



PROGRAMA EQ-ANP

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



Procedimento de Síntese de Sistema de Tratamento de Efluentes em Refinarias

Camila Ferreira Chaves Mattos

Projeto de Final de Curso

Orientadores

Prof. Eduardo Mach Queiroz, D.Sc.

Prof. Fernando Luiz Pellegrini Pessoa, D.Sc.

Agosto de 2015

PROCEDIMENTO DE SÍNTESE DE SISTEMA DE TRATAMENTO DE EFLUENTES EM REFINARIAS

Camila Ferreira Chaves Mattos

Projeto de Final 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 de Bioprocessos com ênfase na área de Petróleo e Gás Natural – Tratamento de Resíduos e Meio Ambiente.

Aprovado por:

Prof. Carlos Augusto Guimarães Perlingeiro, D.Sc.

Prof^a Lídia Yokoyama, D.Sc.

Reinaldo Coelho Mirre, D.Sc.

Orientado por:

Prof. Eduardo Mach Queiroz, D.Sc.

Prof. Fernando Luiz Pellegrini Pessoa, D.Sc.

Rio de Janeiro, RJ - Brasil

Agosto de 2015

Mattos, Camila Ferreira Chaves.

Procedimento de síntese de sistemas de tratamento de efluentes de refinarias/ Camila Ferreira Chaves Mattos. Rio de Janeiro: UFRJ/EQ, 2015.

xiv, 96 p.; Il

(Monografia) – Universidade Federal do Rio de Janeiro, Escola de Química, 2015.

Orientador(es): Eduardo Mach Queiroz e Fernando Luiz Pellegrini Pessoa.

1. Tratamento de Efluentes Aquosos. 2. Sistema Tratamento de Efluentes. 3. Procedimento Heurístico. 4. Monografia. (Graduação – UFRJ/EQ). 5. Eduardo Mach Queiroz e Fernando Luiz Pellegrini Pessoa. I. Título.

Aos bisas (*in memorian*): Vô Guta e Vô Mattos, que tanto apoiaram e esperavam ver a bisneta se formando engenheira.

*“(..) Alentemos ardente a esperança
De buscar, de alcançar, de manter
No Brasil a maior confiança
Que só pode a ciência trazer.
Vivemos para o estudo
Soldados da ciência
O livro é nosso escudo
E arma a inteligência(...)”*

-Hino dos Alunos do Colégio Pedro II

AGRADECIMENTOS

Agradeço a todos que me acompanharam e ainda acompanham na jornada.

Aos meus pais, Marcelo e Marcia, que independente da idade, se tornaram os melhores exemplos de pais que um filho poderia ter.

Ao meu irmão caçula, Gabriel, que mais parece um irmão mais velho.

A todos os familiares: bisas, avos, avôs, padrinhos, tia, primos.

Aos amigos dos desabafos e dos encorajamentos desde a época do Colégio Pedro II.

E a todos que com quem convivi nesses anos de UFRJ.

Desejo agradecer também aos meus orientadores: Mach e Pellegrini e a todos os envolvidos no programa PRH 13 pela oportunidade e apoio.

Agradecimento em especial ao apoio financeiro da **Agência Nacional do Petróleo** – ANP – e da **Petrobras** – por meio do Programa de Recursos Humanos da ANP para o Setor de Petróleo e Gás – PRH-ANP/MCT, em particular ao **PRH 13**, da Escola de Química - Processamento, Gestão e Meio Ambiente na Indústria do Petróleo e Gás Natural.

Resumo do Projeto Final apresentado à Escola de Química como parte dos requisitos necessários para obtenção do grau de Engenheira de Bioprocessos com ênfase na área de Petróleo e Gás Natural – Tratamento de Resíduos e Meio Ambiente.

PROCEDIMENTO DE SÍNTESE DE SISTEMA DE TRATAMENTO DE EFLUENTES EM REFINARIAS

Camila Ferreira Chaves Mattos

Agosto, 2015

Orientadores: Prof. Eduardo Mach Queiroz, D.Sc.

Prof. Fernando Luiz Pellegrini Pessoa, D.Sc.

Na elaboração de um sistema de tratamento de efluentes, devem ser considerados diversos fatores como os custos operacionais de cada processo; as eficiências de remoção dos contaminantes; a melhor sequência de processos de tratamento de cada um deles, em função de parâmetros técnicos e também da possível interferência de um contaminante no tratamento de um outro; e as condições nas quais deseja-se enquadrar o efluente, levando-se em conta a legislação ambiental local. Nesse contexto, o presente trabalho tem como objetivo a geração de um procedimento de síntese de sistemas de tratamentos de efluentes líquidos, baseado em regras heurísticas e nos custos operacionais. Esse procedimento é então empregado para a proposição de sistemas para o tratamento de efluentes típicos de refinarias encontrados na literatura, tendo como objetivo o seu enquadramento aos padrões de despejo previamente especificados. Nos estudos de caso realizados nesse trabalho, o procedimento se mostrou uma boa ferramenta para a obtenção de um fluxograma próximo ao ótimo, desde que a última etapa, a de avaliação para identificar melhorias, seja cumprida através de uma inspeção no fluxograma preliminar previamente obtido.

Abstract of a Final Project presented to Escola de Química/UFRJ as partial fulfillment of the requirements for the degree of Bioprocess Engineer with emphasis on Petroleum and Natural Gas – Environment and Waste Treatment.

SYNTHESIS PROCEDURE OF AQUEOUS EFFLUENTS TREATMENT SYSTEMS IN REFINERIES

Camila Ferreira Chaves Mattos

August, 2015

Supervisors: Prof. Eduardo Mach Queiroz, D.Sc.
Prof. Fernando Luiz Pellegrini Pessoa, D.Sc.

In designing an effluent treatment system it must be considered various factors such as: the operating costs of each process; the contaminant removal efficiencies; the best treatment sequence for each contaminant, in reason of technical parameters and also of possible interference of a contaminant in the removal of another; and the conditions under which it is desired to fit the effluent, considering the local environmental regulation. In this scenario, this project has the goal of generating a synthesis procedure of aqueous effluent treatment, based on heuristics rules and operational costs. The proposed procedure is employed for the generation of systems for treatment of wastewater from refineries, with data from the academic literature, having the main proposal of fitting these kind of effluents to their standards for environmental disposal, which were previously defined. Analysing case studies, the procedure has shown being a good tool for the obtention of a near-optimum fluxogram, providing that the last step (evaluation to identify ways of improvements) be accomplished through an analysis of preliminar fluxogram previously obtained.

ÍNDICE

I Introdução.....	1
II Objetivos.....	7
III Revisão Bibliográfica	9
III.1 Águas nas refinarias	9
III.2 Tratamentos de Efluentes.....	13
III.2.1 Separadores Gravitacionais	14
III.2.2 Coagulação/Floculação	16
III.1.3 Flotação a Ar	17
III.2.4 Tratamentos Biológicos.....	18
III.2.5 Tratamentos de Adsorção	29
III.2.6 Stripping	30
III.2.7 Oxidação Química.....	30
III.2.8 Troca Iônica.....	32
III.2.9 Separação por Membranas	33
III.2.10 Precipitação Química	37
III.3 Estudos relacionados às águas na indústria e os sistemas de tratamentos de efluente..	39
IV Metodologia Proposta	42
IV.1 Heurísticas	42
IV.2 Banco de dados de tratamento, contaminantes e legislação.. ..	46
IV.2.1 Contaminantes nos Efluentes versus Tratamentos de Remoção.....	46
IV.2.2 Padrões de emissão de efluentes líquidos industriais.....	62
IV.3 Procedimento proposto	67
V Estudos de Casos.....	71
V.1 Exemplo clássico de despejos de refinarias encontrado na literatura	71
V.2 Efluente real de refinaria.....	76
V.3 Efluente de refinaria sintético usado por Yuliwati (2012).....	81
V.4 Efluente de Refinaria - REPLAN.....	85
VI Conclusão e Sugestões.....	90
Referências Bibliográficas.....	92

ÍNDICE DE FIGURAS

Figura 1	Distribuição dos recursos hídricos e da população do total do Brasil.....	1
Figura 2	Volume de petróleo refinado no Brasil de 2000 a 2014.....	3
Figura 3	Distribuição do consumo de água em refinarias.....	12
Figura 4	Exemplo esquemático de um balanço hídrico típico em refinaria.....	13
Figura 5	Típico sistema de tratamento de efluente de refinarias.....	13
Figura 6	Separador API	15
Figura 7	Sistema de Lodo Ativado.....	22
Figura 8	Sistema de PACT	23
Figura 9	Sistema completo de um Filtro Biológico.....	24
Figura 10	Sistema de Discos Biológicos Rotativos.....	25
Figura 11	Sistema de MBRs	25
Figura 12	Transformações do nitrogênio em tratamentos biológicos.....	27
Figura 13	Sistema de Nitrificação/Denitrificação.....	28
Figura 14	Desenho representativo do Reator UASB	28
Figura 15	Esquema de Osmose e Osmose Inversa	35
Figura 16	O princípio da Eletrodialise Reversa.....	36
Figura 17	Precipitação de metais pesados como hidróxido e sulfetos.....	38
Figura 18	Esquema de projeto de otimização de estação de tratamento de efluente.....	40
Figura 19	Marcos em abordagens em otimização para a síntese de rede de água.....	41
Figura 20	Diagrama do procedimento proposto para a síntese de sistemas de tratamento de efluentes aquosos de refinarias.....	70
Figura 21	Fluxograma preliminar com o custo total e os associados a cada tratamento – 1º Estudo de caso.....	74
Figura 22	Fluxograma gerado pelo procedimento com o custo total e os associados a cada tratamento – 1º Estudo de Caso.....	75
Figura 23	Fluxograma preliminar com o custo total e os associados a cada tratamento – 2º Estudo de caso.....	79
Figura 24	Fluxograma gerado pelo procedimento com o custo total e os associados a cada tratamento – 2º Estudo de Caso.....	80

Figura 25	Fluxograma preliminar com o custo total e os associados a cada tratamento –	
	3º Estudo de caso.....	83
Figura 26	Fluxograma preliminar com o custo total e os associados a cada tratamento –	
	4º Estudo de caso.....	87

ÍNDICE DE TABELAS

Tabela 1	Características dos despejos de diferentes fontes da cadeia da indústria de óleo e gás.....	10
Tabela 2	Características dos despejos das refinarias de petróleo.....	10
Tabela 3	Substâncias encontradas em efluentes de diferentes unidades de refinaria.....	11
Tabela 4	Eficiências típicas das unidades de separação de óleo.....	15
Tabela 5	Aplicação de agentes coagulantes.....	17
Tabela 6	Tratamento de flotação a ar de efluentes oleosos.....	18
Tabela 7	Grau de inibição em tratamentos biológicos.....	20
Tabela 8	POA e seus agentes oxidantes.....	31
Tabela 9	Características gerais dos processos de tratamento por membranas.....	34
Tabela 10	Solubilidade teórica de diversos metais em água pura e pH 7.....	37
Tabela 11	Relação das seqüências de regras heurísticas de cada uma das referências usadas no trabalho.....	44
Tabela 12	Relação de indicação e interferência em tratamentos de efluentes líquidos.....	47
Tabela 13	Tratamentos, eficiência de remoção e custo operacional para os principais contaminantes em efluentes de refinarias.....	48
Tabela 14	Padrões de qualidade recomendados para águas de resfriamento e geração de vapor. Limites recomendados em mg/L.....	63
Tabela 15	Comparativo entre os padrões de lançamento de efluentes líquidos em relação às suas características gerais.....	65
Tabela 16	Comparativo entre os padrões de lançamento de efluentes líquidos em relação a diversos contaminantes.....	66
Tabela 17	Comparativo entre os padrões para DQO e DBO de acordo com as legislações federal e estaduais de São Paulo e do Rio de Janeiro.....	67
Tabela 18	Caracterização do efluente do 1º estudo de caso na entrada da EDTI e os respectivos padrões de lançamento.....	72
Tabela 19	Composição do efluente inicialmente e a remoção de cada contaminante após cada tratamento do fluxograma preliminar –1º Estudo de caso.....	74
Tabela 20	Composição do efluente e a remoção de cada contaminante após cada tratamento do fluxograma gerado pelo procedimento– 1º Estudo de caso.....	75

Tabela 21	Caracterização do efluente do 2º estudo de caso na entrada da EDTI e os respectivos padrões de lançamento.....	77
Tabela 22	Composição do efluente inicialmente e a remoção de cada contaminante após cada tratamento do fluxograma preliminar –2º Estudo de caso.....	79
Tabela 23	Composição do efluente e a remoção de cada contaminante após cada tratamento do fluxograma gerado pelo procedimento– 2º Estudo de caso.....	80
Tabela 24	Caracterização do efluente do 3º estudo de caso na entrada da EDTI e os respectivos padrões de lançamento.....	81
Tabela 25	Composição do efluente e a remoção de cada contaminante após cada tratamento que o efluente é submetido – 3º Estudo de Caso.....	84
Tabela 26	Caracterização do efluente do 4º estudo de caso na entrada da EDTI e os respectivos padrões de lançamento.....	85
Tabela 27	Composição do efluente e a remoção de cada contaminante após cada tratamento que o efluente é submetido – 4º Estudo de Caso.....	87

LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

CETESB	Companhia Ambiental do Estado de São Paulo
COMPERJ	Complexo Petroquímico do Rio de Janeiro
CONAMA	Conselho Nacional de Meio Ambiente
COT	Carbono Orgânico Total
DAF	Flotação por Injeção de Ar (<i>Dissolved air flotation</i>)
DBO	Demanda Bioquímica de Oxigênio
DFA	Diagrama de Fontes de Águas
DQO	Demanda Química de Oxigênio
EDTI	Estação de Tratamento de Resíduos Industriais
IAC	Índice de Consumo de Água
IAF	Flotação por Ar Induzido (<i>Induced air flotation</i>)
INEA	Instituto Estadual do Ambiente
MBBR	Reator de Leito Móvel (<i>Moving Bed Biofilm</i>)
MBR	Biorreator de Membrana (<i>Membrane Bioreactors</i>)
O&G	Óleos e Graxas
PACT	Lodo Ativado com Carvão Ativado (<i>Powdered Activated Carbon Treatment</i>)
POA	Processos Oxidativos Avançados
RBC	Discos Biológicos Rotativos (<i>Rotating Biological Contactor</i>)
REPLAN	Refinaria de Paulínia
RPCC	Refinaria Potiguar Clara Camarão
RPCC	Refinaria Potiguar Clara Camarão
UASB	Reatores Anaeróbios de Fluxo Ascendente (<i>Upflow Anaerobic Sludge Blanket</i>)
VOCs	Compostos Orgânicos Voláteis

I Introdução

A água é um recurso natural que, não está uniformemente distribuído no planeta. Segundo a UNESCO, na América do Sul encontra-se 26% do total de água doce disponível no mundo, entretanto, a região apresenta apenas 6% da população mundial.

Mesmo o Brasil, que é um país rico em termos de água doce (13,7% de toda água doce do mundo), sofre com a falta de disponibilidade desse recurso em determinadas regiões. No país, 73% da água doce disponível encontra-se na Bacia Amazônica, que é habitada por menos de 5% da população, enquanto que 95% da população vive no território que apresenta apenas 27% dos recursos hídricos brasileiros (CONSUMERS INTERNATIONAL et al., 2005).

Na Figura 1, pode-se observar que a região Sudeste, que apresenta apenas 6% dos recursos hídricos do Brasil, possui mais de 40% da população brasileira. Recentemente, no verão 2014-2015, a região Sudeste sofreu a maior crise hídrica dos últimos 84 anos, o que demonstra a urgente necessidade do consumo consciente dos recursos hídricos, políticas de reuso e/ou reciclo de água, assim como o cuidado para a não poluição de suas fontes (CONSUMERS INTERNATIONAL et al., 2005; HAUBERT, 2015).

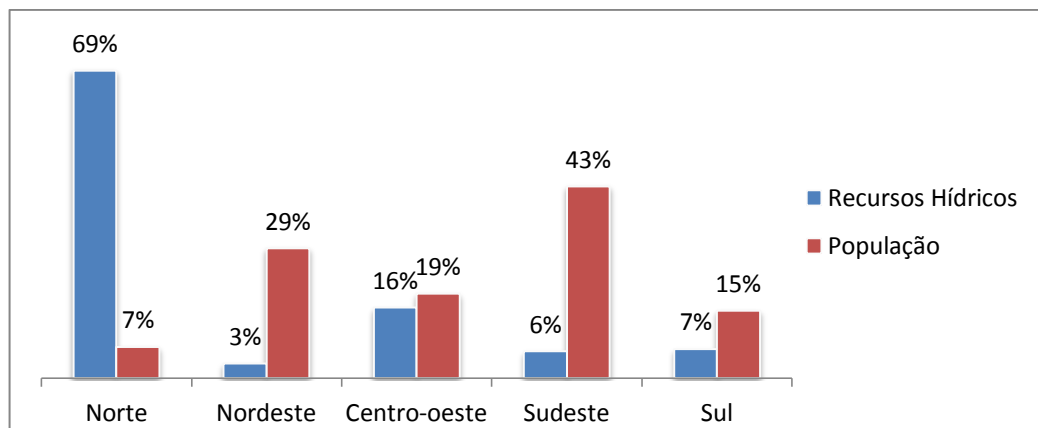


Figura 1 Distribuição dos recursos hídricos e da população do total do Brasil.

Fonte: (CONSUMERS INTERNATIONAL et al., 2005)

Nos últimos anos, as políticas ambientais se tornaram mais rigorosas em todo o mundo. Cada vez há mais regulamentações a respeito do despejo de efluentes, sejam eles: líquidos, sólidos ou gasosos. Esta tendência busca a implementação do uso mais racional dos recursos naturais, dentre eles, destacam-se os recursos hídricos.

A água e seu uso podem apresentar diferentes necessidades de qualidade, dependendo de quem a estiver utilizando e qual for o objetivo de seu uso. Desse modo, por exemplo, os Estados Unidos, em 1972, reconheceu essas particularidades de uso e promulgou o Decreto “Federal Water Pollution Control Act Amendments” (lei federal 92500), com o objetivo de restaurar e manter a integridade química, física e biológica de suas águas, pela identificação de seu uso e estabelecimento de padrões que deveriam ser cumpridos de acordo com o uso proposto (WEINER, 2008).

Já no Brasil, o primeiro documento legal a nível federal que regulou o lançamento de efluentes em corpos de água, foi o Decreto de 23.777 de 23 de janeiro de 1934. Esse decreto tratava sobre o lançamento de resíduo industrial das usinas açucareiras em águas fluviais. Desde então, foram criados decretos, leis, portarias, resoluções a fim de estabelecer padrões de emissões de efluentes sejam eles sólidos, gasosos ou líquidos. A resolução do Conselho Nacional do Meio Ambiente (CONAMA) 357 de 2005 (alterada pela 430 de 2011), por exemplo, dispõe sobre as condições e padrões de lançamento de efluentes (CAVALCANTI; A., 2009).

O consumo de água nas indústrias representa 22% do total, sendo o consumo doméstico de 8% e na agricultura de 70%. A água é um elemento chave para o bom funcionamento de uma indústria química e petroquímica, pois é intensamente utilizada em diferentes processos de uma planta química e/ou refinaria. Além disso, a água também é vastamente usada em outras indústrias como: têxtil, farmacêutica, eletrônica e etc (BAGAJEWICZ, 2000; CONSUMERS INTERNATIONAL et al., 2005).

Nos anos 2000, houve no Brasil o crescimento sustentado da economia e conseqüentemente do consumo de derivados de petróleo, surgindo a necessidade da expansão da capacidade produtiva por meio não só da ampliação e melhorias nas refinarias já em operação, mas também da construção de novas refinarias, uma vez que em 1980 havia entrado em operação a última grande refinaria (SZKLO; ULLER; BONFA, 2012).

Em consequência, além das ampliações e modernizações nas antigas refinarias, houve também o aumento do número de refinarias atuando no país. Em 2009, houve a inauguração da refinaria PRCC (Refinaria Potiguar Clara Camarão); em 2014 a inauguração da Refinaria Abreu e Lima e o início das obras do Complexo Petroquímico do Rio de Janeiro (COMPERJ), com previsão de entrada em operação

para 2016. O Plano de Negócios e Gestão 2014-2018 da Petrobras previa para 2015 a construção das refinarias Premium I e Premium II, porém ambos os projetos foram suspensos temporariamente, devido à ausência de atratividade econômica dos projetos até o momento. De todo modo, desde os anos 2000, há o crescimento do número de refinarias em atividade, além do aumento de capacidade de processamento de petróleo e, por consequência, do consumo de água e geração de efluentes. A Figura 2 ilustra o aumento do processamento de óleo no Brasil desde o ano 2000 até 2014 (PETROBRAS, 2015a, 2015b).

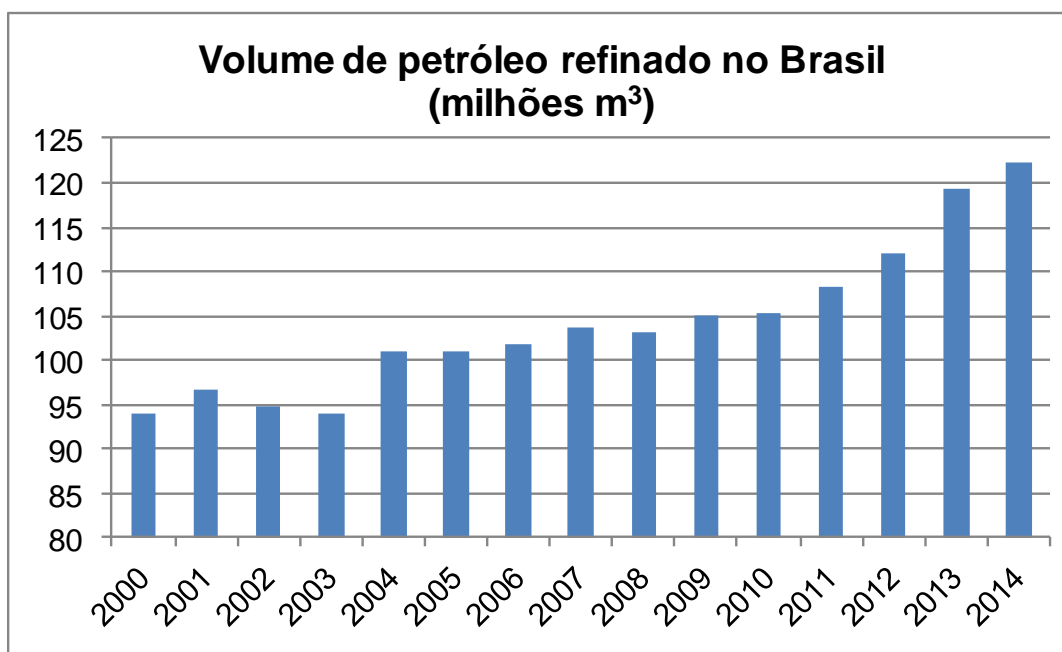


Figura 2 Volume de petróleo refinado no Brasil de 2000 a 2014.

Fonte: (ANP, 2015)

Em 2013, a Petrobras captou 193,6 milhões m³ de água doce, dentre eles, 116,2 milhões de m³ foram destinados à atividade de refino, representando 61% da demanda, enquanto que o volume de efluentes líquidos lançados no ambiente em suas operações foi de 230,6 milhões de m³. No mesmo período, o volume total de reuso foi de 24 milhões de m³ (apenas 11% do total da demanda de água), indicando que a Petrobras vem buscando desenvolver o reuso de água em suas atividades. Embora parecendo pequeno, esse mesmo volume de águas de reuso é suficiente para abastecer, por exemplo, uma cidade de aproximadamente 600 mil habitantes por um ano (PETROBRAS, 2013).

As plantas de refino de petróleo são grandes consumidoras de água, e para se ter ideia da dimensão de seu consumo, estima-se que o consumo de água em refinarias seja entre 250 a 350 litros de água por barril de óleo bruto processado.

Sendo usada em processos como: processos de separação, como destilação (atmosférica e a vácuo); de conversão, como termo-craqueamento e alquilação; de tratamento, como lavagem de gases; e em unidades das plantas, como *flare* e torre de resfriamento, por exemplo (SZKLO; ULLER; BONFA, 2012).

Mundialmente, o Índice de Consumo de Água (ICA) nas refinarias de petróleo é de aproximadamente 0,7 a 1,2 m³ de água /m³ de petróleo processado. Os valores apresentados pelas refinarias da Petrobras mostram-se compatíveis aos valores de ICA mundiais, com poucas exceções. O aumento do volume de petróleo processado tem como consequência o aumento do consumo de água e da geração de efluentes, aumentando assim, a necessidade de racionalização do uso de águas em refinarias (POMBO, 2011).

Outro agravante motivador para os estudos pró racionalização do uso de água é o fato de sete das quinze refinarias da Petrobras estarem localizadas na região Sudeste, região que tem a maior população do país e uma das menores disponibilidades de água. Recentemente, o sudeste vem enfrentando a pior das crises hídricas dos últimos 84 anos, como anteriormente citado (HAUBERT, 2015; PETROBRAS, 2015a).

O gerenciamento dos efluentes líquidos se tornou uma importante questão para as indústrias químicas também devido às regulamentações ambientais, que têm como objetivo a mitigação de seus impactos ambientais. Os custos de tratamento de efluentes aumentam à medida que as regulamentações se tornam mais restritivas. A instalação de novas unidades de tratamento requer um maior investimento, ao passo que apresenta pouca ou nenhuma influencia na receita (SAHU; GARG; MAJOZI; BANDYOPADHYAY, 2013).

Nesse contexto, a indústria passou a buscar não apenas a otimização dos processos de tratamentos dos efluentes, mas também a racionalização do uso da água. Como consequência, há a redução dos custos do processo e a redução do volume de efluentes gerado, devido ao emprego de reuso e/ou reciclo ao longo do processamento. O Diagrama de Fontes de Água (DFA), por exemplo, é uma ferramenta que propõe minimizar o consumo de água e da geração de efluentes aquosos nos processos químicos e industriais (MIRRE; PESSOA, 2011).

O consumo de água e o despejo de efluentes líquidos podem ser reduzidos pelo(a): reuso, quando o efluente é usado diretamente em outra operação sem passar por qualquer tratamento; regeneração e reuso, quando o efluente é tratado

pela remoção parcial de contaminantes, sendo portado regenerado para o uso em outras operações do processo em seguida; regeneração e reciclo, quando o efluente é tratado pela remoção parcial de contaminantes, sendo regenerado para o uso na mesma operação em que foi gerado; e por ultimo a redução do consumo de água por mudanças nos processos produtivos (ZBONTAR; GLAVIC, 2000).

Embora a indústria busque a redução do consumo de água e a maximização de práticas como o reuso e o reciclo, sempre haverá a geração de um efluente líquido, mesmo que em quantidades mínimas, visto que o cenário de descarte zero começa a ser cogitado atualmente em trabalhos na literatura. Sendo assim, busca-se também a minimização dos custos dos tratamentos envolvidos para o despejo dos efluentes líquidos gerados no meio ambiente, de acordo com as regulamentações ambientais vigentes.

Nas ultimas décadas, diversos métodos vêm sendo desenvolvidos para otimização dos tratamentos dos efluentes, focando a sua eficiência de remoção de contaminantes e a minimização de seus custos. Os métodos podem ser classificados em algorítmicos com base no conceito do ponto de estrangulamento e nos que usam técnicas de programação matemática. A maioria dos métodos está baseada no balanço de massa de um ou de vários contaminantes. Métodos gráficos, matemáticos ou computacionais podem ser usados, entretanto cada um apresenta suas vantagens e desvantagens.

O método gráfico é muito prático para resolver o problema de um único contaminante, porém torna-se difícil, e algumas vezes impossível, ao ser aplicado para resolução de casos de multicontaminantes. Sendo assim, os modelos matemáticos acabam por ganhar maior destaque, pois além de serem mais precisos, são aplicáveis aos casos de multicontaminantes. Entretanto, haverá o aumento da complexidade do modelo com o aumento do número de contaminantes e processos de tratamento a serem considerados (MOHAMMADNEJAD; BIDHENDI; MEHRDADI, 2011).

Visto que os efluentes de refino apresentam diferentes e inúmeros contaminantes, além da inviabilização do emprego de métodos gráficos, os métodos matemáticos também podem se tornar inviabilizados pelo aumento de sua complexidade. Uma alternativa a estes pode ser uma metodologia algorítmica com a definição de algumas regras heurísticas que acopladas aos conceitos de balanço de

massa permitem uma análise e proposição de sistemas de tratamento de efluentes líquidos com desempenho satisfatório.

II Objetivos e Organização do Texto

A eficiência de remoção de contaminantes de um sistema de tratamento de efluentes é um fator muito importante, no entanto a avaliação do custo do sistema não depende somente desse fator. Para isso, é necessário estabelecer os equipamentos que devem ser utilizados, bem como a melhor sequência para o uso dos mesmos, visando a otimização do sistema de tratamento em termos da minimização dos custos operacionais..

Sendo assim, o presente trabalho tem como objetivo geral propor um procedimento para a síntese de sistemas de tratamento de efluentes líquidos, cuja aplicação visa adequar efluentes provenientes de refinarias aos padrões de lançamento no meio ambiente, baseando-se em regras heurísticas e os custos operacionais dos tratamentos.

Os objetivos específicos são:

- Avaliar técnicas disponíveis para os tratamentos de efluentes líquidos,
- Avaliar a eficiência e os custos de tratamentos, considerando os métodos já propostos para o tratamento de efluentes de refinarias, formando um banco de dados;
- Estabelecer regras heurísticas específicas para a geração de procedimentos de síntese de sistemas de tratamento de efluentes líquidos, baseadas em regras heurísticas gerais de processo de separação;
- Propor um procedimento algorítmico de síntese de sistemas de tratamento de efluentes baseado em regras heurísticas, para uma dada corrente;
- Realizar estudos de casos, aplicando o procedimento proposto em efluentes de refinarias encontrados na literatura, avaliando sua viabilidade técnica e econômica, baseada nos custos operacionais médios.

A seguir, o Capítulo III aborda os aspectos relacionados ao uso de águas nas refinarias e a geração de efluentes hídricos, abrangendo os tipos de tratamentos disponíveis para a remoção desses contaminantes do efluente gerado, bem como os estudos encontrados na literatura acerca das redes de água na indústria e os sistemas de tratamento de efluentes.

O Capítulo IV apresenta a metodologia proposta pelo presente trabalho, elucidando as regras heurísticas aplicadas aos sistemas de tratamento de efluentes,

os tratamentos disponíveis com suas condições de aplicação, a taxa de remoção e por fim, um procedimento de síntese de sistemas de tratamento de efluente.

Em seguida, o Capítulo V descreve a aplicação do procedimento proposto em estudos de casos de efluentes típicos de refinarias disponíveis na literatura, discutindo seus resultados. Finalizando, no Capítulo VI são apresentadas as conclusões do presente trabalho.

III Revisão Bibliográfica

III.1 Águas nas refinarias

O petróleo no seu estado bruto tem suas aplicações praticamente limitadas ao uso como óleo combustível. Para que se possa aproveitar ao máximo de seu potencial energético, é necessário que o mesmo seja submetido a diversos processos para a obtenção de seus derivados. Nas refinarias, o petróleo passa por etapas de separação e conversão, buscando-se sempre minimizar a geração de produtos de baixo valor comercial e maximizar a geração dos produtos de maior valor agregado.

O petróleo bruto é uma complexa mistura de hidrocarbonetos que apresenta uma composição variável, seja em relação ao perfil dos hidrocarbonetos, seja em relação aos contaminantes presentes, tais como: enxofre, nitrogênio, oxigênio e diferentes metais. A composição de cada óleo cru varia significativamente em função do seu reservatório de origem.

Uma vez que não há óleos iguais, considerando diferentes reservatórios, as refinarias também devem ser diferentes. Como as características do óleo influenciam nas escolhas de técnicas a serem adotadas no seu refino, cada refinaria apresenta um arranjo específico em suas unidades de processamento, de acordo com a demanda qualitativa e quantitativa de seu mercado, visando sempre a viabilidade econômica.

De modo geral, os objetivos básicos de uma refinaria são definidos no seu planejamento e são, geralmente, de dois tipos distintos: produção de produtos energéticos (combustíveis e gases em geral) e produção de não energéticos (parafinas, lubrificantes) e petroquímicos. O primeiro objetivo constitui a maior parte dos casos, devido à alta demanda, enquanto o segundo é menos expressivo, porém apresenta maior valor agregado, gerando alta rentabilidade. Como estes últimos necessitam de mais etapas de processamento, os investimentos também são maiores.

Em consequência, cada refinaria gera um efluente único em termos de contaminantes e concentrações, dependendo da composição do óleo inicial e das técnicas de refino que o mesmo for submetido (MARIANO, 2005).

Como um panorama geral para a indústria de óleo e gás, a Tabela 1 apresenta as principais características de despejos nas atividades de extração de petróleo, de

refino de petróleo e na produção de produtos químicos básicos. Por sua vez, a Tabela 2 apresenta as características dos efluentes das refinarias de petróleo de modo mais detalhado, enquanto a Tabela 3 indica quais contaminantes mais significativos estão presentes nos efluentes gerados em cada uma das unidades de uma refinaria.

Tabela 1 Características dos despejos de diferentes fontes da cadeia da indústria de óleo e gás.

Características	Fonte		
	Extração de Petróleo	Refinaria de Petróleo	Produtos Petroquímicos Básicos
DBO (mg/L)	< 100	1.000 a 2.000	1.000 a 2.000
DQO (mg/L)	500 a 2.000	> 5.000	> 5.000
SST (mg/L)	> 500	< 100	> 500
O&G (mg/L)	> 1.000	> 500	> 500
Cianeto (CN)	-	Presente	Presente
Fluoreto (F)	-	Presente	Presente
Fenóis	Presente	Presente	Presente
Metais Pesados	Ba, Hg, Zn	Ni, Cr, Cu, Mo, Se, Va e Zn	
Outros Poluentes	Salinidade e Sulfeto	BTX, Amônia, Naftaleno, Tolueno, Nitrobenzeno, Nitrato, Nitrito, Sulfetos, Cloretos	POPs

SST: Sólidos Suspensos Totais; O&G: Óleos e Graxas

Fonte: (CAVALCANTI; A., 2009)

Tabela 2 Características dos despejos das refinarias de petróleo.

