de um sistema típico de refinarias de petróleo.

Fonte: Adaptado de SKLO et al. (2012)

API – American Petroleum Institute

Tratamento primário

O tratamento primário é realizado, a fim de remover sólidos suspensos, dissolvidos, material flutuante, emulsionado e também para o condicionamento do efluente para o tratamento secundário (SKLO et al., 2012).

Sedimentadores e flotadores são equipamentos comumente utilizados para a separação física de água e sólidos suspensos e dissolvidos. Métodos químicos podem ser utilizados para a quebra da emulsão água-óleo (SKLO et al., 2012).

- Separadores gravitacionais

Separadores API, que são separadores água-óleo projetados segundo critérios do *American Petroleum Institute* (API), são utilizados para a remoção de sólidos suspensos na água oleosa (MARIANO, 2001).

Neste equipamento, os sólidos são removidos no fundo, enquanto o óleo se acumula na superfície. A separação ocorre devido ao campo gravitacional e da grande diferença de densidade entre os sólidos suspensos e a água oleosa (MARIANO, 2001).

- Flotação a ar

No processo de flotação a ar, o efluente é supersaturado, usualmente sob pressão com ar e posteriormente enviado a um vaso que está a uma pressão reduzida. Ocorre, então, a formação de bolhas devido ao alívio da supersaturação. As bolhas se dirigem à superfície do líquido carreando material particulado (MARIANO, 2001).

Este processo pode também ser utilizado com o uso de substâncias químicas que ajudam a quebrar emulsões e flocular material em suspensão (MARIANO, 2001).

Este processo, com ou sem utilização de substâncias químicas auxiliaadoras, promovem uma melhora na qualidade do efluente e promovem uma boa remoção de óleo da água (MARIANO, 2001).

- Coagulação/Floculação

O objetivo desta etapa é a remoção de sólidos suspensos (MACHADO, 2008), por meio da adição de agentes químicos que neutralizam as cargas repulsivas das partículas de material suspenso. Em seguida, agentes químicos floculantes são

adicionais, a fim de unir os flocos formados para facilitar a separação que será realizada posteriormente nos separadores gravitacionais ou flutuadores (MACHADO, 2008).

Tratamento secundário

O tratamento secundário engloba os processos biológicos de tratamento de efluentes. Estes têm o objetivo de converter material orgânico biodegradável, como óleo dissolvido e outros compostos orgânicos, dos efluentes em gases, sólidos inorgânicos e material biológico sedimentável (SKLO et al., 2012).

Normalmente, o tratamento biológico presente nas refinarias de petróleo é realizado por três processos distintos: lagoa de oxidação, lodo ativado e filtro biológico (MARIANO, 2001).

- Lodo ativado

O tratamento biológico por lodo ativado acontece em tanques aerados na presença do efluente e de micro-organismos, que irão decompor a matéria-orgânica em gases, compostos inorgânicos e biomassa (MARIANO, 2001).

Este processo reproduz o fenômeno de autodepuração (processo de restauração das características ambientais da lagoa pela decomposição dos poluentes) que ocorrem em corpos hídricos naturais (MARIANO, 2001).

- Lagoa de oxidação

Este tratamento é semelhante ao do lodo ativado, porém com menor concentração de micro-organismos, o que faz com que a decomposição de matéria orgânica ocorra mais lentamente (MARIANO, 2001).

- Filtros biológicos

No processo de filtro biológico, micro-organismos ativos e pré-selecionados são concentrados na superfície de pedras ou plásticos presentes em um tanque aberto que possui o fundo perfurado (MARIANO, 2001).

A escolha entre o processo de filtro biológico e lodo ativado depende de custos e circunstâncias locais, pois estes apresentam desempenhos parecidos no tratamento do efluente (MARIANO, 2001).

É um processo com alta eficiência para remoção de fenóis e de demanda bioquímica de oxigênio (DBO) (MARIANO, 2001).

Tratamento terciário

O tratamento terciário é utilizado, a fim de remover compostos específicos para melhorar a qualidade do efluente oriundo dos tratamentos primários e secundários (SKLO et al., 2012).

- **Adsorção em carvão ativado**

Este processo é utilizado a fim de remover materiais orgânicos solúveis que não foram eliminados nas etapas anteriores de tratamento. Também é utilizado para a remoção de compostos inorgânicos, nitrogenados, sulfetos, metais pesados e cloro (COLLARES, 2004).

Geralmente, o processo consiste em passar o efluente em um tanque de leito fixo com carvão ativado. As partículas das substâncias citadas são adsorvidas na superfície dos poros do carvão. Este processo exige a troca ou regeneração periódica do carvão que vai perdendo a capacidade de adsorção (COLLARES, 2004).

- **Osmose inversa**

A osmose inversa é um processo que permite a remoção de sólidos dissolvidos no efluente, por meio da passagem deste em uma membrana semipermeável, sob pressão superior à exercida pela pressão osmótica dos sólidos dissolvidos no efluente a ser tratado (CLAAS et al., 1994).

- **Processos oxidativos avançados**

Novas tecnologias de tratamento de efluentes estão sendo incorporadas para a remoção de poluentes com menor produção de lodo gerado durante o tratamento. Tratamentos com oxidação por meio de ozônio e peróxido de hidrogênio são alguns exemplos de novos métodos sendo incorporadas para o tratamento de efluentes industriais (TAMBOSI, 2008).

Os processos oxidativos avançados são baseados na geração do radical hidroxila ($\bullet\text{OH}$) que apresenta um alto poder oxidante e, com isso, pode degradar muitos compostos poluentes de maneira rápida e não seletiva (ANDREOZZI et al., 2005).

3.2 ECOTOXICOLOGIA E MEIO AMBIENTE

A toxicologia é a área de estudo dos efeitos nocivos de compostos químicos nos organismos vivos. A toxicidade pode ser definida como a capacidade inerente de um composto químico de causar reações nocivas aos organismos (ROBINSON et al., 2005). Um termo frequentemente utilizado na toxicologia é veneno. Substâncias químicas são frequentemente chamadas de veneno quando apresentam efeitos prejudiciais à saúde dos organismos vivos. Porém, é importante ressaltar que qualquer substância pode ser considerada venenosa, caso o organismo em questão apresente efeitos adversos à sua saúde quando exposto a certa dose da substância. Com isso, a substância só será venenosa se administrada acima da dose que afeta o organismo. Abaixo dessa dose, a substância não é venenosa (WALKER et al., 2012).

A ecotoxicologia vem se desenvolvendo muito nas últimas décadas (KENDALL et al., 2001). O termo reflete o crescimento na preocupação com os danos causados nos ecossistemas devido à atividade industrial. Mais que isso, reflete o entendimento de que é muito difícil garantir a proteção da saúde humana sem a garantia da proteção ao meio ambiente (NEWMAN, 2015). A ecotoxicologia pode ser definida como a área de estudo dos efeitos nocivos de compostos químicos no meio ambiente (KENDALL et al., 2001). Mais especificamente, Walker et al. (2012) atentam que a ecotoxicologia se preocupa com os efeitos causados por substâncias químicas desde o nível do indivíduo até seu impacto no ecossistema.

O indivíduo é entendido como o nível básico de um sistema ecológico. A população compreende um grupo de indivíduos. A comunidade é essencialmente grupos de indivíduos diferentes que coexistem interagindo em um ecossistema. Os sistemas ecológicos são bem resistentes a distúrbios da natureza como secas, enchentes, incêndios, etc.. Porém, poluentes podem acabar com o equilíbrio das comunidades existentes nos ecossistemas (KENDALL et al., 2001).

3.3 ENSAIOS DE ECOTOXICIDADE

Ensaio de ecotoxicidade podem ser agudos ou crônicos, podendo ser realizados com o objetivo de determinar efeitos nocivos de curto e longo prazo, respectivamente.

Alguns efeitos nocivos geralmente observados na população de organismos-teste são letalidade, reprodução e mobilidade (KENDALL et al., 2001).

A ecotoxicidade aguda é o dano severo e rápido, que geralmente se manifesta em um período de exposição de 1 a 4 dias, causado pelo composto químico no organismo vivo (CETESB, 2010).

A ecotoxicidade crônica é o dano, que geralmente se manifesta em um período de exposição longo de dias, meses ou anos, causado pelo composto químico no organismo vivo (CETESB, 2010).

Os efeitos tóxicos nos organismos vivos podem ser letais, quando levam o organismo à morte, e subletais, quando afetam a reprodução, respostas fisiológicas e bioquímicas (KENDALL et al., 2001).

A CL(I)50 é a Concentração Letal Mediana. Ela é definida como a concentração inicial de um composto químico que causa a morte de 50% do organismo-teste em um determinado período de exposição que pode ser de 1 a 4 dias (CONAMA 357/2005).

A CE(I)50 é a Concentração Efetiva Mediana. Ela é definida como a concentração inicial de um composto químico que causa efeito (sobre a mobilidade, por exemplo) de 50% do organismo-teste em um determinado período de exposição que pode ser de 1 a 4 dias (CONAMA 357/2005).

A CI(I)25 é a Concentração de 25% de Inibição. Ela é definida como a concentração inicial de um composto químico que causa a redução de 25% da reprodução do organismo-teste em um determinado período de exposição que pode ser de 1 a 4 dias (CONAMA 357/2005).

A CENO é a Concentração de Efeito Não Observado. Ela é definida como a maior concentração de um composto químico que não causa danos estatisticamente significativos na sobrevivência, crescimento e/ou reprodução do organismo-teste exposto em um determinado período (CONAMA 357/2005).

A CEO é a Concentração de Efeito Observado. Ela é definida como a menor concentração de um composto químico que causa danos estatisticamente significativos na sobrevivência, crescimento e/ou reprodução do organismo-teste exposto em um determinado período (CONAMA 357/2005).

Muitos são os fatores que influenciam os ensaios de ecotoxicidade com organismos aquáticos (ROBINSON et al., 2005). Estes fatores podem ser divididos em bióticos, quando estão relacionados com o sistema biológico do organismo, e abióticos,

quando estão relacionados com fatores não vivos dos ecossistemas, como exemplo pH, temperatura, oxigênio dissolvido, etc. (NEWMAN et al., 2015).

Recomenda-se que os organismos-testes tenham a mesma idade e que sejam jovens, uma vez que é um estágio da vida em que o organismo está mais sensível às substâncias tóxicas que organismos adultos. Desse modo, o ensaio ecotoxicológico fica mais robusto (USEPA, 2002).

O pH, temperatura do meio, concentração de oxigênio dissolvido e a dureza da água são os fatores abióticos que mais influenciam os resultados de ensaios de ecotoxicidade. Isto porque estes fatores influenciam como os poluentes se ligam a outras substâncias, como eles são transportados e a quantidade que estão disponíveis no meio. Por isso, estes fatores abióticos citados precisam ser monitorados durante o ensaio (ZAGATTO e BERTOLETTI, 2008).

O pH pode determinar a ionização de certos poluentes, como por exemplo: a amônia, o cianeto e sulfeto de hidrogênio (ZAGATTO e BERTOLETTI, 2008). As formas não ionizadas costumam ser mais tóxicas. O oposto vale para os metais, que geralmente nas suas formas iônicas livres são mais tóxicos (SPRAGUE, 1985).

A temperatura do meio afeta tanto a taxa metabólica dos organismos presentes no ecossistema, quanto a solubilidade de oxigênio e de outros compostos (tóxicos ou necessários ao metabolismo do organismo) (ZAGATTO e BERTOLETTI, 2008).

O oxigênio dissolvido no meio impacta seriamente os ensaios de ecotoxicidade, uma vez que os organismos aeróbios precisam de oxigênio para sobreviver. A ausência de oxigênio pode ocasionar a morte de certa quantidade do organismo-teste, mascarando o resultado do ensaio (BARRON, 1995).

A dureza da água do meio pode afetar a ecotoxicidade de muitos poluentes, especialmente os metais. Estes geralmente são menos tóxicos quanto maior for a dureza da água (ZAGATTO e BERTOLETTI, 2008).

3.3.1 ENSAIOS DE ECOTOXICIDADE AGUDA

Os ensaios de ecotoxicidade aguda são realizados com o objetivo de investigar os efeitos nocivos de certos agentes químicos sobre um organismo-teste exposto em um período curto de tempo, geralmente de 1 a 4 dias. Geralmente a letalidade é o efeito nocivo escolhido como observação (ROBINSON et al., 2005).

