



PÓS-TRATAMENTO DE EFLUENTE DE REFINARIA PROVENIENTE DE  
UM BIORREATOR COM MEMBRANAS

Paul Antoine Valéry Nunes

Dissertação de Mestrado apresentada ao Programa de Pós-graduação em Engenharia Química, COPPE, da Universidade Federal do Rio de Janeiro, como parte dos requisitos necessários à obtenção do título de Mestre em Engenharia Química.

Orientadores: Marcia Walquiria de Carvalho  
Dezotti  
Juacyara Carbonelli Campos

Rio de Janeiro  
Fevereiro de 2022

PÓS-TRATAMENTO DE EFLUENTE DE REFINARIA PROVENIENTE DE  
UM BIORREATOR COM MEMBRANAS

Paul Antoine Valéry Nunes

DISSERTAÇÃO SUBMETIDA AO CORPO DOCENTE DO INSTITUTO  
ALBERTO LUIZ COIMBRA DE PÓS-GRADUAÇÃO E PESQUISA DE  
ENGENHARIA DA UNIVERSIDADE FEDERAL DO RIO DE JANEIRO COMO  
PARTE DOS REQUISITOS NECESSÁRIOS PARA A OBTENÇÃO DO GRAU  
DE MESTRE EM CIÊNCIAS EM ENGENHARIA QUÍMICA.

Orientadores: Marcia Walquiria de Carvalho Dezotti  
Juacyara Carbonelli Campos

Aprovada por: Prof. Marcia Walquiria de Carvalho Dezotti  
Prof. Juacyara Carbonelli Campos  
Prof. Daniele Maia Bila  
Dra. Ana Cláudia Figueiras Pedreira de Cerqueira

RIO DE JANEIRO, RJ – BRASIL  
FEVEREIRO DE 2022

Nunes, Paul Antoine Valéry

Pós-tratamento de efluente de refinaria proveniente de um biorreator com membranas/Paul Antoine Valéry Nunes. – Rio de Janeiro: UFRJ/COPPE, 2022.

XIII, 90 p.: il.; 29, 7cm.

Orientadores: Marcia Walquiria de Carvalho Dezotti  
Juacyara Carbonelli Campos

Dissertação (mestrado) – UFRJ/COPPE/Programa de Engenharia Química, 2022.

Referências Bibliográficas: p. 86 – 90.

1. Reúso.    2. Refinaria.    3. Osmose Inversa.
4. MBR.    I. Dezotti, Marcia Walquiria de Carvalho *et al.* II. Universidade Federal do Rio de Janeiro, COPPE, Programa de Engenharia Química. III. Título.

*“O homem é absurdo por aquilo  
que busca, grande por aquilo que  
encontra.” - Paul Valéry*

# Agradecimentos

À minha mãe, Françoise Dominique, por todas as batalhas e vitórias que precisou conquistar para garantir uma educação de qualidade para os seus filhos. Por nunca ter deixado de me apoiar, nem por um segundo, e sendo sempre um exemplo de pessoa para mim e para a sociedade.

À minha esposa Carolina, que sempre acreditou no meu potencial e incentivou a minha carreira profissional e acadêmica ao longo destes anos. Amor, você é a minha fundação para os nossos dias melhores, obrigado por estar presente sempre que precisei.

Ao meu irmão André, minha irmã Laetitia e meu cunhado Jailson, pela amizade e companheirismo. Vocês sempre serão o meu porto-seguro nos momentos mais difíceis.

Às minhas orientadoras, Márcia Dezotti e Juacyara Campos, pela paciência, apoio, compreensão e direcionamento durante todos os momentos deste trabalho. Esta dissertação termina na última página, mas a minha amizade e respeito é de vocês.

Agradeço à colega e amiga Ana Cláudia, por ter aberto os meus olhos sobre a importância da vida acadêmica e sua aplicação na área industrial. Você é uma referência de conhecimento técnico e de ser humano para mim e é um privilégio poder aprender tanto com você.

Ao colega do LabPol Ricardo Aderne por ter me auxiliado em momento crucial com sua expertise e conhecimento, e às colegas do LabTare Alyne, Sarah, Larissa e Marllon, que me acolheram e auxiliaram nos primeiros experimentos. Não se faz ciência sozinho e eu não teria conseguido concluir sem o acolhimento de vocês.

À Petrobras, por ter permitido este estudo e por ter acrescentado tantos amigos e colegas tão preciosos na minha vida pessoal e profissional. À todos eles, o meu eterno carinho e companheirismo. O desafio é a nossa energia.

Por fim, dedico à todas as pessoas que me ajudaram na minha vida. Só sou quem sou graças a soma dos esforços de todos que me ajudaram.

Muito obrigado!