Parâmetro	Limites	
	Mínimo	Máximo
Temperatura (°C)	22	41
pH	6,2	10,6
DBO (mg/L)	17	280
DQO(mg/L)	140	3340
Sulfetos (mg/L)	0	38
Dureza como CaCO ₃ (mg/L)	139	510
Alcalinidade como CaCO ₃ (mg/L)	77	356
Óleo (mg/L)	23	200
Fósforo (mg/L)	0	97
NH ₃ (mg/L)	0	120
Cloretos (mg/L)	19	1080
Sulfatos (mg/L)	0	182

Fonte: Braile(1979) (apud (MARIANO, 2005; POMBO, 2011))

Tabela 3 Substâncias encontradas em efluentes de diferentes unidades de refinaria.

Unidade da Refinaria	Solutos Inerentes e Solutos Presentes nos Produtos Finais	Soluto Resultantes de Reações Químicas
A armazenamento de Óleo Cru	Compostos orgânicos sulfurados; Ácidos: H ₂ S, CO ₂ , ácidos orgânicos; Sais Inorgânicos: NaCl, MgCl ₂ , compostos de Fe e Al, CaCl ₂ , (NH ₄) ₂ S, etc.	-
Destilação	Compostos Orgânicos Nitrogenados e Sulfurados Fenóis e Compostos Semelhantes; Ácidos Naftênicos.	Sais Inorgânicos, sulfitos, sulfatos ácidos, Na ₂ CO ₂ , (NH ₄) ₂ S, Na ₂ S, sulfatos, sulfatos ácidos. Ácidos e Alcalis: H ₂ S, NaOH, NH ₄ OH, Ca(OH) ₂ , (NH ₄) ₂ SO ₄ , (NH ₄) ₂ SO ₄ , (NH ₄) ₂ S, NH ₄ Cl.
Craqueamento e Destilação (Juntos)	Idem à Destilação	Idem à Destilação, com a adição de fenóis e compostos fenólicos.
Tratamento de adoçamento, ácido sulfúrico, neutralização	Compostos orgânicos, sulfurados, compostos orgânicos nitrogenados	Compostos orgânicos sulfurados, compostos fenólicos, sulfonatos, soluções fracas de H ₂ SO ₄ e outras ácidas.
	Ácidos naftênicos; Fenilatos;	Soluções Alcalinas fracas; Sabões
	Idem a adoçamento	Sais Inorgânicos: CaCl ₂ , Na ₂ CO ₃ , Na ₂ SO ₄ , NaCl; Óxidos dissolvidos em soluções alcalinas como: PbO, CuO, etc.
Purificação e Recuperação de Gás	Composts orgânicos sulfurados	Sais Inorgânicos: sulfatos, sulfatos ácidos, sulfitos, sulfitos ácidos, FeS, (NH ₄) ₂ S, Na ₂ CO ₃ , Na ₂ S e Mercaptanas
Recuperação de Ácido	Compostos orgânicos nitrogenados e Sulfonatos Ácidos Minerais	Sais Inorgânicos, H ₂ SO ₄ , SO ₂ , SO ₃ Ésteres Orgânicos
Tratamento de Água de Resfriamento	-	Sais Inorgânicos: BaCl ₂ , NaCl, NaHCO ₃ , Na ₂ SO ₄ , Na ₂ HPO ₄ , CaHPO ₄ , etc.
Proteção Contra Fogo	-	Sais Inorgânicos: NaHCO ₃ , Na ₂ SO ₄ , Al ₂ (SO ₄) ₃ Compostos Orgânicos

Fonte: (MARIANO, 2005)

Diversas operações de refinarias necessitam de água e cada processo exige a água em condições específicas em termos qualitativos, como por exemplo água doce, água de chuva, ou mesmo água de reciclo e/ou reuso após regeneração, se necessário. A maior parte da água utilizada em refinarias é submetida a reciclo, entretanto sempre existem perdas, seja para a atmosfera, incluindo as perdas de

evaporação nas torres de resfriamento, seja uma pequena quantidade de água que pode permanecer nos produtos ou na própria geração de efluente. Certos processos requerem uma contínua reinjeção de água para a operação, tais como os sistemas de geração de vapor e sistemas de água de resfriamento. (IPIECA, 2010) A Figura 3 apresenta a porcentagem média do consumo de água em cada operação de uma refinaria.

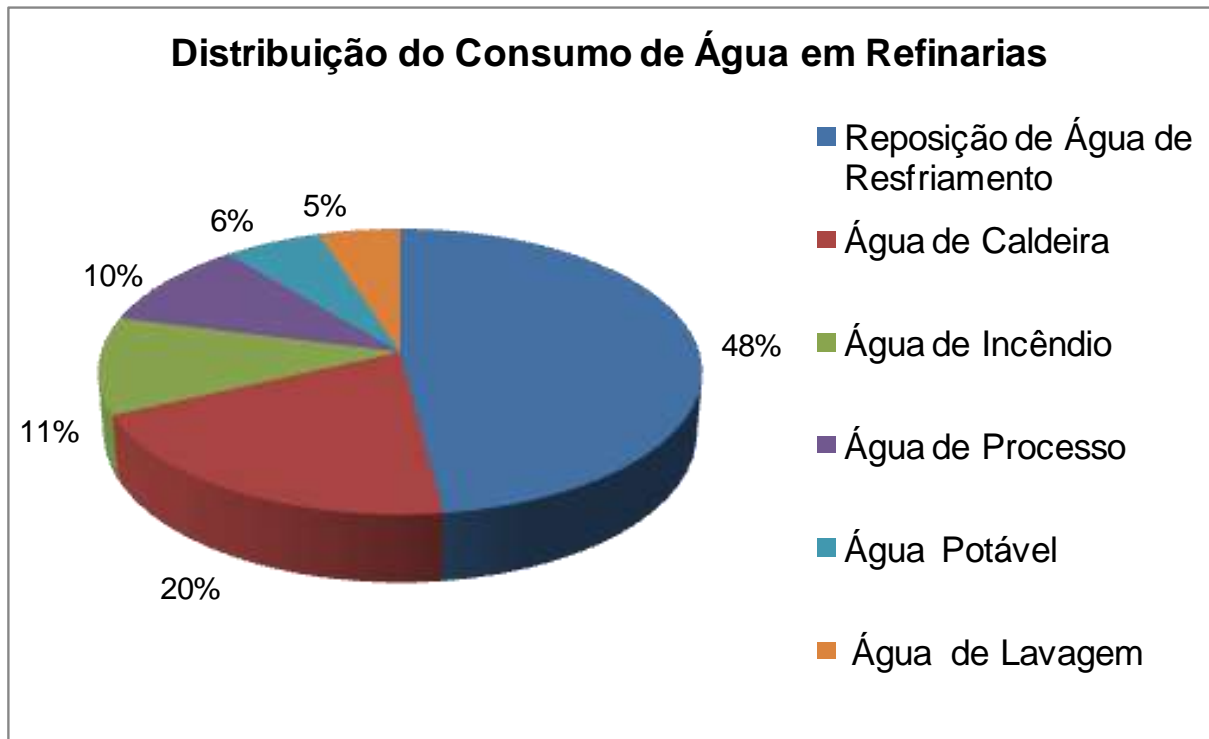


Figura 3 Distribuição do consumo de água em refinarias.
Fonte:(AMORIM, 2005)

O bom entendimento do balanço hídrico de uma refinaria é um passo fundamental para otimizar o uso da água. Por outro lado, o conhecimento do desempenho dos sistemas de tratamentos de água e dos efluentes líquidos, favorece a proposição de ciclos e pontos de reuso. A Figura 4 ilustra, de forma simples, o balanço hídrico em um processo hipotético de refinaria.

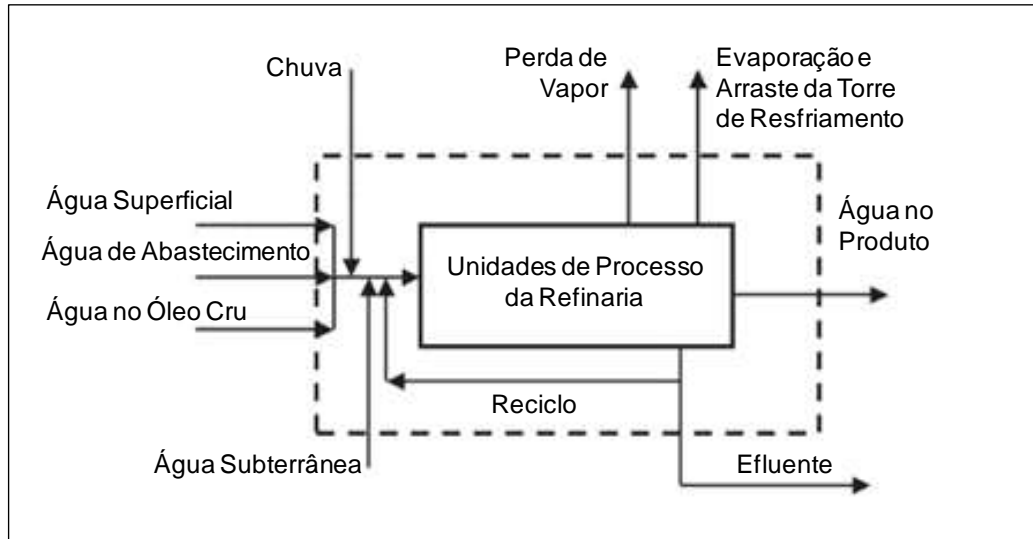


Figura 4 Exemplo esquemático de um balanço hídrico típico em refinaria.
Fonte: (IPIECA, 2010)

III.2 Tratamentos de Efluentes

Existem diversos tipos de tratamento que geralmente são classificados como primários, secundários e terciários ou de polimento. O tratamento primário consiste no fenômenos físicos de separação, como separadores gravitacionais e flotação, mas também podem ser ajudados, por exemplo, pela adição de agentes coagulantes nos processos de coagulação. O tratamento secundário ou intermediário engloba os processos biológicos, sejam aeróbicos ou anaeróbicos. O tratamento terciário ou final podem ser de natureza física ou química. Nesta última categoria estão incluídos uso de membranas, processos oxidativos avançados e adsorção em carvão ativo. (IPIECA, 2010) A Figura 5 ilustra um típico sistema de tratamento de efluentes em refinarias.

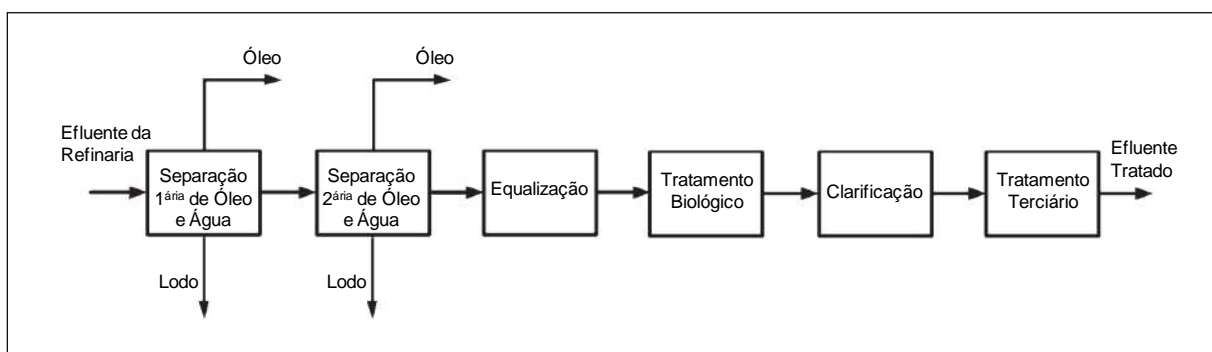


Figura 5 Típico sistema de tratamento de efluente de refinarias.
Fonte: (IPIECA, 2010)

III.2.1 Separadores Gravitacionais

A separação do óleo livre é uma das primeiras providências a serem tomadas no sistema de tratamento, pois protege os equipamentos das etapas seguintes da lama oleosa. Sendo assim, a separação gravitacional óleo/água é um passo fundamental no tratamento de efluentes aquosos das refinarias de petróleo e consiste em um tratamento primário característico (CAVALCANTI; A., 2009; MARIANO, 2005; QUAGLIA et al., 2013a).

Separadores gravitacionais exploram as diferenças de densidade para separar contaminantes que são mais leves ou pesados do que a água. O óleo livre flutua à superfície e sólidos presentes se depositam no fundo do separador, sendo ambos removidos frequentemente por pás. Enquanto a sedimentação de sólidos é, em geral, empregada em todas as indústrias, em refinarias geralmente utilizam-se separadores gravitacionais para a remoção principalmente de óleo que está em altas concentrações, visto que os sólidos estão presentes em menores proporções (QUAGLIA et al., 2013a).

Os principais dispositivos de separação óleo/água são:

- Separador API (American Petroleum Institute)
- Separador PPI (Parallel Plate Interceptor)
- Separador CPI (Corrugated Plate Interceptor)
- Separador CFI (Cross Flow Interceptor)

Separadores API são frequentemente usados em tratamento de efluentes de refinarias, por serem eficazes na separação de três fases (óleo, sólidos e água) que estão normalmente presentes em efluentes de refinaria. Há refinarias que usam separadores CPI ou PPI, que tendem a ser menores comparando-os ao API, no entanto, enquanto estes dispositivos são muito eficazes como separadores de duas fases (óleo e água), se apresentam menos eficazes quando há uma terceira fase (sólidos). Os sólidos presentes nos efluentes de refinaria tendem a sujar e bloquear as placas paralelas dos separadores (CPI e PPI), resultando em a necessidade de manutenção frequente. (IPIECA, 2010) A Figura 6 mostra um típico separador API.

O desempenho dos separadores API é variável, dependendo de fatores tais como: tempo de retenção, natureza das paredes internas, propriedade do óleo, condições físicas e características hidráulicas do fluxo de entrada (CAVALCANTI; A., 2009).

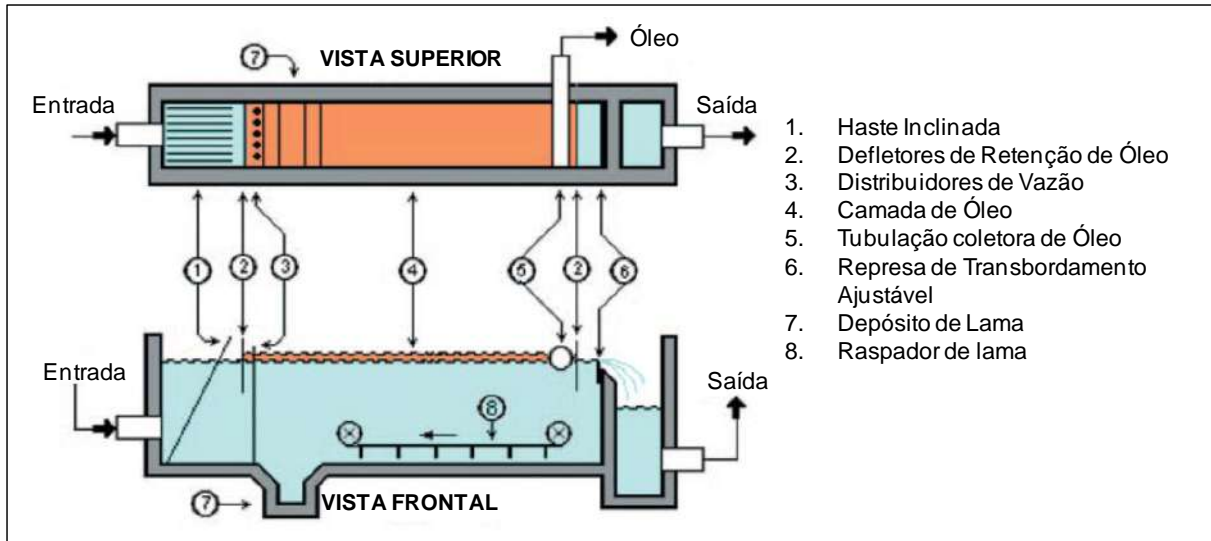


Figura 6 Separador API - vista superior e frontal.

Fonte: (IPIECA, 2010)

Geralmente são usados no início da cadeia de tratamentos, para proteger da lama oleosa os equipamentos das etapas posteriores. Normalmente, o separador API é capaz de remover partículas de óleo livre de até $15 \mu\text{m}$ de diâmetro, e reduzir óleo e sólidos suspensos totais a concentrações de até 50 mg L^{-1} e 200 mg L^{-1} , respectivamente, para uma ampla gama de condições de entrada. Já os separadores CPI são capazes de remover partículas de óleo de dimensão superior a $6 \mu\text{m}$, reduzindo a concentração de óleo livre no efluente em até 10 mg L^{-1} . A Tabela 4 apresenta valores típicos de eficiência de separação de óleo (ECKENFELDER, 2000; QUAGLIA et al., 2013a).

Tabela 4 Eficiências típicas das unidades de separação de óleo.

Tipo de Separador	Concentração de Óleo (mg/L)		Remoção de Óleo
	Afluente	Efluente	
Placas Paralelas	300	40	87
Circular	108	20	82
	108	50	54
API	98	44	55
	100	40	60
	42	20	52
	2000	746	63
	1250	170	87
	1400	270	81
	220	49	78

Fonte: (ECKENFELDER, 2000)

III.2.2 Coagulação/Floculação

O fenômeno de Coagulação/Floculação consiste na adição de agentes químicos ao efluente para melhorar a separação de partículas muito pequenas e leves que não podem ser efetivamente separadas inicialmente por separadores de gravidade. Esses agentes adicionados são chamados de agentes coagulantes/floculantes. Há casos em que substâncias naturalmente presentes no efluente agem como agentes floculantes, formando precipitado, como é o caso de bicarbonato de cálcio e carbonato de magnésio. (MARIANO, 2005; QUAGLIA et al., 2013a)

A Coagulação é empregada para remoção de material em suspensão ou coloides, que são partículas de dimensão entre 1 a 0,1 nm e que não são removidas por tratamentos físicos convencionais. Eles possuem propriedades elétricas que criam uma força de repulsão entre as partículas, evitando que elas se aglomerem e sedimentem.

Com a adição dos agentes floculantes (geralmente sais), ocorre a neutralização da carga superficial dos coloides cujas partículas geralmente apresentam carga superficial negativa que interagem com os cátions do sal adicionado, de forma que a carga superficial negativa seja neutralizada. A neutralização da carga superficial reduz o efeito repulsivo entre as partículas coloidais, permitindo que ocorra o fenômeno de coagulação.

Sem o efeito repulsivo entre essas partículas, elas começam a formar flocúlos. A medida que eles crescem pela agregação de mais partículas, sejam coloidais ou outros materiais em suspensão, esses flocos decantam arrastando consigo qualquer material insolúvel em suspensão. Esses fenômenos são chamados de floculação e sedimentação e um dos parâmetros a serem controlados é o pH do efluente (ECKENFELDER, 2000; MARIANO, 2005).

A floculação é efetiva na remoção de sólidos em suspensão no efluente, mas o conteúdo de óleo também pode ser reduzido, pois sua solubilidade reduz nesse processo, o que auxilia a sua remoção. A demanda bioquímica de oxigênio (DBO) pode ser reduzida no efluente, porém essa redução é limitada pela quantidade de matéria consumidora de oxigênio que estiver inicialmente no efluente. Outro aspecto que a floculação apresenta, é a eficiência na remoção de turbidez, que é causada, muitas vezes, por coloides em suspensão (MARIANO, 2005).

A escolha do agente coagulante a ser utilizado depende das características dos contaminantes presentes no efluente, sendo os agentes coagulantes mais comumente usados: sulfato de alumínio, cloreto férrico e de alumínio. A Tabela 5 apresenta o tipo de coagulante e as condições de uso (QUAGLIA et al., 2013a).

Tabela 5 Aplicação de agentes coagulantes.

Agente Coagulante	Dosagem (mg/L)	pH	Aplicação
Cal	150 - 500	9.0 - 11.0	Para coagulação de colóides e remoção de P; Efluentes de baixa alcalinidade e de alta e variável
Alumínio	75 - 250	4.5 - 7.0	Para coagulação de colóides e remoção de P; Efluente com alta alcalinidade e com baixa e estável
FeCl ₃ , FeCl ₂ e FeSO ₄ .7H ₂ O	35 - 150 70-200	4.0 - 7.0 4.0 - 7.0	Para coagulação de colóides e remoção de P; Efluente com alta alcalinidade e com baixa e estável concentração de P; Quando a lixiviação de ferro no efluente é permitida
Polímeros catiônicos	2 - 5	Não influi	Para coagulação de colóides ou para ajudar a coagulação com metais;
Polímeros aniônicos ou s/ carga	0.25 - 1.0	Não influi	Uso como auxiliar para acelerar floculação e sedimentação, assim como enrijecer o floculo para
Argilas	3 - 20	Não influi	Uso em suspensões coloidais muito diluídas para maior sedimentação.

Fonte: (ECKENFELDER, 2000)

III.1.3 Flotação a Ar

A flotação por injeção de ar, também conhecida por DAF (*Dissolved Air Flotation*), é o processo de tratamento destinado à remoção de sólidos em suspensão, óleos e graxas contidos em efluentes. O processo ocorre pela saturação do efluente pela injeção de ar sob pressão. Quando a mistura de ar/líquido (ar/efluente) é liberada em um vaso ou tanque sob pressão atmosférica, ou pressão reduzida, a supersaturação de ar no efluente é aliviada pela formação de minúsculas bolhas de ar. As bolhas, então, percorrem o vaso até sua superfície, carreando consigo flóculos e/ou gotículas de óleo e material particulado que são separados do efluente e acumulados à superfície do tanque e removidos pela raspagem da camada acumulada superficialmente (CAVALCANTI; A., 2009; ECKENFELDER, 2000; MARIANO, 2005).

O sistema pode ser projetado sem ou com reciclo. Os casos sem reciclo ocorrem quando toda a vazão de efluente é pressurizada, sendo indicado para pequenas instalações. Já os casos com reciclo apenas parte da vazão é

pressurizada, sendo indicado para instalações maiores. Além disso, ao montante do processo, pode haver tanques de equalização, tanques de controle de pH, tanque de coagulação/floculação (CAVALCANTI; A., 2009).

Além da Flotação por Injeção de Ar (DAF), existe a Flotação por Ar Induzido (IAF) que também tem como objetivo, a geração de bolhas de ar para carrear os materiais em suspensão no efluente para a superfície. Mas nesse caso, ar é induzido pelo sistema que possui um rotor que força o líquido através da abertura do dispersor, criando um vácuo, de modo que puxe o ar para o líquido, levando o ar a misturar ao líquido (ECKENFELDER, 2000).

Para a Flotação a Ar, também é possível utilizar produtos químicos que auxiliam a formação de flóculos. A Tabela 6 apresenta valores da remoção de óleo por DAF em diferentes efluentes de refinaria e outras indústrias com ou sem adição de agente coagulante.

Tabela 6 Tratamento de flotação a ar de efluentes oleosos.

Efluentes	Agente Coagulante	Concentração de Óleo (mg/L)		Remoção de Óleo (%)
		Afluente	Efluente	
Refinaria	0	125	35	72
	0	170	52	70
	100 mg/L Alumínio	100	10	90
	130 mg/L Alumínio	580	68	88
Derramamento de óleo	100 mg/L Alumínio + 1 mg/L Polímero	13	15	89
Indústria de tintas	150 Alumínio mg/L + 1 mg/L Polímero	1900	0	100
Manutenção de aeronaves	30 mg/L Alumínio + 10 mg/L de	250-700	20-50	>90

Fonte: (ECKENFELDER, 2000)

III.2.4 Tratamentos Biológicos

Os tratamentos biológicos são os métodos mais utilizados em tratamento de efluentes aquosos de refinarias para a remoção de compostos orgânicos, devido às reações de bio-oxidação dos contaminantes.

A degradação biológica de efluentes, que são constituídos predominantemente de matéria orgânica biodegradável, ocorre pela ação de microrganismos, que são capazes de metabolizar a matéria orgânica carbonácea e

nitrogenada (coloidal, em suspensão ou dissolvida), estabilizando-a sob a forma de subprodutos como gases e massa celular (CAVALCANTI; A., 2009; IPIECA, 2010).

Além da biodegradação propriamente dita, que é o mecanismo mais expressivo, há outros dois mecanismos que podem remover matéria orgânica em processos biológicos de tratamento que são a ventilação e a sorção. A ventilação é consequência da aeração dos processos de tratamento biológicos aeróbicos e depende dos compostos orgânicos voláteis que estão presentes no efluente, sendo então um mecanismo que ocorre em consequência da aeração necessária para o mecanismo de biodegradação por microrganismos aeróbios.

O mecanismo de sorção é o menos expressivo dentre os três mecanismos, porém é um fator que deve ser considerado ao se projetar o tratamento biológico. Embora a sorção de compostos orgânicos não seja significativa, a sorção de metais pesados à biomassa é mais usual. Mesmo quando presente em concentrações diminutas (não inibitórias) no efluente, o metal pode ser bioacumulado na biomassa, uma vez que geralmente ocorre o reciclo ou a manutenção de um mesmo lodo ativado/massa celular nos tratamentos biológicos, causando assim a bioacumulação e conseqüentemente a inibição da biodegradação pelos microrganismos devido à toxicidade do metal bioacumulado (ECKENFELDER, 2000).

Além dos metais pesados, outros contaminantes podem causar efeito inibitório nos tratamentos biológicos de efluentes. O potencial inibitório dessas substâncias varia em função da quantidade (concentração) do poluente. A Tabela 7 apresenta a relação de metais pesados e de outras substâncias poluentes e as respectivas faixas de inibição em diferentes tipos de tratamentos biológicos (CAVALCANTI; A., 2009).

Os principais objetivos dos tratamentos biológicos são:

- Remoção da matéria orgânica do efluente, principalmente a carbonácea, medida em termos de DQO, DBO e COT (Carbono Orgânico Total);
- Remoção de nutrientes como nitrogênio e fósforo;
- Redução parcial ou total de determinados compostos orgânicos tóxicos e/ou persistentes.

As reações de bio-oxidação podem ocorrer na presença ou na ausência de oxigênio. Em suma, essas reações ocorrem quando um hidrogênio (ou mais) é retirado de um composto (agente redutor) sendo transferido para outro composto (agente oxidante). Quando o composto oxidante é o oxigênio molecular, chama-se

processo aeróbico, quando o composto oxidante é outro composto, chama-se o processo de anaeróbico.

Tabela 7 Grau de inibição em tratamentos biológicos.

Poluente	Faixa de Concentração de Inibição (mg/L)		
	Lodo Ativado	Nitrificação	Digestão Anaeróbica
Arsênio	0,1	1,5	1,6
Cádmio	1 - 10	5,2	20
Cloretos	-	180	-
Cromo Total	1 -100	0,25 - 1,9	-
Cromo III	10 - 50	-	130
Cromo IV	1	1 - 10	110
Cobre	1	0,05 - 0,48	40
Chumbo	0,1 - 5	0,5	340
Níquel	1 - 2,5	0,25 - 0,5	10
Zinco	0,3 - 5	0,08 - 0,5	400
Cianeto	0,1 - 5	0,34 - 0,5	4 -100
Amônia	480	-	1500-8000
Sulfato	-	-	500-1000
Sulfeto	25 - 30	-	50 - 100
Acrilonitrila	-	-	5
Antraceno	500	-	-
Benzeno	100 - 500	-	-
Clorobenzeno	-	-	0,96 a 3
2 - Clorofenol	5	-	-
Naftaleno	500	-	-
Nitrobenzeno	30-500	-	-
Tolueno	200	-	-
Clorofórmio	-	10	1

Fonte: (CAVALCANTI; A., 2009)

Já a respiração anaeróbica, a oxidação é apenas parcial, com a formação de produtos com estrutura molecular ainda elevada como: metano, alcoóis, cetonas e etc. Nesses casos, o composto oxidante não é o oxigênio molecular, mas sim outro receptor de elétrons como: algumas formas de carbono (CO_2), enxofre (SO_2^{2-}) e nitrogênio (NO_3), além do íon férrico e o tetracloreto de carbono (CCl_4). Nesse caso, os subprodutos são: metano (CH_4) e gás carbônico (CO_2) (CAVALCANTI; A., 2009).

Outro aspecto importante a ser avaliado, é a composição do efluente, já que alguns destes são ricos em compostos orgânicos, mas não necessariamente compostos orgânicos biodegradáveis. Além disso, há compostos que em

determinadas concentrações podem apresentar toxicidade, ou efeitos inibitórios no processo de tratamento biológico. Nesses casos, a aplicação dos processos biológicos geralmente não é a ideal, sendo necessário avaliar a biodegradabilidade e a biotoxicidade do efluente a ser tratado.

Normalmente os tratamentos biológicos podem ser conduzidos em três diferentes processos e a seleção de um desses métodos depende dos custos envolvidos, da disponibilidade de área para construção da planta, etc (MARIANO, 2005).

A seguir, uma descrição dos diferentes métodos de tratamento biológico:

III.2.4.1 Lodo Ativado

O lodo ativado é uma suspensão contínua de crescimento biológico em tanques sob condições aeróbias com um efluente contendo material orgânico e inorgânico dissolvido. O microrganismo utiliza o material orgânico como fonte de carbono e energia para seu crescimento, convertendo o alimento (contaminantes biodegradáveis) em massa celular, água e produtos oxidados (principalmente CO_2 e água). O lodo ativado é o mais eficaz dentre os tratamentos biológicos e amplamente utilizado em muitas refinarias de todo o mundo (IPIECA, 2010).

A Figura 7 mostra que o efluente aquoso é enviado para o tanque onde ocorre contínua aeração, pela injeção de ar pelo fundo do tanque, de forma a manter as condições aeróbicas e os sólidos em suspensão no meio reacional. Ao sair do tanque de aeração, o efluente passa por um tanque de decantação, onde o lodo ativado que está misturado ao efluente é recuperado. O efluente é, então enviado às próximas etapas de tratamento e o lodo ativado é reciclado ao tanque de aeração. Como esse tipo de processo permite um grande crescimento celular, a quantidade de lodo tende a crescer e por isso parte do lodo ativado não é recirculado ao tanque de aeração, mas sim descartado (IPIECA, 2010).

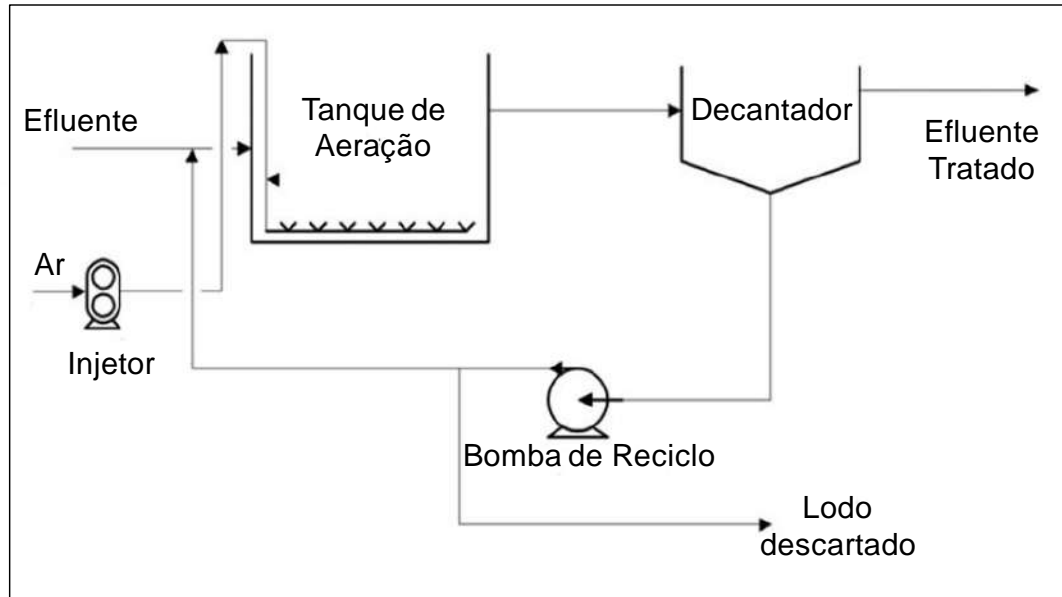


Figura 7 Sistema de Lodo Ativado.
Fonte:(IPIECA, 2010)

III.2.4.2 Lodo Ativado com Carvão Ativado (PACT - *Powdered Activated Carbon Treatment*)

O lodo ativado com carvão ativado é bastante similar ao lodo ativado convencional, descrito anteriormente, entretanto, neste sistema de tratamento tanto a adsorção pelo carvão quanto a oxidação biológica ocorrem simultaneamente. Deste modo, aumenta-se a remoção de contaminantes presentes no efluente. A maior parte do carvão ativado (em pó) é reciclado com o lodo ativado, porém o sistema requer uma reposição contínua de carvão ativado virgem. Sistemas PACT® (*Powdered Activated Carbon Treatment*) são geralmente utilizados para refinaria de águas residuais nos casos em que as normas rigorosas precisam ser atendidas para certos contaminantes. A Figura 8 apresenta um sistema com reciclo de carvão (IPIECA, 2010; QUAGLIA et al., 2013a).