Este tipo de ensaio é bastante utilizado devido a sua facilidade de realização, baixo custo e obtenção rápida de resultados (VAN LEEUWEN, 1988).

Devido à facilidade de realização, baixos custos e curto período de duração, os testes de ecotoxicidade aguda foram os primeiros a serem desenvolvidos, constituindo, assim, a base dos dados ecotoxicológicos (BIRGE et al., 1985).

3.3.2 ENSAIOS DE ECOTOXICIDADE CRÔNICA

Os ensaios de ecotoxicidade crônica são realizados com o objetivo de investigar o efeito nocivo de certo agente químico sobre um organismo-teste exposto em um longo período de tempo. Este tipo de ensaio observa efeitos letais e subletais que surgem no decorrer da exposição prolongada do agente químico em teste (ROBINSON et al., 2005). Este tipo de ensaio é importante, já que devido a efeito de diluição dos poluentes despejados nos corpos hídricos, os organismos de um ecossistema podem se encontrar expostos a níveis subletais dos poluentes (ZAGATTO E BERTOLETTI, 2008).

Os ensaios de ecotoxicidade crônica utilizam os organismos-testes em suas fases mais críticas de vida, tornando o teste mais robusto (ZAGATTO E BERTOLETTI, 2008). Porém, requerem maior custo e quantidade de tempo para sua realização (ZAGATTO E BERTOLETTI, 2008).

Dois ensaios de ecotoxicidade crônica têm sido realizados com maior frequência mundialmente (ZAGATTO E BERTOLETTI, 2008). O primeiro, mais utilizado, utiliza o organismo-teste do gênero *Ceriodaphnia*, tem sete dias de duração e é utilizado para avaliar amostras de águas e efluentes líquidos. O segundo utiliza o organismo-teste do gênero *Daphnia*, tem duração de 21 dias e é mais utilizado para avaliar a ecotoxicidade de novas formulações químicas (ZAGATTO E BERTOLETTI, 2008).

3.3.3 ENSAIOS COM METODOLOGIA DE AVALIAÇÃO E IDENTIFICAÇÃO DE TOXICIDADE (AIT)

A metodologia de Avaliação e Identificação de Toxicidade (AIT) consiste na manipulação física e química do efluente, em conjunto com ensaios de ecotoxicidade, a fim de identificar e confirmar os agentes responsáveis por causar ecotoxicidade no efluente (DORN e COMPERNOLLE, 1995).

Um estudo de AIT é dividido em três fases, que podem ser feitas separadamente ou em paralelo (USEPA, 1991).

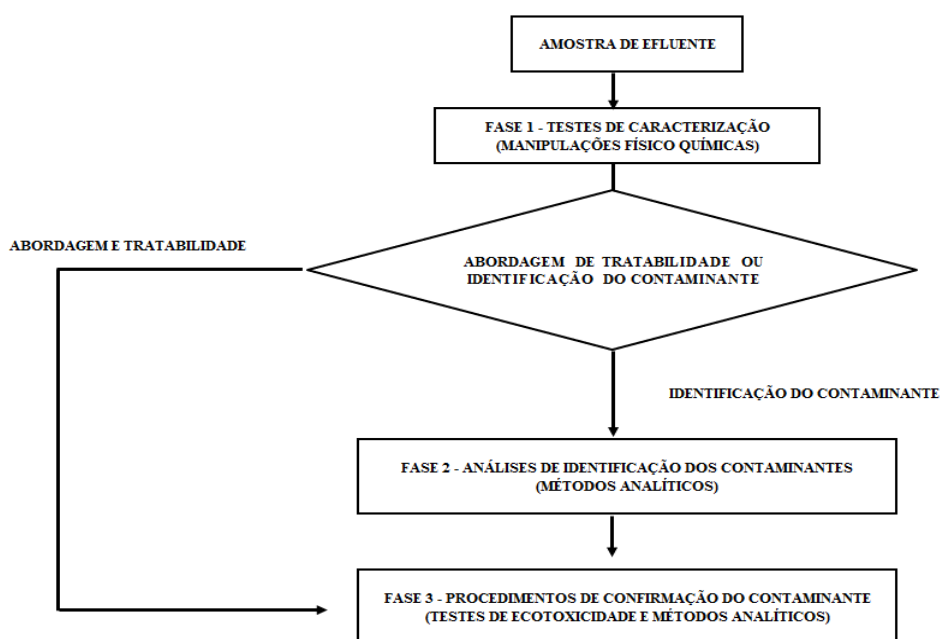
A primeira fase, chamada fase de caracterização, consiste em métodos de isolamento ou remoção de um grupo de compostos, a fim de caracterizar a natureza físico-química dos agentes responsáveis pela ecotoxicidade no efluente (DORN e COMPERNOLLE, 1995).

Características como solubilidade, volatilidade e filtrabilidade são determinadas, sem a identificação específica do agente responsável pela ecotoxicidade (Methods for TIEs). Esta primeira fase, também chamada de Fase I, é um primeiro passo para a identificação dos componentes tóxicos, mas os dados gerados também permitem o desenvolvimento de métodos de tratamento para remoção de ecotoxicidade (EPA, 1991).

A segunda fase, também chamada de Fase II ou de fase de identificação, consiste em métodos analíticos específicos para a identificação dos compostos removidos na Fase I. Com isso, é possível identificar os compostos que possivelmente causam ecotoxicidade no efluente (EPA, 1991).

A terceira fase, também chamada de Fase III ou fase de confirmação, consiste em métodos químicos e ecotoxicológicos, a fim de confirmar os compostos suspeitos de serem contaminantes, que foram caracterizados na Fase I e identificados na Fase II (EPA, 1991). Com esta etapa, é possível concluir, então, os componentes que conferem ecotoxicidade ao efluente.

A Figura 5 ilustra um esquema geral das fases da metodologia AIT.



3.3.4 Figura 5. Esquema geral das fases da metodologia AIT
 ORGANISMOS-TESTE

A seguir serão descritos alguns organismos-teste utilizados em ensaios de ecotoxicidade de efluentes industriais pertencentes a todos os níveis tróficos, produtores, consumidores e decompositores, do ecossistema aquático.

- Gênero *Daphnia*

Os microcrustáceos do gênero *Daphnia* representam uma parte importante de muitos ecossistemas aquáticos e é fonte de alimento para os peixes (ROBINSON et al., 2005).

As espécies *Daphnia similis* e *Daphnia magna* são bastante utilizadas em ensaios de ecotoxicidade devido a sua alta sensibilidade aos poluentes e facilidade de cultivo em laboratório. Porém, não ocorrem naturalmente no Brasil (ZAGATTO E BERTOLETTI, 2008).

A espécie *Daphnia similis* possui comprimento de 0,5 a 5 mm (ZAGATTO E BERTOLETTI, 2008).

O crescimento do indivíduo do gênero *Daphnia* ocorre após a muda (ecdise), período em que os artrópodes mudam seu exoesqueleto. Fases pré-adultas mudam quase diariamente, enquanto a mudança ocorre de dois ou três dias para a fase adulta. Esse gênero torna-se capaz de reproduzir a partir do seu 3º ao 6º estágio de vida, dando crias, em condições favoráveis de reprodução, como alimento disponível, oxigênio dissolvido e temperatura ideal, entre 4 a 65 jovens imediatamente antes de cada ecdise (ZAGATTO E BERTOLETTI, 2008).

A reprodução desse gênero é partenogenética, o que significa que a produção de filhotes ocorre sem a fecundação do óvulo, dando origem a clones das mães reprodutoras. Com isso, a população constitui-se inteiramente de fêmeas. O aparecimento de machos ocorre quando há um distúrbio no meio como falta de alimento, mudança de temperatura, superpopulação, etc. (MELÃO, 1999). Os ovos, que são fecundados pelos machos, eclodem quando as condições do meio se mostram favoráveis (BARNES, 1984).

O gênero *Daphnia* pertence ao nível trófico dos consumidores secundários, alimentando-se de organismos consumidores primários como protozoários e rotíferos, além também de se alimentarem de produtores como algas e bactérias autótrofas (ZAGATTO e BERTOLETTI, 2008).

A

Figura 6 apresenta um organismo de *Daphnia similis* adulto.



Figura 6. *Daphnia similis* adulta.
Fonte: Próprio autor

- Gênero *Ceriodaphnia*

Os microcrustáceos de água doce do gênero *Ceriodaphnia* medem geralmente entre 0,8 a 0,9 mm de comprimento. É um gênero com alta sensibilidade a poluentes, distúrbios no meio e de fácil cultivo em laboratório, o que faz com que seja bastante utilizado em ensaios ecotoxicológicos (Environmental Protection Series - EPS, 2007).

Cada organismo fêmea produz de 3 a 4 crias por reprodução partenogenéticas por semana. Tal como o gênero *Daphnia*, alterações no meio como falta de alimento, superpopulação ou mudança de temperatura leva ao surgimento de machos (CETESB, 1991).

Este gênero se alimenta de microalgas e serve de alimento para peixes e outros vertebrados (CETESB, 1991). Apresentam baixa variabilidade genética e mobilidade (PUSCEDDU, 2009).

A espécie *C.dubia* vem sendo utilizada como organismo-teste desde 1985, sendo uma espécie padronizada para ensaios de ecotoxicidade crônica pela norma NBR 13373 (ABNT, 2017).

O gênero *Ceriodaphnia* pertence ao nível trófico dos consumidores secundários, alimentando-se de organismos consumidores primários como protozoários e rotíferos, além também de se alimentarem de produtores como algas e bactérias autótrofas (ZAGATTO e BERTOLETTI, 2008).

A

Figura
organismo de
dubia.



7 apresenta um
Ceriodaphnia

Figura 7. *Ceriodaphnia dubia*
Fonte: www.cfb.unh.edu

- *Danio rerio*

A espécie de peixes *Danio rerio* habita águas doces e paradas. Possuem uma coloração marrom claro com laterais azuis e douradas (machos) ou prateadas (fêmeas), com listras alternadas, medindo em média 4,5 cm um adulto (ALMEIDA, 2013).

As fêmeas podem gerar centenas de ovos diariamente, pois podem acasalar todos os dias (ALMEIDA, 2013), enquanto os machos passam por uma fase de hermafroditismo juvenil, e, por isso, possuem um crescimento inicial indiferenciado, tendo uma diferenciação sexual em torno do 23º - 25º dia (ZHANG et al., 2013).

Possuem um pequeno tamanho, rápido desenvolvimento e tempo de geração, além de facilidade de cultivo em laboratório, adaptação a grandes variações de pH, temperatura e dureza da água, por isso, são de grande utilização para ensaios de ecotoxicidade no Brasil (ALMEIDA, 2013). Além desses motivos, a sua grande sensibilidade a contaminantes torna grande a utilização desta espécie para ensaios de ecotoxicidade (MENEZES E SANTOS, 1999).

A espécie de peixes *Danio rerio* está no nível trófico dos consumidores terciários, alimentando-se dos consumidores secundários, como por exemplo crustáceos, moluscos, vermes, equinodermos e outros organismos consumidores secundários (ZAGATTO e BERTOLETTI, 2008).

A

Figura 8 apresenta um peixe *Danio rerio* em um aquário em período de aclimação.



Figura 8. *Danio rerio*
Fonte: ALMEIDA(2013)

- *Vibrio fischeri*

A bactéria *Vibrio fischeri* é uma espécie marinha gram-negativa, anaeróbia e facultativa, que apresenta luminosidade em condições adequadas. Sua cadeia respiratória está ligada ao sistema de consumo de luminescência. Com isso, sua luminosidade diminui quando a bactéria está exposta a contaminantes (ALMEIDA, 2013).

É uma espécie muito utilizada para ensaios de ecotoxicidade, devido a fácil utilização nos ensaios e não ter necessidade de cultivo em laboratório (ALMEIDA, 2013).

Os ensaios consistem em avaliar a luminescência perdida ao expor o organismo-teste a diferentes diluições e comparadas a amostra controle, notando toxicidade quando há perda de luz emitida, devido a interferência dos contaminantes no sistema enzimático dessa bactéria (BARRETO, 1995).

A bactéria *Vibrio fischeri* pertence ao nível trófico dos decompositores, os quais garantem a degradação de substâncias orgânicas resultantes de organismos mortos ou de seus metabólitos em substâncias mais simples, de forma que estas possam ser mais facilmente assimiladas pelos organismos que estão no nível trófico dos produtores.