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

## PÓS-TRATAMENTO DE EFLUENTE DE REFINARIA PROVENIENTE DE UM BIORREATOR COM MEMBRANAS

Paul Antoine Valéry Nunes

Fevereiro/2022

Orientadores: Marcia Walquiria de Carvalho Dezotti  
Juacyara Carbonelli Campos

Programa: Engenharia Química

O efluente tratado por um biorreator com membranas (MBR) de uma refinaria de petróleo possui uma elevada salinidade (condutividade acima de 2.000  $\mu\text{S}/\text{cm}$ ), de forma que não pode ser utilizado diretamente como água de reposição para sistemas de torres de resfriamento. Para permitir esse uso, foi proposto o tratamento terciário com membranas de osmose inversa. A avaliação foi realizada com o modelo de bancada existente de filtração tangencial. Os resultados demonstraram que o efluente tratado pelo MBR da refinaria apresenta um  $\text{SDI}_{15}$  de 6,45 com aspecto predominantemente orgânico, demonstrando a necessidade de um pré-tratamento para redução da matéria orgânica na alimentação da membrana de osmose inversa. Quanto à qualidade do permeado, a rejeição obtida foi de 98% na condutividade, sendo uma média de  $50,5 \pm 8,9 \mu\text{S}/\text{cm}$ , com diversos parâmetros analisados estando abaixo do limite de detecção do método. Quanto ao fluxo de permeado, a avaliação na filtração tangencial apresentou fluxos na ordem de  $40 \text{ L h}^{-1} \text{ m}^{-2}$ , mas a permeabilidade da membrana reduziu de 2,27 para  $1,72 \text{ L h}^{-1} \text{ m}^{-2} \text{ bar}^{-1}$  após os testes, o que indicou uma necessidade de limpezas químicas periódicas para manter a produção de permeado.

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

## POST-TREATMENT OF REFINERY EFFLUENT FROM AN MEMBRANE BIORREACTOR

Paul Antoine Valéry Nunes

February/2022

Advisors: Marcia Walquiria de Carvalho Dezotti  
Juacyara Carbonelli Campos

Department: Chemical Engineering

The effluent treated by an membrane biorreactor (MBR) from an oil refinery has a high salinity (conductivity above 2,000  $\mu\text{S}/\text{cm}$ ), so that it cannot be used directly as make-up water for cooling tower systems. To allow this use, tertiary treatment with reverse osmosis membranes has been proposed. The evaluation was carried out with the existing filtration bench model. The results showed that the effluent treated by the refinery's MBR presents an  $\text{SDI}_{15}$  of 6.45 with a predominantly organic appearance, demonstrating the need for a pre-treatment to reduce organic matter in the reverse osmosis membrane feed. As for permeate quality, the rejection obtained was 98% in conductivity, with an average of  $50.5 \pm 8.9 \mu\text{S}/\text{cm}$ , with several analyzed parameters being below the detection limit of the method. As for the permeate flux, the evaluation showed fluxes around  $40 \text{ L h}^{-1} \text{ m}^{-2}$ , but the membrane permeability suffered a decrease from 2.27 to  $1.72 \text{ L h}^{-1} \text{ m}^{-2} \text{ bar}^{-1}$  after tests, which indicated a need for periodic chemical cleaning to maintain permeate production.

# Sumário

|   |             |
|---|-------------|
| <b>Agradecimentos</b>   | <b>v</b>    |
| <b>Lista de Figuras</b>   | <b>xi</b>   |
| <b>Lista de Tabelas</b>   | <b>xiii</b> |
| <b>1 Introdução</b>   | <b>1</b>    |
| <b>2 Objetivos</b>  | <b>4</b>    |
| 2.1 Objetivo Geral . . . . .  | 4           |
| 2.2 Objetivos Específicos . . . . .   | 4           |
| <b>3 Revisão Bibliográfica</b>  | <b>5</b>    |
| 3.1 Escassez de água no estado do Rio de Janeiro . . . . .                    | 5           |
| 3.2 Classificação do reúso . . . . .  | 13          |
| 3.3 Reúso em sistemas de resfriamento . . . . .                               | 15          |
| 3.3.1 Balanços de massa e energia em sistemas de resfriamento . . . . .       | 16          |
| 3.3.2 Controle de corrosão e depósitos nos sistemas de resfriamento . . . . . | 23          |
| 3.3.3 Reuso de água em sistemas de resfriamento . . . . .                     | 29          |
| 3.4 Consumo de água em uma refinaria de petróleo . . . . .                    | 31          |
| 3.5 Tratamento de efluente de uma refinaria de petróleo . . . . .             | 34          |
| 3.5.1 Separador água-óleo API . . . . .                                       | 36          |
| 3.5.2 Flotador com ar dissolvido (DAF) . . . . .                              | 38          |
| 3.5.3 Filtração em cascas de nozes (FCN) . . . . .                            | 40          |
| 3.5.4 Biorreator com Membranas (MBR) . . . . .                                | 42          |
| 3.6 Tratamento terciário com Osmose Inversa . . . . .                         | 47          |
| 3.6.1 Introdução . . . . .  | 47          |
| 3.6.2 Conceitos sobre osmose inversa . . . . .                                | 49          |
| 3.6.3 Polarização da Concentração e <i>fouling</i> . . . . .                  | 52          |
| 3.6.4 SDI - <i>Silt Density Index</i> . . . . .                               | 57          |
| 3.6.5 Materiais e fabricação de membranas de Osmose Inversa . . . . .         | 58          |