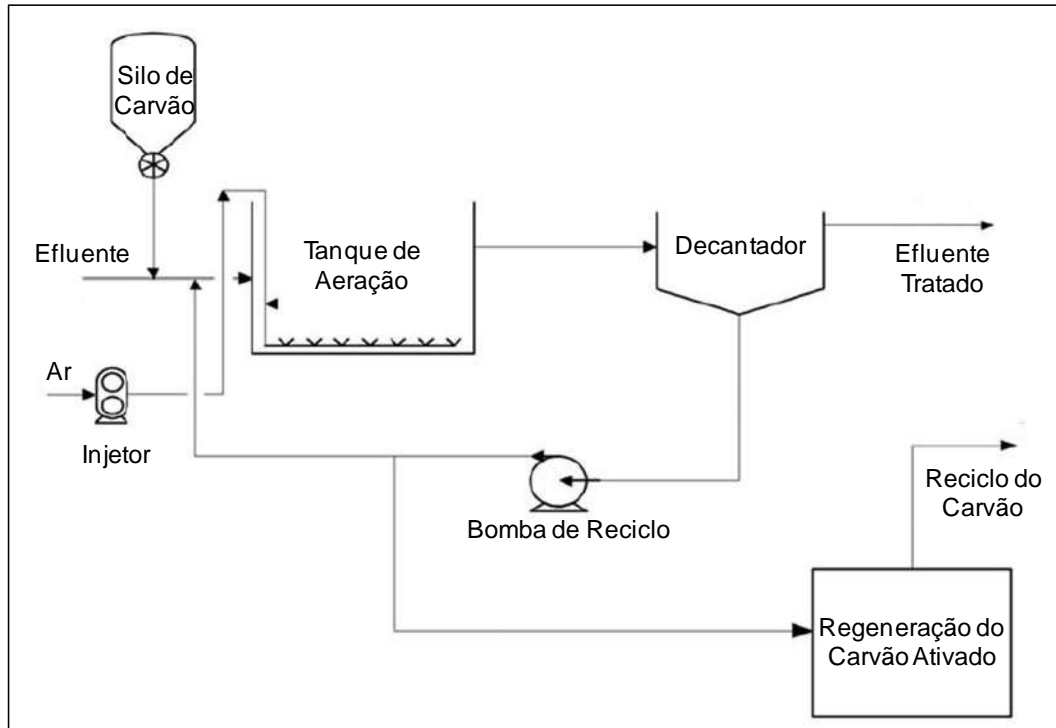


Figura 8 Sistema de PACT®.
Fonte : (IPIECA, 2010)

III.1.2.3 Reator de Leito Móvel (MBBR - *Moving Bed Biofilm*)

No Reator do tipo Leito Móvel, o crescimento da biomassa ocorre sobre pequenos suportes plásticos, cilíndricos, com densidade próxima a da água, de forma que a biomassa se adere à superfície para se desenvolver e por meio de aeração e/ou agitação mecânica, se mantém em suspensão.

III.1.2.4 Filtros Biológicos – *Trickling Filters*

Os Filtros Biológicos são biorreatores constituídos por um leito altamente permeável com o uso de algum material suporte como brita ou “colmeias” plásticas, onde os microrganismos se desenvolvem aderidos à superfície. Sendo assim, esse material suporte é coberto por uma fina cama de biomassa por onde o efluente passa ao ser inserido no biorreator. Uma vez que o efluente permeia o leito, os contaminantes orgânicos que devem ser removidos do efluente são biodegradados pelos microrganismos. Ao final do percurso, o efluente passa por uma etapa de decantação da biomassa que possa vir a ser desprendida do material suporte durante o processo. A Figura 9 ilustra o processo de tratamento por um Filtro Biológico (CAVALCANTI; A., 2009; IPIECA, 2010; QUAGLIA et al., 2013).

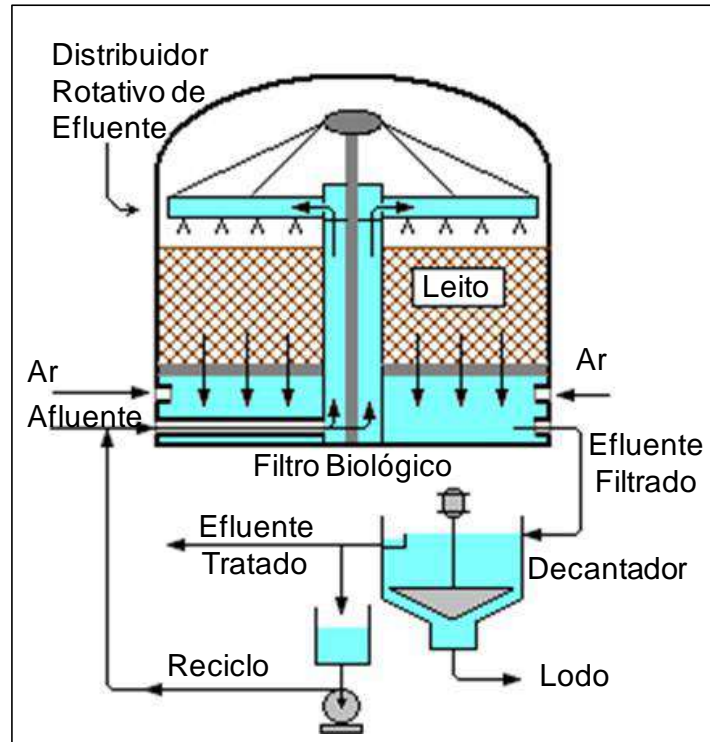


Figura 9 Sistema detalhado de um Filtro Biológico.
Fonte: (BEYCHOK, 2011)

III.1.2.5 Discos Biológicos Rotativos (RBC - *Rotating Biological Contactor*)

Os Discos Biológicos Rotativos são dispositivos biológicos aeróbicos constituídos de vários discos circulares (tem disco que não seja circular?) (geralmente de PVC) presos em um eixo horizontal que giram em uma frequência em torno de 1 a 4 revoluções. Esse sistema é mantido parcialmente submerso em um tanque contendo o efluente. Desse modo, uma vez que hora os discos estão continuamente alternando o em contato com o efluente e com o ar atmosférico, ocorre a formação de um biofilme na superfície dos disco sem a necessidade da aeração por injeção de ar no sistema (opcional), visto que a aeração ocorre quando a superfície do disco esta exposta ao ar atmosférico (CAVALCANTI; A., 2009; IPIECA, 2010).

Quando a camada de biofilme aumenta muito de espessura, ela se desprende do biodisco, aumentando a concentração de biomassa no tanque com efluente. Os RBCs podem apresentar conformações por diferentes estágios visando sua otimização. Em cada um dos estágios há uma concentração de matéria orgânica diferente, de forma que há uma população de microrganismos mais predominante

em cada um deles. Nos estágios finais, começam a proliferar bactérias nitrificantes juntamente com microrganismos superiores como protozoários. A Figura 10 ilustra um sistema de Discos Biológicos Rotativos, que mostra que o sistema pode conter diferentes estágios de discos e que após o processo, o efluente tratado deve passar por um decantador para a remoção da biomassa não aderida aos discos.

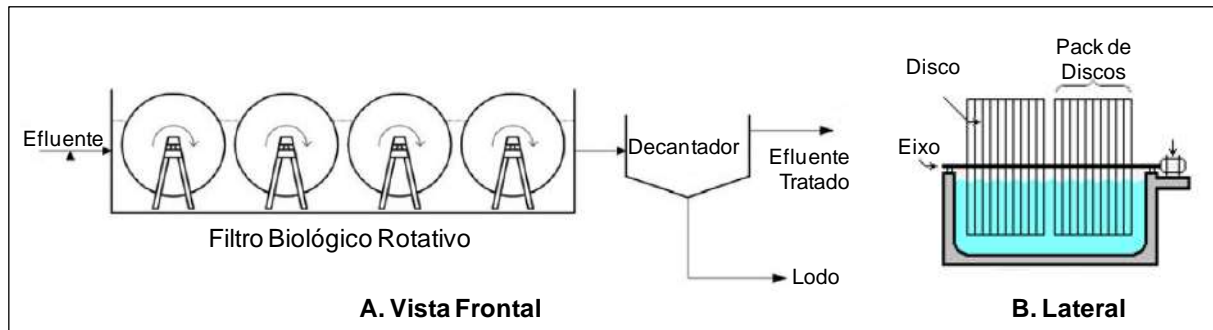


Figura 10 Sistema de Discos Biológicos Rotativos. A. Vista Frontal e B. Vista Lateral.
Fonte: (BEYCHOK, 2011; IPIECA, 2010)

III.1.2.6 Biorreator de Membrana (MBRs—*Membrane Bioreactors*)

Biorreatores de Membranas são uma variação do lodo ativado, onde os decantadores/sedimentadores são substituídos por unidades de microfiltração. Como pode-se observar na Figura 11, o efluente a ser tratado é enviado para um tanque aerado onde ocorre crescimento microbiano em suspensão e em seguida vai para os biorreatores de membrana por onde o efluente é filtrado, sendo capaz de suprimir a necessidade do uso de um decantador para separar o lodo ativado do efluente (IPIECA, 2010).

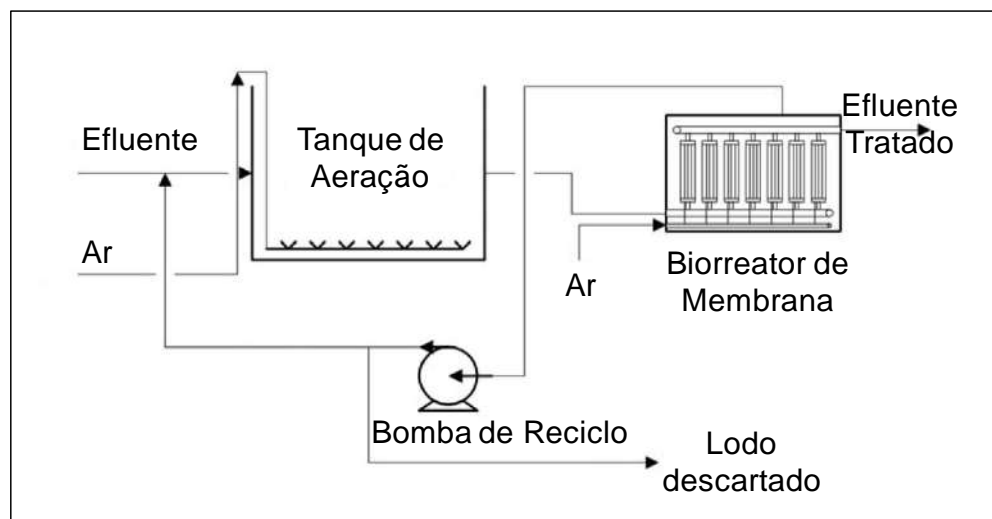


Figura 11 Sistema de MBRs.
Fonte: (IPIECA, 2010)

Os MBRs podem apresentar duas configurações, uma em que as membranas são externas ao reator e outra em que as membranas estão imersas no biorreator, como no caso da Figura 11. Na maioria dos MBRs em que as membranas estão submersas no biorreator, o processo é conduzido com aeração, o que além de manter a biomassa em suspensão, evita o acúmulo de sólidos na superfície da membrana (QUAGLIA et al., 2013a).

Além de prescindir o uso de um decantador, os MBRs apresentam outras vantagens como: maior concentração de biomassa no biorreator, redução do volume do biorreator, menor sensibilidade a picos de concentração de contaminantes. Entretanto, por ser um processo de tratamento que envolve membranas, MBRs apresentam desvantagens como o frequente monitoramento e manutenção de membranas, sensibilidade da membrana a determinados químicos, entre outras, como requerimento de uma maior automação no processo comparado a um processo de lodo ativado convencional (MELIN et al., 2006; QUAGLIA et al., 2013a).

III.2.4.7 Nitrificação e Desnitrificação

Quando as concentrações de amônia e nitrogênio no efluente não estão dentro do limite legal para o descarte de efluente, é necessário que o mesmo seja submetido a tratamentos de remoção de Nitrogênio. Além de métodos físico-químicos, existem métodos biológicos para remoção de nitrogênio. Os processos biológicos são capazes de alterar o estado do nitrogênio presente no efluente como mostra a Figura 12 a seguir (CAVALCANTI; A., 2009; ECKENFELDER, 2000; IPIECA, 2010).

A Nitrificação é a conversão da amônia (NH_4^+) a nitrato (NO_3^-) por meio da biooxidação em duas etapas. Primeiramente ocorre a formação de nitrito (NO_2^-) na etapa intermediária pela atuação de bactérias do gênero *Nitrosomonas*, em seguida, o nitrito formado é oxidado a nitrato pelas bactérias do gênero *Nitrobacter*. Ambos os gêneros de bactérias são aeróbios e apenas o oxigênio pode atuar como oxidante (CAVALCANTI; A., 2009; IPIECA, 2010).

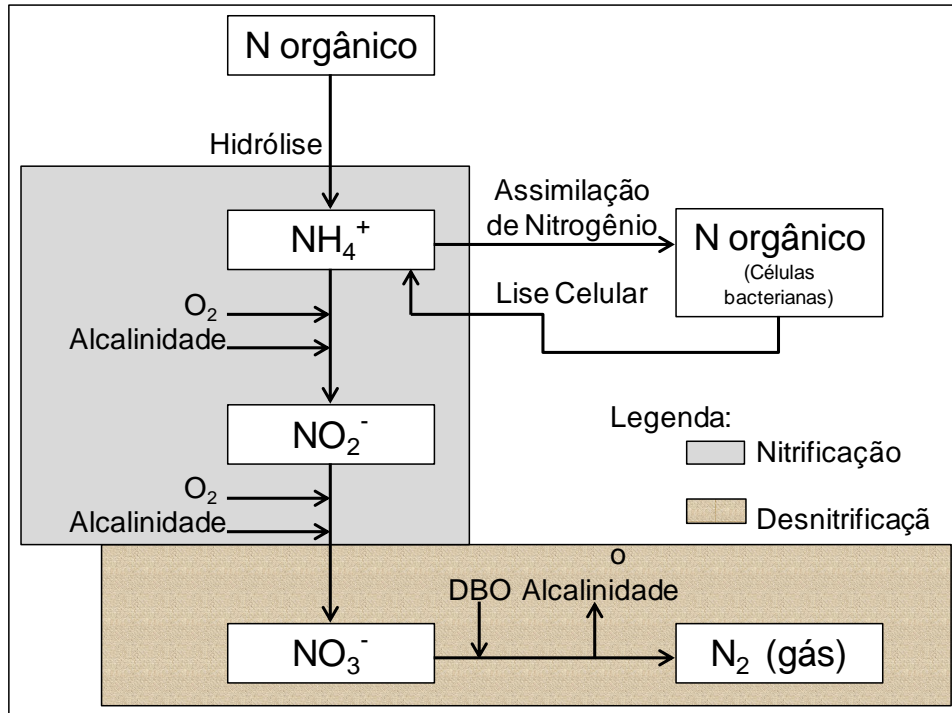


Figura 12 Transformações do nitrogênio em tratamentos biológicos.
Fonte: (CAVALCANTI; A., 2009)

Já na Desnitrificação, o nitrato (NO_3^-) é oxidado a nitrogênio molecular (N_2), sendo o material orgânico o doador de elétrons, pela atividade de bactérias facultativas, sob condições anóxicas. A Denitrificação pode ser exercida por diversos gêneros de bactérias como: Acromabacter, Lactobacilos, Micrococos, Proteus, Pseudomonas e outros (CAVALCANTI; A., 2009).

Na Desnitrificação, há a produção de alcalinidade (como mostrado na Figura 12) e a diminuição da DQO em razão da substituição do oxigênio livre pelo o oxigênio dos nitratos, em condições anóxicas. Além disso, a Denitrificação pode requerer a adição de material orgânico externo como doador de elétrons, sendo a fonte externa mais comum o metanol (CAVALCANTI; A., 2009).

A Figura 13 apresenta a um esquema simplificado do sistema de Nitrificação associada à Desnitrificação quando é necessária a adição de material orgânico externo.

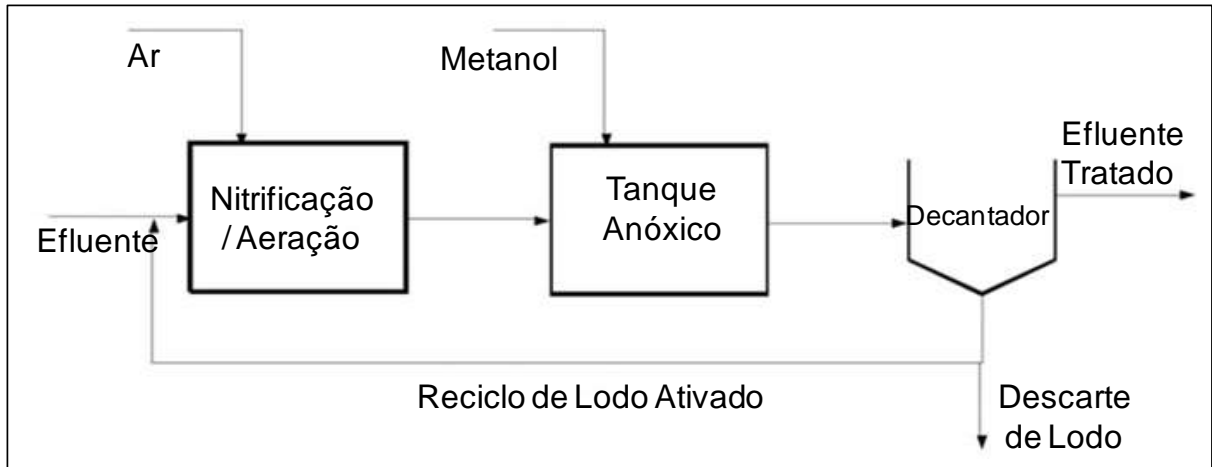


Figura 13 Sistema de Nitrificação/Desnitrificação.

Fonte: (IPIECA, 2010)

III.2.4.8 Reator UASB – *Upflow Anaerobic Sludge Blanket*

Reatores Anaeróbios de Fluxo Ascendente e Manta de Lodo (UASB) são adequados para tratar efluentes gerados em terminais de armazenamento de derivados de petróleo, por apresentar vantagens tais como: habilidade de reter alta concentração de biomassa ativa, com alta velocidade de fluxo e alta produção de biogás energético (CAVALCANTI; A., 2009; GADELHA, 2011).

O processo em reatores do tipo UASB consiste de um fluxo ascendente do efluente através de um leito de lodo denso formado por biomassa com elevada atividade. Esta atividade resulta na formação de gases que são coletados na parte superior, como ilustrado na Figura 14 (GADELHA, 2011).

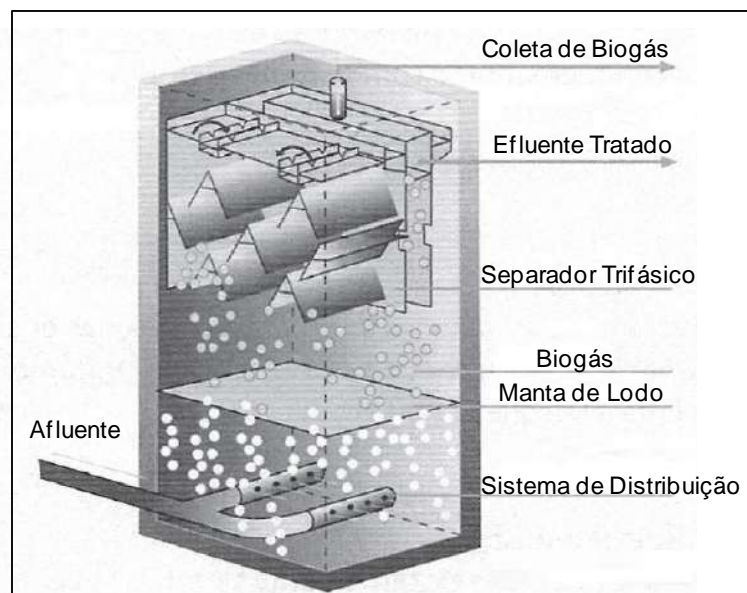


Figura 14 Desenho representativo do Reator UASB.

Fonte:(CAVALCANTI; A., 2009)

III.2.5 Tratamentos de Adsorção

Muitos efluentes industriais apresentam compostos orgânicos refratários que são difíceis ou impossíveis de remover por processos de tratamento biológico convencional, como por exemplo, os orgânicos heterocíclicos. A remoção desses compostos refratários é possível por tratamentos baseados em adsorção (QUAGLIA et al., 2013).

O adsorvente mais usado em refinarias é o carvão ativado, que normalmente é aplicado mais como um agente polidor do efluente, que já tenha passado por outros tratamentos, como por exemplo o biológico, mas que ainda apresenta matéria orgânica residual, ou algum material orgânico refratário, ou até mesmo metais que ainda não foram removidos (IPIECA, 2010).

O processo de ativação do carvão é que confere a grande área superficial interna do mesmo, possibilitando assim uma poderosa capacidade de adsorção. A taxa de adsorção varia com a configuração da molécula de adsorvato, sendo mais lenta com moléculas ramificadas, e mais rápida com moléculas lineares. Eles podem ser produzidos a partir de diversos materiais como: madeira, lignina, coco, carvão betuminoso, e resíduos de petróleo. Geralmente dois tipos de carvão ativado são usados: carvão ativado em pó (PAC, 200-400 mesh) e carvão ativado granular (GAC, 10-40 mesh) (CAVALCANTI; A., 2009; QUAGLIA et al., 2013).

O carvão ativado granular é empregado preenchendo colunas que são percoladas pelo efluente a ser tratado. Essa coluna normalmente está associada em série a outra(s) coluna(s). Para garantir a viabilidade econômica desse sistema, é necessário que haja a regeneração do carvão ativado quando a sua capacidade de adsorção estiver próxima de ser esgotada. Assume-se o esgotamento do leito de adsorção quando a concentração do efluente da coluna for 95% da concentração do afluente (CAVALCANTI; A., 2009; QUAGLIA et al., 2013).

Já o carvão ativado em pó, usualmente, é adicionado ao efluente em um leito de contato durante um determinado período e, em seguida, é decantado com ou sem a ajuda de um polímero. Além disso, o carvão ativado em pó é muito usado em associação com os métodos de tratamento biológico (CAVALCANTI; A., 2009).

III.2.6 *Stripping*

O processo físico de transferência de compostos da fase líquida (efluente) para a fase gasosa é chamado de *Stripping*, e pode ser aplicado, por exemplo, para retirada de compostos orgânicos voláteis (VOCs). O *Stripping* pode ser conduzido por dois modos: (i) injeção do efluente no ar por via de sistemas de spray, ou (ii) por injeção de ar no efluente por via de sistemas de aeração mecânica ou por difusão. Sistemas de aeração são usualmente empregados em conjunto aos processos de tratamento biológico (ECKENFELDER, 2000).

A capacidade de remoção de um contaminante é maior com o aumento da temperatura e menor com o aumento da solubilidade, sendo a constante de Henry (H_c) um parâmetro para indicar a facilidade com que um determinado composto pode ser transferido de uma fase para outra. Em suma, quanto maior a constante de Henry, mais facilmente ocorre essa transferência de fase.

Em efluentes de refinarias, H_2S e NH_3 (ou NH_4^+) são os dois poluentes mais comuns suscetíveis a remoção via *Stripping*. Nesses casos, o processo é realizado com vapor, o que remove também outros compostos aromáticos, incluindo fenóis e cianetos, além dos VOCs anteriormente citados (QUAGLIA et al., 2013).

III.2.7 Oxidação Química

Esse tipo de tratamento é aplicado em situações em que os compostos orgânicos não são biodegradáveis ou quando são tóxicos ou inibitórios ao crescimento microbiano. Além desses casos, ela pode ser efetiva também para a degradação de compostos inorgânicos, para a eliminação de odores e para oxidação de sulfetos.

Oxidação química geralmente se refere ao uso de agentes oxidantes como: ozônio (O_3), peróxido de hidrogênio (H_2O_2), permanganato (MnO_4^-), dióxido de cloro (ClO_2), cloro (Cl_2 ou $HOCl$) ou até mesmo oxigênio (O_2). O tratamento dos efluentes ocorre sem o uso de microrganismos que promovam reações oxidativas, estando presentes apenas o agente oxidante e algum catalisador para aumentar a taxa de reação. Realiza-se também o controle do pH para que o mesmo esteja na faixa ideal para a fenômeno (ECKENFELDER, 2000).

Os agentes oxidantes se reduzem e oxidam os contaminantes presentes nos efluentes, entretanto, nas reações oxidativas sob condições propícias, eles sofrem reações que geram radicais livres de hidroxila ($\cdot\text{OH}$), espécie esta que tem o poder oxidativo ainda maior comparado aos agentes oxidantes propriamente ditos. Desta forma, esses radicais livres de hidroxila são capazes de atacar uma gama maior de moléculas orgânicas. Portanto, no tratamento por reações oxidativas ocorrem dois fenômenos, a oxidação pelo agente oxidante diretamente e a oxidação por radicais hidroxilas que são gerados por intermédio dos agentes oxidantes. A Tabela 8 apresenta um resumo dos Processos Oxidativos Avançados (POA) existentes (POMBO, 2011).

Tabela 8 POA e seus agentes oxidantes.

Processos Oxidativos Avançados	Agentes Oxidantes
Fenton	$\text{H}_2\text{O}_2 / \text{Fe}^{2+}$
Fenton-like	$\text{H}_2\text{O}_2 / \text{Fe}^{3+}$
Foto / Fenton	$\text{H}_2\text{O}_2 / \text{Fe}^{2+} (\text{Fe}^{3+}) / \text{UV}$
Foto / Fenton - like	$\text{H}_2\text{O}_2 / \text{Fe}^{3+} - \text{Oxalato}$
	$\text{Mn}^{2+} / \text{ácido Oxálico} / \text{Ozônio}$
Fotocatálise	$\text{TiO}_2 / \text{UV} / \text{O}_2$
Peroxidação	$\text{O}_3 / \text{H}_2\text{O}_2$
Oxidação por O_3 / UV	O_3 / UV
Oxidação por $\text{H}_2\text{O}_2 / \text{UV}$	$\text{H}_2\text{O}_2 / \text{UV}$

Fonte:(POMBO, 2011)

A utilização da oxidação química nas refinarias não é muito comum. Esta técnica é aplicada, geralmente, para promover a redução de DQO residual, ou como um tratamento terciário em efluentes que já foram tratados biologicamente. A oxidação dos efluentes com ozônio ou cloro raramente é usada em efluentes de refinarias devido ao alto custo associado (IPIECA, 2010; MARIANO, 2005).

Os estudos de aplicação de POA em diferentes efluentes industriais mostraram que POAs são uma alternativa viável no tratamento de efluentes em especial para aqueles em que tratamentos convencionais não seja possível ou adequado, como compostos tóxicos, recalcitrantes e misturas complexas (TEIXEIRA, 2002).

III.2.8 Troca Iônica

Quando o efluente apresenta íons indesejáveis, sejam eles catiônicos ou aniônicos, o tratamento é realizado baseando-se na troca iônica. Basicamente os íons presentes no efluente são trocados por outros íons presentes em um suporte com o qual o efluente entra em contato. Cátions são trocados por hidrogênio ou sódio (H^+ ou Na^+), enquanto que os anions são trocados, geralmente, por íons de hidroxila (OH^-).

O suporte que troca íons com o efluente é chamado de resina. Para tratamento de efluentes, utiliza-se frequentemente resinas constituídas por compostos orgânicos polimerizados de forma a apresentar uma estrutura porosa tridimensional. Os grupos funcionais que possuem os íons disponíveis para troca de íons com o efluente são introduzidos na resina por meio de reações químicas com a matriz polimérica da resina e quanto maior o número de grupos funcionais presentes na resina, maior a capacidade de troca iônica. A medida que ocorre a troca de íons nos grupos funcionais, a capacidade de remover íons reduz, porém a resina pode ser regenerada com o uso de solventes que tenham maior afinidade pelo íon trocado do que a resina.

As resinas são classificadas de acordo com o seu grupo funcional e os tipos podem ser: catiônica de ácido forte, catiônica de ácido fraco, aniônica de base forte, aniônica de base fraca, quelantes seletivas de metais pesados. Há resinas macrorreticulares também, para remoção de composto orgânico apolares.

Um contaminante clássico em efluentes de refinaria e que pode ser removido por troca iônica é a amônia. O seu caso é mais peculiar, pois ela pode ser removida usando uma resina inorgânica natural de zeólita que possui uma afinidade por íons amônio maior do que resinas sintéticas. Entretanto, a capacidade de troca iônica de resinas de zeólitas com outros íons é inferior comparado às sintéticas (ECKENFELDER, 2000).

Em termos de viabilidade econômica, o sistema de tratamento de troca iônica é mais viável quando o efluente apresenta baixa salinidade (concentração de íons), enquanto que em condições de alta salinidade, torna-se mais interessante o uso de osmose reversa. Sendo assim, a troca iônica poderia ser utilizada como um polimento dos efluentes após a osmose reversa (IPIECA, 2010; POMBO, 2011).

III.2.9 Separação por Membranas

A aplicação de tecnologias de separação por membranas vem crescendo cada vez mais, tanto em tratamentos avançados de água, como em tratamento de efluentes líquidos, permitindo inclusive a reciclagem de efluente para finalidades mais nobres (CAVALCANTI; A., 2009).

Os processos de separação por membranas são divididos em cinco categorias: microfiltração (MF), ultrafiltração (UF), nanofiltração (NF), osmose inversa (OI) e eletrodialise. A diferença entre esses processos é basicamente o diâmetro dos poros das membranas e o tipo de intensidade da força eletromotriz que promove a separação dos contaminantes (MIERZWA; HESPANHOL, 2005).

As membranas são utilizadas para separar fases, ou seja, para separar fluidos de partículas sólidas de pequenas dimensões, óleos emulsionados, microrganismos, moléculas orgânicas (de alto e baixo peso molecular), gases e íons da fase líquida (CAVALCANTI; A., 2009).

Os processos de separação por membranas se diferem de processos de filtração convencional devido, principalmente, a três características: o fluxo de líquido é paralelo às membranas, não sendo necessário que todo o efluente passe através da membrana; eficiência na separação de partículas com dimensões muito pequenas, assim como compostos orgânicos e inorgânicos dissolvidos; e por último, a pressão de operação na separação de membranas é significativamente superior à pressão de operação em sistemas de filtração convencional (MIERZWA; HESPANHOL, 2005).

A formação de torta de filtro na superfície da membrana é um fenômeno inevitável, que exige remoção deste material periodicamente, por retrolavagem e limpeza química. Esta última tem por função retirar o material não removível por retrolavagem tais como: óxidos de ferro, sedimentos, carvão, sílica, gel e limos microbianos.

A remoção desses materiais é essencial para não agravar problemas de *fouling*, ou seja, de bloqueio de membranas que atingem principalmente as membranas de NF e OI. Os principais constituintes que oferecem riscos à formação de precipitados na superfície das membranas são: cálcio, magnésio, bário, alumínio, manganês, ferro, sílica, bicarbonato, carbonato, hidróxidos, sulfatos e fosfatos (CAVALCANTI; A., 2009).

A Tabela 9 apresenta as principais diferenças entre as cinco categorias de separação por membrana, em função das características e propriedades das membranas utilizadas, a pressão de operação, assim como os contaminantes removidos em cada uma delas. Os dois tópicos a seguir, abordarão mais profundamente os processos de separação por osmose inversa e eletrodialise reversa, que são os processos de separação por membrana mais usados para a remoção de íons em efluentes de refinarias (POMBO, 2011).

Tabela 9 Características gerais dos processos de tratamento por membranas.

Tipos de Processos	Força motriz	Mecanismo típico de separação	Estrutura de op. (poros)	Faixa Típica de Op. (μm)	Tipos de elementos removidos
Microfiltração	Diferença de pressão hidrostática e vácuo	Peneiramento	Macroporos (<50nm)	0,08 - 2,0	SST, Turbidez, emulsões oleosas, bactérias, vírus
Ultrafiltração	Diferença de pressão hidrostática	Peneiramento	Mesoporos (2-5nm)	0,005-0,2	Macromoléculas, coloides, orgânicos, óleo solúvel, biomassa de lodo ativado, sílica coloidal, bactérias, vírus
Nanofiltração	Diferença de pressão hidrostática	Peneiramento, difusão e exclusão	Microporos (<2nm)	0,001 - 0,01	Moléculas pequenas, dureza, metais pesados, íons divalentes, inorgânicos, detergentes
Osmose Inversa	Diferença de pressão hidrostática	Peneiramento e exclusão	Densa (<2nm)	0,0001 - 0,001	Moléculas pequenas, cor, dureza, sulfatos, nitratos, sódio e outros íons monovalentes, sais aquosos
Eletrodialise Reversa	Diferença de potencial elétrico	Troca iônica com membrana seletiva	Microporos (<2nm)	-	Sais ionizados

Fonte: (CAVALCANTI; A., 2009; TELLES; COSTA, 2010)

III.2.9.1 Osmose Inversa

A osmose inversa, assim como a troca iônica e a eletrodialise reversa (a seguir), é um processo de remoção de íons (sais dissolvidos) em efluentes de refinarias de petróleo. É o processo com membranas mais utilizado em dessalinização, sendo baseado na propriedade de semi-permeabilidade de determinadas membranas que são constituídas de polímeros que apresentam alta permeabilidade para moléculas de água, enquanto que substâncias dissolvidas apresentam baixa permeabilidade, não sendo capazes de passar pela membrana.

O processo de osmose ocorre naturalmente quando duas soluções com concentrações diferentes de solutos são separadas por uma membrana, e devido à diferença de pressão osmótica, a água presente da solução menos concentrada passa através da membrana para a solução mais concentrada a fim de haver um equilíbrio entre as concentrações de ambos os lados e por consequência anular a diferença de pressão osmótica entre as soluções.

Já no processo de osmose inversa, aplica-se uma pressão maior do lado da solução mais concentrada do que a pressão do lado da solução menos concentrada, de modo que essa diferença de pressão seja superior à diferença de pressão osmótica entre ambas as soluções, fazendo com que a água da solução mais concentrada passe pela membrana em direção a solução menos concentrada. Desse modo, ao fim da osmose reversa, obtêm-se um efluente mais puro, com baixas concentrações de íons. A Figura 15 abaixo ilustra as diferenças entre os processos de osmose e osmose reversa.

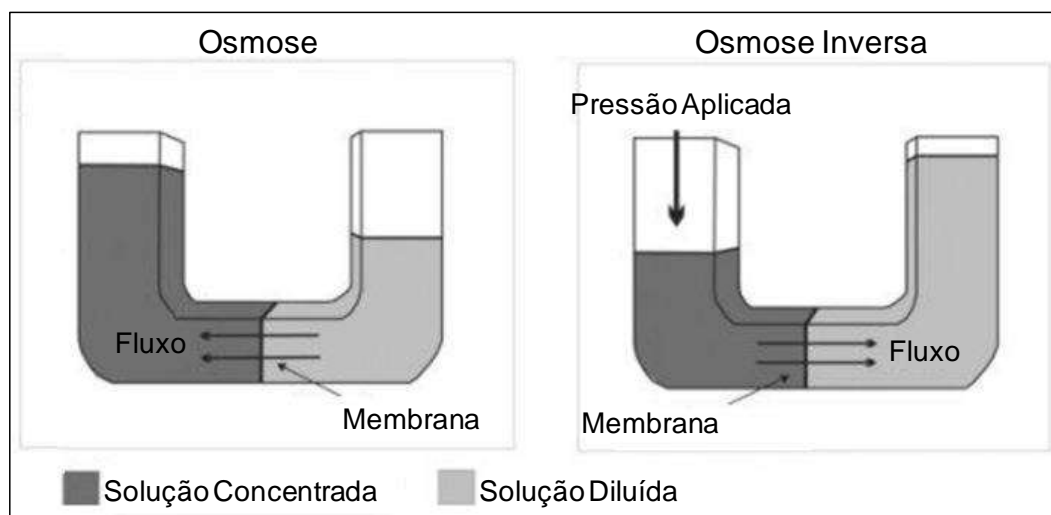


Figura 15 Esquema de Osmose e Osmose Inversa.