A

Figura 9 apresenta uma colônia de bactérias *Vibrio fischeri* apresentando luminosidade à esquerda e no escuro à direita.

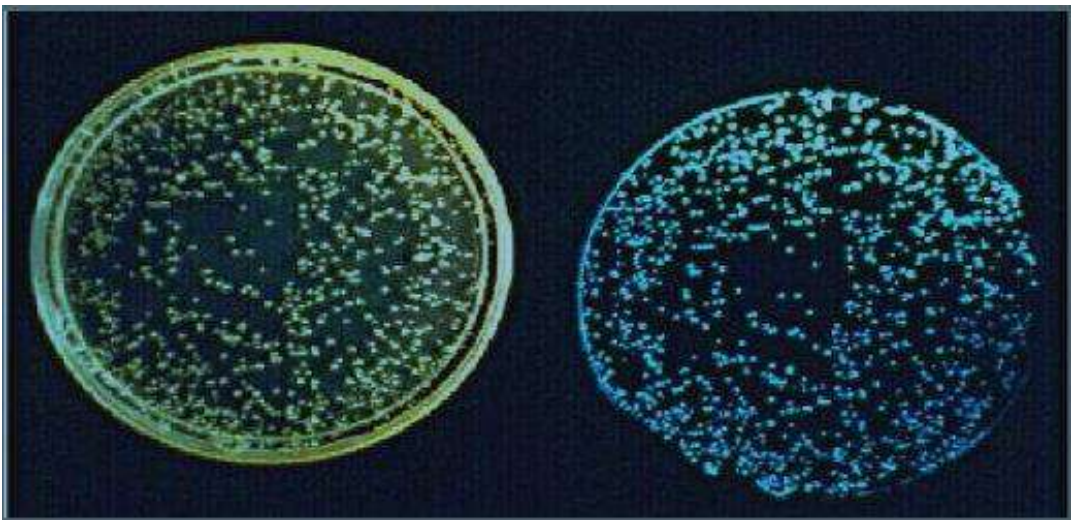


Figura 9. Uma colônia de bactérias *Vibrio fischeri* apresentando luminosidade à esquerda e no escuro à direita. Fonte: (ALMEIDA, 2013)

- *Pseudokirchneriella subcapitata*

Dentre as espécies de algas unicelulares, a *Pseudokirchneriella subcapitata* (Figura 10) se mostra como uma das mais adequadas para a execução de testes de

ecotoxicidade e, também, para a alimentação dos organismos dos gêneros *Ceriodaphnia* e *Daphnia* (ZAGATTO e BERTOLETTI, 2008).

O desenvolvimento de uma cultura dessa espécie ocorre em duas fases. A primeira consiste no isolamento de células com a finalidade de preparar um estoque de algas, que pode ser feito em meio sólido ou líquido, sendo preferível a primeira opção, pois está sujeita a uma menor manutenção, evitando, assim, o risco de contaminação do estoque. A segunda fase é o preparo do cultivo em meio líquido (ZAGATTO e BERTOLETTI, 2008).

Quando o objetivo do preparo do cultivo é a produção de algas para fonte de alimento aos organismos dos gêneros *Ceriodaphnia* e *Daphnia*, a produção pode ser feita em larga escala (6L). Porém, a produção pode ser feita em menor escala, quando o objetivo do cultivo é realizar ensaios de ecotoxicidade com essa espécie de algas (ZAGATTO e BERTOLETTI, 2008).

Essa espécie de algas está no nível trófico dos produtores, então utilizam o gás carbônico do ar e sais minerais dissolvidos na água em material orgânico vegetal e oxigênio (ZAGATTO e BERTOLETTI, 2008).



Figura 10. Foto da alga *Pseudokirchneriella subcapitata*
Fonte: www.ecotoxcentre.ch

3.3.5 PRINCIPAIS CLASSES DE POLUENTES ENCONTRADOS EM EFLUENTES DE REFINARIAS DE PETRÓLEO

A identificação de todas as substâncias tóxicas presentes nos efluentes é analítica e economicamente inviável, assim como estabelecer um padrão de emissão para cada substância. Ademais, não seria efetivo ter um padrão de emissão para cada substância, uma vez que os possíveis efeitos sobre a biota aquática ocorrem também devido à interação dos poluentes (WALSH et al., 1980). Porém, conhecer as características das classes dos poluentes pode ajudar em uma análise qualitativa rápida sobre a possibilidade de um efluente apresentar ecotoxicidade.

Compostos inorgânicos

Diversos são os compostos inorgânicos capazes de causar ecotoxicidade. Dentre esses, os metais, os quais podem ser encontrados nos ecossistemas nas formas de compostos, complexos e íons metálicos (NEWMAN et al., 2015). Muitos deles são necessários para o metabolismo dos organismos vivos. Porém, na maioria dos casos, eles se tornam poluentes após a atividade humana, como por exemplo: mineração ou descarte de efluentes que contém metais (WALKER et al., 2012).

Os elementos da coluna 1 e 2 da tabela periódica têm tendência de perderem seus elétrons, sendo assim encontrados nos ecossistemas na forma de cátions. Os elementos de transição têm mais tendência de compartilharem seus elétrons por ligações covalentes, o que faz com que sejam encontrados nos ecossistemas na forma de compostos, complexos e íons metálicos (WALKER et al., 2012). Alguns destes, como por exemplo, o cobre e o ferro, participam de reações de transferência de elétrons envolvendo o oxigênio, o que pode produzir o radical livre hidroxila ($\bullet\text{OH}$) e superóxido ($\bullet\text{O}_2^-$). Estes radicais livres causam danos ao DNA, RNA, proteínas, lipídios e membranas celulares do núcleo mitocondrial (KENDALL et al., 2001).

Em geral, os metais encontram-se, segundo (ZAGATTO e BERTOLETTI, 2008):

- Livres e dissolvidos (metálicos, mono e polivalentes-hidratados).
- Complexados na matéria orgânica dissolvida (geopolímero, ácido húmico e fúlvico).
- Complexos solúveis

- Adsorvidos em partículas coloidais e em particulados orgânicos e inorgânicos suspensos na água.
- Insolúveis, geralmente como sulfetos e carbonatos.

Entender de que forma o metal pode estar presente no efluente é importante para saber melhor a relação entre as fases solúvel, particulada, sedimentada e biológica, além de ser útil para a identificação da ecotoxicidade e da biodisponibilidade (BOTTA-PASCHOAL, 2002).

A principal ação tóxica dos metais está relacionada com a inativação das proteínas (ARAÚJO et al., 2006), seja pela ligação dos metais com proteínas extracelulares, por adsorção às paredes celulares ou por difusão por membrana das paredes celulares, onde são assimilados e influenciam reações enzimáticas (BOTTA-PASCHOAL, 2002).

Naddy et al. (2003) e Sciera et al. (2004) demonstraram a diminuição da ecotoxicidade dos metais de acordo com o aumento da dureza da água. Esta redução pode ser explicada pela proteção dos sítios ativos dos organismos contra os metais, devido às altas concentrações de cálcio (PAQUIN, 2000).

Cooper et al. (2009) estudaram o efeito da toxicidade do cobre, chumbo e zinco juntos e separadamente utilizando o organismo-teste *C.dubia* e água com dureza de 100 mg CaCO₃.L⁻¹. O cobre foi apontado como o metal mais tóxico tanto na ecotoxicidade aguda, quanto na crônica.

Outro composto tóxico inorgânico responsável por causar ecotoxicidade é o nitrogênio amoniacal total (NAT), que é o somatório das espécies NH₃ e NH₄⁺ que se encontram presentes em ambientes aquáticos. Quanto maior o pH, maior a quantidade de nitrogênio na forma livre, NH₃ (BONMATI e FLOTATS, 2002).

A toxicidade do nitrogênio amoniacal está relacionada com a sua forma livre, NH₃, sendo os fatores pH, temperatura e dureza da água responsáveis pela mudança na sua toxicidade (EMERSON et al., 1975; NIMMO et al., 1989; ANKLEY et al., 1990).

Compostos Orgânicos

Alguns compostos orgânicos possuem grupos ionizáveis, o que faz com que eles sejam solúveis em água e reajam com biomoléculas. Outros não possuem grupos ionizáveis, porém são polares devido aos elétrons presentes nas ligações químicas entre seus elementos. Os compostos orgânicos hidrofóbicos são aqueles são apolares e não possuem grupos ionizáveis (NEWMAN et al., 2015).

O petróleo é uma das fontes de compostos orgânicos tóxicos, sendo uma mistura multifásica de hidrocarbonetos, compostos químicos constituídos de carbono e hidrogênio. Estas moléculas são tóxicas para muitos organismos presentes em muitos ecossistemas (NEWMAN et al., 2015). As maiores fontes de poluição de hidrocarbonetos são vazamentos de óleo cru, combustão de combustíveis fósseis e o despejo de resíduos e rejeitos no meio ambiente (WALKER et al., 2012).

Dentre os hidrocarbonetos presentes no petróleo e que são capazes de causar ecotoxicidade, encontram-se os poliaromáticos (HPAs). Essas substâncias contêm dois ou mais anéis aromáticos fundidos e são de grande interesse ambiental devido à baixa biodegradabilidade, alto poder acumulativo e potencial de causar efeitos adversos aos organismos expostos a essas substâncias (VASCONCELLOS et al., 2007). Segundo Nascimento et al. (2007), os HPAs com 2 ou 3 anéis aromáticos apresentam mais efeitos tóxicos letais se comparado aos de massa molecular maior, que possuem um maior poder de causar ecotoxicidade com efeitos de longo prazo. Por contarem com uma baixa solubilidade em água e elevados coeficientes de partição, os HPAs adsorvem-se nos sólidos em suspensão em diversos efluentes industriais, sendo as espécies fenantreno, benzo (a) pireno, criseno, benzo (g,h,i) perileno e dibenzo-antraceno, as mais encontradas nos efluentes de refinarias de petróleo (WHITE et al., 1995).

3.4 LEGISLAÇÃO AMBIENTAL E ECOTOXICIDADE

Apenas alguns estados brasileiros realizam estudos ecotoxicológicos em suas estações de estudo de tratamento de esgoto e efluentes industriais, sendo eles São Paulo, Rio de Janeiro, Santa Catarina, Minas Gerais, Paraná e Rio Grande do Sul. A maioria dos estados está submetida a uma legislação pouco rigorosa em relação ao descarte de efluentes líquidos (MELO et al., 2013).

A seguir serão apresentadas algumas disposições de legislações ambientais de alguns estados brasileiros e também Resolução CONAMA 430/2011, norma federal. As disposições apresentadas referem-se a ecotoxicidade.

Resolução CONAMA 357/2005 (BRASIL, 2005)

A resolução CONAMA 357 do ano de 2005 classifica e enquadra os corpos de água, estabelece condições e padrões de lançamento de efluentes em corpos de águas receptores, além de dar outras providências.

O parágrafo 1º do artigo 34 desta resolução diz que “O efluente não deverá causar ou possuir potencial para causar efeitos tóxicos aos organismos aquáticos no corpo receptor, de acordo com os critérios de toxicidade estabelecidos pelo órgão ambiental competente.”.

O parágrafo 2º do mesmo artigo estabelece que “Os critérios de toxicidade previstos no parágrafo 1º devem se basear em resultados de ensaios ecotoxicológicos padronizados, utilizando organismos aquáticos, e realizados no efluente.”.

Com isso, esta resolução federal estabelecia que os órgãos ambientais relativos a cada estado estabelecessem os padrões para os ensaios ecotoxicológicos.

O artigo 34 descrito brevemente foi revogado pela nova resolução CONAMA 430, que entrou em vigor em 2011.

Resolução CONAMA 430/2011 (BRASIL, 2011)

Esta resolução dispõe sobre os padrões e condição de despejos de efluentes, complementa e altera a resolução CONAMA 357 de 2005.

O artigo 18 desta resolução diz que “O efluente não deverá causar ou possuir potencial para causar efeitos tóxicos aos organismos aquáticos no corpo receptor, de acordo com os critérios de ecotoxicidade estabelecidos pelo órgão ambiental competente”.

O parágrafo 1º deste artigo diz que “Os critérios de ecotoxicidade previstos no caput deste artigo devem basear-se em resultados de ensaios ecotoxicológicos aceitos pelo órgão ambiental, realizados no efluente, utilizando organismos aquáticos de pelo menos dois níveis tróficos diferentes”.