Fonte: (POMBO, 2011)

As vantagens da osmose reversa são: os componentes (água e íons) são separados a temperatura ambiente e sem a conversão de estados da água; simples em projetar e operar; e a possibilidade de automação do processo. As desvantagens são relacionadas à: baixa capacidade das membranas; dificuldade de produção de membranas adequadas; e necessidade de tratamentos prévios para a remoção de contaminantes sólidos, emulsionados e substâncias orgânicas e inorgânicas, sendo usado apenas como um processo terciário (POMBO, 2011).

III.2.9.2 Eletrodialise Reversa

Eletrodialise Reversa é um processo de separação eletroquímica em que íons são transferidos através de membranas de troca iônica, por meio de uma força elétrica propulsora. Quando uma corrente contínua é aplicada através de um par de eletrodos, íons positivamente carregados se movem para o catodo e os íons negativamente carregados se movem para o anodo (CAVALCANTI; A., 2009).

O movimento dos íons é controlado pelas membranas seletivas de íons entre o anodo e o catodo. Membranas de troca de ânion são permeáveis para ânions, enquanto os cátions ficam retidos. Membranas de troca de cátions apresentam o comportamento oposto. O dispositivo de eletrodialise é dividido em várias células por membranas de troca de ânion (AEM) e cátion (CEM) em uma seqüência alternada como se pode observar na Figura 16 (POMBO, 2011).

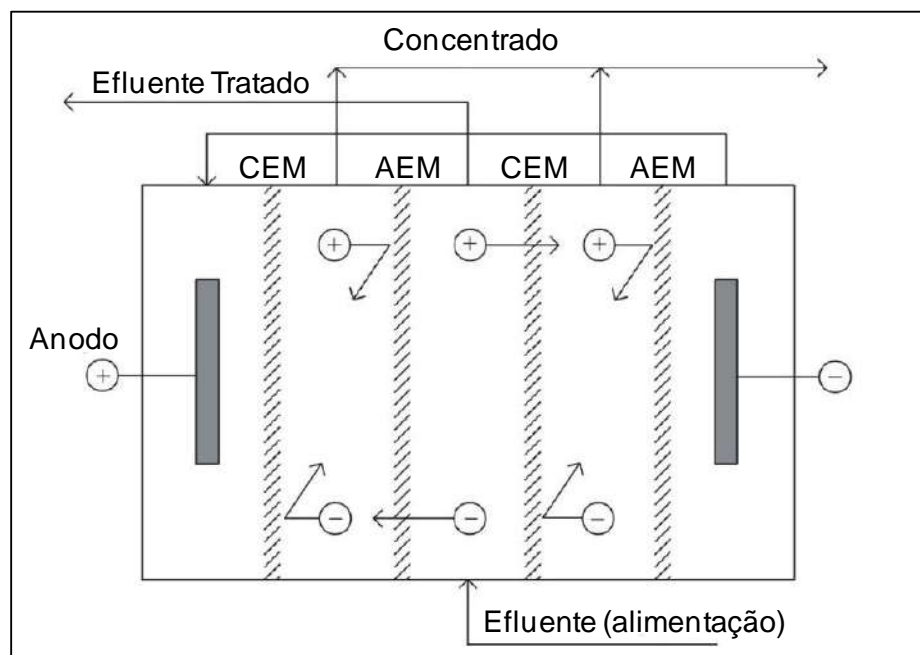


Figura 16 O princípio da eletrodialise reversa.
Fonte: (POMBO, 2011)

A Eletrodialise Reversa é frequentemente utilizada como sucedânea da osmose inversa, ambos os processos são aplicados na remoção de sais e íons de efluentes, assim como apresentam interferentes em comum. Por exemplo, sais de baixa solubilidade e contaminantes orgânicos devem ser previamente removidos por meio de tratamentos biológicos, precipitação química, cloração ou adsorção em carvão ativado (CAVALCANTI; A., 2009).

Comparando-se os dois processos, pode-se afirmar que sistemas de eletrodialise reversa são fisicamente e quimicamente mais duráveis que os sistemas de osmose inversa e podem sustentar vazões de efluente com cargas mais altas de matéria orgânica, partículas coloidais e microrganismos que os sistemas de osmose reversa (CAVALCANTI; A., 2009; POMBO, 2011).

III.2.10 Precipitação Química

A precipitação química pode ser uma alternativa para efluentes que contêm metais pesados, cujo despejo depende do controle de tais contaminantes em baixas concentrações.

A remoção de metais pesados solúveis por precipitação química ocorre na forma de hidróxidos ou sulfetos. A Tabela 10 compara a solubilidade teórica de diversos metais em água pura em forma de hidróxidos e sulfetos, particularmente em pH neutro (CAVALCANTI; A., 2009; WATER ENVIRONMENT FEDERATION, 1994).

Tabela 10 Solubilidade teórica de diversos metais em água pura e pH 7.

Metal	Solubilidade (mg/L)	
	Hidróxido	Sulfeto
Cádmio	$2,35 \times 10^{-5}$	$6,73 \times 10^{-10}$
Cromo (Cr^{+3})	$8,42 \times 10^{-4}$	Não precipita
Cobre	$2,24 \times 10^{-2}$	$5,83 \times 10^{-18}$
Ferro	$8,91 \times 10^{-1}$	$3,43 \times 10^{-5}$
Chumbo	$4,02 \times 10^{-3}$	$5,48 \times 10^{-10}$
Níquel	$6,92 \times 10^{-3}$	$6,9 \times 10^{-8}$
Prata	13,3	$7,42 \times 10^{-12}$
Zinco	1,1	$2,31 \times 10^{-7}$

Fonte:(WATER ENVIRONMENT FEDERATION, 1994)

Os íons metálicos solúveis dissolvidos no efluente têm a solubilidade diminuída através da alteração do equilíbrio químico que se dá por efeito da adição de um produto químico (coagulante) que reage com os metais em solução formando um precipitado (hidróxidos ou sulfetos). A precipitação dos metais depende essencialmente de dois fatores: concentração do metal e o pH do meio. Geralmente os metais pesados são encontrados dissolvidos em água (1-100 mg/L) em valores de pH inferiores a 7 ou em faixas de pH muito alcalinas. A Figura 17 apresenta um gráfico de solubilidade de alguns metais em função do pH (CAVALCANTI; A., 2009).

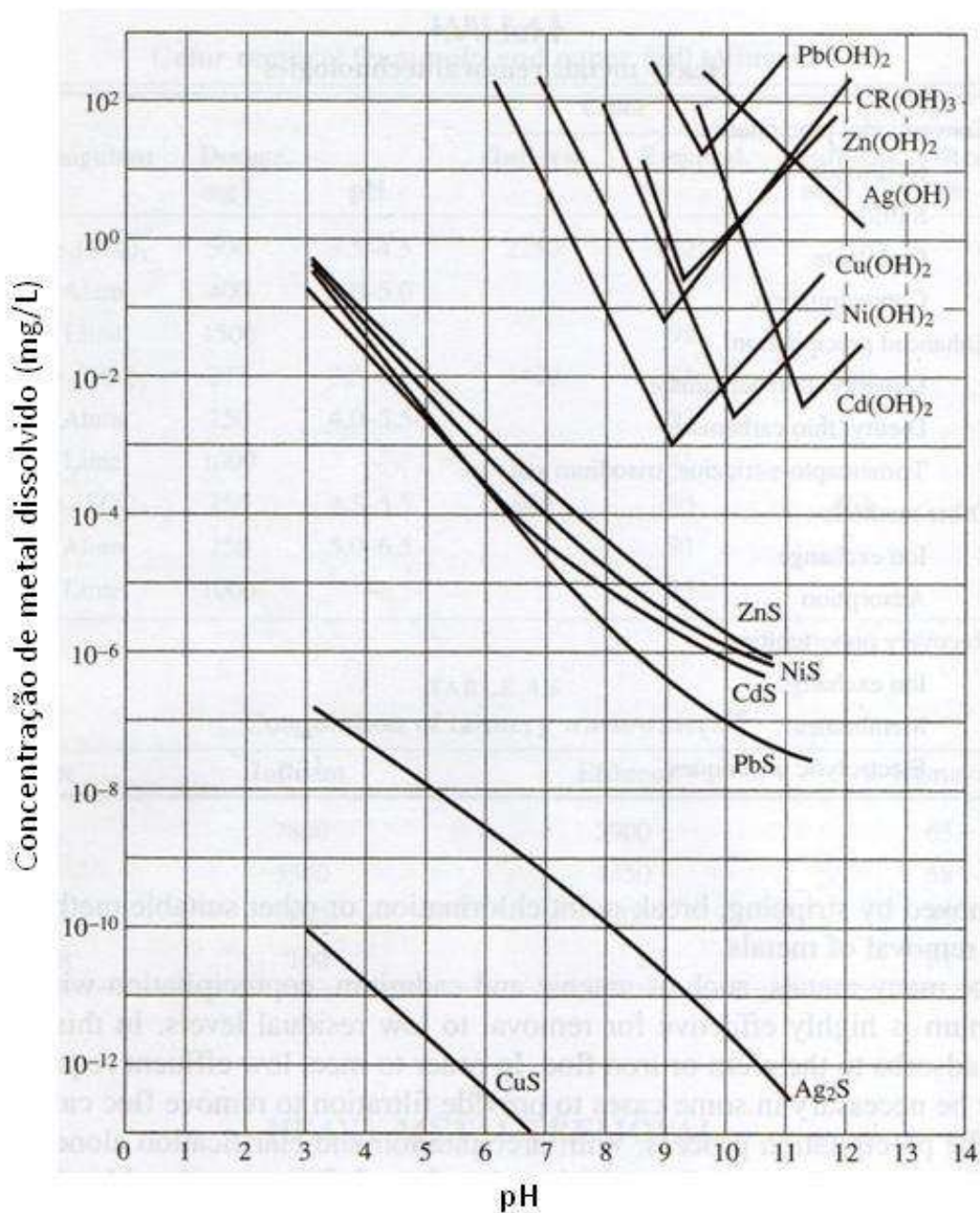


Figura 17 Precipitação de metais pesados como hidróxido e sulfetos.
Fonte: (ECKENFELDER, 2000)

Deve-se destacar que o uso de sulfetos na precipitação de metais requer maiores cuidados do que o uso de hidróxidos. O excesso de sulfetos em solução alcalina forma sulfeto de hidrogênio (H_2S), um gás letal em baixas concentrações em espaços confinados. Já em solução ácida, sulfetos podem produzir grandes quantidades de H_2S , que podem ser venenosas e mais pungentes.

Outro fator que torna a precipitação de hidróxidos mais interessantes é o custo, visto que os reagentes utilizados na precipitação sob a forma de sulfetos são mais caros. (WATER ENVIRONMENT FEDERATION, 1994)

III.3 Estudos relacionados às águas na indústria e os sistemas de tratamentos de efluentes.

Cada vez tornam-se mais rigorosas as normas relacionadas aos despejos de águas residuais ao meio ambiente, estimulando a busca pela maior eficiência operacional e pela otimização de plantas industriais, destacando-se o caso das refinarias (KHOR; CHACHUAT; SHAH, 2014).

O conceito de *zero discharge* é relacionado ao fim do despejo de efluentes aquosos ao meio ambiente, devido ao circuito fechado das redes de água em uma indústria, devido o reuso e reciclo total da água utilizada. Porém, tal conceito nunca foi capaz de ser atingido, nem pela academia, nem pela indústria, visto que há equipamentos que requerem água pura de modo que a sua regeneração torna-se inviável economicamente. Desse modo, a comunidade científica vem estudando a minimização do consumo de água através do reuso e da destinação adequada do efluente gerado, a fim de minimizar os custos e os impactos ambientais (BAGAJEWICZ, 2000).

O objetivo dos processos de tratamento de águas residuais é a redução dos contaminantes a um nível compatível com a regulamentação de despejo, ou de cumprir os requisitos de qualidade de água para reutilização em processos industriais. Desse modo, tais processos são um dos componentes da rede de água de uma planta industrial, como se pode observar na Figura 18 abaixo (QUAGLIA et al., 2013b).

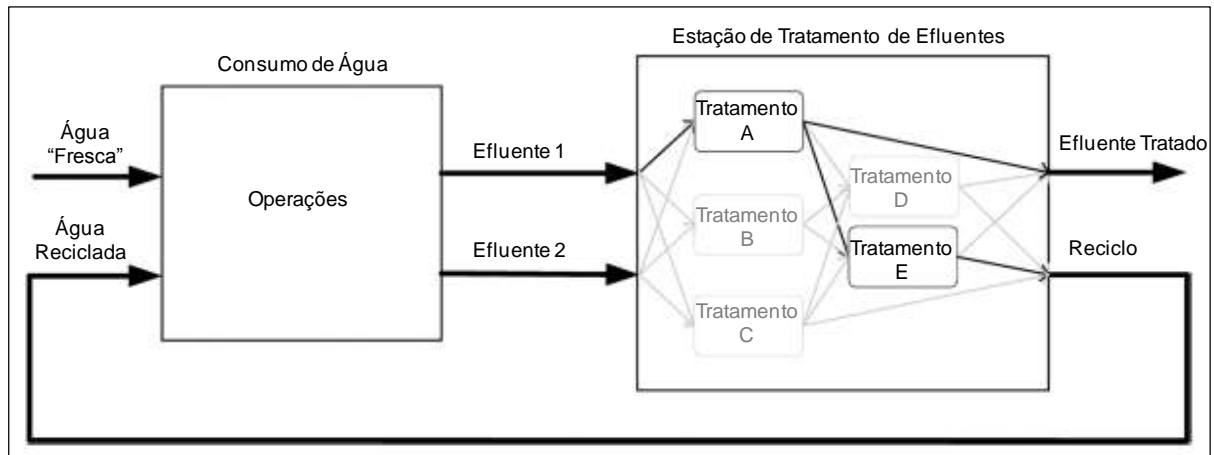


Figura 18 Esquema de projeto de otimização de estação de tratamento de efluentes.
Fonte: (QUAGLIA et al., 2013b)

Khor, Chachuat & Shah (2014) realizaram um trabalho de identificação dos marcos, dos desafios e das direções futuras dos estudos relacionados à otimização da síntese de redes de águas. A Figura 19 apresenta, em ordem cronológica, os trabalhos que marcaram a literatura em relação a esse assunto. Já em relação aos desafios, eles indicam as três grandes questões de modelagem e de procedimentos computacionais que são inerentes ao tema: convexidade, não linearidade e incerteza da formulação dos modelos.

Embora haja um grande avanço nos trabalhos que vêm desenvolvendo modelos e soluções estratégicas com diferentes abordagens para o tema de redes de águas, a sua utilização na prática industrial ainda é baixa. Uma das razões que podem limitar essa aplicação é o fato da maioria dos trabalhos serem focados primeiramente na dimensão matemática, com o desenvolvimento de soluções estratégicas para otimização global do problema formulado, e não na integração desses métodos com o conhecimento e os modelos específicos de tratamentos de efluentes (QUAGLIA et al., 2014).

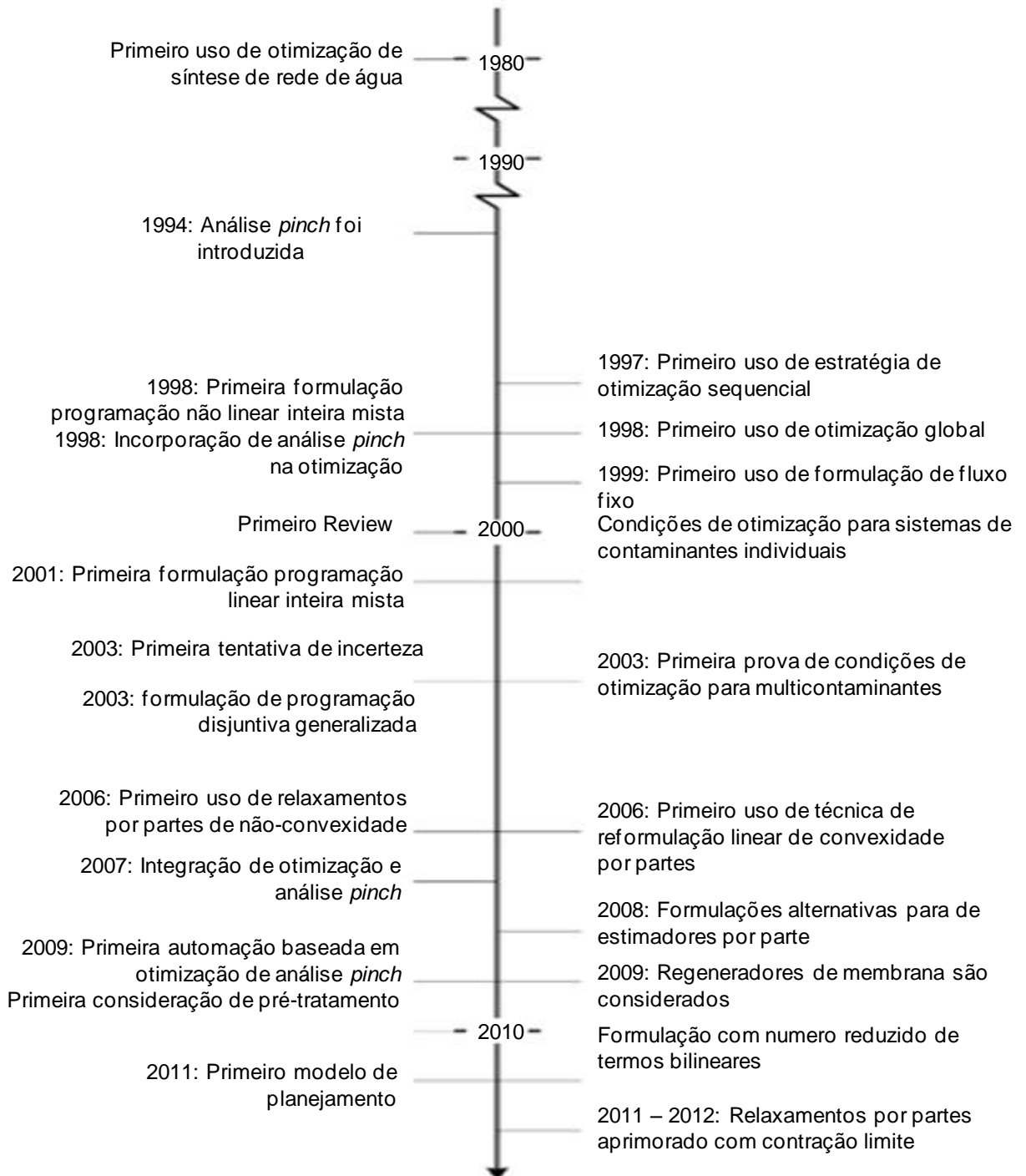


Figura 19 Marcos em abordagens em otimização para a síntese de rede de água.
 Fonte: (KHOR; CHACHUAT; SHAH, 2014)

O presente trabalho visa desenvolver um procedimento de síntese de sistemas de tratamento de efluentes aquosos, baseado em regras heurísticas gerais para processos de separação, hierarquizadas para tratamento de efluentes.

IV Metodologia Proposta

IV.1 Heurísticas

Os métodos de síntese e integração de processos encontrados na literatura são fundamentados por diferentes conceitos e bases como: regras heurísticas, propriedades termodinâmicas e métodos de otimização. Frequentemente ocorre uma sobreposição significativa entre os métodos, porém, a tendência atual é para a utilização conjunta de diferentes metodologias e conceitos. Uma solução inicial pode ser obtida através da aplicação de regras heurísticas e conceitos termodinâmicos, por exemplo, sendo depois usada como ponto de partida para a obtenção da solução final através de métodos evolutivos ou de métodos numéricos de otimização (DELGADO, 2008).

Diversas são as configurações que um sistema de tratamento de efluentes pode apresentar. Sendo assim, na etapa preliminar, é necessário adotar mecanismos que permitam a redução do número de cenários de possibilidades e desse modo reduzir a quantidade de informação de entrada em um simulador, de forma a viabilizar a redução da carga computacional para etapa de otimização.

Uma ferramenta para triagem de cenários é a aplicação de regras heurísticas. Elas são muito mais simples do que as técnicas de otimização e reduzem significativamente o número de configurações possíveis. Na fase de triagem, é aceitável empregar suposições e aproximações, por exemplo, de funções de custo, desde que não prejudiquem a aplicabilidade prática (VOUTCHKOV; BOULOS, 1993).

As regras heurísticas são baseadas em diferenças nas propriedades e características, seja dos contaminantes presentes no efluente, seja dos tipos de tratamento disponíveis para um determinado efluente. Além disso, quando mais de um tratamento mostra-se viável, as regras heurísticas em relação a fatores ambientais e ao custo dos tratamentos são utilizadas como critério para a sua seleção (DELGADO, 2008).

Diferentes trabalhos já foram realizados baseados em heurísticas, porém cada um adota diferentes regras e parâmetros dependendo de seu processo e objetivo. Por exemplo, Nikolay & Boulos (1993) desenvolveram uma metodologia heurística para planejamento regional de tratamento de esgoto doméstico, baseada

em parâmetros como a distância ótima da planta de tratamento. Já Ma et al. (2007) usaram regras heurísticas para desenvolver um método de alocação de água internamente. Além desses casos, há também alguns trabalhos dedicados à heurísticas para separação de azeótropos, como Hostrup et al. (1999) e também outros para de separação de produtos específicos.

O presente trabalho visa o uso de regras heurísticas, usando como parâmetros as técnicas existentes para o tratamento de efluentes de refinarias de petróleo e os contaminantes presentes. Para isso, usará como base, as regras heurísticas gerais mais comumente empregadas em processos de separação de acordo com Seider et al.(2003), Rudd et al. (1973) e Delgado (2008), hierarquizando-as e aplicando-as em tratamentos de efluentes aquosos.

A Tabela 11, a seguir, apresenta a relação de regras heurísticas apresentadas por cada uma das referências usadas como base no presente trabalho.

Vale destacar, que as regras heurísticas de procedimentos de separação em geral tratam da separação de produtos e subprodutos oriundos do processo industrial, os quais se deseja obter isoladamente em um determinado grau de pureza de acordo com seu fim.

Entretanto, no sistema de tratamento de efluentes líquidos de refinarias, o produto que se deseja obter e recuperar é a água. Através dos tratamentos, busca-se adequá-la aos padrões requeridos de acordo com seu destino (seja padrões ambientais, quando destinada ao despejo, seja aos padrões para reuso quando destinada ao reuso internamente).

Sendo assim, dentre as regras heurísticas apresentadas na Tabela 11, algumas não serão consideradas neste trabalho, visto que são regras aplicadas a processos de separação em geral, incluindo procedimentos, como, por exemplo, de destilação.

Tabela 11 Relação das sequências de regras heurísticas de cada uma das referências usadas no presente trabalho.

Referência	Sequência de Regras Heurísticas
Seider et al. (2003)	<ol style="list-style-type: none"> 1º Separar as diferentes fases da alimentação; 2º Remover componentes instáveis termicamente, corrosivos e reativos quimicamente nos estágios iniciais da sequência; 3º Remover produtos finais um por um como destilados; 4º Remover em sequência, os componentes de maior percentual molar na alimentação; 5º Remover em sequência, os componentes com maior volatilidade relativas, de modo que as separações mais difíceis sejam feitas na ausência de outros componentes; 6º Realizar por último separações que permitam produtos com maior pureza.
Rudd et al. (1973)	<ol style="list-style-type: none"> 1º Se a dificuldade dos cortes não diferir muito, então remover primeiro o componente em maior quantidade. Se as quantidades forem iguais, separar em partes iguais; 2º Se os componentes estiverem em quantidades equivalentes, então efetuar, por último, a separação mais difícil; 3º Ao usar destilação, remover um componente de cada vez como destilado; 4º Evitar extrapolações de temperatura e de pressão, dando preferência a condições elevadas, se tais extrapolações forem necessárias; 5º Evitar separações que exigem espécies estranhas à mistura, removendo-as logo que possível no caso de se ter que usa-las; 6º Remover logo os componentes corrosivos ou mais perigosos; 7º Ao usar destilação, ou processo semelhante, remover como destilado a espécie de maior valor ou produto desejado.
Delgado (2008)	<ol style="list-style-type: none"> 1º Remover logo os componentes mais corrosivos ou perigosos; 2º Se houver compostos recalcitrantes ou metais pesados, removê-los logo; 3º Se os componentes estiverem em quantidades equivalentes, então efetuar, por último, a separação mais difícil (ou a mais fácil primeiro); 4º Se a dificuldade entre os cortes, representada pela razão entre propriedades "r", não diferir muito, remover primeiro o componente em maior quantidade; 5º Evitar separações que exigem solvente (agente de separação de massa externo), removendo-o logo que possível no caso da necessidade do seu uso; 6º Evitar extrapolações de temperatura e de pressão, dando preferência à condições elevadas, se tais extrapolações forem necessárias; 7º Interferentes nos processos de separação devem ser verificados e se identificados, devem ser removidos primeiro com pré tratamento; 8º Verificar concentração máxima de entrada nos tratamentos e a interferência de contaminantes na técnica de tratamento selecionada, se necessário, realizar pré-tratamento.

Regras como as relacionadas à extrapolação de temperatura e pressão também não são adequadas a este trabalho, pois para os sistemas de tratamento de efluentes líquidos, não há tratamentos e equipamentos amplamente empregados e que sejam operados em condições não ambientais em termos de pressão e temperatura. Uma técnica que já foi usada no passado, mas que não é mais popular no tratamento de efluentes é a evaporação, sendo assim tal regra heurística será descartada para o presente trabalho.

Já a regra listada por Perlingeiro (2005) que orienta evitar separações que exijam o emprego de espécies estranhas a mistura, quando aplicada aos sistemas de tratamento de efluentes se torna de certo modo inviável, pois algumas das técnicas amplamente difundidas e empregadas em EDTI (Estação de Tratamento de Despejos Industriais) requerem a adição de componentes “chave” para técnicas de separação.

Exemplo de técnicas de separação que requerem a adição de espécies estranhas ao efluente são: a coagulação, que requer o emprego de agente coagulantes; tratamentos biológicos, que podem requerer a adição de micronutrientes essenciais à atividade microbiana; e POA que requer a adição de agentes oxidantes.

Entretanto, as espécies adicionadas para a promoção da separação, de modo geral, são removidas/consumidas junto com os contaminantes, seja pela complexação com as partículas coloidais e remoção na sedimentação, seja pelo consumo microbiano para a degradação do contaminante orgânico. Por tudo isso, esta regra heurística não será considerada.

Já a regra heurística citada por Delgado (2008), que orienta evitar o uso de separação que exija o uso de solvente, será adotada neste trabalho. No passado o uso de solvente para remover determinados contaminantes (de natureza orgânica) era mais comum, porém o emprego de solvente exige maiores cuidados para o controle da emissão de voláteis e remoção total do solvente do efluente. Sendo assim, atualmente em sistemas de tratamento de efluente aquosos, evita-se o uso de separação por adição de solvente.

Após análise das regras heurísticas apresentadas pelas referências citadas na Tabela 11, a sequência de regras heurísticas adotadas para a síntese de sistemas de tratamento de efluentes aquosos neste trabalho é descrita de acordo com a hierarquização apresentada a seguir:

- 1º Se houver mais de uma fase presente no efluente, separá-las;
- 2º Se houver contaminantes que forem corrosivos, perigosos, reativos quimicamente ou instáveis termicamente, removê-los;
- 3º Remover em ordem os contaminantes presentes em maior quantidade;
Se houver componentes em quantidades equivalentes, efetuar primeiro a separação mais fácil (neste caso, considerar dificuldade proporcional ao custo)
- 4º Selecionar técnica de tratamento do contaminante definido anteriormente, dando preferência aos tratamentos que tenham o menor custo.
Evitar separações que exijam a adição de outros componentes. No caso de seu uso, removê-lo assim que possível;
- 5º Verificar a concentração máxima de entrada nos tratamentos e a presença de contaminantes interferentes na técnica de tratamento selecionada. Se necessário realizar pré-tratamento para remoção do interferente.

IV.2 Banco de Dados de Tratamentos, Contaminantes e Legislação.

Para a aplicação das regras heurísticas e a formulação do procedimento de síntese de sistemas de tratamento de efluentes líquidos é necessário que haja uma base de dados com informações referentes desde os tipos de tratamentos existentes. para a remoção de um dado contaminante, até os limites ambientais de despejo de tal contaminante.

IV.2.1 Contaminantes nos Efluentes versus Tratamentos de Remoção

A Tabela 12 apresenta um breve resumo dos tipos de tratamentos de efluentes abordados no capítulo anterior, com as indicações e os contaminantes interferentes para sua aplicação que deverão ser considerados na síntese de sistema de tratamento de efluentes.

Já a Tabela 13 foi construída com os dados encontrados na literatura e relaciona os contaminantes mais frequentes em efluentes de refinarias com técnicas de tratamento possíveis e suas respectivas eficiências de remoção, assim como os custos operacionais associados.

Tabela 12 Relação de indicação e interferência em tratamentos de efluentes líquidos

Tipo de Tratamento	Indicação	Interferentes			
Gravitacional (API e CPI)	Remoção de partículas de óleo livre (API de até 15 µm e CPI de até 6 µm de diâmetro) e sólidos ¹	pH elevado ¹			
Coagulação/Floculação	Sólidos suspensos e coloidais, solúveis e inorgânicos ^{2,3}	pH			
Flotação	Sólidos suspensos, solúveis, inorgânicos ³				
Tratamentos Biológicos	Efluentes com material orgânicos dissolvidos que seja biodegradável. ⁴ Indicado para DQO:DBO até 3:1 ⁵	As	> 0,5 - 1,0 mg/L	K	> 12.000 mg/L
		Ca	> 8.000 mg/L	Na	> 8.000 mg/L
		Cd	Anaeróbio: > 0,01-0,02 mg/L Aeróbio: > 1-5 mg/L	Ni	Anaeróbio: > 200-500 mg/L Aeróbio: > 2-10 mg/L
		Cr	> 3 mg/L	NH ₄ ⁺	> 3.000 mg/L
		Cu	Anaeróbio: > 0,5-1,0 mg/L Aeróbio: > 1-5 mg/L	O&G	> 25 mg/L
		Fenóis	Anaeróbio: > 40-50 mg/L Aeróbio: > 200 - 1000 mg/L	Zn	Anaeróbio: > 0,5-1,0 mg/L Aeróbio: > 5-20 mg/L
		Sulfeto	Aeróbio: > 5 -30 mg/L ⁶		
Carvão Ativado	Sólidos suspensos, solúveis, inorgânicos, orgânicos e biológicos tóxicos e refratários ^{2,7}	O&G >10 mg/L Orgânicos >10.0000 mg/L	SDT >10 mg/L SS >50mg/L ²		
Microfiltração	Partículas de 500 a 20.000 µm	pH e O&G inicial ²			
Nanofiltração					
Ultrafiltração	Partículas de diâmetro de 10 a 2.000 µm	pH, O&G, SS ²			
Osmose Inversa (OI)	Efluentes com alto teor de sais: > 5000 mg L ⁻¹ ⁸	Volateis, Oxidantes Químicos, OeG, SS, SDT (>10.000 mg/L), Fe, Al > 0,1 mg/L H ₂ S > 0,1 mg/L			
Eletrodialise Reversa (ER)	Efluentes com alto teor de sais: > 1000 mg/L ⁸ ER mais vantajosa que OI, quando SDT < 2000mg/L ⁹	Cl livre	> 0,5mg/L (cont)	Mn	> 0,1 mg/L
		Cl livre	> 3mg/L(interm)	O&G	> 2 mg/L
		DQO	> 50mg/L	TOC	> 15 mg/L
		Fe	> 0,3mg/L		
Troca Iônica	Sólidos suspensos, inorgânicos e orgânicos ³	Ions > 2500 mg/L, matéria orgânica, volateis, oxidantes químicos, O&G (> 50 mg/L) e SDT (> 20000 mg/L) ^{2,8,10}			
Precipitação Química	Sólidos solúveis, inorgânicos, orgânicos e metais pesados ^{2,3}	O&G ²			
POAs	Substâncias tóxicas e refratárias ²	O&G, SS ²			

Fonte: ¹ (QUAGLIA et al., 2013a), ² (ECKENFELDER, 2000), ³ (GUPTA et al., 2012), ⁴ (MIERZWA; HESPANHOL, 2005), ⁵ (CETESB, 2015), ⁶ (ROBINSON, 2013), ⁷ (GUPTA et al., 2012), ⁸ (BYERS; HILL; DOERR, 1998), ⁹ (CAVALCANTI; A., 2009), ¹⁰ (ÜSTÜN; SOLMAZ; BIRGÜL, 2007)

Tabela 13 Tratamentos, eficiência de remoção e custo operacional para os principais contaminantes em efluentes de refinarias.