O parágrafo 2º estabelece que “Cabe ao órgão ambiental competente a especificação das vazões de referência do efluente e do corpo receptor a serem consideradas no cálculo da Concentração do Efluente no Corpo Receptor-CECR, além

dos organismos e dos métodos de ensaio a serem utilizados, bem como a frequência de eventual monitoramento.”.

O parágrafo 3º estabelece que “Na ausência de critério estabelecido pelo órgão ambiental para avaliação de ecotoxicidade do efluente no corpo receptor, devem-se utilizar as seguintes diretrizes”:

I - Para efluentes lançados em corpos receptores de água doce Classes 1 e 2, e águas salinas e salobras Classe 1, a Concentração do Efluente no Corpo Receptor-CECR deve ser menor ou igual à Concentração de Efeito Não Observado-CENO de pelo menos dois níveis tróficos, ou seja:

a) CECR deve ser menor ou igual ao CENO quando for realizado teste de ecotoxicidade para medir o efeito tóxico crônico; ou

b) CECR deve ser menor ou igual ao valor da Concentração Letal Mediana (CL50) dividida por 10; ou menor ou igual a 30 dividido pelo Fator de Toxicidade (FT) quando for realizado teste de ecotoxicidade para medir o efeito tóxico agudo;

II - para efluentes lançados em corpos receptores de água doce Classe 3, e águas salinas e salobras Classe 2, a Concentração do Efluente no Corpo Receptor-CECR deve ser menor ou igual à concentração que não causa efeito agudo aos organismos aquáticos de pelo menos dois níveis tróficos, ou seja:

a) “CECR deve ser menor ou igual ao valor da Concentração Letal Mediana-CL50 dividida por 3 ou menor ou igual a 100 dividido pelo Fator de Toxicidade-FT, quando for realizado teste de ecotoxicidade aguda.”.

A resolução também estabelece padrões físico-químicos e condições para o descarte de efluentes em corpos aquáticos. DBO, pH, temperatura, materiais sedimentáveis, óleos e graxas, parâmetros orgânicos e inorgânicos são exemplos dessas condições e padrões.

Legislação do Rio de Janeiro (INEA, 1990)

A norma 213 R-4 de 1990 estabelecida pelo Instituto Estadual do Ambiente (INEA), órgão ambiental do estado do Rio de Janeiro, estabelece padrões para os efluentes industriais.

Esta norma estabelece que “não é permitido o lançamento de efluentes líquidos industriais no corpo receptor, com um número de Unidades de Toxicidade Superior a 8 (UT>8), obtido em testes de toxicidade aguda realizados com peixes *Danio rerio*,

conforme a capacidade de diluição do rio nas condições especificadas”. UT igual a 8 quer dizer que o efluente não pode causar efeitos tóxicos a um nível de diluição inferior a 12,5%.

A mesma norma estabelece ainda que “não é permitido o lançamento contínuo, em rios, de efluentes líquidos industriais com um número de unidades de toxicidade aguda do efluente superior a 8”.

A norma ainda possui critérios específicos em relação ao descarte de efluentes industriais: “7.2 – No caso de lançamento de efluentes líquidos industriais em reservatórios, lagos, baías, estuários, águas oceânicas, águas subterrâneas e de lançamentos em batelada, poderão ser estabelecidas exigências adicionais para cada caso específico”. “7.4 – Poderão ser feitas exigências em relação às estruturas de lançamento de efluentes líquidos industriais, visando evitar, na zona de mistura, condições de toxicidade aguda ou que atuem como barreira à migração e a livre movimentação da biota aquática”.

Legislação de São Paulo (SMA, 2000)

Os parágrafos 1º e 2º desta Resolução (SMA, 2000) dispõem:

§ 1º - “Os organismos utilizados nos testes de ecotoxicidade, assim como os métodos de ensaio, serão definidos pela CETESB, através de normas técnicas específicas”.

§ 2º - “Os limites de ecotoxicidade são estabelecidos para cada efluente, podendo ser reavaliados pela CETESB, desde que a entidade responsável pela emissão apresente estudos sobre ecotoxicidade do efluente a pelo menos três espécies de organismos aquáticos, variabilidade da ecotoxicidade ao longo do tempo e, dispersão do efluente no corpo receptor”.

Segundo esta resolução: Para esta Resolução, as relações que determinam a ecotoxicidade permissível são:

$D.E.R \leq (CE(i)50 \text{ ou } CL(i)50)/100 \text{ ou } D.E.R \leq CENO/10$, onde D.E.R é a diluição do efluente no corpo receptor em %.

Legislação de Santa Catarina – Portaria 017/02 (FATMA, 2002)

A legislação ambiental do estado de Santa Catarina estabelece padrões para ensaios ecotoxicológicos com limites máximos de ecotoxicidade aguda (FT) para os organismos *Daphnia magna* e *Vibrio fischeri*. Os valores são listados na legislação para diferentes atividades industriais. Para as atividades não listadas, fica estabelecido o valor FT=8 para testes com os dois organismos.

3.5 ECOTOXICIDADE DOS EFLUENTES DE REFINARIAS DE PETRÓLEO

Devido a enorme importância do petróleo para o crescimento industrial no último século, efluentes de petroquímicas e refinarias de petróleo contribuíram muito para a poluição dos ecossistemas aquáticos (BOTALOVA et al., 2009).

A identificação de contaminantes presentes nos efluentes de refinarias de petróleo cresceu bastante devido ao avanço das técnicas de cromatografia gasosa e espectrometria de massa (DORRIS et al., 1972).

Alguns tipos de compostos contaminantes comumente encontrados nos efluentes de refinarias são os mesmos encontrados no óleo cru, exemplo: compostos alifáticos, aromáticos, aromáticos polinucleados e hidrocarbonetos contendo nitrogênio, enxofre e oxigênio (DORRIS et al., 1972).

Muitos estudos de ecotoxicidade focaram na contaminação de ecossistemas aquáticos, mas não se preocuparam em analisar a composição dos efluentes industriais (BOTALOVA et al., 2009).

Ecotoxicidade aguda

Muitos contaminantes presentes nos efluentes de refinarias têm efeitos tóxicos agudos em organismos aquáticos. A ecotoxicidade aguda desses efluentes pode ser reduzida ou removida com a utilização de sistemas de tratamento biológicos. Porém, os sistemas biológicos de tratamento não são capazes de remover todos os contaminantes deletérios, restando, assim, efeitos crônicos nos efluentes tratados (DORRIS et al., 1972).

Os efluentes de refinaria podem conter qualquer um dos elementos presentes no óleo cru, além de agentes químicos que são utilizados como aditivos no processo de refino (DORRIS et al., 1972).

Dorris et al. (1972) realizaram ensaios de ecotoxicidade com *Daphnia magna* para diferentes efluentes de refinarias. Foi constatado que não há um único poluente que seja responsável pela ecotoxicidade em todas as refinarias. Também se constatou que os compostos orgânicos voláteis contribuem de forma majoritária para a ecotoxicidade aguda.

Ensaios de ecotoxicidade com *Daphnia magna* para efluentes de refinarias de petróleo apontaram maior toxicidade para a fração volátil em relação à parte não volátil (DORRIS et al., 1972). Os autores creditaram a maior toxicidade da fração volátil à presença de amônia, cianetos, sulfetos e famílias de hidrocarbonetos de 10 a 20 carbonos.

Reece (1983) realizou ensaios de ecotoxicidade com *Daphnia magna* para diferentes frações de efluentes de refinaria. Foi detectada ecotoxicidade causada pela amônia quando o pH do efluente encontra-se elevado. Foi, também, constatado que os aromáticos polinucleares não causaram ecotoxicidade isoladamente, mas sim em conjunto, o que mostra a presença de efeito sinérgico desses componentes para causar efeitos tóxicos.

Harris (1994) verificou que o naftaleno é a fração do óleo cru mais tóxico para a *Daphnia magna*. Segundo o autor, o fluoreno, antraceno e o fenantreno podem também ser significantes para a ecotoxicidade para *Daphnia magna*.

Wong et al. (1996) supõem em seu estudo que os ácidos naftênicos são os principais responsáveis pelos efeitos tóxicos para os peixes. Os ensaios foram realizados com a espécie de peixe *Oncorhynchus mykiss*.

Damato et al. (1996) realizaram ensaios ecotoxicológicos com *Daphnia magna* e *Daphnia similis* com efluente da refinaria da Petrobras em Capuava em diversas fases do sistema de tratamento de efluentes. Foi constatado em estudo no artigo citado anteriormente que os principais agentes tóxicos do efluente da refinaria, são o criseno, o pireno, o antraceno e o fluoreno.

Mattews (1976) foi outro autor que avaliou a redução de ecotoxicidade em diversas fases do sistema de tratamento de uma refinaria de petróleo. Foi constatado que o sistema de lodo ativado é muito eficiente na remoção de carga tóxica.

Ecotoxicidade crônica

Maffazzioli (2011) avaliou a eficiência de ensaios de ecotoxicidade crônica utilizando o microcrustáceo *Ceriodaphnia dubia* e o nematódeo *Caenorhabditis elegans* para o efluente tratado de uma refinaria de petróleo do Rio Grande do Sul. Não foi constatada ecotoxicidade para o organismo-teste *C.dubia*. Porém, os resultados apresentaram ecotoxicidade crônica para o *C.elegans*, o que prova uma maior sensibilidade dessa espécie para um ensaio ecotoxicológico com o efluente testado.

Sherry et al. (1994) realizaram ensaios de ecotoxicidade aguda e crônica com efluentes de refinarias de petróleo da província de Ontário no Canadá. Os organismos-testes utilizados foram *Daphnia magna*, para o teste de ecotoxicidade aguda, e *Ceriodaphnia dubia*, *Phimephales promelas*, *Pseudokirchneriella subcapitata*, *Lemma gibba*, *Lactuca sativa* e *Panagrellus redivivus*, para a ecotoxicidade crônica. Foi constatada a ausência de ecotoxicidade aguda, mas a presença de efeitos crônicos subletais aos organismos-teste estudados para o efluente testado.

Petrobras (2005) indica nos ensaios ecotoxicológicos com efluentes tratados de refinarias a ausência de ecotoxicidade aguda, mas a presença de ecotoxicidade crônica. Muitas pesquisas mostram que a maioria dos efluentes de refinaria causam efeitos tóxicos em diferentes graus para diferentes organismos-testes (WAKE, 2005). Muitos ensaios de ecotoxicidade vistos na literatura mostram que os efluentes de refinaria também têm efeitos crônicos no crescimento e reprodução das espécies testadas (WAKE, 2005).

3.6 ESTUDOS DE CASOS

A seguir estão apresentados cinco estudos de caso de ecotoxicidade crônica de efluentes de refinarias de petróleo. Primeiro caso de estudo realiza ensaios de ecotoxicidade crônica em duas refinarias do Canadá com diferentes organismos-teste.

O estudo de caso número 2 realizou ensaios com o organismo-teste *Jordanella floridae* também para o efluente de uma refinaria no Canadá.

No terceiro estudo de caso, os autores realizaram operações unitárias, a fim de separar os compostos tóxicos do efluente de uma refinaria e, em seguida, realizaram ensaios de ecotoxicidade crônica com esta porção separada do efluente e uma cromatografia gás-líquido para identificar os componentes presentes.

Os casos de estudo 1 AIT e 2 AIT foram realizados seguindo a metodologia AIT. No caso número 1 AIT, a autora realizou ensaios para 5 amostras, coletadas em datas diferentes, de um efluente de uma refinaria brasileira.

O último caso de estudo, 2 AIT, reuniu dados de ensaios de ecotoxicidade seguindo a metodologia AIT para diferentes refinarias de petróleo e analisou as estratégias tomadas por cada uma para a remoção dos compostos tóxicos.

3.6.1 ECOTOXICIDADE CRÔNICA DE EFLUENTES DE REFINARIAS DE PETRÓLEO

A seguir, serão descritos com maiores detalhes alguns estudos de ecotoxicidade crônica em efluentes de refinaria de petróleo.