Contaminantes	Técnica	Eficiência de Remoção (%)	Limite de Remoção	Consumo Energético (KWh/m ³)	Custo Operacional (U\$/m ³)	Custo Op. Médio (U\$/m ³)
Amônia (NH ³)	Coagulação / Floculação	25 ¹			0,025 - 0,500 ²	0,2625
	Trat. Bio. - PACT	> 93 ³		0,5631 ⁴	0,020 - 0,200 ² (Tratamento Biológico em Geral)	0,1100
	Trat. Bio. - Discos Biológicos Rotativos (RBC)	> 50 ¹		0,6607 ⁴	0,020 - 0,200 ² (Tratamento Biológico em Geral)	0,1100
	Trat. Bio. - Biorreator de Membrana (MBRs)	80 -90 ⁵	1mg/L ⁶	0,9228 ⁴	0,020 - 0,200 ² (Tratamento Biológico em Geral)	0,1100
	Cartão Ativado	60,8 ⁷		1,0297 ⁴	0,050 - 0,150 ²	0,1000
	Steam Stripping de Amônia	> 95 ⁸			66 ⁹	66,0000
	Steam Stripping em 2 colunas	82 ⁴	50 mg/L ⁴		66 ⁹	66,0000
	Oxidação Química	>80 ¹			0,100 - 2,000 ² (Oxidação Química em Geral)	1,0500
	Troca Iônica	> 50 ¹			0,050 - 0,200 ²	0,1250
	Osmose Inversa	> 50 ¹		2.0 ¹⁰	0,020 - 0,450 ²	0,2350
Antraceno	Flotação (DAF e IAF)	45 ¹¹		DAF: 0,16445 - IAF: 0,1840	0,005 - 0,025 ²	0,0150
Arsênio (As)	Cartão Ativado		0,06 mg/L ¹²	1,0297 ⁴	0,050 - 0,150 ²	0,1000
	Oxidação Química - O3	45 ¹¹			0,100 - 2,000 ² (Oxidação Química em Geral)	1,0500
	Osmose Inversa			2.0 ¹⁰	0,020 - 0,450 ²	0,2350
	Precipitação Química				0,020 - 0,500 ²	0,2600
	Precipitação Química - Hidróxido de Cal				0,020 - 0,500 ² (Precipt. Quím. em Geral) Mais econômico que demais reagentes ¹⁶	0,2600
	Precipitação Química - Hidróxido de Sódio				0,020 - 0,500 ² (Precipitação Química em Geral)	0,2600
	Precipitação Química - Óx. ou Hidróx. de Mg				0,020 - 0,500 ² (Precipt. Quím. em Geral) Mais caro do que com demais reagentes ¹⁶	0,2600
	Precipitação Química - Sulfetos solúveis		0,05 mg/L ¹²		0,020 - 0,500 ² (Precipitação Química em Geral)	0,2600
	Coprecipitação - Hidróxido de Férrico		0,05 mg/L ¹²		0,020 - 0,500 ² (Precipitação Química em Geral)	0,2600
Benzeno	Trat. Bio. - PACT	> 99 ³		0,5631 ⁴	0,020 - 0,200 ² (Tratamento Biológico em Geral)	0,1100
	Cartão Ativado	95 ¹²		1,0297 ⁴	0,050 - 0,150 ²	0,1000

Contaminantes	Técnica	Eficiência de Remoção (%)	Limite de Remoção	Consumo Energético (KWh/m ³)	Custo Operacional (U\$/m ³)	Custo Op. Médio (U\$/m ³)
Benzeno	Steam Stripping	> 98,5 ¹²			66 ⁹	66,0000
	Oxidação Química - Fotocatálise	99,3 ¹³		1,1151 ⁴	0,100 - 2,000 ² (Oxidação Química em Geral)	1,0500
Cádmio (Cd)	Coagulação / Floculação	> 50 ¹			0,025 - 0,500 ²	0,2625
	Trat. Bio - Lodo Ativado	> 50 ¹		0,5631 ⁴	0,020 - 0,200 ² (Tratamento Biológico em Geral)	0,1100
	Trat. Bio. - Filtros Biológicos	25 ¹		0,1422 ⁴	0,020 - 0,200 ² (Tratamento Biológico em Geral)	0,1100
	Trat. Bio. - Discos Biológicos Rotativos (RBC)	50 ¹		0,6607 ⁴	0,020 - 0,200 ² (Tratamento Biológico em Geral)	0,1100
	Cartão Ativado	25 ¹		1,0297 ⁴	0,050 - 0,150 ²	0,1000
	Oxidação Química - O3	98 ¹¹			0,100 - 2,000 ² (Oxidação Química em Geral)	1,0500
	Troca Iônica	> 90 ¹			0,050 - 0,200 ²	0,1250
	Osmose Inversa	99 ¹⁴		2.0 ¹⁰	0,020 - 0,450 ²	0,2350
	Eletrodialise Reversa	20-45 ¹		0,85 - 1,0 ¹⁵	0,015 - 0,400 ²	0,2075
	Precipitação Química - Hidróxido de Cal			0,05 mg/L ¹²	0,020 - 0,500 ² (Precipt. Quím. em Geral)	0,2600
	Precipitação Química - Hidróxido de Sódio	> 99 ¹⁶		0,05 mg/L ¹²	0,020 - 0,500 ² (Precipitação Química em Geral)	0,2600
	Precipitação Química - Óx. ou Hidróx. de Mg				0,020 - 0,500 ² (Precipt. Quím. em Geral)	0,2600
	Precipitação Química - Sulfetos solúveis	95 ¹⁶		0,008 mg/L ¹²	0,020 - 0,500 ² (Precipitação Química em Geral)	0,2600
	Coprecipitação - Hidróxido de Férrico			0,05 mg/L ¹²	0,020 - 0,500 ² (Precipitação Química em Geral)	0,2600
Cálcio (Ca)	Eletrodialise Reversa	99 ¹⁷		0,85 - 1,0 ¹⁵	0,015 - 0,400 ²	0,2075
	Ultrafiltração	94 ²⁹			0,015 - 0,400 ² Pressão 1 -10 bar ¹⁶	0,2075
	Nano Filtração	89,6 ¹⁸			0,015 - 0,400 ² Pressão 5 a 35 bar ¹⁶	0,2075
Chumbo (Pb)	Flotação (DAF e IAF)	16 ¹¹		DAF: 0,16445 - IAF: 0,1840	0,005 - 0,025 ²	0,0150
	Trat. Bio - Lodo Ativado	> 50 ¹		0,5631 ⁴	0,020 - 0,200 ² (Tratamento Biológico em Geral)	0,1100
	Trat. Bio. - Filtros Biológicos	50 ¹		0,1422 ⁴	0,020 - 0,200 ² (Tratamento Biológico em Geral)	0,1100

Contaminantes	Técnica	Eficiência de Remoção (%)	Limite de Remoção	Consumo Energético (KWh/m ³)	Custo Operacional (U\$/m ³)	Custo Op. Médio (U\$/m ³)
Chumbo (Pb)	Trat. Bio. - Discos Biológicos Rotativos (RBC)	> 50 ¹		0,6607 ⁴	0,020 - 0,200 ² (Tratamento Biológico em Geral)	0,1100
	Cartão Ativado	50 ¹		1,0297 ⁴	0,050 - 0,150 ²	0,1000
	Troca Iônica	> 90 ¹			0,050 - 0,200 ²	0,1250
	Precipitação Química - Hidróxido de Cal				0,020 - 0,500 ² (Precipit. Quím. em Geral) Mais econômico que demais reagentes ¹⁶	0,2600
	Precipitação Química - Hidróxido de Sódio	> 99 ¹⁶			0,020 - 0,500 ² (Precipitação Química em Geral)	0,2600
	Precipitação Química - Óx. ou Hidróx. de Mg				0,020 - 0,500 ² (Precipit. Quím. em Geral) Mais caro do que com demais reagentes ¹⁶	0,2600
	Precipitação Química - Sulfetos solúveis	82 ¹⁶			0,020 - 0,500 ² (Precipitação Química em Geral)	0,2600
Cianeto (CN)	Trat. Bio. - PACT	> 96 ¹⁵		0,5631 ⁴	0,020 - 0,200 ² (Tratamento Biológico em Geral)	0,1100
	Oxidação Química	>80 ¹			0,100 - 2,000 ² (Oxidação Química em Geral)	1,0500
	Oxidação Química - O3	89 ¹¹			0,100 - 2,000 ² (Oxidação Química em Geral)	1,0500
	Troca Iônica	> 90 ¹			0,050 - 0,200 ²	0,1250
	Eletrodíálise Reversa	20-45 ¹		0,85 - 1,0 ¹⁵	0,015 - 0,400 ²	0,2075
Cloreto (Cl)	Cartão Ativado	98 ¹⁹		1,0297 ⁴	0,050 - 0,150 ²	0,1000
	Troca Iônica	93 ²⁰			0,050 - 0,200 ²	0,1250
	Osmose Inversa			2,0 ¹⁰	0,020 - 0,450 ²	0,2350
	Eletrodíálise Reversa	98 ¹⁷		0,85 - 1,0 ¹⁵	0,015 - 0,400 ²	0,2075
	Nano Filtração	40,3 ¹⁸			0,015 - 0,400 ² Pressão 5 a 35 bar ¹⁶	0,2075
	Precipitação Química				0,020 - 0,500 ² (Precipitação Química em geral)	0,2600
Cloroformio	Steam Stripping	> 90 ¹²			66 ⁹	66
Cobre (Cu)	Coagulação / Floculação	96,6 ¹⁴			0,025 - 0,500 ²	0,2625
	Flotação (DAF e IAF)	69 ¹¹		DAF: 0,16445 - IAF: 0,1840	0,005 - 0,025 ²	0,0150
	Oxidação Química - O3	75 ¹¹			0,100 - 2,000 ² (Oxidação Química em Geral)	1,0500
	Troca Iônica	97 ¹⁴			0,050 - 0,200 ²	0,1250
	Osmose Inversa	98 ¹⁴		2,0 ¹⁰	0,020 - 0,450 ²	0,2350

Contaminantes	Técnica	Eficiência de Remoção (%)	Limite de Remoção	Consumo Energético (KWh/m ³)	Custo Operacional (U\$/m ³)	Custo Op. Médio (U\$/m ³)
Cobre (Cu)	Nano Filtração	96 ¹⁴			0,015 - 0,400 ² Pressão 5 a 35 bar ¹⁶	0,2075
	Precipitação Química (Hidróxido e Sulfeto)	98 ¹²	0,01 mg/L ¹²		0,020 - 0,500 ² (Precipitação Química em Geral)	0,2600
	Precipitação Química - Hidróxido de Cal	> 99 ¹⁶			0,020 - 0,500 ² (Precipt. Quím. em Geral) Mais econômico que demais reagentes ¹⁶	0,2600
	Precipitação Química - Hidróxido de Sódio	98 ¹⁶			0,020 - 0,500 ² (Precipitação Química em Geral)	0,2600
	Precipitação Química - Óx. ou Hidróx. de Mg				0,020 - 0,500 ² (Precipt. Quím. em Geral) Mais caro do que com demais reagentes ¹⁶	0,2600
	Precipitação Química - Sulfetos solúveis	98 ¹⁶			0,020 - 0,500 ² (Precipitação Química em Geral)	0,2600
Cor	Coagulação / Floculação	> 50 ¹			0,025 - 0,500 ²	0,2625
	Oxidação Química - O3	56 - 65 ¹⁹			0,100 - 2,000 ² (Oxidação Química em Geral)	1,0500
	Ultrafiltração	65 ¹⁹			0,015 - 0,400 ² Pressão 1 -10 bar ¹⁶	0,2075
	Nano Filtração	98 ¹⁹			0,015 - 0,400 ² Pressão 5 a 35 bar ¹⁶	0,2075
	Nano Filtração	> 90 ²¹			0,015 - 0,400 ² Pressão 5 a 35 bar ¹⁶	0,2075
COT	Trat. Bio. - Biorreator de Membrana (MBRs)	95 - 98 ¹⁵		0,9228 ⁴	0,020 - 0,200 ² (Tratamento Biológico em Geral)	0,1100
	Cartão Ativado	72 - 82 ¹⁹		1,0297 ⁴	0,050 - 0,150 ²	0,1000
	Oxidação Química - H2O2	45,9 ¹²			0,650 - 1,820 ¹⁵	1,0500
	Oxidação Química - KMnO4	42,8 ¹²			0,100 - 2,000 ² (Oxidação Química em Geral)	1,0500
	Oxidação Química - O3	36,8 ¹²			0,100 - 2,000 ² (Oxidação Química em Geral)	1,0500
	Ultrafiltração	3 - 18 ¹⁶			0,015 - 0,400 ² Pressão 1 -10 bar ¹⁶	0,2075
	Oxidação Química - Fotocatálise	97 ¹³		1,1151 ⁴	0,100 - 2,000 ² (Oxidação Química em Geral)	1,0500
	Oxidação Química - Fenton Like	70 ²²			0,100 - 2,000 ² (Oxidação Química em Geral)	1,0500
Cromo (Cr)	Cartão Ativado	50 ¹		1,0297 ⁴	0,050 - 0,150 ²	0,1000
	Oxidação Química - O3	52 ¹¹			0,100 - 2,000 ² (Oxidação Química em Geral)	1,0500

Contaminantes	Técnica	Eficiência de Remoção (%)	Limite de Remoção	Consumo Energético (KWh/m ³)	Custo Operacional (U\$/m ³)	Custo Op. Médio (U\$/m ³)
Cromo (Cr)	Troca Iônica	98 ¹²			0,050 - 0,200 ²	0,1250
	Troca Iônica	> 90 ¹			0,050 - 0,200 ²	0,1250
	Osmose Inversa	>95 ¹⁴		2.0 ¹⁰	0,020 - 0,450 ²	0,2350
	Eletrodiálise Reversa	20-45 ¹		0,85 - 1,0 ¹⁵	0,015 - 0,400 ²	0,2075
	Precipitação Química	99 ¹²			0,020 - 0,500 ²	0,2600
	Precipitação Química - Hidróxido de Cal	> 99 ¹⁶			0,020 - 0,500 ² (Precipit. Quím. em Geral) Mais econômico que demais reagentes ¹⁶	0,2600
	Precipitação Química - Hidróxido de Sódio	> 99 ¹⁶			0,020 - 0,500 ² (Precipitação Química em Geral)	0,2600
	Precipitação Química - Óx. ou Hidróx. de Mg				0,020 - 0,500 ² (Precipit. Quím. em Geral) Mais caro do que com demais reagentes ¹⁶	0,2600
	Precipitação Química - Sulfetos solúveis	88 ¹⁶			0,020 - 0,500 ² (Precipitação Química em Geral)	0,2600
DBO	Gravitacional (API e CPI)	30,5 ⁴		0,0163 ⁴	0,005 - 0,010 ²	0,0075
	Coagulação / Floculação	> 50 ¹			0,025 - 0,500 ²	0,2625
	Flotação (DAF e IAF)	45 ⁴		DAF: 0,16445 - IAF: 0,1840	0,005 - 0,025 ²	0,0150
	Trat. Bio - Lodo Ativado	94,3 ²³	25 mg/L ⁴	0,5631 ⁴	0,020 - 0,200 ² (Tratamento Biológico em Geral)	0,1100
	Trat. Bio. - PACT	99 ⁹		0,5631 ⁴	0,020 - 0,200 ² (Tratamento Biológico em Geral)	0,1100
	Trat. Bio. - Filtros Biológicos	> 89,5 ⁴		0,1422 ⁴	0,020 - 0,200 ² (Tratamento Biológico em Geral)	0,1100
	Trat. Bio. - Discos Biológicos Rotativos (RBC)	90,3 ²³		0,6607 ⁴	0,020 - 0,200 ² (Tratamento Biológico em Geral)	0,1100
	Trat. Bio. - Biorreator de Membrana (MBRs)	> 97 ^{5,14}	5mg/L ^{5,6}	0,9228 ⁴	0,020 - 0,200 ² (Tratamento Biológico em Geral)	0,1100
	Trat. Bio. - Nitrificação e Desnitrificação	83 ⁴	2 mg/L		0,020 - 0,200 ² (Tratamento Biológico em Geral)	0,1100
	Cartão Ativado	83 ⁴	2 mg/L ¹²	1,0297 ⁴	0,050 - 0,150 ²	0,1000
	Oxidação Química - O3	10 ¹¹			0,100 - 2,000 ² (Oxidação Química em Geral)	1,0500
	Oxidação Química - O3	30 - 50 ¹⁹			0,100 - 2,000 ² (Oxidação Química em Geral)	1,0500
	Troca Iônica	20 - 80 ¹			0,050 - 0,200 ²	0,1250
	Oxidação Química - Fotocatálise	88,7 ¹³			0,100 - 2,000 ² (Oxidação Química em Geral)	1,0500

Contaminantes	Técnica	Eficiência de Remoção (%)	Limite de Remoção	Consumo Energético (KWh/m ³)	Custo Operacional (U\$/m ³)	Custo Op. Médio (U\$/m ³)
DQO	Gravitacional (API e CPI)	30,5 ⁴		0,0163 ⁴	0,005 - 0,010 ²	0,0075
	Coagulação / Floculação	95 ²⁴			0,025 - 0,500 ²	0,2625
	Flotação (DAF e IAF)	66 ¹¹		DAF: 0,16445 - IAF: 0,1840	0,005 - 0,025 ²	0,0150
	Trat. Bio - Lodo Ativado	90,6 ²³		0,5631 ⁴	0,020 - 0,200 ² (Tratamento Biológico em Geral)	0,1100
	Trat. Bio. - PACT	94,8 ⁴		0,5631 ⁴	0,020 - 0,200 ² (Tratamento Biológico em Geral)	0,1100
	Trat. Bio. - Filtros Biológicos	80 ¹⁰		0,1422 ⁴	0,020 - 0,200 ² (Tratamento Biológico em Geral)	0,1100
	Trat. Bio. - Discos Biológicos Rotativos (RBC)	90,6 (5)		0,6607 ⁴	0,020 - 0,200 ² (Tratamento Biológico em Geral)	0,1100
	Trat. Bio. - Biorreator de Membrana (MBRs)	89 - 98 ^{5,14}		0,9228 ⁴	0,020 - 0,200 ² (Tratamento Biológico em Geral)	0,1100
	Trat. Bio. - Nitrificação e Desnitrificação	80 ⁴	10 mg/L		0,020 - 0,200 ² (Tratamento Biológico em Geral)	0,1100
	Cartão Ativado	80 ⁴	10 mg/L ¹²	1,0297 ⁴	0,050 - 0,150 ²	0,1000
	Oxidação Química - Foto-Fenton	87 ¹⁵			0,200 - 0,300 ¹⁵	0,2500
	Oxidação Química - H ₂ O ₂	77,1 ¹²			0,650 - 1,820 ¹⁵	1,2350
	Oxidação Química - KMnO ₄	70,5 ¹²			0,100 - 2,000 ² (Oxidação Química em Geral)	1,0500
	Oxidação Química - O ₃	84 ¹¹			0,100 - 2,000 ² (Oxidação Química em Geral)	1,0500
	Troca Iônica	52 ²²			0,050 - 0,200 ²	0,1250
	Osmose Inversa	86 ²⁵		2,0 ¹⁰	0,020 - 0,450 ²	0,2350
	Eletrodialise Reversa	54 ¹⁷		0,85 - 1,0 ¹⁵	0,015 - 0,400 ²	0,2075
	Ultrafiltração	72 a 90 ¹⁹			0,015 - 0,400 ² Pressão 1 -10 bar ¹⁶	0,2075
	Microfiltração	30 ¹⁸		0,2593 ²⁵	0,015 - 0,400 ² Pressão 1 -10 bar ¹⁶	0,2075
	Oxidação Química - Fenton	29 ²²			0,169 ²⁰ (Oxidação Química em Geral: 1,05)	1,6864
	Trat. Bio. - UASB	92 ²⁶			0,020 - 0,200 ² (Tratamento Biológico em Geral)	0,1100
	Oxidação Química - Fotocatálise	80 - 97		1,1151 ⁴	0,100 - 2,000 ² (Oxidação Química em Geral)	1,0500
	Oxidação Química - Fenton Like	98 ²²			0,100 - 2,000 ² (Oxidação Química em Geral)	1,0500

Contaminantes	Técnica	Eficiência de Remoção (%)	Limite de Remoção	Consumo Energético (KWh/m ³)	Custo Operacional (U\$/m ³)	Custo Op. Médio (U\$/m ³)
Dureza	Troca Iônica	> 98 ²²			0,050 - 0,200 ²	0,1250
	Nano Filtração	67 - 93 15,18,19,21			0,015 - 0,400 ² Pressão 5 a 35 bar ¹⁶	0,2075
Fenóis	Flotação (DAF e IAF)	50 ¹¹		DAF: 0,16445 - IAF: 0,1840	0,005 - 0,025 ²	0,0150
	Trat. Bio. - PACT	> 99 ³		0,5631 ⁴	0,020 - 0,200 ² (Tratamento Biológico em Geral)	0,1100
	Cartão Ativado	80,6 ¹²		1,0297 ⁴	0,050 - 0,150 ²	0,1000
	Oxidação Química	80 ⁸			0,100 - 2,000 ² (Oxidação Química em Geral)	1,0500
	Oxidação Química - O3	> 99 ^{11,19}			0,100 - 2,000 ² (Oxidação Química em Geral)	1,0500
	Trat. Bio. - UASB	98 ²⁶			0,020 - 0,200 ² (Tratamento Biológico em Geral)	0,1100
	Oxidação Química - Fotocatálise	98,9 ¹³		1,1151 ⁴	0,100 - 2,000 ² (Oxidação Química em Geral)	1,0500
Ferro (Fe)	Coagulação / Floculação	91 ¹²			0,025 - 0,500 ²	0,2625
	Trat. Bio - Lodo Ativado	> 50 ¹		0,5631 ⁴	0,020 - 0,200 ² (Tratamento Biológico em Geral)	0,1100
	Trat. Bio. - Filtros Biológicos	50 ¹		0,1422 ⁴	0,020 - 0,200 ² (Tratamento Biológico em Geral)	0,1100
	Trat. Bio. - Discos Biológicos Rotativos (RBC)	> 50 ¹		0,6607 ⁴	0,020 - 0,200 ² (Tratamento Biológico em Geral)	0,1100
	Cartão Ativado	> 50 ¹		1,0297 ⁴	0,050 - 0,150 ²	0,1000
	Troca Iônica	83 ²²			0,050 - 0,200 ²	0,1250
	Troca Iônica	> 90 ¹			0,050 - 0,200 ²	0,1250
	Osiose Inversa	> 50 ¹		2.0 ¹⁰	0,020 - 0,450 ²	0,2350
	Ultrafiltração	88 ¹⁶			0,015 - 0,400 ² Pressão 1 -10 bar ¹⁶	0,2075
	Precipitação Química - Hidróxido de Cal				0,020 - 0,500 ² (Precipt. Quím. em Geral)	0,2600
	Precipitação Química - Hidróxido de Sódio				0,020 - 0,500 ² (Precipitação Química em Geral)	0,2600
	Precipitação Química - Óx. ou Hidróx. de Mg				0,020 - 0,500 ² (Precipt. Quím. em Geral)	0,2600
	Precipitação Química - Sulfetos solúveis				0,020 - 0,500 ² (Precipitação Química em Geral)	0,2600
	Oxidação Química - Fenton	98,5 ²²			0,169 ²⁰	1,6864

Contaminantes	Técnica	Eficiência de Remoção (%)	Limite de Remoção	Consumo Energético (KWh/m ³)	Custo Operacional (U\$/m ³)	Custo Op. Médio (U\$/m ³)
Fluoreto (F)	Osmose Inversa			2.0 ¹⁰	0,020 - 0,450 ²	0,2350
	Eletrodialise Reversa	94 ¹⁷		0,85 - 1,0 ¹⁵	0,015 - 0,400 ²	0,2075
	Precipitação Química				0,020 - 0,500 ²	0,2600
Fosfato (PO ₄)	Coagulação / Flocculação	96 ¹²			0,025 - 0,500 ²	0,2625
	Trat. Bio. - Biorreator de Membrana (MBRs)	80 - 90 ¹⁴		0,9228 ⁴	0,020 - 0,200 ² (Tratamento Biológico em Geral)	0,1100
	Microfiltração			0,2593 ²⁵	0,015 - 0,400 ² Pressão 1 -10 bar ¹⁶	0,2075
	Precipitação Química				0,020 - 0,500 ²	0,2600
Fosforo (P)	Flotação (DAF e IAF)	98 ¹¹		DAF: 0,16445 - IAF: 0,1840	0,005 - 0,025 ²	0,0150
	Trat. Bio - Lodo Ativado	50 ¹		0,5631 ⁴	0,020 - 0,200 ² (Tratamento Biológico em Geral)	0,1100
	Trat. Bio. - Biorreator de Membrana (MBRs)	71 - 97 ^{5,10}		0,9228 ⁴	0,020 - 0,200 ² (Tratamento Biológico em Geral)	0,1100
	Cartão Ativado	> 50 ¹		1,0297 ⁴	0,050 - 0,150 ²	0,1000
	Osmose Inversa	6)		2.0 ¹⁰	0,020 - 0,450 ²	0,2350
	Precipitação Química		1 mg/L		0,020 - 0,500 ²	0,2600
Bicarbonato	Nano Filtração	76,6 ¹⁸			0,015 - 0,400 ² Pressão 5 a 35 bar ¹⁶	
Inorgânicos Dissolvidos	Ultrafiltração	2 - 9 ¹⁹			0,015 - 0,400 ² Pressão 1 -10 bar ¹⁶	0,2075
	Nano Filtração	20 - 80 ¹⁹			0,015 - 0,400 ² Pressão 5 a 35 bar ¹⁶	0,2075
Íons	Troca Iônica	>90 ⁸			0,050 - 0,200 ²	0,1250
	Osmose Inversa			2.0 ¹⁰	0,020 - 0,450 ²	0,2350
	Nano Filtração	98 ¹⁸			0,015 - 0,400 ² Pressão 5 a 35 bar ¹⁶	0,2075
Ions Monovalentes	Ultrafiltração	60-70 ²⁹			0,015 - 0,400 ² Pressão 1 -10 bar ¹⁶	0,2075
Ions Multivalentes	Ultrafiltração	> 90 ²⁹			0,015 - 0,400 ² Pressão 1 -10 bar ¹⁶	0,2075
Manganês (Mn)	Trat. Bio - Lodo Ativado	50 ¹		0,5631 ⁴	0,020 - 0,200 ² (Tratamento Biológico em Geral)	0,1100
	Trat. Bio. - Filtros Biológicos	25 ¹		0,1422 ⁴	0,020 - 0,200 ² (Tratamento Biológico em Geral)	0,1100

Contaminantes	Técnica	Eficiência de Remoção (%)	Limite de Remoção	Consumo Energético (KWh/m ³)	Custo Operacional (U\$/m ³)	Custo Op. Médio (U\$/m ³)
Fluoreto (F)	Osmose Inversa			2.0 ¹⁰	0,020 - 0,450 ²	0,2350
	Eletrodialise Reversa	94 ¹⁷		0,85 - 1,0 ¹⁵	0,015 - 0,400 ²	0,2075
	Precipitação Química				0,020 - 0,500 ²	0,2600
Fosfato (PO ₄)	Coagulação / Flocculação	96 ¹²			0,025 - 0,500 ²	0,2625
	Trat. Bio. - Biorreator de Membrana (MBRs)	80 - 90 ¹⁴		0,9228 ⁴	0,020 - 0,200 ² (Tratamento Biológico em Geral)	0,1100
	Microfiltração			0,2593 ²⁵	0,015 - 0,400 ² Pressão 1 -10 bar ¹⁶	0,2075
	Precipitação Química				0,020 - 0,500 ²	0,2600
Fosforo (P)	Flotação (DAF e IAF)	98 ¹¹		DAF: 0,16445 - IAF: 0,1840	0,005 - 0,025 ²	0,0150
	Trat. Bio - Lodo Ativado	50 ¹		0,5631 ⁴	0,020 - 0,200 ² (Tratamento Biológico em Geral)	0,1100
	Trat. Bio. - Biorreator de Membrana (MBRs)	71 - 97 ^{5,10}		0,9228 ⁴	0,020 - 0,200 ² (Tratamento Biológico em Geral)	0,1100
	Cartão Ativado	> 50 ¹		1,0297 ⁴	0,050 - 0,150 ²	0,1000
	Osmose Inversa	6)		2.0 ¹⁰	0,020 - 0,450 ²	0,2350
	Precipitação Química		1 mg/L		0,020 - 0,500 ²	0,2600
Bicarbonato	Nano Filtração	76,6 ¹⁸			0,015 - 0,400 ² Pressão 5 a 35 bar ¹⁶	0,2075
Inorgânicos Dissolvidos	Ultrafiltração	2 - 9 ¹⁹			0,015 - 0,400 ² Pressão 1 -10 bar ¹⁶	0,2075
	Nano Filtração	20 - 80 ¹⁹			0,015 - 0,400 ² Pressão 5 a 35 bar ¹⁶	0,2075
Íons	Troca Iônica	>90 ⁸			0,050 - 0,200 ²	0,1250
	Osmose Inversa			2.0 ¹⁰	0,020 - 0,450 ²	0,2350
	Nano Filtração	98 ¹⁸			0,015 - 0,400 ² Pressão 5 a 35 bar ¹⁶	0,2075
Ions Monovalentes	Ultrafiltração	60-70 ²⁹			0,015 - 0,400 ² Pressão 1 -10 bar ¹⁶	0,2075
Ions Multivalentes	Ultrafiltração	> 90 ²⁹			0,015 - 0,400 ² Pressão 1 -10 bar ¹⁶	0,2075
Manganês (Mn)	Trat. Bio - Lodo Ativado	50 ¹		0,5631 ⁴	0,020 - 0,200 ² (Tratamento Biológico em Geral)	0,1100
	Trat. Bio. - Filtros Biológicos	25 ¹		0,1422 ⁴	0,020 - 0,200 ² (Tratamento Biológico em Geral)	0,1100

Contaminantes	Técnica	Eficiência de Remoção (%)	Limite de Remoção	Consumo Energético (KWh/m ³)	Custo Operacional (U\$/m ³)	Custo Op. Médio (U\$/m ³)
Manganês (Mn)	Cartão Ativado	50 ¹		1,0297 ⁴	0,050 - 0,150 ²	0,1000
	Troca Iônica	> 90 ¹			0,050 - 0,200 ²	0,1250
	Osmose Inversa	95 ¹		2.0 ¹⁰	0,020 - 0,450 ²	0,2350
	Precipitação Química - Hidróxido de Cal				0,020 - 0,500 ² (Precipit. Quím. em Geral)	0,2600
	Precipitação Química - Hidróxido de Sódio				0,020 - 0,500 ² (Precipitação Química em Geral)	0,2600
	Precipitação Química - Óx. ou Hidróx. de Mg				0,020 - 0,500 ² (Precipit. Quím. em Geral)	0,2600
	Precipitação Química - Sulfetos solúveis				0,020 - 0,500 ² (Precipitação Química em Geral)	0,2600
Mercaptanas	Oxidação Química				0,100 - 2,000 ² (Oxidação Química em Geral)	1,0500
Magnésio (Mg)	Nano Filtração	94 ¹⁸			0,015 - 0,400 ² Pressão 5 a 35 bar ¹⁶	0,2075
Sódio (Na)	Nano Filtração	40,3 ¹⁸			0,015 - 0,400 ² Pressão 5 a 35 bar ¹⁶	0,2075
Naftaleno	Flotação (DAF e IAF)	36 ¹¹		DAF: 0,16445 - IAF: 0,1840	0,005 - 0,025 ²	0,0150
	Trat. Bio. - PACT	> 99 ³		0,5631 ⁴	0,020 - 0,200 ² (Tratamento Biológico em Geral)	0,1100
Níquel (Ni)	Oxidação Química - O3	73 ¹¹			0,100 - 2,000 ² (Oxidação Química em Geral)	1,0500
	Troca Iônica	97 ¹⁴			0,050 - 0,200 ²	0,1250
	Osmose Inversa	>95 ¹⁴		2.0 ¹⁰	0,020 - 0,450 ²	0,2350
	Precipitação Química				0,020 - 0,500 ²	0,2600
	Precipitação Química		0,12 mg/L ¹²		0,020 - 0,500 ²	0,2600
	Precipitação Química - Hidróxido de Cal	97 ¹⁶	0,1 mg/L ¹²		0,020 - 0,500 ² (Precipit. Quím. em Geral)	0,2600
	Precipitação Química - Hidróxido de Sódio	> 99 ¹⁶	0,1 mg/L ¹²		0,020 - 0,500 ² (Precipitação Química em Geral)	0,2600
	Precipitação Química - Óx. ou Hidróx. de Mg				0,020 - 0,500 ² (Precipit. Quím. em Geral)	0,2600
Precipitação Química - Sulfetos solúveis	98 ¹⁶			0,020 - 0,500 ² (Precipitação Química em Geral)	0,2600	
Nitrogênio Total	Trat. Bio. - Biorreator de Membrana (MBRs)	72 - 80 ^{5,10}		0,9228 ⁴	0,020 - 0,200 ² (Tratamento Biológico em Geral)	0,1100

Contaminantes	Técnica	Eficiência de Remoção (%)	Limite de Remoção	Consumo Energético (KWh/m ³)	Custo Operacional (U\$/m ³)	Custo Op. Médio (U\$/m ³)
Nitrogênio Total	Trat. Bio. - Nitrificação e Desnitrificação		5 mg/L ¹²		0,020 - 0,200 ² (Tratamento Biológico em Geral)	0,1100
Nitrato (NO ₃)	Osmose Inversa	> 90 ¹		2.0 ¹⁰	0,020 - 0,450 ²	0,2350
O&G	Gravitacional - API	70,9 ⁴	50 mg/L ⁴	0,0163 ⁴	0,005 - 0,010 ²	0,0075
	Gravitacional - CPI	90 ⁴	10 mg/L ⁴	0,0163 ⁴	0,005 - 0,010 ²	0,0075
	Coagulação / Floculação	> 50 ¹			0,025 - 0,500 ²	0,2625
	Flotação - DAF	77,5 ¹²	10 mg/L ⁴	0,1645 ⁴	0,005 - 0,025 ²	0,0150
	Flotação - IAF	>90 ⁴	10 mg/L ⁴	0,1840 ⁴	0,005 - 0,025 ²	0,0150
	Trat. Bio - Lodo Ativado	80,9 ⁴		0,5631 ⁴	0,020 - 0,200 ² (Tratamento Biológico em Geral)	0,1100
	Trat. Bio. - PACT	95 ³		0,5631 ⁴	0,020 - 0,200 ² (Tratamento Biológico em Geral)	0,1100
	Trat. Bio. - Filtros Biológicos	65 ⁴		0,1422 ⁴	0,020 - 0,200 ² (Tratamento Biológico em Geral)	0,1100
	Trat. Bio. - Discos Biológicos Rotativos (RBC)			0,6607 ⁴	0,020 - 0,200 ² (Tratamento Biológico em Geral)	0,1100
	Trat. Bio. - Biorreator de Membrana (MBRs)	microfiltration unit is used.		0,9228 ⁴	0,020 - 0,200 ² (Tratamento Biológico em Geral)	0,1100
	Trat. Bio. - Nitrificação e Desnitrificação	85 ⁴			0,020 - 0,200 ² (Tratamento Biológico em Geral)	0,1100
	Cartão Ativado	85 ⁴		1,0297 ⁴	0,050 - 0,150 ²	0,1000
	Oxidação Química - O3	> 97 ¹¹			0,100 - 2,000 ² (Oxidação Química em Geral)	1,0500
	Ultrafiltração	> 97 ¹⁹			0,015 - 0,400 ² Pressão 1 -10 bar ¹⁶	0,2075
	Microfiltração	> 97 ¹⁹		0,2593 ²⁵	0,015 - 0,400 ² Pressão 1 -10 bar ¹⁶	0,2075
Nano Filtração	> 97 ¹⁹			0,015 - 0,400 ² Pressão 5 a 35 bar ¹⁶	0,2075	
Orgânicos Dissolvidos	Eletrodialise Reversa	20 a 80 ⁸		0,85 - 1,0 ¹⁵	0,015 - 0,400 ²	0,2075
	Ultrafiltração	57 ¹⁹			0,015 - 0,400 ² Pressão 1 -10 bar ¹⁶	0,2075
	Nano Filtração	93 a 98 ¹⁹			0,015 - 0,400 ² Pressão 5 a 35 bar ¹⁶	0,2075
Potássio (K)	Nano Filtração	40,3 ¹⁸			0,015 - 0,400 ² Pressão 5 a 35 bar ¹⁶	0,2075

Contaminantes	Técnica	Eficiência de Remoção (%)	Limite de Remoção	Consumo Energético (KWh/m ³)	Custo Operacional (U\$/m ³)	Custo Op. Médio (U\$/m ³)
Prata (Ag)	Precipitação Química - Hidróxido de Sódio	76 ¹⁶			0,020 - 0,500 ² (Precipitação Química em Geral)	0,2600
Sais	Osmose Inversa	90 - 99		2,0 ¹⁰	0,020 - 0,450 ²	0,2350
	Eletrodialise Reversa	50 - 95		0,85 - 1,0 ¹⁵	0,015 - 0,400 ²	0,2075
SDT	Troca Iônica	> 98 ²²			0,050 - 0,200 ²	0,1250
	Osmose Inversa	> 90 ¹		2,0 ¹⁰	0,020 - 0,450 ²	0,2350
	Eletrodialise Reversa	50 - 95 ¹¹		0,85 - 1,0 ¹⁵	0,015 - 0,400 ²	0,2075
	Nano Filtração	57,7 ¹⁸			0,015 - 0,400 ² Pressão 5 a 35 bar ¹⁶	0,2075
Sódio (Na)	Nano Filtração	40,3 ¹⁸			0,015 - 0,400 ² Pressão 5 a 35 bar ¹⁶	0,2075
SST	Gravitacional - API	45 ¹²		0,0163 ⁴	0,005 - 0,010 ²	0,0075
	Gravitacional - CPI	60 ⁴		0,0163 ⁴	0,005 - 0,010 ²	0,0075
	Coagulação / Flocculação	> 50 ¹			0,025 - 0,500 ²	0,2625
	Flotação (DAF e IAF)	88 - 95 ^{11,12}		DAF: 0,16445 - IAF: 0,1840	0,005 - 0,025 ²	0,0150
	Trat. Bio - Lodo Ativado	85 ¹⁰	20 mg/L ⁴	0,5631 ⁴	0,020 - 0,200 ² (Tratamento Biológico em Geral)	0,1100
	Trat. Bio - Lodo Ativado		20 mg/L ¹²	0,5631 ⁴	0,020 - 0,200 ² (Tratamento Biológico em Geral)	0,1100
	Trat. Bio. - PACT	92 ⁴		0,5631 ⁴	0,020 - 0,200 ² (Tratamento Biológico em Geral)	0,1100
	Trat. Bio. - Filtros Biológicos	75 ¹⁰		0,1422 ⁴	0,020 - 0,200 ² (Tratamento Biológico em Geral)	0,1100
	Trat. Bio. - Discos Biológicos Rotativos (RBC)	80 ⁴		0,6607 ⁴	0,020 - 0,200 ² (Tratamento Biológico em Geral)	0,1100
	Trat. Bio. - Biorreator de Membrana (MBRs)	> 99 ^{5,10,14}	2 mg/L ⁶	0,9228 ⁴	0,020 - 0,200 ² (Tratamento Biológico em Geral)	0,1100
	Trat. Bio. - Nitrificação e Desnitrificação	75 ⁴	1mg/L		0,020 - 0,200 ² (Tratamento Biológico em Geral)	0,1100
	Cartão Ativado	75 ⁴	1 mg/L ¹²	1,0297 ⁴	0,050 - 0,150 ²	0,1000
	Troca Iônica	> 99 ²²			0,050 - 0,200 ²	0,1250
	Microfiltração	100 ²⁷		0,2593 ²⁵	0,015 - 0,400 ² Pressão 1 -10 bar ¹⁶	0,2075
	Precipitação Química			10 mg/L ¹²	0,020 - 0,500 ²	0,2600
	Oxidação Química - Fenton	61,3 ²²			0,169 ²⁰	1,6864

Contaminantes	Técnica	Eficiência de Remoção (%)	Limite de Remoção	Consumo Energético (KWh/m ³)	Custo Operacional (U\$/m ³)	Custo Op. Médio (U\$/m ³)
Sulfato (SO ₄)	Coagulação / Floculação	33 ¹²			0,025 - 0,500 ²	0,2625
	Troca Iônica	82 ²²			0,050 - 0,200 ²	0,1250
	Eletrodialise Reversa	80 ¹⁷		0,85 - 1,0 ¹⁵	0,015 - 0,400 ²	0,2075
	Nano Filtração	97,8 ¹⁸			0,015 - 0,400 ² Pressão 5 a 35 bar ¹⁶	0,2075
Sulfetos (H ₂ S)	Steam Stripping de H ₂ S				66 ⁹	66
	Steam Stripping em 2 colunas	98 ⁴	5 mg/L ⁴		66 ⁹	66
	Oxidação Química	> 80 ¹			0,100 - 2,000 ² (Oxidação Química em Geral)	1,0500
	Steam Stripping	> 99 ⁹			66 ⁹	66
Tolueno	Trat. Bio. - PACT	> 99 ³		0,5631 ⁴	0,020 - 0,200 ² (Tratamento Biológico em Geral)	0,1100
	Cartão Ativado	> 99,9 ¹⁹		1,0297 ⁴	0,050 - 0,150 ²	0,1000
	Oxidação Química - O ₃	39 ¹¹			0,100 - 2,000 ² (Oxidação Química em Geral)	1,0500
	Steam Stripping	> 94 ¹²			66 ⁹	66
TPH	Coagulação / Floculação	95 ²⁸			0,025 - 0,500 ²	0,2625
	Oxidação Química	80 ⁸			0,100 - 2,000 ² (Oxidação Química em Geral)	1,0500
	Oxidação Química - Fotocatálise	100 ¹³		1,1151 ⁴	0,100 - 2,000 ² (Oxidação Química em Geral)	1,0500
Turbidez	Coagulação / Floculação	80 ²⁸			0,025 - 0,500 ²	0,2625
	Trat. Bio - Lodo Ativado	96 ¹⁰		0,5631 ⁴	0,020 - 0,200 ² (Tratamento Biológico em Geral)	0,1100
	Trat. Bio. - Filtros Biológicos	92 (11)		0,1422 ⁴	0,020 - 0,200 ² (Tratamento Biológico em Geral)	0,1100
	Trat. Bio. - Biorreator de Membrana (MBRs)	98,8 - 100 ⁵	0,1 NTU ⁶	0,9228 ⁴	0,020 - 0,200 ² (Tratamento Biológico em Geral)	0,1100
	Osmose Inversa	> 90 ¹		2,0 ¹⁰	0,020 - 0,450 ²	0,2350
	Ultrafiltração	98 ¹⁸			0,015 - 0,400 ² Pressão 1 -10 bar ¹⁶	0,2075
	Ultrafiltração	98 ^{16,19}			0,015 - 0,400 ² Pressão 1 -10 bar ¹⁶	0,2075
	Microfiltração	98 ¹⁸	0,02 NTU ⁶	0,2593 ²⁵	0,015 - 0,400 ² Pressão 1 -10 bar ¹⁶	0,2075

Contaminantes	Técnica	Eficiência de Remoção (%)	Limite de Remoção	Consumo Energético (KWh/m ³)	Custo Operacional (U\$/m ³)	Custo Op. Médio (U\$/m ³)
Turbidez	Nano Filtração	> 90 ¹⁵			0,015 - 0,400 ² Pressão 5 a 35 bar ¹⁶	0,2075
VOC	Trat. Bio - Lodo Ativado	80 - 90 ¹⁴		0,5631 ⁴	0,020 - 0,200 ² (Tratamento Biológico em Geral)	0,1100
Zinco	Coagulação / Floculação	> 50 ¹			0,025 - 0,500 ²	0,2625
	Flotação (DAF e IAF)	22 ¹¹		DAF: 0,16445 - IAF: 0,1840	0,005 - 0,025 ²	0,0150
	Trat. Bio - Lodo Ativado	50 ¹		0,5631 ⁴	0,020 - 0,200 ² (Tratamento Biológico em Geral)	0,1100
	Trat. Bio. - Filtros Biológicos	> 50 ¹		0,1422 ⁴	0,020 - 0,200 ² (Tratamento Biológico em Geral)	0,1100
	Trat. Bio. - Discos Biológicos Rotativos (RBC)	> 50 ¹		0,6607 ⁴	0,020 - 0,200 ² (Tratamento Biológico em Geral)	0,1100
	Cartão Ativado	> 50 ¹		1,0297 ⁴	0,050 - 0,150 ²	0,1000
	Oxidação Química - O3	96 ¹¹			0,100 - 2,000 ² (Oxidação Química em Geral)	1,0500
	Troca Iônica	97 ¹⁴			0,050 - 0,200 ²	0,1250
	Osmose Inversa	98 ¹²		2.0 ¹⁰	0,020 - 0,450 ²	0,2350
	Nano Filtração	80 - 90 ¹⁴			0,015 - 0,400 ² Pressão 5 a 35 bar ¹⁶	0,2075
	Precipitação Química - Hidróxido de Cal	98,6 ¹⁶			0,020 - 0,500 ² (Precipit. Quím. em Geral)	0,2600
	Precipitação Química - Hidróxido de Sódio	> 99 ¹⁶			0,020 - 0,500 ² (Precipitação Química em Geral)	0,2600
	Precipitação Química - Sulfetos solúveis	93 ¹⁶			0,020 - 0,500 ² (Precipitação Química em Geral)	0,2600

Fonte: 1 (DELGADO, 2008), 2 (GUPTA et al., 2012), 3 (MEIDL, 1992), 4 (QUAGLIA et al., 2013a), 5 (MELIN et al., 2006), 6 (CAVALCANTI; A., 2009), 7 (SYAFALNI et al., 2012), 8 (BYERS; HILL; DOERR, 1998), 9 (EMIS, 2010), 10 (FRITZMANN et al., 2007), 11 (WANG; HUNG; SHAMMAS, 2007), 12 (ECKENFELDER, 2000), 13 (DIYA'UDDEEN; DAUD; ABDUL AZIZ, 2011), 14 (DOBSON; BURGESS, 2007), 15 (POMBO, 2011), 16 (MIERZWA; HESPANHOL, 2005), 17 (CHAO; LIANG, 2008), 18 (HASSAN et al., 1998), 19 (TELLES; COSTA, 2010), 20 (ÜSTÜN; SOLMAZ; BIRGÜL, 2007), 21 (BESSARABOV; TWARDOWSKI; CHEMETICS, 2002), 22 (DIYA'UDDEEN; DAUD; ABDUL AZIZ, 2011), 23 (HERNÁNDEZ-SANCHO; SALA-GARRIDO, 2009), 24 (SAWARUMA; MORITA, 1997), 25 (AL-BASTAKI, 2004), 26 (VEERESH; KUMAR; MEHROTRA, 2005), 27 (ABADI et al., 2011), 28 (SANTO et al., 2012), 29 (SCHAEP, 1998)

IV.2.2 Padrões de emissão de efluentes líquidos industriais

O grau de tratamento necessário para um efluente depende de sua destinação final. Em casos de reciclagem ou reuso, o padrão de emissão é estabelecido em função das exigências dos próprios usuários, ou às necessidades requeridas pelas destinações possíveis do efluente tratado (produção, águas de lavagem, torres de resfriamento, caldeiras, usos sanitários, etc.). Já para o lançamento de efluente no corpo receptor, padrões legais de emissão e de qualidade devem ser adotados (CAVALCANTI; A., 2009).

Em relação aos padrões para reuso, ainda não foi estabelecida uma padronização única de qualidade, visto que diferentes processos requerem padrões específicos por tipo de utilização. Sob o aspecto legal, não há ainda no Brasil padrões para reuso de água industrial. No caso de reuso de esgoto tratado, a Norma NBR 13969/97 prevê padrões de uso e grau de tratamento. De qualquer forma, nas atividades industriais apenas há a viabilidade do reuso para fins não potáveis (CAVALCANTI; A., 2009; TELLES; COSTA, 2010).

Em refinarias de petróleo é comum o reuso internamente nas utilidades, como, por exemplo, nas torres de resfriamento (AMORIM, 2005). A Tabela 14 indica os padrões de qualidade recomendados para águas de resfriamento e geração de vapor.

Tabela 14 Padrões de qualidade recomendados para águas de resfriamento e geração de vapor. Limites recomendados em mg/L.

Parâmetro	Água de Resfriamento	Caldeira de Baixa Pressão (<10 bar)	Caldeira de Média Pressão (10 a 50 bar)	Caldeira de Alta Pressão (>50bar)
Cloretos	500**	+	+	+
Sólidos Dissolvidos Totais	500	700	500	200
Dureza	650	350	1	0,07
Alcalinidade	350	350	100	40
pH	6,9 a 9,0	7,0 a 10,0	8,2 a 10,0	8,2 a 9,0
DQO	75	5	5	1
Sólidos Suspensos Totais	100	10	5	0,5
Turbidez	50	-	-	-
DBO	25	-	-	-
Compostos Orgânicos	1	1	1	0,5
Nitrogênio Amoniacal	1	0,1	0,1	0,1
Fosfato	4	-	-	-
Sílica	50	30	10	0,7
Alumínio	0,1	5	0,1	0,01
Ferro	0,5	1	0,3	0,05
Manganês	0,5	0,3	0,1	0,01
Cálcio	50	+	0,4	0,01
Magnésio	0,5	+	0,25	0,01
Bicarbonato	24	170	120	48
Sulfato	200	+	+	+
Cobre	-	0,5	0,05	0,05
Zinco	-	+	0,01	0,01
Oxigênio Dissolvido	-	2,5	0,007	0,0007

** Em alguns tipos de sistemas esta concentração deve ser menor

+ Aceito como recebido, caso sejam atendidos outros valores limites

Fonte: (MIERZWA; HESPANHOL, 2005)

O tratamento de efluente para lançamento em corpo receptor deve seguir os padrões legais aos quais estiver submetido. No Brasil, a Resolução N^o 357 de 17 de março de 2005 do CONAMA (alterada pela Resolução 410/2009 e mais recentemente pela 430/2011) estabelece padrões mínimos de emissão e qualidade de água, em função da classificação dos corpos aquáticos.

Algumas legislações estaduais e municipais podem também estabelecer padrões de emissão que devem ter no mínimo o mesmo grau de restrição que os padrões legais a nível federal, ou serem ainda mais restritivas, visando aumentar o controle e a proteção ambiental. Casos em que os padrões estaduais sejam menos

restritivos, são decorrentes de legislações defasadas que sejam anteriores ao CONAMA 357/2005 (CAVALCANTI; A., 2009; RUBIM, 2014).

No âmbito estadual, cada unidade da Federação tem suas respectivas companhias de saneamento, que podem ou não emitir parâmetros específicos de controle. Por exemplo, a Companhia Ambiental do Estado de São Paulo (CETESB) e o Instituto Estadual do Ambiente (INEA), que atua no Rio de Janeiro. Em São Paulo, a legislação vigente é o Decreto Estadual 8.468 de 1976 e no Rio de Janeiro é a Norma Técnica NT-202, Revisão 10, de 1986. Já no âmbito Municipal, cada Secretaria do Meio Ambiente pode ou não emitir normas específicas para o município, mas esses são casos menos frequentes e dependem de necessidades específicas (RUBIM, 2014).

O presente trabalho apresenta estudos de caso, considerando o tratamento de efluente com fins de lançamento nos corpos receptores, sem reuso interno na refinaria. Como base, os padrões estabelecidos pelo CONAMA e os padrões legais dos estados do Rio de Janeiro e de São Paulo, quando estes forem mais restritivos, serão adotados.

A escolha dos dois estados se deve ao fato de que das quinze refinarias em operação no país pela Petrobras, duas estarem estão localizadas no estado do Rio de Janeiro e quatro no estado de São Paulo, além de serem os únicos estados com mais de uma refinaria.

Como base, o presente trabalho usará como referência a nível federal, a Resolução N° 430 de 2011 do CONAMA que dispõe sobre as condições e padrões de lançamento de efluentes. Em relação às regulamentações estaduais, usará como referência: o Artigo 18 do Decreto de N° 8.468 de 8 de setembro de 1976, que dispõe sobre a prevenção e o controle da poluição do meio ambiente do estado de São Paulo; a Norma Técnica 202.R-10 de 1986, que estabelece critérios e padrões de lançamento de efluentes líquidos, e a Diretriz 205.R-6 referente ao controle de carga orgânica em efluentes líquidos de origem industrial ambas do Rio de Janeiro.

As Tabelas 15 e 16 a seguir, apresentam um comparativo entre padrões estabelecidos pelo CONAMA, os padrões estaduais nos estados de São Paulo e do Rio de Janeiro, assim como os padrões mais restritivos entre os citados anteriormente e que, portanto, serão os adotados nos estudos de casos deste trabalho.

A Tabela 15 se refere aos padrões para características gerais do efluente, enquanto que a Tabela 16 se refere a parâmetros inorgânicos do efluente.

Tabela 115 Comparativo entre os padrões de lançamento de efluentes líquidos em relação às suas características gerais.

Características Gerais	Padrões para lançamento de efluentes líquidos			Padrões mais restritivos adotados no trabalho
	Federal (CONAMA 430/2011)	Estadual - SP (Decreto N. 8.468/1976)	Estadual - RJ (NT-202.R-10)	
pH	5 - 9	5 - 9	5 - 9	5 - 9
Temperatura	< 40°C	< 40°C	< 40°C	< 40°C
Materiais Sedimentáveis	1 ml/L ¹	1 ml/L ¹	1 ml/L ¹	1 ml/L ¹
Materiais Sedimentáveis p/ lançamento em lagoas e lagos	virtualmente ausente	-	-	-
Óleos e Graxas	-	até 100 mg/L ²	-	-
Óleos Minerais	< 20 mg/L	-	< 20 mg/L	< 20 mg/L
Óleos Vegetais e Gorduras Animais	< 50 mg/L	-	< 30mg/L	< 30mg/L
Materiais Flutuantes	ausente	-	virtualmente ausente	ausente

¹ Materiais sedimentáveis até 1 mL/L em teste de 1 hora em cone Imhoff.

² Substâncias Solúveis em hexana

Em relação à carga orgânica de um efluente líquido, cada legislação aborda de uma forma. A legislação federal e a do estado de São Paulo são mais generalistas em relação à DBO, enquanto a do estado do Rio de Janeiro é mais detalhista, abordando de forma diferente, em função da vazão do efluente e da carga diária de DBO. Já para DQO, tanto a legislação federal, quanto a de São Paulo não estabelecem padrões, enquanto que estado do Rio de Janeiro possui uma regulamentação dedicada aos padrões de DBO e DQO que é a Diretriz 205.R6 de 2007.

Tabela 16 Comparativo entre os padrões de lançamento de efluentes líquidos em relação a diversos contaminantes.

Parâmetros Inorgânicos	Padrões para lançamento de efluentes líquidos			Padrões mais restritivos adotados no trabalho
	Federal (CONAMA 430/2011)	Estadual - SP (Decreto N° 8.468/1976)	Estadual - RJ (NT-202.R-10)	
Alumínio Total	-	-	3,0 mg/L Al	3,0 mg/L Al
Arsênio Total	0,5 mg/L As	0,2 mg/L As	0,1 mg/L As	0,1 mg/L As
Bário Total	5,0 mg/L Ba	5,0 mg/L Ba	5,0 mg/L Ba	5,0 mg/L Ba
Boro Total	5,0 mg/L B	5,0 mg/L B	5,0 mg/L B	5,0 mg/L B
Cádmio Total	0,2 mg/L Cd	0,2 mg/L Cd	0,1 mg/L Cd	0,1 mg/L Cd
Chumbo Total	0,5 mg/L Pb	0,5 mg/L Pb	0,5 mg/L Pb	0,5 mg/L Pb
Cobalto Total	-	-	1,0 mg/L Co	1,0 mg/L Co
Cianeto Total	1,0 mg/L CN	0,2 mg/L CN	0,2 mg/L CN	0,2 mg/L CN
Cianeto Livre	0,2 mg/L CN	-	-	-
Cobre dissolvido	1,0 mg/L Cu	1,0 mg/L Cu	0,5 mg/L Cu	0,5 mg/L Cu
Cloro Ativo	-	-	5,0 mg/L Cl	5,0 mg/L Cl
Cromo hexavalente	0,1 mg/L Cr ⁺⁶	0,1 mg/L Cr ⁺⁶	-	0,1 mg/L Cr ⁺⁶
Cromo trivalente	1,0 mg/L Cr ⁺³	-	-	-
Cromo total	-	5mg/L Cr	0,5 mg/L Cr	0,5 mg/L Cr
Estanho total	4 mg/L Sn	4 mg/L Sn	4 mg/L Sn	4 mg/L Sn
Ferro dissolvido	15 mg/L Fe	15 mg/L Fe	15 mg/L Fe	15 mg/L Fe
Fluoreto Total	10,0 mg/L F	10,0 mg/L F	-	10,0 mg/L F
Fósforo Total	-	-	10 mg/L P	10 mg/L P
Manganês dissolvido	1,0 mg/L Mn	1,0 mg/L Mn	1,0 mg/L Mn	1,0 mg/L Mn
Mercúrio total	0,01 mg/L Hg	0,01 mg/L Hg	0,01 mg/L Hg	0,01 mg/L Hg
Níquel Total	2,0 mg/L Ni	2,0 mg/L Ni	1,0 mg/L Ni	1,0 mg/L Ni
Nitrogênio Amoniacal total	20 mg/L N	5 mg/L N	5 mg/L N	5 mg/L N
Nitrogênio Total	-	-	10 mg/L N	10 mg/L N
Prata total	0,1 mg/L Ag	0,02 mg/L Ag	0,1 mg/L Ag	0,02 mg/L Ag
Selênio Total	0,30 mg/L Se	0,02 mg/L Se	0,05mg/L Se	0,02 mg/L Se
Sulfeto	1,0 mg/L S	-	1,0 mg/L S	1,0 mg/L S
Sulfitos	-	-	1,0 mg/L SO ₃	1,0 mg/L SO ₃
Vanádio Total	-	-	4,0 mg/L	4,0 mg/L
Zinco Total	5,0 mg/L Zn	5,0 mg/L Zn	1,0 mg/L Zn	1,0 mg/L Zn

Para o presente trabalho, o padrão de DBO adotado será o mais restritivo entre os três presentes na Tabela 16 de acordo com o efluente estudado em cada caso. O padrão de DQO adotado será o do estado do Rio de Janeiro que também está presente na Tabela 17.

Tabela 17 Comparativo entre os padrões para DQO e DBO de acordo com as legislações federal e estaduais de São Paulo e do Rio de Janeiro

Parâmetro de Controle de Carga Orgânica	Padrões para lançamento de efluentes líquidos		
	Federal (Resolução CONAMA 430/2011)	Estadual - São Paulo (Decreto N. 8.468/1976)	Estadual - Rio de Janeiro (DZ-205.R-6)
DBO (5 dias a 20°C)	Remoção Mínima de 60%	< 60 mg/L ou Remoção Mínima de 80%	Se Vazão $\leq 3,5 \text{ m}^3/\text{dia}$: Carga (kg DBO/dia): Remoção: $\leq 2 \text{ Kg}(\text{DBO}/\text{dia})$ sólidos grosseiros, sedimentáveis e materiais flutuantes
			Se vazão $> 3,5 \text{ m}^3/\text{dia}$: Carga (kg DBO/dia): Remoção de DBO (%): 2 < carga ≤ 10 40 10 < carga ≤ 100 70 carga > 100 90
DQO	-	-	Se Vazão $\leq 3,5 \text{ m}^3/\text{dia}$: Carga de DQO devera ser < 3,5 kg /dia Se vazão $> 3,5 \text{ m}^3/\text{dia}$: ¹ Indústrias químicas, petroquímicas e refinarias de petróleo DQO < 250 mg/L ou 5kg/dia

¹Concentração máxima de DQO varia em função da natureza da indústria que e gera o efluente.

IV.3 Procedimento proposto

Antes de tratar o efluente e enquadrá-lo nos padrões legais, é necessário conhecer que tipos de contaminantes estão presentes, ou seja, analisar a caracterização do efluente, tanto em termos dos contaminantes que devem ser removidos para o enquadramento do efluente aos padrões ambientais para seu lançamento aos corpos receptores, quanto para identificar a possível presença de contaminantes em concentrações interferentes para determinados tratamentos.

Com o auxílio das Tabelas 15, 16 e 17, deve-se verificar qual o padrão de lançamento é o mais restritivo para tais contaminantes.

Conforme a 1ª Regra Heurística adotada, quando houver mais de uma fase presente no efluente, as mesmas deverão ser separadas. Efluentes de refinarias normalmente apresentam alto teor de óleos e graxas (O&G) que configuram uma “segunda” fase líquida no efluente. De modo geral, esses efluentes podem apresentar três fases: uma fase gasosa (compostos voláteis) e duas fases líquidas, sendo uma delas mais oleosa. Esse tipo de efluente geralmente não apresenta fase sólida com sólidos grosseiros que necessitam ser removidos em pré-tratamentos, como por exemplo, gradeamento e peneiramento.

Além disso, os O&G presentes nos efluentes são potenciais interferentes para os processos de tratamento de remoção dos demais contaminantes. Se houver fase gasosa, a mesma deve ser retirada a montante do processo, pois os compostos presentes possivelmente são corrosivos, perigosos e/ou instáveis termicamente.

De acordo com a 2ª Regra Heurística, quando necessário, outra separação/remoção que deve ser realizada no início do sistema de tratamento é a de contaminantes que forem ou estiverem em concentração: corrosiva, perigosa, instável termicamente ou reativa quimicamente, pois dependendo da natureza e/ou concentração do composto, o mesmo pode causar danos às instalações ou comprometer a eficiência e segurança do processo do sistema de tratamento.

Após a separação das diferentes fases presentes na alimentação do sistema (e quando necessário a remoção de componentes de natureza ou em concentração que comprometa o sistema), o processo segue com a remoção em ordem preferencial envolvendo contaminantes presentes em maior quantidade. Em casos de quantidade equivalente, deve-se remover o contaminante cuja separação apresente menor custo operacional de acordo com a 3ª Regra Heurística.

Uma vez determinado qual contaminante será removido em uma dada etapa, deve-se selecionar a técnica que será empregada para a remoção do mesmo. Seleciona-se a técnica de tratamento analisando qual dos tratamentos disponíveis apresenta o menor custo operacional, de acordo com a 4ª Regra Heurística.

Conforme a mesma regra, deve-se evitar os tratamentos que requeiram a adição de solventes, como por exemplo, para remoção de hidrocarbonetos, pois posteriormente será necessário a remoção de mais um contaminante presente no efluente.

Já de acordo com a 5ª Regra Heurística, deve-se verificar se algum contaminante presente na corrente que será submetida a um determinado

tratamento é ou está presente em concentração interferente ao tratamento proposto. Caso haja interferente, o mesmo deve ser removido em um pré-tratamento.

Para a identificação do tratamento de menor custo e a verificação de compostos interferentes aos tratamentos, deve-se consultar as Tabelas 13 e 12 do banco de dados respectivamente.

Como geralmente um tratamento é capaz de remover mais de um contaminante, após o tratamento para a remoção de um interferente ao tratamento anteriormente selecionado, deve-se reavaliar qual o contaminante em maior quantidade a ser removido, pois pode ser que tenha sido alterada a ordem de prioridade de remoção.

Vale destacar que como o procedimento é baseado em regras heurísticas e estas apenas reduzem o universo de possibilidades de fluxogramas, é necessário avaliar se o fluxograma gerado pode ser otimizado, seja por comparação com fluxogramas vizinhos, seja pela identificação e remoção de tratamentos redundantes.

Sendo assim, com base nas regras heurísticas estabelecidas e sua hierarquização, e no banco de dados apresentado referente aos tratamentos, aos contaminantes e aos padrões de lançamento de efluentes líquidos de acordo com as legislações, o procedimento proposto para a síntese de sistemas de tratamento de efluentes líquidos de refinarias é apresentado na Figura 20.

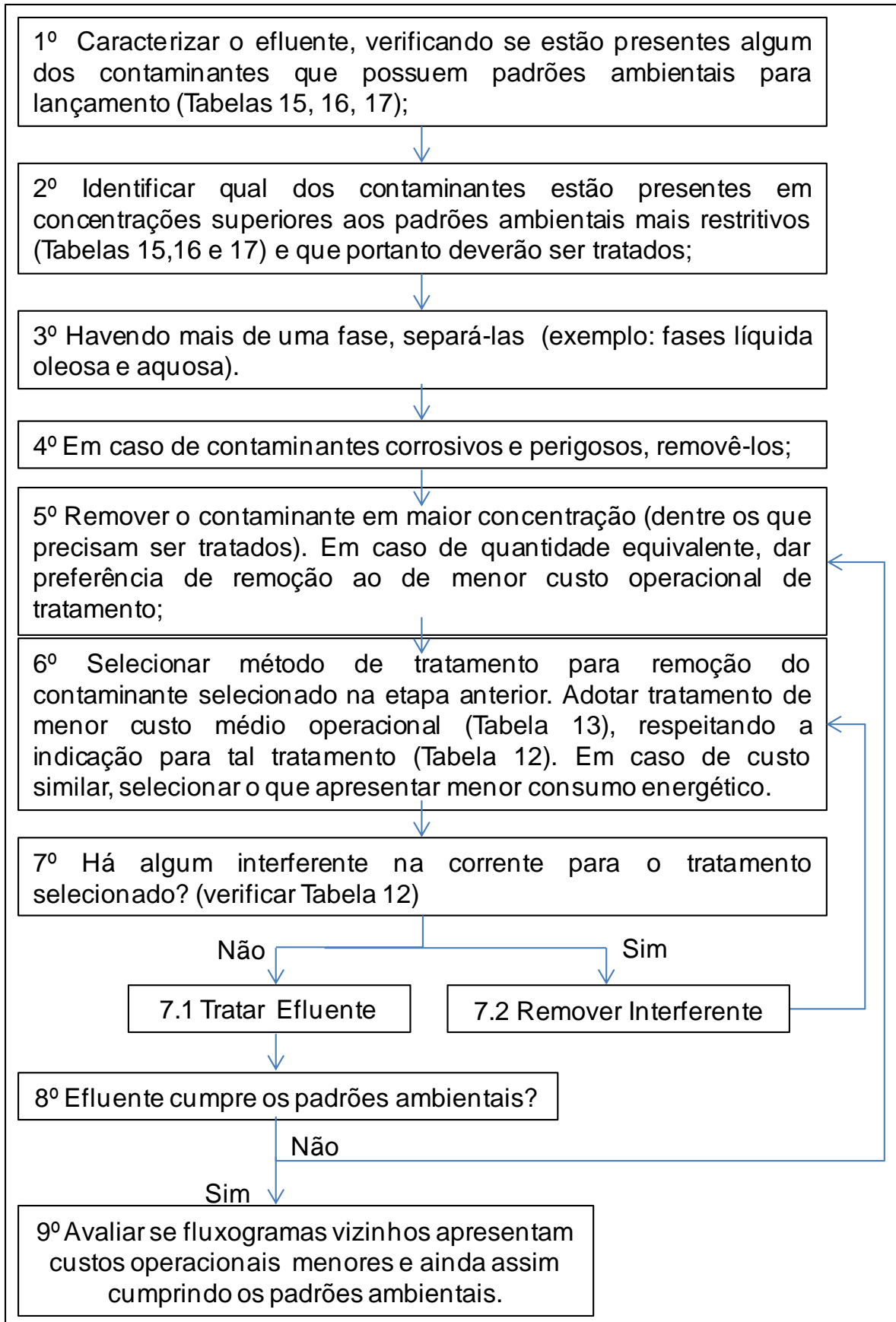


Figura 20 Diagrama do procedimento proposto para a síntese de sistemas de tratamento de efluentes aquosos de refinarias

V Estudos de Casos

Neste capítulo, o procedimento proposto no capítulo anterior é aplicado a efluentes de refinarias encontrados na literatura. São avaliados o custo operacional e a funcionalidade do sistema de tratamento obtido a partir do procedimento.

V.1 Exemplo clássico de despejos de refinarias encontrado na literatura

No primeiro estudo de caso, é adotada como base a caracterização clássica de efluentes de refinarias descritos por Braile (*apud* MARIANO, 2005; POMBO, 2011). Essa caracterização já foi anteriormente apresentada na Tabela 2. Entretanto, para fins da simulação, os valores adotados são os de pior cenário, ou seja, os valores de concentração de contaminantes será os de limite máximo apresentado na caracterização.

Adota-se condições desfavoráveis extremas quanto a composição do efluente, para simular os casos em que o tratamento seja o mais difícil possível.

Na identificação dos padrões legais ambientais de cada um dos contaminantes e parâmetros para lançamento de efluentes industriais, os parâmetros de DQO e de DBO são dependentes das características do efluente. Como o efluente do presente estudo de caso não apresenta uma vazão especificada considera-se o cenário mais desfavorável em relação à vazão.

O padrão mais rígido para lançamento de efluente em termos de DBO e DQO se dá nos casos em que a vazão é superior a $3,5 \text{ m}^3/\text{dia}$. Para o parâmetro da DBO, considerando que a pior condição de um efluente é quando além da vazão superior a $3,5 \text{ m}^3/\text{dia}$, ele apresenta carga de DBO superior a $100 \text{ kg DBO}/\text{dia}$, a redução da DBO deve ser de no mínimo 90%. Para atingir tal carga diária de DBO, é necessário que a vazão do efluente seja pelo menos de $360,7 \text{ m}^3/\text{dia}$.