- **Estudo de caso 1 (SHERRY et al., 1994)**

Os autores deste estudo realizaram ensaios de ecotoxicidade para, dentre outras coisas, avaliar a ecotoxicidade crônica, que é o foco deste estudo, dos efluentes tratados de duas refinarias (A e B) em Ontário, no Canadá. Um processo de evaporação à 45 °C com o efluente coletado foi realizado, a fim de preparar as amostras de efluentes que seriam usados no teste de ecotoxicidade. Com isso, é importante ressaltar que este fato pode ter influenciado nos resultados do estudo, uma vez que compostos voláteis, que poderiam afetar a ecotoxicidade do efluente, podem ter sido removidos da amostra pela evaporação.

Os organismos-teste utilizados para o estudo de ecotoxicidade crônica foram *Pimephales promelas*, *Pseudokirchneriella subcapitata*, *Ceriodaphnia dubia*, *Lemma gibba* e o nematódeo *Panaggrellus redivivus*. Análises foram feitas pelos autores que registraram a presença de hidrocarbonetos poliaromáticos e compostos organossulfurados nos efluentes das duas refinarias. O estudo não realizou uma confirmação dos compostos suspeitos de causarem ecotoxicidade crônica nos efluentes, mas os autores propuseram que estes agentes químicos seriam os principais tóxicos dos efluentes.

As amostras do efluente da refinaria nomeada de A, no estudo, revelou ecotoxicidade crônica para todos os organismos-testes utilizados no estudo de

ecotoxicidade crônica, enquanto o efluente da refinaria B não acusou ecotoxicidade crônica para nenhum dos organismos-teste.

Conforme visto na revisão bibliográfica, os principais processos que geram compostos organosulfurados nos efluentes das refinarias de petróleo são o hidrotreatamento e o tratamento mercox. Em relação aos hidrocarbonetos poliaromáticos, seus principais processos são o hidrotreatamento, isomerização e polimerização.

- **Estudo de caso 2 (ROWE et al., 1983)**

Neste estudo de caso, os autores realizaram ensaios de ecotoxicidade crônica, estudando os efeitos de um efluente tratado de refinaria de petróleo no crescimento, sobrevivência e reprodução no peixe *Jordanella floridae*.

A Tabela 2 apresenta os valores das análises físico-químicas das amostras do efluente tratado da refinaria que foi recebido para o seu estudo.

Tabela 2. Análises físico-químicas das amostras do efluente tratado para o estudo de caso 2 Rowe et al. (1983).

	Limite do governo Canadense	Todas as Amostras recebidas	Todas amostras usadas subletalmente	Experimento crônico com <i>Jordanella</i>	Experimento de crescimento de truta	Experimento de locomoção de truta	Experimento crônico com <i>Daphnia</i>
Número de lotes	-	94	68	30	14	9	9
Dureza total (mgCaCO ₃ /L)	-	370 (180)	360 (120)	300 (59)	440 (200)	330 (29)	420 (69)
Alcalinidade total (mgCaCO ₃ /L)	-	87 (38)	89 (37)	110 (27)	62 (31)	73 (51)	100 (32)
pH	6,0 -9,5	7,4 (0,28)	7,4 (0,32)	7,3 (0,47)	7,5 (0,24)	7,6 (0,19)	7,2 (0,07)
Oxigênio dissolvido (mgO ₂ /L)	-	4,6 (1,1)	4,4 (1,1)	4,0 (1,4)	4,6 (0,86)	4,8 (0,71)	5,3 (1,8)
Resíduos não filtráveis, 105°C (mg/L)	25	43 (30)	41 (34)	37 (23)	29 (12)	52 (11)	71 (73)
Resíduos não filtráveis totais (mg/L)	-	12 (9,3)	11 (10)	9,3 (5,9)	8,1 (4,0)	14 (3,4)	20 (24)
Óleos e graxas (mg/L)	10	27 (63)	20 (50)	9,7 (5,9)	9,6 (5,2)	16 (8,1)	69 (130)

Nitrogênio Amoniacal (mgN-NH ₃ /L)	12,5	19 (15)	17 (13)	13 (5,7)	13 (7,7)	32 (12)	20 (26)
Fenóis (µg/L)	1000	360 (2800)	44 (37)	48 (28)	30 (11)	31 (13)	74 (79)
Sulfeto (µg/L)	300	<47 (76)	<54 (87)	<80 (130)	<40 (0)	<40 (0)	<25 (7,8)
Cianeto (µg/L)	-	<260 (250)	<200 (200)	<120 (160)	110 (390)	290 (200)	410 (230)

Fonte: ROWE et al. (1983). Média dos resultados e os desvios padrões.

Os testes foram realizados em dez tanques de 27L com 25 peixes de *J. floridae* entre 7 e 10 dias de idade, permitindo assim dois tanques para controle (0% em volume de efluente) e quatro testes, replicados, de concentrações diferentes de efluentes (0,13%, 0,92%, 9,1% e 28%). A mortalidade, crescimento e deficiências causadas nos peixes foi observada no período de 32 dias quando o número de peixes foi reduzido para 15 em cada tanque; 47 dias quando a redução chegou a 6 peixes; 63 dias quando a redução chegou a 5 peixes; e 92 dias que foi o tempo final de exposição de teste. A produção de ovos foi observada durante um período de 24 dias a partir do sexagésimo sexto dia. A temperatura dos tanques foi controlada para operar em uma média entre 25,3 e 25,5°C. A média de pH foi controlada para operar em 7,3.

Nenhuma das concentrações testadas causou número de mortes significativas nos peixes. A concentração de 28% apresentou efeitos subletais aos peixes do estudo, sendo, então, tóxico no aspecto crônico. Até a concentração de 0,92% de efluente não foi apresentada ecotoxicidade crônica. A concentração de 9,1% apresentou apenas como efeito subletal a redução do tamanho dos peixes de gênero masculino, enquanto o tamanho do gênero feminino aumentou em relação aos peixes do controle. Por isso, os autores consideraram a concentração de 9,1% em volume de efluente como sendo a concentração que começa a apresentar efeitos subletais ao organismo-teste do estudo.

Para os autores, os agentes tóxicos foram os sólidos suspensos e o nitrogênio amoniacal, pois somente estes estavam acima dos limites da regulamentação do Canadá, mas não realizaram nenhum teste para confirmar os componentes que estariam causando ecotoxicidade crônica.

Conforme visto na revisão bibliográfica, o nitrogênio amoniacal é gerado no efluente das refinarias de petróleo a partir dos processos: hidrotreamento, isomerização, polimerização, dessalgação, destilação a vácuo, craqueamento térmico, coqueamento retardado, craqueamento catalítico, tratamento do gás e recuperação de enxofre. Já os

sólidos em suspensão têm como suas principais origens os processos de dessalgação, craqueamento catalítico e reforma catalítica.

- **Estudo de caso 3 (DORRIS et al., 1972)**

Os autores deste estudo utilizaram métodos de extração com solvente (hexano, cloro-metiletileno e tolueno), adsorção com carvão ativado e tanque de flash, vaso onde um líquido saturado passa por redução de pressão ao passar por uma válvula de estrangulamento, para remover os compostos tóxicos de um efluente de uma refinaria. Em seguida, realizaram testes de ecotoxicidade para os organismos *Daphia magna* e *Pimephales promelas*. Os autores também realizaram análises de cromatografia gás-líquido para determinar os componentes da mistura tóxica.

Os autores deixaram algumas amostras abertas no laboratório antes de realizar o contato com os organismos-testes e perceberam que a ecotoxicidade foi reduzida para estas amostras, mostrando que as substâncias tóxicas podem ter sido evaporadas, precipitadas ou terem sido biodegradadas. Também reportaram que as amostras nas quais foram utilizadas extração tornaram-se mais tóxicas, supostamente por resíduos de solvente que permaneceram no extrato do efluente, o que causou uma interferência.

Os autores constataram que a porção volátil das amostras de efluente foram de maior influência para a ecotoxicidade aguda nos testes realizados com os organismos-testes. As análises de cromatografia gasosa indicaram a presença de compostos metil e etil fenóis, tricosano ($C_{23}H_{48}$) e hexacosano ($C_{26}H_{54}$).

Em suas análises, reportaram que as concentrações de cobre, zinco, lítio, ferro, cromo, níquel e cádmio estavam abaixo de causar efeitos agudos de ecotoxicidade, mas que estavam acima de concentrações passíveis de causar efeitos crônicos.

Algumas das amostras não apresentaram ecotoxicidade aguda com os organismos utilizados em um período de 96 horas, porém, testes de 30 dias mostraram efeitos deletérios causados para ambos os organismos-testes.

3.6.2 ESTUDOS DE CASOS ANALISADOS COM A METODOLOGIA DE AVALIAÇÃO E IDENTIFICAÇÃO DE TOXICIDADE (AIT)

Devido à diversidade dos prováveis contaminantes responsáveis pela ecotoxicidade de efluentes de refinaria de petróleo apontados pela literatura, levantaram-se alguns estudos que utilizaram a metodologia AIT, para reconhecimento dos possíveis agentes tóxicos encontrados em efluentes de diferentes refinarias, a fim de investigar a origem dos contaminantes em cada uma. Ao final, são feitas sugestões de operações unitárias para a remoção dos contaminantes nos efluentes da refinaria estudada. Não é proposta de este trabalho investigar a melhor operação unitária, apenas sugerir alguma que atinja o objetivo de remover os contaminantes.

- **Estudo de caso AIT 1 (DAFLON, 2015)**

Daflon (2015) realizou ensaios de AIT com 5 amostras de efluente de uma refinaria de petróleo brasileira. A primeira amostra analisada foi sem ajuste de pH durante as manipulações nas etapas de filtração, aeração e coluna C18. Apenas a Fase I da metodologia AIT foi aplicada neste ensaio. Análises físico-químicas realizadas na amostra coletada apresentaram valores de pH igual a 6,90, nitrogênio amoniacal total (NAT) de 5,89 mg.L⁻¹ de N-NH₃, condutividade 1713 µS.cm⁻¹ e dureza de 170 mg.L⁻¹ de CaCO₃. A autora obteve redução de ecotoxicidade após as manipulações de graduação do pH para 9,0, adição de EDTA e de tiosulfato de sódio, o que aponta os metais como principais causadores de ecotoxicidade desse efluente.

Segundo (HOCKETT e MOUNT, 1996), cádmio, cobre e mercúrio são os metais que mais fortemente complexados no tratamento com adição de EDTA e tiosulfato de sódio.

A autora comenta o fato da redução de ecotoxicidade ter sido ocasionada com a graduação para o pH 9,0 e aumentou com a graduação para o pH 6,0, o que evidencia a presença de um metal pH dependente. O cobre e o chumbo são metais dependentes do pH (VAN SPRANG e JANSSEN, 2001; SCHUBAUER-BERIGAN et al.,1993a), porém apenas o cobre é fortemente complexado pelo EDTA e tiosulfato de sódio (HOCKETT e MOUNT, 1996). A suspeita da presença de cádmio foi rejeitada, uma vez que a ecotoxicidade causada por este metal diminui com a redução do pH (VAN SPRANG e JANSSEN, 2001; SCHUBAUER-BERIGAN et al.,1993a; CAMPBELL e STOKES, 1985) e o teste de redução do pH apresentou um aumento da ecotoxicidade da amostra. Com isso, os resultados apontaram o cobre como o agente químico

responsável pela ecotoxicidade da amostra, porém necessitando de uma análise química para a confirmação do metal.

Os ensaios realizados com a amostra 2, foram realizados com ajuste de pH durante as manipulações de filtração, aeração e coluna C18. As análises físico-químicas do material indicaram valores de pH igual a 8,0, NAT de 5,04 mg.L⁻¹ de N-NH₃, condutividade de 1713 µS.com⁻¹ e dureza de 170 mg.L⁻¹de CaCO₃. Os resultados de ecotoxicidade apresentados após as manipulações nesta amostra encontram-se na tabela abaixo.

Daflon (2015) constatou que os tratamentos com adição de EDTA e tiosulfato de sódio removeram ecotoxicidade, o que, mais uma vez, indica a presença de metais nos efluentes, tendo como a principal suspeita cádmio, cobre e mercúrio. A filtração no pH igual a 10,0 também removeu a ecotoxicidade da amostra de efluente, o que reforça a suspeita que os metais presentes no efluente sejam os responsáveis pela ecotoxicidade, uma vez que o ajuste de pH igual a 10,0 faz com que os metais pH dependentes formem precipitados insolúveis e sejam removidos pela filtração (VAN SPRANG e JANSSEN, 2001; SCHUBAUER-BERIGAN et al.,1993a; HOCKETT e MOUNT, 1996).