Adotando a vazão do efluente como $360,7 \text{ m}^3/\text{dia}$ e tendo em vista que o padrão legal para DQO exige que concentração seja menor que $250 \text{ mg}/\text{L}$ e que a carga total seja inferior a $5 \text{ kg DQO}/\text{dia}$, para seu enquadramento, é necessário que a concentração no lançamento seja inferior a $13,86 \text{ mg DQO}/\text{L}$.

Já para os outros contaminantes, como os padrões de concentração são fixos, adota-se os valores apresentados nas Tabelas 15 e 16. Abaixo, a Tabela 18 apresenta os valores consolidados das concentrações dos contaminantes antes dos

tratamentos do efluente, ou seja, na entrada da Estação de Tratamento de Efluentes Industriais (ETDI) e os valores estabelecidos pelas regulamentações para lançamento de tal efluente.

Tabela 18 Caracterização do efluente do 1º estudo de caso na entrada da EDTI e os respectivos padrões de lançamento.

Parâmetros	Entrada EDTI	Padrão de Lançamento
pH	6,2 - 10,6	6 - 9
DBO (mg/L)	280	28
DQO(mg/L)	3340	13,86
Sulfetos (mg/L S)	38	1
Dureza como CaCO ₃ (mg/L)	510	NF
Óleo (mg/L)	200	20 mg/L
Fósforo (mg/L P)	97	10mg/L P
N amoniacal (mg/L N)	98,82	10 mg/L N
Cloretos (mg/L Cl)	1080	5mg/L
Sulfatos (mg/L SO ₄)	182	NF

NF: Valor não fixado

Fonte: (BRAILE, 1979)

De acordo com o 2º passo do procedimento proposto e pela tabela acima, os parâmetros do efluente que devem ser tratados/removidos são: DBO, DQO, sulfetos, óleo, fósforo nitrogênio amoniacal, cloretos, pois são os parâmetros que estão em concentração acima a dos padrões ambientais.

Pelo 3º passo, o primeiro tratamento a ser realizado é para remoção de óleo, que constitui uma fase oleosa que difere da fase aquosa.

De acordo com a Tabela 14, os tratamentos de menor custo para a remoção de O&G são os separadores gravitacionais API e CPI que apresentam mesma faixa de custos e consumo energético. Como na caracterização desse efluente não é considerada a presença de sólidos, admite-se que os mesmos não estão presentes em quantidade significativa, sendo assim o API que é o separador mais adequado na separação trifásica não será selecionado. Emprega-se então o separador CPI que é o mais adequado à separação de óleo e água, promovendo uma maior remoção de óleo e atingindo os menores índices de concentração final.

Considerando que nenhum dos contaminantes é corrosivo, ou não está presente em concentrações corrosivas, segue-se para o 5º passo do procedimento, que contempla a remoção do contaminante em maior concentração, que neste caso

é a DQO, que embora já tenha sido em parte reduzida pelo tratamento gravitacional, ainda está presente no efluente e em maior quantidade.

O tratamento mais barato para redução de DQO é o gravitacional, porém como já foi empregado para a remoção de O&G, então, neste caso a flotação é adotada por ser o segundo mais barato. Há dois tipos de tratamento de flotação, o DAF e o IAF, que apresentam as mesmas eficiências de remoção, diferenciando-se apenas em relação à eficiência de remoção de O&G e ao consumo energético. Como já foi removido O&G em etapa anterior, adota-se o IAF por ter menor consumo energético, embora menor eficiência de remoção de O&G.

Após a flotação, o contaminante presente em maior concentração é o cloreto, sendo o próximo tratamento selecionado em função de tal contaminante. Para remoção de cloreto, o tratamento por adsorção em carvão ativado é o que apresenta menor custo operacional, por isso este será o adotado.

Ao fim da passagem do efluente pelo carvão ativado, a DQO é o parâmetro em maior valor. Além da flotação, outro tratamento de baixo custo são os tratamentos biológicos, mas considerando a razão de DQO: DBO do efluente, pode-se dizer o mesmo não é biodegradável, logo não é indicado o emprego de tratamento do tipo biológico. Um tratamento que também seria de baixo custo é o carvão ativado, sendo assim, o efluente será submetido a um novo ciclo pelo carvão ativado.

Após duas etapas pelo carvão ativado, o contaminante que se apresenta em maior concentração é o sulfeto, e dentre os tratamentos disponíveis para a sua remoção, a oxidação química apresenta o menor custo operacional. Após esta etapa de oxidação, dentre os contaminantes que inicialmente estavam fora dos padrões, apenas o sulfeto continuou acima do permitido pelos padrões ambientais. São necessárias mais duas etapas de oxidação química para seu enquadramento.

A Figura 21 ilustra o fluxograma do sistema de tratamento gerado pelo procedimento proposto antes da análise dos fluxogramas vizinhos, e o custo estimado associado a cada etapa de tratamento, enquanto que a Tabela 19 apresenta a caracterização do efluente, na entrada da EDTI, após cada tratamento, e ao fim do processo como um todo.

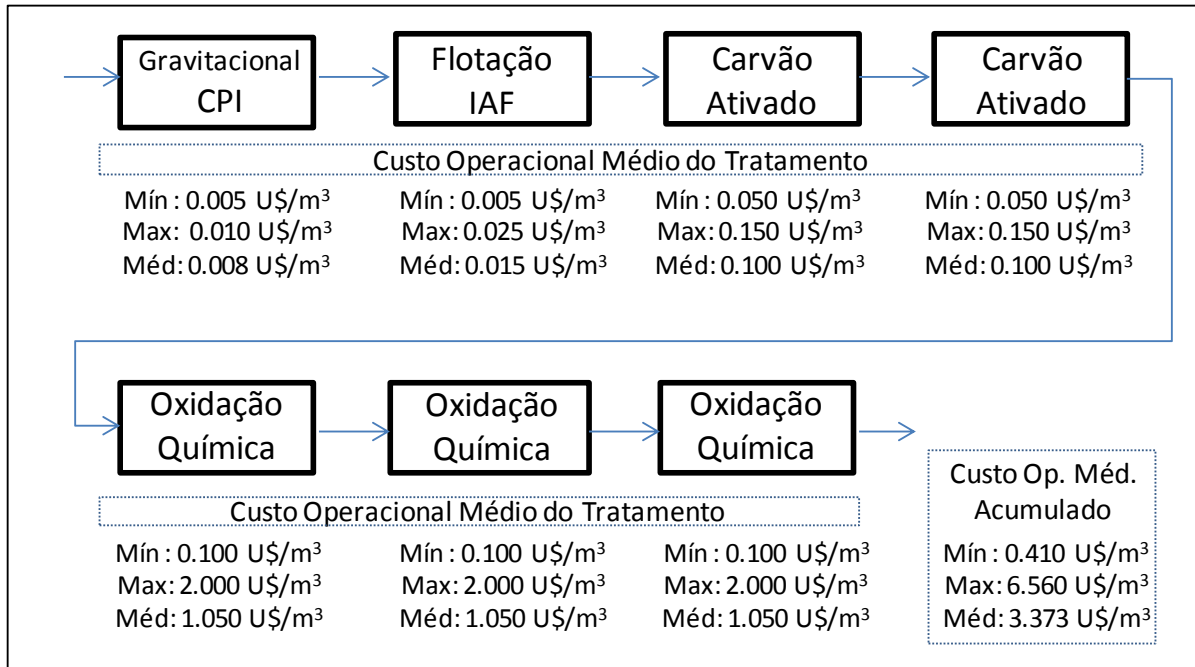


Figura 21 Fluxograma preliminar com o custo total e os associados a cada tratamento – 1º Estudo de caso

Tabela 19 Composição do efluente inicialmente e a remoção de cada contaminante após cada tratamento do fluxograma preliminar – 1º Estudo de caso

Parâmetros	Entrada ETDI	Gravitação - CPI		Flotação - IAF		Carvão Ativado		Carvão Ativado		Oxidação Química		Oxidação Química		Oxidação Química	
	Conc. antes ETDI (mg/L)	Remoção (%)	Conc. após tratamento (mg/L)	Remoção (%)	Conc. após tratamento (mg/L)	Remoção (%)	Conc. após tratamento (mg/L)	Remoção (%)	Conc. após tratamento (mg/L)	Remoção (%)	Conc. após tratamento (mg/L)	Remoção (%)	Conc. após tratamento (mg/L)	Remoção (%)	Conc. após tratamento (mg/L)
DBO	280,00	30,50	194,60	45,00	107,03	83,00	18,20	83,00	3,09	30,00	2,17	30,00	1,52	30,00	1,06
DQO	3340,00	30,50	2321,30	66,00	789,24	80,00	157,85	80,00	31,57	75,00	7,89	75,00	1,97	75,00	0,49
Sulfetos	38,00	0,00	38,00	0,00	38,00	0,00	38,00	0,00	38,00	80,00	7,60	80,00	1,52	80,00	0,30
Dureza	510,00	0,00	510,00	0,00	510,00	0,00	510,00	0,00	510,00	0,00	510,00	0,00	510,00	0,00	510,00
Oleo	200,00	75,00	50,00	77,50	11,25	85,00	1,69	85,00	0,25	97,00	0,01	97,00	0,00	97,00	0,00
Fosforo	97,00	0,00	97,00	98,00	1,94	50,00	0,97	50,00	0,49	0,00	0,49	0,00	0,49	0,00	0,49
N-NH ₃	120,00	0,00	120,00	0,00	120,00	60,80	47,04	60,80	18,44	80,00	3,69	80,00	0,74	80,00	0,15
Cloretos	1080,00	0,00	1080,00	0,00	1080,00	98,00	21,60	98,00	0,43	98,00	0,01	98,00	0,00	98,00	0,00
Sulfatos	182,00	0,00	182,00	0,00	182,00	0,00	182,00	0,00	182,00	0,00	182,00	0,00	182,00	0,00	182,00

Analisando o fluxograma gerado (Figura 21) e a Tabela com a caracterização do efluente após cada tratamento (Tabela 19), observa-se que é possível remover um dos ciclos de carvão ativado, pois devido à oxidação química, os parâmetros que são tratados no carvão ativado (exceto o cloreto e principalmente a DQO) atingirão os padrões ambientais mesmo reduzindo uma das etapas de carvão ativado. Desta forma, o custo operacional da ETDI é reduzido devido à eliminação de uma das etapas

A estimativa do custo operacional para o sistema de tratamento gerado sem a análise de fluxogramas vizinhos é de 0,410 a 6,560 U\$/m³ com um custo médio de

3,373 U\$/m³, ao passo que após a análise do fluxograma e a retirada do segundo ciclo de carvão ativado, o custo reduziria de 0,360 a 6,410 U\$/m³ com custo médio de 3,273 U\$/m³.

A seguir, a Figura 22 apresenta o fluxograma gerado no procedimento proposto, após a etapa de análise de fluxogramas vizinhos e de identificação de redundâncias, incluindo os custos envolvidos no sistema como um todo e a cada etapa. Enquanto que a Tabela 20 apresenta a composição do efluente após cada etapa de tratamento presente no fluxograma apresentado abaixo.

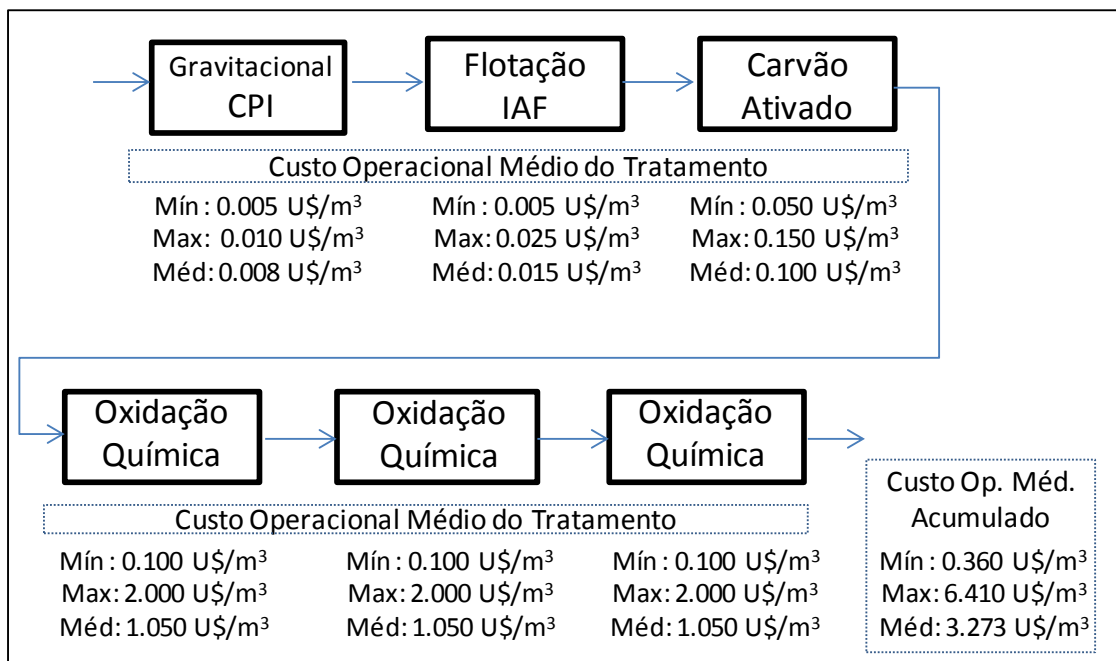


Figura 22 Fluxograma gerado pelo procedimento com o custo total e os associados a cada tratamento – 1º Estudo de Caso

Tabela 20 Composição do efluente e a remoção de cada contaminante após cada tratamento do fluxograma gerado pelo procedimento – 1º Estudo de caso

Parâmetros	Entrada ETDI	Gravitacional - CPI		Flotação - IAF		Carvão Ativado		Oxidação Química		Oxidação Química		Oxidação Química	
	Conc. antes ETDI (mg/L)	Remoção (%)	Conc. após tratamento (mg/L)	Remoção (%)	Conc. após tratamento (mg/L)	Remoção (%)	Conc. após tratamento (mg/L)	Remoção (%)	Conc. após tratamento (mg/L)	Remoção (%)	Conc. após tratamento (mg/L)	Remoção (%)	Conc. após tratamento (mg/L)
DBO	280,00	30,50	194,60	45,00	107,03	83,00	18,20	30,00	12,74	30,00	8,92	30,00	6,24
DQO	3340,00	30,50	2321,30	66,00	789,24	80,00	157,85	75,00	39,46	75,00	9,87	75,00	2,47
Sulfetos	38,00	0,00	38,00	0,00	38,00	0,00	38,00	95,00	1,90	95,00	0,10	95,00	0,00
Dureza	510,00	0,00	510,00	0,00	510,00	0,00	510,00	0,00	510,00	0,00	510,00	0,00	510,00
Oleo	200,00	75,00	50,00	77,50	11,25	85,00	1,69	97,00	0,05	97,00	0,00	97,00	0,00
Fosforo	97,00	0,00	97,00	98,00	1,94	50,00	0,97	0,97	0,00	0,97	0,00	0,97	0,00
N-NH ₃	120,00	0,00	120,00	0,00	120,00	60,80	47,04	80,00	9,41	80,00	1,88	80,00	0,38
Cloretos	1080,00	0,00	1080,00	0,00	1080,00	98,00	21,60	98,00	0,43	98,00	0,01	98,00	0,00
Sulfatos	182,00	0,00	182,00	0,00	182,00	0,00	182,00	0,00	182,00	0,00	182,00	0,00	182,00

O sulfeto nesse caso é um contaminante expressivo no sistema, pois os padrões ambientais são restritivos, o que demanda a necessidade de seguidas

oxidações químicas. Porém, deve-se ressaltar que na elaboração do presente estudo de caso, foram consideradas as condições mais extremas e de difíceis remoções. A eficiência de eliminação de sulfeto por oxidação é maior que 80%, entretanto nesta simulação adotou-se o cenário mais restritivo, em que a remoção seria de apenas 80%.

Sendo assim, uma vez que o tratamento de oxidação química seja projetado e ajustado para que se atinja uma maior eficiência de remoção de sulfeto, por exemplo, uma remoção de 84%, já seria suficiente para suprimir uma das etapas de oxidação química, reduzindo ainda mais o custo operacional, chegando a 2,225 U\$/m³.

Um parâmetro importante do efluente é o pH. Entretanto, não se considerou tratamentos específicos para o ajuste de pH, pois o mesmo varia a medida que se trata o efluente, as vezes é necessário o ajuste de pH antes ou após um determinado tipo de tratamento. Por exemplo, se o pH estiver elevado (como por exemplo o limite máximo de 10,6 , seria necessário seu ajuste prévio antes do envio do efluente para o separador gravitacional, pois pH elevados são interferentes deste tipo de tratamento.

De modo geral, o procedimento baseado em regras heurísticas funcionou satisfatoriamente, pois indicou tratamentos de baixo custo operacional, embora seja necessária a última etapa para otimização do fluxograma gerado pelas regras heurísticas. Com uma breve análise, foi possível identificar a eliminação de redundâncias a fim de otimizar o fluxograma gerado pelas heurísticas, favorecendo a redução do custo operacional.

V.2 Efluente Real de Refinaria

Este estudo de caso usa como base a caracterização do efluente apresentado por Mirre (2012), tal efluente é oriundo de um caso real de refinaria de petróleo. Neste caso, ocorre a junção de duas correntes proveniente da mistura de diversas correntes oriundas de diferentes unidades da refinaria em questão. A Tabela 21 apresenta a caracterização da corrente que entra na EDTI, assim como a caracterização das duas correntes que são misturadas para antes do envio à EDTI.

Considerando o 1º passo do procedimento proposto, a caracterização do efluente e os padrões de lançamento para seus contaminantes e parâmetros estão presentes na Tabela 21.

Tabela 21 Caracterização do efluente do 2º estudo de caso na entrada da EDTI e os respectivos padrões de lançamento

Parâmetros	Corrente 1	Corrente 2	Entrada EDTI (Correntes: 1+ 2)	Padrão de Lançamento
Vazão (ton/h)	158	256	414	NF
pH	6,38	2,2	6,26	6-9
Calcio (mg/L)	25,19	31,82	29,29	NF
Silica (mg/L)	27,49	10,99	17,29	NF
N-NH ³ (mg/L N)	31,88	81,3	62,44	10
Sulfeto (mg/L S)	6,44	35,5	24,41	1
Cloreto (mg/L Cl)	109,7	825,67	564,14	5
Cianeto (mg/L CN)	0	2,9	1,82	0,2
Fenol (mg/L)	0,05	9,64	5,98	0,2

NF: Valor não fixado

Fonte: (MIRRE, 2012)

Para a elaboração do sistema de tratamento para o efluente em questão, os contaminantes que não possuem padrão para lançamento determinado por legislações vigentes não são considerados a fim de remoção e enquadramento à legislação.

Portanto, de acordo com o 2º passo do procedimento e pela tabela anterior, os parâmetros da caracterização do efluente que devem ser tratados/removidos são: nitrogênio amoniacal, sulfeto, cloreto, cianeto e fenol.

Como o efluente não foi caracterizado em termos de O&G, DQO e DBO, considera-se que os O&G já foram previamente removidos e/ou não estão presentes em concentrações interferentes. Enquanto que para DQO e DBO, considera-se que ao final do tratamento estarão de acordo com seus padrões para lançamento, não sendo monitoradas ao longo do processo.

Sendo assim, prosseguindo com o procedimento (3º Passo), o contaminante em maior concentração no início do procedimento é o cloreto, logo, ele será o primeiro a ser removido. Dentre os tratamentos listados na Tabela 13, o carvão ativado é o de menor custo médio para remoção de cloreto, portanto este é o primeiro tratamento adotado.

Após o tratamento por carvão ativado, o contaminante em maior concentração é o nitrogênio amoniacal. Dentre os tratamentos para sua remoção os tratamentos biológicos são os de menor custo operacional. Dentre eles, selecionou-se o PACT, pois considerando que todos apresentam o mesmo custo médio operacional, o PACT é o que possui o menor consumo energético.

Analisando as Tabela 12 e 13, pode-se confirmar que contaminantes que possuem ação inibitória perante os tratamentos biológicos, estão em concentração abaixo da de inibição, sendo o tratamento biológico viável.

Analisando a Tabela 12, constata-se que a remoção prévia de cloreto, foi essencial para que não houvesse interferência no tratamento PACT, pois o cloreto em concentrações acima de 180 mg/L apresenta efeito inibitório em tratamento biológico, e inicialmente sua concentração apresentou-se elevada.

Após o segundo tratamento, ainda é necessária a remoção de dois contaminantes para cumprir os padrões ambientais. O sulfeto está em maior concentração que o cloreto, sendo então o sulfeto o primeiro a ser removido.

Para a remoção de sulfetos há dois tipos de tratamentos, *stripping* a vapor e oxidação química. Como *stripping* a vapor requer alto gasto energético, apresentando elevado custo operacional, portanto, adota-se a oxidação química por ser o tratamento disponível de menor custo.

Considerando a oxidação química em geral (sem considerar a eficiência de remoção por agente oxidantes específicos), além da oxidação de sulfetos em 80%, ocorre a redução de pelo menos 80% de outros contaminantes do efluente, de forma que melhora ainda mais sua qualidade.

Após a oxidação química, há persistência de sulfeto e cloreto no efluente, entretanto ao final do tratamento o contaminante em maior concentração é o cloreto. Segundo as regras heurísticas e o procedimento proposto, deve-se seguir com a remoção do cloreto.

Novamente emprega-se o carvão ativado para a remoção de cloreto. Em seguida, restando apenas a remoção de sulfeto para o enquadramento do efluente aos padrões de lançamento, emprega-se mais uma vez a oxidação química.

A expectativa de custo operacional para o fluxograma é de 0,320 a 4,500 U\$/m³ e o custo médio de 2,410 U\$/m³.

A Figura 23 abaixo ilustra o fluxograma do sistema de tratamento gerado pelo procedimento proposto, e o custo estimado associado a cada um, assim como ao sistema inteiro, enquanto que a Tabela 22 apresenta a caracterização do efluente, na entrada da EDTI, após cada tratamento, e ao fim do processo como um todo.

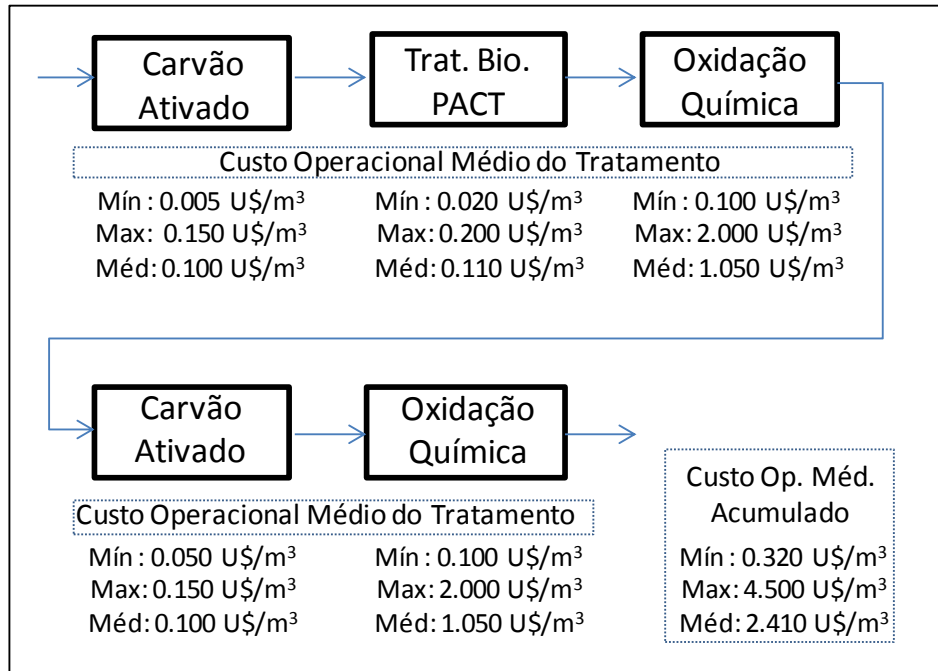


Figura 23 Fluxograma preliminar com o custo total e os associados a cada tratamento – 2º Estudo de caso

Tabela 22 Composição do efluente inicialmente e a remoção de cada contaminante após cada tratamento do fluxograma preliminar – 2º Estudo de caso

Parâmetros	Entrada ETDI	Carvão Ativado		Trat. Bio. - PACT		Oxidação Química		Carvão Ativado		Oxidação Química	
	Conc. antes ETDI (mg/L)	Remoção (%)	Conc. após tratamento (mg/L)	Remoção (%)	Conc. após tratamento (mg/L)	Remoção (%)	Conc. após tratamento (mg/L)	Remoção (%)	Conc. após tratamento (mg/L)	Remoção (%)	Conc. após tratamento (mg/L)
Cálcio	29,29	0	29,29	0	29,29	0	29,29	0	29,29	0	29,29
Sílica	17,29	0	17,29	0	17,29	0	17,29	0	17,29	0	17,29
Amônia	62,44	60,8	24,48	93	1,71	80	0,34	60,8	0,13	80	0,03
Sulfeto	24,41	0	24,41	0	24,41	80	4,88	0	4,88	80	0,98
Cloreto	564,14	98	11,28	0	11,28	0	11,28	98	0,23	0	0,23
Cianeto	1,82	0	1,82	96	0,07	80	0,01	0	0,01	80	0,00
Fenol	5,98	80,6	1,16	99	0,01	80	0,00	80,6	0,00	80	0,00

Analisando o fluxograma gerado e a composição do efluente gerado após cada tratamento, observa-se que como o carvão ativado foi empregado duas vezes para remoção de cloreto, aplicando o tratamento consecutivas vezes, eliminou a necessidade da remoção de nitrogênio amoniacal PACT, o que reduz o custo operacional, apenas com a eliminação do tratamento em redundância. O custo médio operacional cairia de 2,41 a 2,20 U\$/m³.

Vale destacar que seria mais interessante se não fossem intercalados os dois tratamentos de carvão ativado com os dois tratamentos de oxidação química, pois os agentes oxidantes poderiam interferir no carvão ativado.

Após a análise do fluxograma gerado pelas heurísticas, observa-se que os contaminantes críticos do efluente são o cloreto e o sulfeto que não possuem

tratamentos de remoção em comum. Além disso, os fluxogramas vizinhos, seja pela substituição do carvão ativado pela troca iônica, seja o de substituição de oxidação química pelo *stripping* a vapor, apresentam custo operacional maior que o gerado pelo procedimento e o fluxograma adaptado após analisa pela remoção do PACT.

Após a análise do fluxograma gerado pelas heurísticas, o fluxograma proposto pelo procedimento é apresentado na Figura 24, enquanto que a Tabela 22 apresenta a composição do efluente após cada etapa de tratamento presente no fluxograma apresentado abaixo.

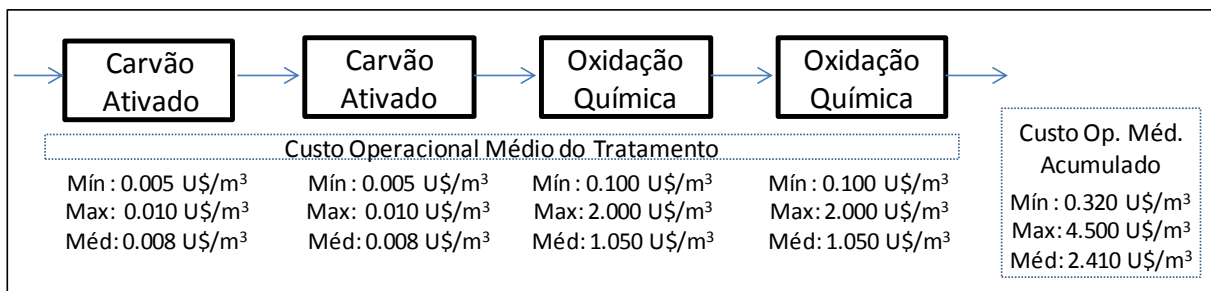


Figura 24 Fluxograma gerado pelo procedimento com o custo total e os associados a cada tratamento – 2º Estudo de Caso

Tabela 23 Composição do efluente e a remoção de cada contaminante após cada tratamento do fluxograma gerado pelo procedimento – 2º Estudo de caso

Parâmetros	Entrada ETDI	Carvão Ativado		Carvão Ativado		Oxidação Química		Oxidação Química	
	Conc. antes ETDI (mg/L)	Remoção (%)	Conc. após tratamento (mg/L)	Remoção (%)	Conc. após tratamento (mg/L)	Remoção (%)	Conc. após tratamento (mg/L)	Remoção (%)	Conc. após tratamento (mg/L)
Cálcio	29,29	90	2,93	0	2,93	0	2,93	0	2,93
Sílica	17,29	0	17,29	0	17,29	0	17,29	0	17,29
Amônia	62,44	50	31,22	60,8	12,24	80	2,45	80	0,49
Sulfeto	24,41	0	24,41	0	24,41	80	4,88	80	0,98
Cloreto	564,14	93	39,49	98	0,79	0	0,79	0	0,79
Cianeto	1,82	90	0,18	0	0,18	80	0,04	80	0,01
Fenol	5,98	0	5,98	80,6	1,16	80	0,23	80	0,05

Mais uma vez, observa-se que o procedimento proposto foi eficiente na geração de fluxogramas, sendo a etapa de análise do fluxograma, gerado inicialmente pelas heurísticas, essencial para a identificação de tratamentos redundantes ou na otimização da ordem dos tratamentos.

V.3 Efluente de Refinaria Sintético usado por Yuliwati (2012)

Para o terceiro estudo de caso a aplicar o procedimento proposto, usa-se como base a composição do efluente sintético de refinaria usado por Yuliwati (2012)

que aplicou tratamento por membranas de ultrafiltração para a remoção dos contaminantes e enquadramento aos padrões de lançamento.

Como não há informação acerca da DBO do efluente, para efeito de análise do estudo de caso, considera-se que o efluente apresenta uma DBO tal que o mesmo seja biodegradável. Além disso, considera-se que o efluente será enquadrado em termos dos padrões de DBO junto com o enquadramento em relação à DQO. Em relação ao padrão de DQO, considera-se que o efluente apresenta vazão superior a 3,5 m³/dia e que não atinge a carga diária de DQO de 5 kg/dia, sendo então o padrão estabelecido para o presente estudo de caso de até 250 mg DQO/L.

Nas legislações que estão sendo consideradas como alimentadoras do banco de dados deste trabalho, não há padrões estabelecidos de SST para lançamento de efluentes líquidos industriais. Há padrão estabelecido apenas para efluentes oriundos de sistemas de tratamento de esgotos domésticos, em que SST deve ser removida pelo menos 20% após a desarenação. Entretanto, vale resaltar que nas regulamentações para efluentes líquidos industriais, é estabelecido que não deve haver material flutuante no efluente.

Além disso, há padrão para sólidos sedimentáveis que deve ser de até 1,0 mg/L, partindo da premissa que os sólidos em suspensão são todos sedimentáveis, adota-se para este estudo de caso que o padrão para os SST é de 1,0mg/L.

A Tabela 24 abaixo apresenta a caracterização do efluente na entrada da EDTI e os padrões de lançamento para cada um dos parâmetros caracterizados a partir das legislações vigentes e as considerações adotadas descritas nos parágrafos anteriores.

Tabela 24 Caracterização do efluente do 3º estudo de caso na entrada da EDTI e os respectivos padrões de lançamento

Parâmetros	Entrada EDTI	Padrão de Lançamento
pH	6,7	6 - 9
Óleo (mg/L)	17	20
DQO (mg/L)	555	250
N-NH ₃ (mg/L N)	29,1	10
SST (mg/L)	213	1
Cloreto (mg/L Cl)	4,6	5
Sulfeto (mg/L S)	2,5	1

Fonte: (SAWARUMA; MORITA, 1997)

Na identificação dos padrões legais ambientais de cada um dos contaminantes e parâmetros para lançamento de efluentes industriais, os parâmetros de DQO e de DBO são dependentes das características do efluente. Como o efluente do presente estudo de caso não apresenta uma vazão especificada considera-se o pior cenário em relação à vazão.

O padrão mais rígido para lançamento de efluente em termo da DBO e DQO é nos casos em que a vazão é superior a $3,5 \text{ m}^3/\text{dia}$. Para o parâmetro da DBO, considerando que a pior condição de um efluente é quando além da vazão superior a $3,5 \text{ m}^3/\text{dia}$, ele apresenta carga de DBO superior a $100 \text{ kg DBO}/\text{dia}$, a remoção da DBO deve ser de no mínimo 90%. Para atingir tal carga diária de DBO, é necessário que a vazão do efluente seja pelo menos de $360,7 \text{ m}^3/\text{dia}$.

Como nesse caso O&G já estão em concentração de acordo com o padrão brasileiro, iniciaria o tratamento com a remoção do contaminante em maior concentração. Além disso, outro contaminante que já está presente em concentração conforme os padrões ambientais é o cloreto. Sendo assim, os contaminantes que estão presentes em concentração acima dos padrões ambientais e, portanto precisam ser removidos do efluente são: DQO, nitrogênio amoniacal, SST e sulfeto.

Dentre os contaminantes que devem ser removidos, a DQO é o que apresenta maior valor, sendo, portanto o primeiro dos parâmetros a serem tratados de acordo com o procedimento proposto.

Analisando os tratamentos disponíveis para DQO, o de menor custo é o gravitacional, entretanto, ele é indicado para a separação trifásica de O&G e sólidos. Embora o efluente já apresente baixa concentração de O&G, ainda é necessária a remoção de SST, logo, tal tratamento pode ser indicado para a redução de DQO.

Como no efluente a ser submetido ao separador trifásico, há maior quantidade de sólidos do que óleo, a seleção do separador gravitacional do tipo API é mais interessante, este requer menor frequência de manutenção comparada ao CPI que é mais facilmente obstruído pelos sólidos.

Mesmo após o tratamento no separador API, a DQO continuou sendo o parâmetro com maior valor. A flotação é o tratamento de menor custo depois do gravitacional (já foi aplicado). Dentre os dois tipos de equipamentos para flotação, o DAF apresenta o menor consumo energético, sendo portanto o selecionado para a próxima etapa de tratamento.

Após a flotação, dentre os contaminantes que ainda precisam ser removidos para que o efluente esteja de acordo com os padrões ambientais, o nitrogênio amoniacal é o que está em maior concentração. Desta forma, de acordo com o procedimento proposto, deve-se prosseguir o tratamento com a remoção deste contaminante.

Os tratamentos biológicos são os que apresentam menor custo operacional para a remoção de nitrogênio amoniacal. Dentre eles, o PACT foi selecionado, pois possui o menor consumo energético.