A fim de confirmar os metais como agentes responsáveis pela ecotoxicidade da amostra Daflon (2015) realizou uma filtração com membrana de acetato de celulose (Sartorius) de 0,45 µm, que apresenta grande afinidade por metais (WELTJE, 2010), e obteve a remoção completa da ecotoxicidade. Um teste de ecotoxicidade realizado com o recuperado aderido à membrana apresentou um resultado de ecotoxicidade com CI25% igual a 32,26%, o que comprova a suspeita dos metais serem os agentes tóxicos presentes na amostra de efluente.

Para a amostra 3, não houve redução de ecotoxicidade pelo tratamento com EDTA e tiosulfato de sódio, o que indica que este efluente não apresenta metais em concentrações capazes de causar ecotoxicidade (DAFLON, 2015).

A filtração no pH inicial de 7,6 e no pH igual a 10,0, aeração em pH igual a 10,0 e a passagem da amostra na coluna C18 ajustada para o pH 3,0 foram as manipulações responsáveis por reduzirem significativamente a ecotoxicidade da amostra de efluente.

Análises dos parâmetros inorgânicos e orgânicos da amostra 3 realizados pela autora apresentou altas concentrações de alguns HPAs tais como benzo (a) antraceno (1,14 µg.L⁻¹), benzo(a)pireno (0,845 µg.L⁻¹) e pireno (0,517 µg.L⁻¹) se comparados ao limite de ecotoxicidade crônica proposto por Buchman (2008) para esses compostos que são respectivamente de 0,027 µg.L⁻¹, 0,014 µg.L⁻¹e 0,025 µg.L⁻¹.

Bisson et al. (2000) apresentam um valor de $0,5 \mu\text{g.L}^{-1}$ de concentração de efeito não observado (CENO) de benzo(a)pireno para *C.dubia*, o que reforça o fato deste composto ser um agente tóxico da amostra, já que sua concentração está maior que a do CENO (DAFLON, 2015).

Em relação a amostra 4, as manipulações de filtração, adição de EDTA, tiosulfato de sódio e graduação para o pH igual a 9,0 apresentaram redução significativa da ecotoxicidade, o que indica a presença de metais no efluente como possíveis agentes tóxicos. Porém, como não houve a redução completa da ecotoxicidade após a adição de EDTA e de tiosulfato de sódio, supõe-se que podem existir outros compostos que estejam contribuindo para a ecotoxicidade desta amostra de efluente. A redução significativa da ecotoxicidade após a filtração em pH igual a 10,0 indica que os agentes tóxicos ficaram aderidos no material particulado que ficou retido na filtração (DAFLON, 2015).

Uma análise química realizada pela autora revela a presença dos metais cobre, chumbo e zinco em concentrações maiores que a CENO de $0,002 \text{ mg.L}^{-1}$; $0,0013 \text{ mg.L}^{-1}$ e $0,013 \text{ mg.L}^{-1}$, respectivamente, reportada por Cooper et al. (2009), que utilizou *C. dubia* como organismo-teste (DAFLON, 2015)

A remoção completa da ecotoxicidade, para a amostra 5, após a adição de EDTA e tiosulfato de sódio mais uma vez indicam a presença dos metais divalentes cobre, zinco e chumbo como possíveis agentes tóxicos (DAFLON, 2015)

Para a Fase II da metodologia AIT na amostra 5, foram feitas análises dos parâmetros orgânicos e inorgânicos, que ressaltaram a presença dos metais divalentes cobre, zinco e manganês na análise dos parâmetros inorgânicos, confirmando a suspeita que tinha da presença dos mesmos após as manipulações feitas na Fase I.

Na Fase III da metodologia AIT, a fim da confirmação de ecotoxicidade, a autora realizou um estudo de correlação da ecotoxicidade do efluente com a ecotoxicidade dos metais (cobre, zinco, níquel e chumbo) e suas respectivas concentrações no efluente. O cobre foi o metal que obteve melhor correlação com a ecotoxicidade obtida.

O coeficiente de correlação de 0,88 obtido pela autora, indica uma boa correlação de ecotoxicidade do cobre com a ecotoxicidade das amostras de efluentes estudadas por Daflon (2015). A autora concluiu que o cobre não foi o único responsável pela ecotoxicidade devido ao valor da inclinação obtido igual a 0,64, porém, esse foi indicado como o principal causador de ecotoxicidade. Enquanto o zinco esteve presente

em todas as análises químicas feitas para as amostras de efluentes estudadas, o níquel esteve presente em quase todas. Os gráficos de correlação não mostraram boa correlação de ecotoxicidade desses metais com a ecotoxicidade das amostras, porém a autora credita essa correlação ao fato de existir interferência da matriz do efluente com estes compostos e, por isso, a ecotoxicidade desses agentes tóxicos foi atenuada.

Com isso, Daflon (2015) conclui que o zinco, níquel e o chumbo também participam, junto ao cobre, como agentes causadores de toxicidade, que foi confirmado pela correlação de ecotoxicidade, uma vez que estes se encontraram em quase todas as amostras de efluentes e apresentou-se em concentrações maiores que a do CENO para o organismo-teste. Deste modo, a autora confirmou estes quatro metais como os principais responsáveis pela ecotoxicidade nas amostras de efluentes que foram coletadas.

Conforme visto na revisão bibliográfica, os principais processos que geram efluentes com cobre e zinco são a dessalgação, craqueamento catalítico, reforma catalítica e o hidrotreatamento. O chumbo também é gerado no efluente a partir desses processos e, também, o tratamento bender. O níquel no efluente deve-se ao tipo de petróleo que é processado nas refinarias brasileiras, que é na sua grande maioria formada de óleos pesados (SPEIGHT, 1991).

Além disso, estes metais podem ser provenientes da corrosão das tubulações, equipamentos ou também podem ser substâncias contidas nos aditivos químicos que são adicionados nos processos de refinarias de petróleo.

- **Estudo de caso AIT 2 (TISCHLER, 2013).**

O autor reuniu dados de testes de AIT realizados em diferentes refinarias de petróleo nos EUA e analisou as diferentes estratégias utilizadas pelas refinarias para remover a ecotoxicidade de seus efluentes.

A seguir descrevem-se os principais poluentes apontados pelo autor como causadores de ecotoxicidade crônica através dos estudos de AIT.

O autor aponta os metais como cobre, lítio, zinco e níquel como substâncias incomuns para causarem ecotoxicidade crônica devido a sua baixa biodisponibilidade, que são reforçadas pela alta dureza dos efluentes, sólidos suspensos totais e traços de compostos orgânicos. Porém, a literatura estudada aponta recorrentemente os metais como causadores de ecotoxicidade crônica.

A **Tabela 1** apresenta a concentração de nitrogênio amoniacal no *end point* realizado nos testes de ecotoxicidade para alguns casos estudados pelo autor.

Tabela 3. Nitrogênio amoniacal no *end point* dos ensaios de ecotoxicidade das refinarias e plantas químicas estudadas por Tischler (2013).

Caso	Teste AIT	Diluição Crítica (Porcentagem do efluente)	Endpoint	NH ₃ -N Ionizado no endpoint (mg/L)
Refinaria 1	Ecotoxicidade aguda 48h <i>P. promelas</i>	100	Sobrevivência. CL50	<1
Planta Química 1	Ecotoxicidade aguda 96h. <i>P. promelas</i>	91	Sobrevivência. CL50	1,38
Planta Química 1 (com 1 mg/L de NO ₂ -NO presente)	Ecotoxicidade aguda 96h. <i>P. promelas</i>	91	Sobrevivência. CL50	1,08

O autor menciona a alta ecotoxicidade do nitrogênio amoniacal com as espécies de peixes utilizadas nos testes de ecotoxicidade.

A **Tabela 1** apresenta os compostos orgânicos identificados nos ensaios de ecotoxicidade das refinarias e plantas químicas estudadas pelo autor.

Tabela 4. Compostos orgânicos identificados nos ensaios de ecotoxicidade das refinarias e plantas químicas estudadas por Tischler (2013).

Caso	Teste AIT	Diluição Crítica (Porcentagem do efluente)	Endpoint	Compostos orgânicos tóxicos
Refinaria 1	Ecotoxicidade aguda 48h <i>C. dubia</i>	100	Sobrevivência. CL ₅₀	Não identificado
Refinaria 5	Ecotoxicidade crônica. 7 dias <i>A. bahia</i> e <i>C.</i> <i>variegatus</i>	42,5	Sobrevivência. CENO	Orgânico polar catiônico
Planta Química 5	Ecotoxicidade crônica. 7 dias <i>A. bahia</i> e <i>M.</i> <i>beryllina</i>	100	Sobrevivência. CENO	n-Propanol

A **Tabela 1** apresenta as medidas de controle adotadas pelas refinarias estudadas pelo autor com a finalidade de mitigarem o problema de ecotoxicidade no efluente.

Tabela 5. Medidas de controle tomadas pelas refinarias estudadas por Tischler (2013).

Caso	Intoxicante	Medida de controle
Refinaria 1	Sólidos totais dissolvidos	Realocar a descarga para um fluxo maior para aumentar a diluição crítica
	Amônia	Melhorar o desempenho do removedor de água ácida Melhorar o controle de tratamento de produtos químicos usados em <i>turnarounds</i>
Refinaria 2	Orgânicos	Realocar a descarga para um fluxo maior para aumentar a diluição crítica
	Sólidos totais dissolvidos	Estabelecer um limite de fluoreto na indústria; Controle o fluoreto na fonte
Refinaria 3	Fluoreto	Melhorar o controle de nitrificação e implementar um limite na indústria
	Nitrito	Melhorar o controle de nitrificação e implementar um limite na indústria
Refinaria 4	Nitrito	Realocar a descarga para um fluxo maior para aumentar a diluição crítica
	Nitrito	
Refinaria 5	Orgânicos	

Foi observado que nenhuma refinaria optou por um tratamento *end-of-pipe*, certamente por optar não ter tanto custo, porém não é possível afirmar que a ecotoxicidade dos efluentes foi eliminada, pois os processos de refino de petróleo são grandes produtores de substâncias tóxicas, com isso, torna-se arriscado não ter um tratamento adequado ao final do processo para eliminar a ecotoxicidade dos efluentes.

4 SISTEMA DE TRATAMENTO TERCIÁRIO PROPOSTO PARA REMOÇÃO DOS CONTAMINANTES

O caso de estudo Rowe et al (1983) mostra-se como um caso atípico de efluente de refinaria tratado, pois seus principais agentes tóxicos são o nitrogênio amoniacal e os sólidos suspensos, ambos agentes que já deveriam ter sido removidos no esquema básico de um tratamento de efluentes de refinarias de petróleo. Com isso, para esse caso, é possível concluir que a estação básica de tratamento de efluentes dessa refinaria não está sendo operada de forma adequada.

Para os demais casos de estudo em que os principais agentes tóxicos encontrados nos efluentes de refinarias foram os metais divalentes cobre, zinco, chumbo e níquel; hidrocarbonetos poliaromáticos e compostos organo-sulfurados; e ácidos naftênicos, o tratamento sugerido a seguir remove todos esses contaminantes supracitados.

Sugere-se o tratamento terciário com a utilização de membranas de nanofiltração, em que a remoção de partículas, moléculas e íon são retidas nas membranas com um fluxo tangencial à superfície de filtração (GIORDANO e SURERUS, 2015). Segundo estes mesmo autores, o sistema de nanofiltração remove partículas orgânicas com massa molecular superior a 200 Dalton e também metais di e trivalentes. Com isso, esse sistema proposto removeria todos os agentes tóxicos encontrados nos casos de estudo desta monografia.

Zhu et al. (2014) desenvolveram uma membrana de nanofiltração para a remoção de íons dos metais pesados Cd^{+2} , $Cr_2O_7^{-2}$ e Pb^{+2} de efluentes. Os autores obtiveram resultados de rejeição de 98% e 95% para os íons Mg^{+2} e Cd^{+2} , respectivamente. Também, uma rejeição de 98% e 93% para $Cr_2O_7^{-2}$ e Pb^{+2} , respectivamente. Os autores creditaram os altos valores de rejeição devido a um tamanho médio de poro de 0,32nm de raio e um corte de 249 Da.

Al-Rashid et al. (2013) utilizaram a membrana comercial de nanofiltração NF270 para testar a remoção de íons provenientes de metais pesados. Os autores obtiveram resultados de rejeição de quase 100% de íons de cobre, 99%, 89% e 74%

para o cádmio, manganês e o lítio, respectivamente. Vale ressaltar que esses valores de rejeição foram obtidos quando o pH da carga estava abaixo do ponto isoelétrico.

Gao et al. (2014) desenvolveram uma membrana de nanofiltração para alta eficiência de remoção de íons de metais pesados. Obtiveram um valor de rejeição de 98% para os compostos $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$, CuSO_4 , NiCl_2 , CdCl_2 , ZnCl_2 , $\text{Na}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ e Na_2HAsO_4 .

Desse modo, é possível concluir que as membranas de nanofiltração são uma boa estratégia de tratamento terciário para a remoção de ecotoxicidade dos efluentes de refinarias de petróleo.

Para o bom funcionamento da unidade de nanofiltração, aconselha-se o uso de biorreatores com membrana (MBR) para a etapa biológica do sistema de tratamento de efluentes de refinarias. Os reatores MBR são, em geral, sistemas de micro ou ultrafiltração instalados ou associados a tanques as reações mediadas pelos micro-organismos e a permeação de substâncias através das membranas, evitando, assim, problemas de incrustação que poderiam ocorrer na etapa de nanofiltração (DEZZOTI, LIPPEL e BASSIN, 2011).

5 CONCLUSÕES

Verificou-se a diversidade dos poluentes apontados nos efluentes tratados das refinarias de petróleo para os diferentes casos de estudo analisados. Isto se deve a grande complexidade que é o processo de refino, já que a composição do efluente de uma refinaria dependerá das unidades constituintes do parque de refino, do tipo de óleo processado, das condições de operação e dos aditivos químicos adicionados aos processos.

Foi verificado também um grande número de trabalhos relatando a presença de ecotoxicidade crônica para os efluentes de refinarias de petróleo, que de um modo geral, foram causados pelos metais cobre, zinco, lítio, níquel, cromo e chumbo.

Com isso, fica evidente que a legislação brasileira deve se atentar mais para um controle mais rigoroso da qualidade do efluente de refinaria tratado que é descartado, a fim de garantir um bom funcionamento dos ecossistemas aquáticos. Fica claro também a necessidade de um sistema terciário de tratamento desses efluentes, com o objetivo de eliminar a ecotoxicidade crônica.

Poucos foram os estudos que se preocuparam em realizar análises para a confirmação de quais são os agentes tóxicos suspeitos de causar ecotoxicidade crônica. Uma vez que a composição química dos efluentes das refinarias é função de muitas variáveis, recomenda-se que cada refinaria realize testes para a confirmação de quais são os agentes tóxicos presentes em seus efluentes, a fim de se pensar qual o tipo de tratamento terciário é mais adequado para a remoção destas substâncias.

Embora haja diversidade de agentes tóxicos encontrados para cada caso de estudo analisado, o sistema de nanofiltração como tratamento terciário sugerido atenderia todos os casos, apresentando-se como uma boa solução para a remoção de ecotoxicidade crônica dos efluentes de refinarias de petróleo.

Verificou-se que muitas são as etapas do processo de refino capazes de gerar contaminantes tóxicos nos efluentes das refinarias de petróleo. Com isso, é mais interessante que as soluções de remoção desses contaminantes se atenham para a etapa final de tratamento dos efluentes, e não no processo de refino em si.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

ALMEIDA, I. S. Avaliação de toxicidade aguda de efluentes industriais utilizando organismos de três níveis tróficos. Dissertação de mestrado em Engenharia Ambiental. Universidade do Estado do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro.2013.

AL-RASHDI, B. A. M.; JOHNSON, D. J.; HILAL, N. Removal of heavy metal ions by nanofiltration. *Desalination*, v.315, p. 2-17, 2013.

ALVES, S.D. Estudo comparativo da sensibilidade de dois organismos expostos a efluentes líquidos. Dissertação de Mestrado em Engenharia Ambiental. Universidade do Estado do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro, 2010.

ANDREOZZI R., CANTERINO M., MAROTTA R., PAXEUS N. Antibiotic removal from wastewater: The ozonation of amoxicillin. *J. Hazard. Mater.* v.122, p.243-250, 2005.

ANKLEY, G. T; BURKHARD, L. P. Identification of surfactants as toxicants in a primary effluent. *Environ Toxicol Chem*, v. 11, p. 1235-1248, 1992.

ARAÚJO, R. P. A.; BOTTA-PASCHOAL, C. M. R.; SILVÉRIO, P. F.; ALMEIDA, F. V.; RODRIGUES, P. F.; UMBUZEIRO, G. A.; JARDIM, W. F.; MOZETO, A. A. Application of 163 toxicity identification evaluation to sediment in a highly contaminated water reservoir in southeastern Brazil. *Environmental Toxicology and Chemistry*, v. 25, n. 2, p. 581-588, 2006.

ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS (ABNT) NBR 13373: Ecotoxicologia Aquática – Toxicidade Crônica – Método de Ensaio com *Ceriodaphnia* spp (Crustacea, Cladocera). 2010.

BARNES, R. D. Zoologia dos Invertebrados. 4º ed. São Paulo: Livraria Roca Ltda. 1179 p. 1984.

BARRETO, J.C.N. Caracterização de toxicidade de efluentes de usina siderúrgica mediante bioensaios com microrganismos. Dissertação de Mestrado em Saúde Pública. Universidade de São Paulo (USP) – São Paulo-SP, 1995.

BARRON, M. G. Bioaccumulation and Bioconcentration in Aquatic Organisms. In: Handbook of Ecotoxicology. Eds. HOFFMANN, D. J.; RATTNER, B. A.; BURTON Jr, G. A.; CAIRNS Jr. J. Lewis Publishers. p. 652-666, 1995.

BIRGE, W. J.; BLACK, J. A.; WESTERMAN, A. G. Short-term fish and amphibian tests for determining the effects of toxicant stress on early life stages and estimating chronic values for single compounds and complex effluents. *Environmental Toxicology and Chemistry*, v. 49, p. 807-821, 1985.

BISSON, M.; DUJARDIN, R.; FLAMMARION, P.; GARRIC, J.; BABUT, M.; LAMY, M. H.; PORCHER, J. M.; THYBAUD, É.; VINDIMIAN, É. Complément au SEQ-Eau: méthode de détermination des seuils de qualité pour les substances génotoxiques. Institut National de l'Environnement Industriel et des Risques (INERIS), Agence de l'eau Rhin-Meuse, Verneuil-en-Halatte, France. 2000.

BONMATI, A.; FLOTATS, X. Air stripping of ammonia from pig slurry: characterization and feasibility as a pre- or post-treatment to mesophilic anaerobic digestion. *Waste Management*, v. 23, pp. 261-272, 2002.

BOTALOVA, O.; SCHAWRZBAUER, J.; FRAUENRATH, T.; DSIKOWITZKY, L. Identification and chemical characterization of specific organic constituents of petrochemical effluents. *Water Research*. v. 43, p. 3797-3812, 2009.

BOTTA-PASCHOAL, C. R. Avaliação ecotoxicológica de sedimentos em reservatórios da bacia do rio Tietê, SP, com ênfase na aplicação do estudo em AIT.– Avaliação e Identificação de Toxicidade. 2002. 160f. Tese (Doutorado em Ciências da Engenharia Ambiental). Escola de Engenharia de São Carlos, Universidade de São Carlos, São Paulo, 2002.

BRAGA, B. Introdução à Engenharia Ambiental, 2ª ed. São Paulo: Pearson, 2005.

BRASIL. Resolução CONAMA 357, de 17 de março de 2005. Dispões sobre a classificação de corpos de água e diretrizes ambientais para o seu enquadramento, bem como estabelece as condições e padrões de lançamento de efluente, e dá outras providências. Diário Oficial da União, Brasília, DF, n. 53, 18 de março de 2005. Seção 1, p. 58-63. 2005.

BRASIL. Resolução CONAMA 430, de 13 de maio de 2011. Dispõe sobre as condições e padrões de lançamento de efluentes, complementa e altera a Resolução no 357, de 17 de março de 2005. Diário Oficial da União, DF, n.92, 16 de maio de 2011. pág. 89. 2011.

BUCHMAN, M. F. NOAA Screening Quick Reference Tables, NOAA OR&R Report 08-1, Seattle WA, Office Response and Restoration Division, National Oceanic and Atmospheric Administration, 34 p. 2008.

CAMPBELL, P. G. C.; STOKES, P. M. Acidification and toxicity of metals to aquatic biota. Can. J. Fish. Aquat. Sci., v. 42, p. 2034-2050, 1985.

COMPANHIA DE TECNOLOGIA DE SANEAMENTO AMBIENTAL (CETESB). Água: teste de toxicidade aguda com *Daphnia similis* Claus, Cladocera, Crustácea. São Paulo. p. 1-17. 1991.

COOPER, N. L.; BIDWELL, J. R.; KUMAR, A. Toxicity of copper, lead, and zinc mixtures to *Ceriodaphnia dubia* and *Daphnia carinata*. Ecotoxicology and Environmental Safety, v. 72 p. 1523–1528, 2009.

NELSON, W. L.; CARBERRY, J. J.; PETERS, M. S.; SCHOWALTER, W. R.; SOCONY, J. W. Petroleum Refinery Engineering. 4th ed. New York: McGraw-Hill. 1968.

CLAAS, Isabel Cristina; MAIA, Roberto A.M. Manual básico de resíduos industriais de curtume. Porto Alegre: SENAI/RS, p. 664. 1994.

COLLARES, S. Avaliação do uso de recursos hídricos em refinarias de petróleo: um estudo de caso na Petrobras. Dissertação de mestrado. Universidade Federal Fluminense. Niterói. RJ. Brasil. 150p. 2004.

CONSELHO ESTADUAL DO MEIO AMBIENTE (CONSEMA). Resolução nº 129. Critérios e Padrões de Emissão para Toxicidade de Efluentes Líquidos lançados em águas superficiais do Estado do Rio Grande do Sul, RS, 2006.

COMPANHIA DE TECNOLOGIA DE SANEAMENTO AMBIENTAL (CETESB). Métodos de Avaliação da Toxicidade de Poluentes a Organismos Aquáticos. São Paulo. 2010.

DAFLON, S. D. A. Avaliação e Identificação de Toxicidade (AIT) em efluente de refinaria de petróleo visando à remoção de toxicidade crônica. Tese de Doutorado. Universidade Federal do Rio de Janeiro. Rio de Janeiro. 2015.

DAMATO, M.; SOBRINHO, P. A. Determinação da toxicidade crônica em efluentes finais de refinaria de petróleo para *Ceriodaphnia dubia*. In: Congresso Interamericano de Ingeniería Sanitaria y Ambiental. Cidade do México. Anais. 1996. p. 1-7.

DEZOTTI, M.; LIPPEL, G. S.; BASSIN, J. P. Processos Biológicos Avançados. Rio de Janeiro. Ed. INTERCIÊNCIA. 1a ed, 2011.

DORN, P. B.; COMPERNOLLE, R. V. Effluents. In: Rand, G. M. ed. Fundamentals of Aquatic Toxicology: Effects, Environmental Fate and Risk Assessment (2nd ed.). Taylor & Francis. p. 903-936, 1995.

DORRIS, T. C.; BURKS, S. L.; CURD, M. R.; WALLER, G. R.; BROEMELING, L. D. Identification of toxic components in oil refinery effluents and determination of their effects upon the aquatic biota. Stillwater. (National Technical Information Service PB 213). 50p. 1972.

EMERSON, K.; RUSSO, R. C.; LUND, R. E.; THURSTON, R. V. Aqueous ammonia equilibrium calculations: effects of pH and temperature. Journal of Fisheries Research Board Canada. v. 32, p. 2379-2383, 1975.

ENVIRONMENT PROTECTION SERIES (EPS) - 1/RM/21 - Biological test method: Test of Reproduction and Survival Using the Cladoceran *Ceriodaphnia dubia*/ Method

Development and Applications Section, Environmental Science and Technology Centre, 2^a ed., 2007.

FUNDAÇÃO DO MEIO AMBIENTE DE SANTA CATARINA - FATMA. Limites Máximos de Toxicidade Aguda para Efluentes de Diferentes Origens. Portaria n° 017/02 de 18 de abril de 2002.

GAO, J.; SUN, S. P.; ZHU, W. P.; CHUNG, T. S. Chelating polymer modified P84 nanofiltration (NF) hollow fiber membranes for high efficient heavy metal removal. *Water Research*, v.63, p. 252-261, 2014.