Por fim, o único contaminante fora dos padrões é o sulfeto, e dentre os tratamentos disponíveis, a oxidação química é o que apresenta menor custo operacional. Neste caso, mesmo que a eficiência de remoção seja a mínima de 80%, o sulfeto é removido atingindo concentrações de conformidade com os padrões legais em apenas uma etapa.

A estimativa do custo operacional para o sistema de tratamento gerado pelo procedimento é de 0,130 a 2,325 U\$/m³ com um custo médio de 1,183 U\$/m³

A Figura 25 abaixo ilustra o fluxograma do sistema de tratamento gerado antes da análise de fluxogramas vizinhos e identificação de redundâncias, assim como o custo estimado associado a cada um dos tratamentos e ao sistema inteiro, Enquanto que a Tabela 25 apresenta a caracterização do efluente, na entrada da EDTI, após cada tratamento apresentado no fluxograma abaixo.

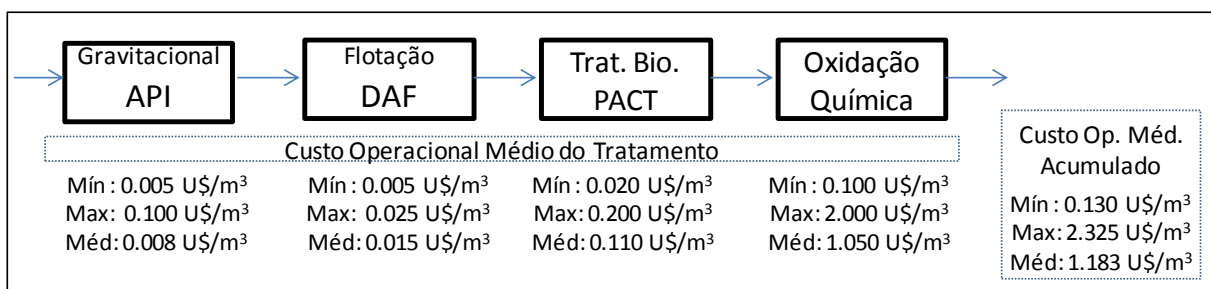


Figura 25 Fluxograma preliminar com o custo total e os associados a cada tratamento – 3º Estudo de caso

Tabela 25 Composição do efluente e a remoção de cada contaminante após cada tratamento que o efluente é submetido – 3º Estudo de Caso

Parâmetros	Entrada ETD	Gravitacional - API		Flotação - DAF		Trat. Bio. PACT		Oxidação Química	
	Conc. antes ETDI (mg/L)	Remoção (%)	Conc. após tratamento (mg/L)	Remoção (%)	Conc. após tratamento (mg/L)	Remoção (%)	Conc. após tratamento (mg/L)	Remoção (%)	Conc. após tratamento (mg/L)
O&G	17	70,9	4,95	77,5	1,11	95	0,06	0	0,06
DQO	555	30,5	385,73	66	131,15	94,8	6,82	0	6,82
N-NH ₃	29,1	0	29,10	0	29,10	93	2,04	80	0,41
SST	213	45	117,15	88	14,06	93	0,98	0	0,98
Cloreto	4,6	0	4,60	0	4,60	0	4,60	0	4,60
Sulfeto	2,5	0	2,50	0	2,50	0	2,50	80	0,50

Analisando o fluxograma gerado, as eficiências de remoção de cada tratamento, assim como a caracterização do efluente após cada um deles, não foram identificados tratamentos que sejam redundantes. Todos os tratamentos presentes no fluxograma gerado são essenciais para que o efluente após o tratamento esteja dentro dos padrões legais.

Na busca de fluxogramas vizinhos que apresentem expectativa de custo operacional menor, não foi possível identificar fluxogramas mais eficientes, pois os SST são tipicamente removidos por separadores gravitacionais e flotação, sendo estes os tratamentos mais eficientes e mais baratos para a sua remoção.

Avaliou-se a substituição do separador API pelo CPI que apresentaria maior eficiência de remoção de SST, entretanto ainda assim, seria necessária outra etapa como a flotação.

A oxidação química não é substituível, pois é o tratamento de menor custo para a remoção sulfeto. O nitrogênio amoniacal, que indicou o uso do tratamento biológico do tipo PACT para sua remoção, se enquadraria aos padrões ambientais apenas pela oxidação química, entretanto, sem o PACT, os SST não se enquadrariam aos padrões legais.

Conclui-se que para o presente estudo de caso, o procedimento proposto para a síntese de sistema de tratamento de efluente aquoso de refinarias foi eficiente. Pois mesmo após a etapa de análise de fluxogramas vizinhos e de identificação de redundâncias diante o fluxograma gerado a partir das heurísticas, o fluxograma gerado pelo procedimento permaneceu inalterado, uma vez que não foi identificado tratamentos redundantes, nem fluxogramas vizinhos que apresentasse menores custos operacionais.

V.4 Efluente de Refinaria - REPLAN

Este estudo de caso utilizará como base a refinaria REPLAN (Refinaria de Paulínia), no caso, a caracterização das três correntes de efluente que são enviadas à estação de tratamento (MIRRE et al., 2012).

A vazão de efluente que chega à EDTI é de 669,35 ton/h e a caracterização de cada uma das três correntes e o efluente resultante destas correntes que chega à EDTI estão presentes na Tabela 26 a seguir, assim como os padrões de lançamento para cada um dos parâmetros que foram caracterizados.

Tabela 26 Caracterização do efluente do 4º estudo de caso na entrada da EDTI e os respectivos padrões de lançamento.

Parâmetros	Corrente 1	Corrente 2	Corrente 3	Entrada EDTI (Correntes: 1 + 2 + 3)	Padrão de Lançamento
Vazão (ton/h)	297,39	41,40	330,56	669,35	NF
pH	5,47	5,47	6,30	5,88	6-9
Calcio (mg/L)	17,15	17,50	37,73	27,34	NF
Silica (mg/L)	36,75	36,75	44,19	40,42	NF
N-NH3 (mg/L N)	180,90	197,38	7,72	96,35	10
O&G (mg/L)	1024,07	1024,07	1203,16	1112,51	20
Sulfeto (mg/L S)	262,04	262,04	0,49	132,87	1
Cloreto (mg/L Cl)	134,04	134,04	85,65	110,14	5
Cianeto (mg/L CN)	3,23	3,23	0,00	1,63	0,2
Fenol (mg/L)	84,13	84,13	0,05	42,61	0,2

NF: Valor não fixado

Fonte : (MIRRE et al., 2012)

Para a elaboração do sistema de tratamento para o efluente em questão, não se considera os contaminantes que não possuem padrão para lançamento determinado por legislações vigentes.

Portanto, de acordo com o 2º passo do procedimento proposto e pela tabela anterior, os parâmetros da caracterização do efluente que devem ser tratados/removidos são: O&G, sulfeto, cloreto, cianeto e fenol.

Como o efluente não foi caracterizado em termos de DQO, DBO e SST, adota-se a premissa de que ao final do tratamento estarão de acordo com seus padrões para lançamento e que SST estão presentes em baixa concentração.

De acordo com o procedimento, o primeiro contaminante a ser removido são os O&G, que podem estar formando uma segunda fase líquida oleosa.

Dentre os tratamentos disponíveis na Tabela 13 para a remoção de O&G, os mais baratos são os gravitacionais, API e CPI. Considerando que não há grande quantidade de sólidos a serem removidos, o melhor separador é o CPI, que é mais indicado na separação de óleo e água e porque consegue separar emulsões ainda menores que o API.

Após o tratamento usando o separador gravitacional CPI, a concentração de O&G chegou a 46mg/L, o que dependendo do próximo tratamento a ser realizado, irá requerer mais uma etapa de pré-tratamento para maior remoção de O&G.

O efluente após o CPI tem o sulfeto como contaminante em maior concentração. De acordo com o procedimento proposto, o segundo tratamento do sistema seria para sua remoção. Dentre os tratamentos disponíveis para remoção de sulfeto, a oxidação química possui o menor custo, entretanto O&G é um interferente ao processo listado na Tabela 12 e o efluente após o separador CPI ainda possui uma concentração alta de O&G, sendo indicado sua redução prévia.

Como já se aplicou o separador CPI em etapa anterior, outro tratamento de baixo custo indicado para a remoção de O&G é a flotação. Além de remover O&G, a floculação também é capaz de remover outros contaminantes de refinarias como o fenol, que está presente no efluente deste estudo de caso.

Há dois tipos mais usuais de flotores: DAF e IAF, ambos apresentam a mesmo custo médio operacional, IAF apresenta o consumo energético um pouco maior que o DAF, mas como apresenta maior eficiência de remoção e o conteúdo de O&G é muito elevado, a fins de simulação, seleciona-se o separador IAF.

Após a flotação, o contaminante em maior concentração continuou sendo o sulfeto, mas agora os O&G estão presentes em concentração não interferente.

O tratamento operacionalmente menos custoso para a remoção de sulfetos é a oxidação química. Para o presente estudo de caso, considera-se a remoção mínima apresentada Tabela 13 na para sulfeto e demais contaminantes.

Ao fim da oxidação química, o contaminante em maior concentração a ser removido é o cloreto e o tratamento de menor custo para remoção do mesmo é o carvão ativado.

Em seguida, o sulfeto ainda precisa ser removido e esta presente em maior concentração dentre os contaminantes a serem tratados. Para o enquadramento da concentração de sulfeto ao padrão de lançamento, foram necessárias mais três etapas de oxidação química.

A estimativa do custo operacional para o sistema de tratamento é de 0,460 a 8,185 U\$/m³ com um custo médio de 4,323 U\$/m³, sendo obtido a partir das heurísticas e antes da etapa de análise de fluxogramas vizinhos e de identificação de redundâncias

A Figura 26 abaixo ilustra o fluxograma do sistema de tratamento gerado a partir das heurísticas antes da etapa de análise do fluxograma gerado, e o custo estimado associado a cada um, assim como ao sistema inteiro, enquanto que a Tabela 27 apresenta a caracterização do efluente, na entrada da EDTI, após cada tratamento, e ao fim do processo como um todo.

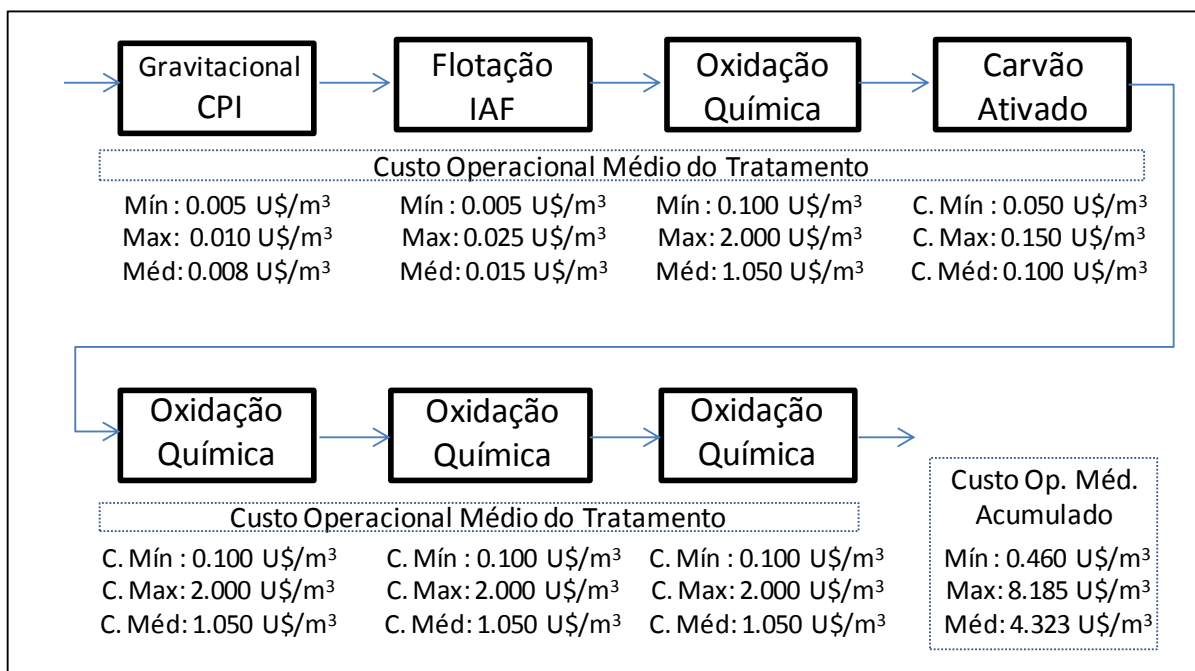


Figura 26 Fluxograma preliminar com o custo total e os associados a cada tratamento – 4^o Estudo de caso

Tabela 27 Composição do efluente e a remoção de cada contaminante após cada tratamento que o efluente é submetido – 4^o Estudo de Caso

Parâmetros	Entrada EDTI	Gravitacional - CPI		Flotação - DAF		Oxidação Química		Carvão Ativado		Oxidação Química		Oxidação Química		Oxidação Química	
	Conc. antes EDTI (mg/L)	Remoção (%)	Conc. após tratamento (mg/L)	Remoção (%)	Conc. após tratamento (mg/L)	Remoção (%)	Conc. após tratamento (mg/L)	Remoção (%)	Conc. após tratamento (mg/L)	Remoção (%)	Conc. após tratamento (mg/L)	Remoção (%)	Conc. após tratamento (mg/L)	Remoção (%)	Conc. após tratamento (mg/L)
Calcio	27,3351271	0	27,335127	0	27,34	0	27,34	0	27,34	0	27,34	0	27,34	0	27,34
Silica	40,4242607	0	40,424261	0	40,42	0	40,42	0	40,42	0	40,42	0	40,42	0	40,42
N-NH3	95,36	0	95,36	0	95,36	80	19,07	60,8	7,48	80	1,50	80	0,30	80	0,06
O&G	1112,514	90	111,2514	91	10,01	0	10,01	0	10,01	0	10,01	0	10,01	0	10,01
Sulfeto	132,872945	0	132,87295	0	132,87	80	26,57	0	26,57	80	5,31	80	1,06	80	0,21
Cloreto	110,14249	0	110,14249	0	110,14	0	110,14	98	2,20	0	2,20	0	2,20	0	2,20
Cianeto	1,63485725	0	1,6348572	0	1,63	80	0,33	0	0,33	80	0,07	80	0,01	80	0,00
Fenol	42,6069033	0	42,606903	50	21,30	80	4,26	80,6	0,83	80	0,17	80	0,03	80	0,01

Vale ressaltar que inicialmente se considerou que a eficiência de remoção de sulfeto seria a mínima apresentada na Tabela 13 de 80%. Entretanto, havendo o

intuito de reduzir o número de ciclos, deve-se projetar o tratamento de forma que a eficiência seja superior a 80%. Atingindo uma eficiência de 81%, por exemplo, seria possível eliminar a 4ª etapa de oxidação química, enquanto que se eficiência de remoção for de 92%, poderia eliminar a 4ª e a 3ª etapa de oxidação química, havendo apenas 2 etapas de oxidação e mesmo assim o efluente seria enquadrado aos padrões de lançamento de todos os contaminantes.

Nesse efluente em particular, os contaminantes que requerem tipos de tratamentos para sua remoção em específico são: O&G, cloreto e sulfeto. Os demais contaminantes (nitrogênio amoniacal, fenol e cianeto) são contaminantes que são removidos concomitantemente pelos tratamentos adotados para a remoção dos três citados anteriormente.

Portanto, considerando os tratamentos disponíveis na Tabela 13 e seus custos encontrados, o cenário gerado pelo procedimento proposto pelo presente trabalho é o mesmo gerado pelas heurísticas, pois mesmo após a análise de fluxogramas vizinhos e de busca de identificação de tratamento redundantes, o fluxograma previamente gerado é o de menor custo. Pois os fluxogramas vizinhos seriam mais onerosos e outros tratamentos adotados ou não removeriam os contaminantes chaves do efluente (O&G, cloreto e sulfeto), ou os removeriam, mas a custos mais elevados.

Os tratamentos de coagulação/floculação e flotação são os de menor custo e de maior eficiência para remoção de O&G. Dentre os de maior eficiência para remoção de cloreto, o carvão ativado é o de menor custo. Já para o sulfeto, a oxidação química é o tratamento de menor custo operacional, pois a outra opção disponível, o *stripping* a vapor tem o valor muito elevado devido à elevada demanda energética.

Mesmo considerando os ciclos de oxidação química necessários para a remoção do sulfeto, a oxidação química ainda é a melhor opção em termos de custo.

Analisando criticamente o fluxograma gerado, uma alternativa que poderia ser feita para fins práticos seria a troca da ordem dos tratamentos, realizando-se o processo de carvão ativado antes do de oxidação química, para que não haja interferência de possíveis oxidantes residuais no carvão ativado (dependendo do POA a ser adotado, pode haver oxidantes residuais), ao mesmo tempo em que o carvão ativado reduziria a concentração de contaminantes como amônia, cianeto e fenol que poderiam competir com o sulfeto na oxidação química.

De modo geral, o sistema de tratamento, para o efluente apresentado, gerado a partir do procedimento proposto, é viável, apresentando o menor custo diante as informações presentes no banco dados (Tabela 13). Pequenas mudanças no fluxograma, em termos da ordem dos tratamentos selecionados são capazes de garantir maior eficiência, ressaltando-se que o fluxograma pode ser mais econômico se o projeto do mesmo viabilize maior remoção de sulfeto nas etapas de oxidação química.

VI Conclusão e Sugestões

O procedimento aqui proposto para a síntese de sistemas de tratamentos de efluentes líquidos de refinarias apresentou-se como uma ferramenta útil na geração de fluxogramas de EDTI, quando aplicado a efluentes de refinarias caracterizados pela literatura nos estudos de casos realizados.

A última etapa do procedimento proposto mostrou-se fundamental para a identificação de algum possível tratamento redundante, ou para avaliar uma possível alteração da ordem dos tratamentos, que pode resultar em uma melhor eficiência de remoção dos contaminantes. Ela também deve identificar se há fluxogramas vizinhos com custos operacionais menores em relação ao obtido apenas pelas heurísticas.

A importância desta última etapa do algoritmo foi identificada através dos estudos de casos realizados, nos quais foi possível observar que os tratamentos indicados eram os de menor custos e que os sistemas de tratamento obtidos diretamente das heurísticas estavam suscetíveis a melhorias no sentido de eliminar redundâncias e alterar a ordem para melhor desempenho. Contudo, deve-se considerar que sendo o procedimento proposto baseado em regras heurísticas, seu resultado deve ser revisado continuamente, em busca de um cenário ótimo com o menor custo operacional possível. É importante frisar ainda que os fluxogramas vizinhos, substituindo um tratamento por outro, não apresentaram custos operacionais mais baixos nos estudos de casos realizados.

Portanto, pode-se concluir que o procedimento proposto, baseado em regras heurísticas, cumpriu com seu objetivo de sintetizar sistemas de tratamento de efluentes, mostrando-se como uma boa ferramenta na identificação de sistemas de tratamento próximo do ótimo em termos de custos operacionais.

Vale ressaltar, que é importante que os efluentes sejam caracterizados, permitindo a identificação de possíveis interferentes, bem como determinar a concentração limite permitida de cada contaminante em função do seu destino final (lançamento em corpos d'água, reuso ou reciclo na própria planta).

Além disso, os bancos de dados devem ser revisados e atualizados à medida que novas tecnologias de remoção de dado contaminante passem a ser viáveis no tratamento de águas residuais de refinaria.

Da mesma forma, em alguns casos, além do custo operacional, deve-se considerar outros custos associados. Como por exemplo, o custo do carvão ativado utilizado no processo, pois o valor encontrado na literatura é o praticado no exterior. No caso da sua aplicação no Brasil, deve-se considerar o fator da nacionalização de seus custos.

Sendo assim, este trabalho sugere que, antes do tratamento, os efluentes sejam adequadamente caracterizados em relação aos contaminantes a serem enquadrados em função de sua destinação; o banco de dados seja atualizado à medida que novas técnicas passem a ser abordadas no tratamento do efluente; e que o procedimento seja usado como uma ferramenta na proposição de sistemas de tratamento de efluentes, seja para lançamento ao meio ambiente, seja para o reciclo ou reuso interno. É importante ressaltar que os tratamentos de remoção de contaminantes serão eficientes e adequados, somente se forem projetados de acordo com as características do efluente e das condições a serem atingidas.

Referências Bibliográficas

ABADI, S. R. H. ; SEBAHZARI, M.R. ; HEMATI, M. ; REKABDAR, F. ; MOHAMMADI, T. Ceramic membrane performance in microfiltration of oily wastewater. **Desalination**, v. 265, n. 1-3, p. 222–228, 2011.

AL-BASTAKI, N. M. Performance of advanced methods for treatment of wastewater: UV/TiO₂, RO and UF. **Chemical Engineering and Processing: Process Intensification**, v. 43, n. 7, p. 935–940, 2004.

AMORIM, R. DA S. **Abastecimento de Água de uma Refinaria de Petróleo: Caso REPLAN**. Dissertação de Mestrado, Universidade Federal Fluminense, 2005.

ANP. **Dados mensais de processamento de petróleo**. Disponível em: <<http://www.anp.gov.br/?pg=18599&m=&t1=&t2=&t3=&t4=&ar=&ps=&1428160834057>>. Acesso em: 09/04/2015.

BAGAJEWICZ, M. A review of recent design procedures for water networks in refineries and process plants. **Computers and Chemical Engineering**, v. 24, n. 9-10, p. 2093–2113, 2000.

BESSARABOV, D.; TWARDOWSKI, Z.; CHEMETICS, K. Industrial application of nanofiltration — new perspectives. **Membrane Technology**, v. 2002, n. 9, p. 6–9, 2002.

BEYCHOK, M. **Large-scale trickle filters**. Disponível em: <<http://www.eoearth.org/view/article/51cbf23e7896bb431f6a86a0/>>. Acesso em: 03/05/2015

BRAILE, P. M. **Manual de Tratamento de águas residuárias industriais**. São Paulo: CIA Estadual Tecnol. Saneamento Ambiental, 1979.

BYERS, W. D.; HILL, C. H. M.; DOERR, W. W. Identify Appropriate Water Reclamation Technologies. **Chemical Engineering Progress**, n. May, p. 19–32, 1998.

CAVALCANTI; A., J. E. W. DE. **Manual de Tratamento de Efluentes Industriais**. 1a. ed. São Paulo. ABES, 2009.

CETESB. **Demanda Química de Oxigênio**. Disponível em: <http://www.cetesb.sp.gov.br/userfiles/file/agua/aguas-superficiais/aguas-interiores/variaveis/aguas/variaveis_quimicas/demanda_quimica_de_oxigenio.pdf>. Acesso em: 31/05/2015.

CHAO, Y.-M.; LIANG, T. M. A feasibility study of industrial wastewater recovery using electro dialysis reversal. **Desalination**, v. 221, n. 1-3, p. 433–439, 2008.

CONSUMERS INTERNATIONAL ; MMA ; MEC ; IDE. **Consumo Sustentavel: Manual de educação**. Brasília: Consumers International/MMA/MEC/IDEC, 2005.

DELGADO, B. E. P. DA C. **Síntese de Sistemas de Regeneração e Tratamento Final de Efluentes.**, Tese de Doutorado, TPQB/EQ, Universidade Federal do Rio de Janeiro (UFRJ), 2008.

DIYA'UDDEEN, B. H.; DAUD, W. M. A. W.; ABDUL AZIZ, A. R. Treatment technologies for petroleum refinery effluents: A review. **Process Safety and Environmental Protection**, v. 89, n. 2, p. 95–105, 2011.

DOBSON, R. S.; BURGESS, J. E. Biological treatment of precious metal refinery wastewater: A review. **Minerals Engineering**, v. 20, n. 6, p. 519–532, 2007.

ECKENFELDER, W. W. J. **Industrial Water Pollution Control**. 3. ed. [s.l.] McGraw Hill International Editions, 2000.

EMIS. **Steam Stripping**. Disponível em: <emis.vito.be/techniekfiche/steam-stripping?language=en>. Acesso em: 3/06/2015.

FRITZMANN, C. ; LÖWENBERG, J. ; WINTGENS, T. ;MELIN, T., State-of-the-art of reverse osmosis desalination. **Desalination**, v. 216, n. 1-3, p. 1–76, 2007.

GADELHA, D. DE A. C. Refinárias De Petróleo Tratados Em Reator UASB Em Forma De “ Y ”. **XIX Simposio Brasileiro de Recursos Hídricos**, p. 1–14, 2011.

GUPTA, V. K. ; ALI, I. ; SALEH, T.A. ; NAYAK, A. ; AGARWAL, S., Chemical treatment technologies for waste-water recycling—an overview. **RSC Advances**, v. 2, n. 16, p. 6380, 2012.

HASSAN, A. M. ; HASSAN, A. M. ; AL-SOFI, M. A K ; AL-AMOUDI, A. S. ; JAMALUDDIN, A. T M. ; FAROOQUE, A. M. ; ROWAILI, A. ; DALVI, A. G I., KITHER, N. M. ; MUSTAFA, G. M., AL-TISAN, I.R. , A new approach to membrane and thermal seawater desalination processes using nanofiltration membranes (Part 1). **Desalination**, v. 118, n. 1-3, p. 35–51, 1998.

HAUBERT, M. **Região Sudeste vive a pior crise hídrica em 84 anos**. Disponível em: <<http://www1.folha.uol.com.br/cotidiano/2015/01/1579680-regiao-sudeste-vive-a-pior-crise-hidrica-em-84-anos-afirma-ministra.shtml>>. Acesso em : 04/04/2015

HERNÁNDEZ-SANCHO, F.; SALA-GARRIDO, R. Technical efficiency and cost analysis in wastewater treatment processes: A DEA approach. **Desalination**, v. 249, n. 1, p. 230–234, 2009.

HOSTRUP, M.; HARPER, P. M.; GANI, R. Design of environmentally benign processes: Integration of solvent design and separation process synthesis. **Computers and Chemical Engineering**, v. 23, n. 10, p. 1395–1414, 1999.

IPIECA. **Petroleum refining water / wastewater use and management**. Disponível em: <http://www.perf.org/images/Archive_Refining_Water.pdf>. Acesso em : 13/04/2015

KHOR, C. S.; CHACHUAT, B.; SHAH, N. Optimization of Water Network Synthesis for Single-Site and Continuous Processes: Milestones, Challenges, and Future Directions. **Industrial & Engineering Chemistry Research**, v. 53, n. 25, p. 10257–10275, 2014.

MARIANO, J. B. **Impactos Ambientais do Refino de Petróleo**. Rio de Janeiro: Editora Interciência, 2005.

MEIDL, J. A. M. **An Overview of PACT Wastewater Treatment for the Petroleum and Petrochemical Industries**. Disponível em: <<http://www.energy.siemens.com/hq/pool/hq/industries-utilities/oil-gas/portfolio/water-solution/TR-077-PACT-TREATMENT-PETROLEUM-AND-PETROCHEMICAL-INDUSTRIES.pdf>>. Acesso em: 25/05/2015.

MELIN, T. ; MELIN, T. ; JEFFERSON, B. ; BIXIO, D. ; THOEYE, C. ; DE WILDE, W. ; DE KONING, J. ; VAN DER GRAAF, J. ; WINTGENS, T. , Membrane bioreactor technology for wastewater treatment and reuse. **Desalination**, v. 187, n. 1-3, p. 271–282, 2006.

MIERZWA, J. C.; HESPANHOL, I. **Água na Indústria: uso racional e reúso**. 1a. ed. São Paulo: Oficina de Textos, 2005.

MIRRE, R. C. **Metodologia para o Gerenciamento Sustentável do Reúso de Águas e Efluentes Industriais por meio da Integração de Processos**. [s.l.] Universidade Federal do Rio de Janeiro, 2012.

MIRRE, R. C. MEHL, A. ;MOREIRA, L.P. ; GALLARDO, E.V. ;VIOLA, P. TINI, R., **Melhoramento da Ferramenta DFA**. GIPQ - Grupo de Integração de Processos Químicos Rio de Janeiro. Rio de Janeiro, 2012.

MIRRE, R. C.; PESSOA, L.F.P., Reúso de efluentes industriais em refinarias de petróleo usando o método DFA para sistemas regenerativos Industrial wastewater reuse in petroleum refinery using the WSD for regeneration systems. n. 12, 2011.

MOHAMMADNEJAD, S.; BIDHENDI, G. R. N.; MEHRDADI, N. Water pinch analysis in oil refinery using regeneration reuse and recycling consideration. **Desalination**, v. 265, n. 1-3, p. 255–265, jan. 2011.

PETROBRAS. **Relatório de Sustentabilidade**. 2013. Disponível em: <<http://www.petrobras.com.br/pt/sociedade-e-meio-ambiente/relatorio-de-sustentabilidade/>>. Acesso em : 04/04/2014.

PETROBRAS. **Refinarias**. Disponível em: <<http://www.petrobras.com.br/pt/nossas-atividades/principais-operacoes/refinarias/>>. Acesso em : 04/04/2015.

PETROBRAS. **Projetos de Premium I e II foram cancelados antes de solicitação à ANP : resposta ao Globo**. Disponível em: <<http://www.petrobras.com.br/fatos-e-dados/projetos-de-premium-i-e-ii-foram-cancelados-antes-de-solicitacao-a-anp-resposta-ao-globo.htm>>. Acesso em : 04/04/2015.

POMBO, F. R. **Gestão da Demanda de Água na Indústria de Petróleo: Desafios e Oportunidades de Racionalização.** [s.l.] Universidade Federal do Rio de Janeiro, COPPE, 2011.

QUAGLIA, A. ; PENNATI, A. ; BOGATAJ, M. ; KRAVANJA, Z. ; SIN, G. ; GANI, R. , Industrial Proces Water Treatment and Reuse: A Framework for Synthesis and Design - Supplementary Material. **Industrial & Engineering Chemistry Research**, v. 53, p. 5160–5171, 2013a.

QUAGLIA, A. ; PENNATI, A. ; BOGATAJ, M. ; KRAVANJA, Z. ; SIN, G. ; GANI, R. Industrial Process Water Treatment and Reuse: A Framework for Synthesis and Design. **Industrial & Engineering Chemistry Research**, v. 53, n. 13, p. 5160–5171, 2013b.

ROBINSON, D. Oil and gas: Treatment and discharge of produced waters onshore. **Filtration and Separation**, v. 50, n. 3, p. 40–46, 2013.

RUBIM, C. **Busca Água Mercado Novidades Reúso de Água Saneamento Tratamento de Água Tratamento de Efluentes Tratamento de Efluentes.** Disponível em: <<http://www.revistatae.com.br/noticialnt.asp?id=7201>>. Acesso em : 29/05/2015.

RUDD, D.F. ; POWERS, G.J. ; SIIROLA , J.J., **Process Synthesis.** Prentice-Hall, 1973.

SAHU, G.; GARG, A.; MAJOZI, T.; BANDYOPADHYAY, S. Optimum Design of Waste Water Treatment Network. **Industrial & Engineering Chemistry Research**, v. 52, p. 5161–5171, 2013.

SANTO, C. E. ; VILAR, V.J.P. ; BOTELHO, C.M.S. ; BHATNAGAR, A. ; KUMAR, E. ; BOAVENTURA, R.A.R. , Optimization of coagulation-flocculation and flotation parameters for the treatment of a petroleum refinery effluent from a Portuguese plant. **Chemical Engineering Journal**, v. 183, p. 117–123, 2012.

SAWARUMA, M. Y.; MORITA, D. M. Desemilificação de agua residuarias de industria de refino de oleo lubrificante : estudo. **19o Congresso Brasileiro de Engenharia Sanitaria e Ambiental**, p.219-231, 1997.

SCHAEP, J. Removal of hardness from groundwater by nanofiltration1. **Desalination**, v. 119, n. 1-3, p. 295–301, 1998.

SEIDER, W. D.; SEADER, J. D.; LEWIN, D. R. **Product and Process Design Principles: Synthesis, Analysis and Evaluation.** 2a. ed. Wiley International, 2003.

SYAFALNI, S. ; SYAFALNI, S. ; ABUSTAN, I. ; DAHLAN, I. ; WAH, C. K. ; UMAR, G., Treatment of dye wastewater using granular activated carbon and zeolite filter. **Modern Applied Science**, v. 6, n. 2, p. 37–51, 2012.

SZKLO, A. S.; ULLER, V. C.; BONFA, M. H. P. (EDS.). **Fundamentos do Refino de Petroleo - Tecnologia e Economia.** 3rd. ed. Rio de Janeiro: Editora Ciência, 2012.

TEIXEIRA, C. P. DE A. B. **Estudo Comparativo de Tipos Diferentes de Processos Oxidativos Avançados**. Tese de Doutorado. UNICAMP, 2002.

TELLES, D. D.; COSTA, R. P. (EDS.). **Reúso da Água: conceitos, teorias e práticas**. 2a Edição ed. São Paulo: Fundação de Apoio à Tecnologia, 2010.

ÜSTÜN, G. E.; SOLMAZ, S. K. A; BIRGÜL, A. Regeneration of industrial district wastewater using a combination of Fenton process and ion exchange-A case study. **Resources, Conservation and Recycling**, v. 52, n. 2, p. 425–440, 2007.

VEERESH, G. S.; KUMAR, P.; MEHROTRA, I. Treatment of phenol and cresols in upflow anaerobic sludge blanket (UASB) process: A review. **Water Research**, v. 39, n. 1, p. 154–170, 2005.

VOUTCHKOV, N.; BOULOS, P. The screening stage is intended to achieve a reduction in the number of possible alternatives for regionalized treatment and , thereby , a reduction in the quantity of detailed input information and the computational burden associated with the optimizatio. **Journal of Environmental Engineering**, v. 119, n. 4, p. 603–614, 1993.

WANG, L. K.; HUNG, Y.-T.; SHAMMAS, N. **Advanced Physicochemical Treatment Technologies**. 1a. ed. Ney Jersey: Humana Press, 2007.

WATER ENVIRONMENT FEDERATION. **Pretreatment of Industrial Wastes - Manual of Practice**. 1994. Disponível em: <<http://infohouse.p2ric.org/ref/25/24108.pdf>>. Acesso em : 28/05/2015.

WEINER, E. R. **Applications of Environmental Aquatic Chemistry: A Practical Guide**. 2nd ed. CRC Press, 2008.

ZBONTAR, L.; GLAVIC, P. Total site : wastewater minimization Wastewater reuse and regeneration reuse. v. 30, p. 261–275, 2000.