GIORDANO, G. e SURERUS, V. - EFLUENTES INDUSTRIAIS. v1: Estudo de tratabilidade – Rio de Janeiro:. Publit, 1^aed, 2015

GINOSAR, D. Development of a regeneration system for solid catalyst alkylation using supercritical fluid regeneration. Department of Energy. National Petroleum Technology Office. Downstream Project Results. Fall 2001. v. 1/2 . 2001.

HARRIS, G. The comparative toxicity of crude and refined oils to *Daphnia magna*. Ottawa (ON): Environment Canada. 29p. 1994.

HIGA, M.H. Aplicação de ensaios de toxicidade na avaliação da eficiência da radiação ionizante e da adsorção em zeólitas para o tratamento de efluentes coloridos. Dissertação de Mestrado em Ciências na Área Tecnologia Nuclear. Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares.-USP. São Paulo-SP, 2008.

HOCKETT, J. R.; MOUNT, D. R. Use of metal chelation agents to differentiate among sources of acute aquatic toxicity. *Environmental Toxicology and Chemistry*, v. 15, n. 10, p. 1687–1693, 1996.

INSTITUTO ESTADUAL DO AMBIENTE - INEA. Norma Técnica 213 R.04. Critérios e Padrões para Controle da Toxicidade em Efluentes Líquidos Industriais. Rio de Janeiro, 1990.

KENDALL, R. J.; ANDERSON, T. A.; BAKER, R. J.; BENS, C. M.; CARR, J. A.; CHIODO, L. A.; COBB, G. P. III; DICKENSON, R. L.; DIXON, K. R.; FRAME, L. T.; HOOPER, M. J.; MARTIN, C. F.; MCMURRY, S. T.; PATINO, R.; SMITH, E. E.; THEODORAKIS, C. W. Ecotoxicology. USDA National Wildlife Research Center - Staff Publications. Paper 516. 2001.

MACHADO, M. D. Avaliação do processo de eletrodialise reversa no tratamento de efluentes de refinaria de petróleo. 2008. 198f. Dissertação (Mestrado em Engenharia de Minas, Metalurgia e de Materiais). Universidade Federal do Rio Grande do Sul. Porto Alegre. RS. 2008.

MAFFAZZIOLI, T. F. Eficiência de ensaios ecotoxicológicos na detecção de toxicidade em efluentes de refinaria de petróleo. Caxias do Sul, 2011. 77f. Dissertação (Mestrado no Programa de Pós Graduação em Biotecnologia), Universidade de Caixas do Sul. PR. 2011.

MARIANO, J. B. Impactos ambientais no refino do petróleo. 2001. 216p. Dissertação (Mestrado em Planejamento Energético). Universidade Federal do Rio de Janeiro. COPPE. RJ. 2001.

MATTEWS, J. E. Acute toxic effects of petroleum refinery wastewaters on reder sunfish. Ada US Environmental Protection Agency. (PB262 913) 54p. 1976.

MELÃO, M. G. G. Desenvolvimento e aspectos reprodutivos de cladóceros e cepépodos de águas continentais brasileiras. Universidade Federal de São Carlos. SP. 13565-905. 1999.

MELO, E. D.; MOUNTEER, A. H.; LEÃO, L. H. S.; BAHIA, R. C. B.; CAMPOS, I. M. F. Toxicity identification evaluation of cosmetics industry wastewater. Journal of Hazardous Materials, v. 244– 245, p. 329– 334, 2013.

MENEZES, A.M.B. & SANTOS, I. da S. Curso de Epidemiologia Básica para pneumologistas. J Pneumol 25 (6), 1999.

MONSON, P. D.; SCHUBAUER-BERIGAN, M. K.; ANKLEY, G.T. Interactive effects of hardness and pH on toxicity of ammonia to *Hyalella azteca*. In: Annual Conference of the Society of Environmental Toxicology and Chemistry, Houston, TX. 1993.

NADDY, R. B.; STERN, G. R.; GENSEMER, R. W. Effect of culture water hardness on the sensitivity of *Ceriodaphnia dubia* to copper toxicity. *Environ Toxicol Chem.* v. 22, p. 1269–1271, 2003.

NASCIMENTO, R. F.; CAVALCANTE, R. M.; FILHO, N. S. M.; VIANA, R. B.; OLIVEIRA, I. R. N. Utilização da extração em fase sólida (SPE) na determinação de hidrocarbonetos policíclicos aromáticos em matrizes aquosas ambientais. *Química Nova.* v. 30, n. 3, p. 560-564, 2007.

NEWMAN, M.C. *Fundamentals of Ecotoxicology – The Science of Pollution.* 4^a ed. Boca Raton: CRC Press LLC. 2015.

NIMMO, D.W.R., LINK, D.; PARRISH, L.P.; RODRIGUEZ, G.J.; WUERTHELE, W.; DAVIES, P. H. Comparison of on-site and laboratory toxicity tests: derivation of site-specific 173 criteria for un-ionized ammonia in a Colorado transitional stream. *Environmental Toxicology and Chemistry.* v. 8, p.1177-1189, 1989.

PAQUIN, P. R.; SANTORE, R. C.; WU, K. B.; KAVVADAS, C. D.; DI TORO, D. M. The biotic ligand model: a model of the acute toxicity of metals to aquatic life. *Environmental Science & Policy* 3, S175±S182. 2000.

PETROBRAS – RELATÓRIO TÉCNICO– Tratamentos Avançados de Efluentes Líquidos – PROAMB 5. Redução de Toxicidade Crônica em Efluentes de Refinaria. Ed. N.º. 7. Dezembro de 2005b.

PUSCEDDU, F. H. Avaliação ecotoxicológica do fármaco Triclosan para invertebrados de água doce com ênfase em ensaios com sedimento marcado (“spiked sediment”). 116f. 2009.

REECE, C. H. Isolation and chemical characterization of petroleum refinery wastewater fractions acutely lethal to *Daphnia magna*. Oklahoma City. 86p. Thesis (PhD), Oklahoma State University. 1983.

REECE, C. H.; BURKS, S. L. Isolation and chemical characterization of petroleum refinery wastewater fractions acutely lethal to *Daphnia magna*. In: SYMPOSIUM OF AQUATIC TOXICOLOGY, 17, Greenville, 1985. Proceedings Greenville, p.319- 332. 1985.

ROBINSON, L.; THORN, I. Toxicology and Ecotoxicology in Chemical Safety Assessment. 1^a ed. Boca Raton: CRC Press LLC. 2005.

SCIERA, K. L.; ISELY, J. J.; TOMASSO, J. R.; KLAINÉ, S. J. Influence of multiple water-quality characteristics on copper toxicity to fathead minnows (*Pimephales promelas*). Environmental Toxicology and Chemistry. v. 23, p. 2900-2905, 2004.

SHERRY, J. E.; SCOTT, B. F.; NAGY, E.; DUTKA, B. J. Investigation of the sublethal effects of some petroleum refinery effluents Journal of Aquatic Ecosystem Health. v. 3, p.129-137, 1994.

SKLO, A. S.; ULLER, V. C., organizadores. Fundamentos do refino de petróleo: tecnologia e economia. 2^a ed. Rio de Janeiro: Interciência. 2008.

SECRETARIA ESTADUAL DO MEIO AMBIENTE, RESOLUÇÃO SMA 03. Dispõe sobre relações que fixam a toxicidade permissível no controle ecotoxicológico de efluentes líquidos no Estado de São Paulo. Diário Oficial do Estado de São Paulo, v. 110, n. 39, p. 24, 2000.

SPEIGHT, J. G. The Chemistry and Technology of Petroleum. Ney York: M. Dekker, 1991, 760p.

SPIRO, THOMAS G. Química Ambiental. 2^a ed. São Paulo: Pearson. 2009.

SPRAGUE, J. B. Factors that modify toxicity. In: RAND, G.M.; PETROCELLI, S.R. Eds. Fundamentals of aquatic toxicology. 666p. 1985.

TAMBOSI, J. L.; Remoção de Fármacos e avaliação de seus produtos de degradação através de tecnologias avançadas de tratamento. Tese (Doutorado). Pós-graduação em Engenharia Química do Centro Tecnológico da Universidade Federal de Santa Catarina. Florianópolis. 2008.

TISCHLER, L. Experiences in Toxicity Reduction Evaluations for Petroleum Refineries. Proceedings of the Water Environment Federation. v. 13, p. 3585-3595, 2013.

UNITED STATE ENVIRONMENTAL PROTECTION AGENCY (USEPA). Methods for Aquatic Toxicity Identification Evaluations: Phase I Toxicity Characterization Procedures. Second Edition. EPA/600/6-91/003. Environmental Research Laboratory, Duluth, MN. 1991b.

UNITED STATE ENVIRONMENTAL PROTECTION AGENCY (USEPA). Short-term Methods for Estimating the Chronic Toxicity of Effluents and Receiving Waters to Freshwater Organisms. 4. Ed. Washington, DC. EPA/821/R-02/013. 335p. 2002.

VAN LEEUWEN, C. J. Short-term toxicity testing. In: KRUIF, H. A. M; ZWART, D.; VISWANATHAN, P. N. RAY, P.K. Eds. Manual on Aquatic Ecotoxicology. 332p. 1988.

VAN SPRANG, P.; JANSSEN, C. R. Toxicity Identification of metals: Development of Toxicity Identification Fingerprints. Environmental Toxicology and Chemistry. v. 20, n. 11, p. 2604–2610, 2001.

VASCONCELLOS, P. C.; BRUNS, R. E.; MAGALHÃES, D. Hidrocarbonetos policíclicos aromáticos como traçadores da queima de cana-de-açúcar: uma abordagem estatística. Química Nova. v. 30, n. 3, p. 577-581, 2007.

WAKE, H. Oil refineries: a review of their ecological impacts on the aquatic environment. *Estuarine, Coastal and Shelf Science*. v. 62. p. 131-140. 2005.

WALKER, C. H.; SIBLY, R. M.; HOPKIN, S. P.; PEAKALL, D. B. *Principles of Ecotoxicology*. 4^a ed. Boca Raton: CRC Press LLC. 2012.

WALSH, F. E.; BAHNER, L. H.; HORNING, W. B. Toxicity of textile mill effluents to freshwater and estuarine algae, crustaceans and fishes. *Environmental Pollution. Série A*, v. 21, p. 169-79, 1980.

WELTJE, L, HOLLANDER, W. D; WOLTERBEEK, H. T. Adsorption of metals to membrane filters in view of their speciation in nutrient solution. *Environ Toxicol Chem*. v. 22, n. 2, p. 265-71, 2010.

WESTLAKE, G. F; SPRAGUE, J. B; ROWE; D. W. Sublethal Effects of Treated Liquid Effluent From a Petroleum Refinery. V. Reproduction of *Daphnia pulex* and Overall Evaluation. *Aquatic Toxicology*, v. 4, p. 327-339, 1983.

WHITE, P.; RASMUSSEN, J. B.; BLAISE, C. Sorption of organic genotoxins to particulate matter in industrial effluents. *Environ. Molec. Mutagen*, v. 26, p.1-27, 1995.

WONG, D. C. L.; COMPERNOLLE, R. V.; NOWLIN, J. G.; O'NEAL, D. L.; JOHNSON, G. M. Use of supercritical fluid extraction and fast ion bombardment mass spectrometry to identify toxic chemicals from a refinery effluent adsorbed onto granular activated carbon. *Chemosphere*. v. 32. No. 8. p. 1669-1679, 1996.

ZAGATTO, P. A., BERTOLETTI, E. *Ecotoxicologia Aquática – Princípios e Aplicações*. Rima, São Carlos, SP. 2^a ed. 486 p. 2008.

ZHANG, X.; GAO, L.; YANG, K.; TIAN, H.; WANG, W.; RU, S. Monocrotophos pesticide modulates the expression of sexual differentiation genes and causes phenotypic feminization in zebrafish (*Danio rerio*). *Comparative Biochemistry and Physiology, Part C* 157, 33–40, 2013.

ZHU, W. P.; SUN, S. P.; GAO, J.; FU, F. J.; CHUNG, T. S. Dual-layer polybenzimidazole/polyethersulfone (PBI/PES) nanofiltration (NF) hollow fiber membranes for heavy metals removal from wastewater. *Journal of membrane science*, v.456, p. 117-127, 2014.