|          |   |           |
|----------|---|-----------|
| <b>4</b> | <b>Materiais e Métodos</b>  | <b>60</b> |
| 4.1      | Avaliação da osmose inversa . . . . .   | 60        |
| 4.1.1    | Sistema de osmose inversa de bancada . . . . .  | 60        |
| 4.1.2    | Especificação da membrana utilizada . . . . .   | 62        |
| 4.1.3    | Condições operacionais utilizadas . . . . .   | 63        |
| 4.1.4    | Primeira permeação - remoção de glicerina e compactação da membrana . . . . .         | 64        |
| 4.1.5    | Segunda permeação - dessalinização do efluente do MBR da REDUC . . . . .              | 65        |
| 4.2      | Análises físico-química realizadas para caracterização da qualidade da água . . . . . | 65        |
| 4.2.1    | Turbidez . . . . .  | 65        |
| 4.2.2    | pH . . . . .  | 65        |
| 4.2.3    | Condutividade . . . . .   | 65        |
| 4.2.4    | Cloreto . . . . .   | 66        |
| 4.2.5    | Sódio . . . . .   | 66        |
| 4.2.6    | Ferro total . . . . .   | 66        |
| 4.2.7    | Cálcio . . . . .  | 66        |
| 4.2.8    | Zinco . . . . .   | 67        |
| 4.2.9    | Alumínio . . . . .  | 67        |
| 4.2.10   | Sílica . . . . .  | 67        |
| 4.2.11   | Sulfato . . . . .   | 67        |
| 4.2.12   | Nitrito . . . . .   | 67        |
| 4.2.13   | Fosfato . . . . .   | 68        |
| 4.2.14   | Alcalinidade total . . . . .  | 68        |
| 4.2.15   | Carbono orgânico total . . . . .  | 68        |
| 4.2.16   | DQO . . . . .   | 68        |
| 4.2.17   | SDI . . . . .   | 68        |
| 4.3      | Avaliação do efeito de pré-tratamento na permeabilidade da membrana                   | 71        |
| <b>5</b> | <b>Resultados e Discussões</b>  | <b>72</b> |
| 5.1      | Efluente tratado do MBR . . . . .   | 72        |
| 5.1.1    | Caracterização inicial da amostra . . . . .   | 72        |
| 5.1.2    | Avaliação do SDI <sub>15</sub> da amostra . . . . .                                   | 73        |
| 5.1.3    | Outras análises físico-químicas do permeado . . . . .                                 | 77        |
| 5.1.4    | Avaliação do permeado como água de reposição em sistemas de resfriamento . . . . .    | 78        |
| 5.1.5    | Avaliação do fluxo e da permeabilidade da membrana . . . . .                          | 80        |

|          |                                   |           |
|----------|-----------------------------------|-----------|
| <b>6</b> | <b>Conclusões e Sugestões</b>     | <b>84</b> |
| 6.1      | Conclusões . . . . .              | 84        |
| 6.2      | Sugestões . . . . .               | 85        |
|          | <b>Referências Bibliográficas</b> | <b>86</b> |

# Lista de Figuras

|      |   |    |
|------|---|----|
| 3.1  | Balanco volumétrico do ciclo da água no Brasil, em bilhão m <sup>3</sup> /ano, de 2015 (Adaptado de ANA, 2017). . . . .   | 7  |
| 3.2  | Distribuição das regiões hidrográficas no Brasil (Adaptado de ANA, 2017). . . . .   | 11 |
| 3.3  | Soma das vazões outorgadas estaduais e federais da Região Hidrográfica Atlântico Sudeste, por finalidade, em m <sup>3</sup> /s (Adaptado de ANA, 2019). . . . .                                     | 12 |
| 3.4  | Sistema de resfriamento de circuito semiaberto, com recirculação (Adaptado de MANCUSO, 2001). . . . .   | 17 |
| 3.5  | Relação entre K <sub>v</sub> e λ para tipos de recheios diferentes e ΔT fixo (ALPINA, 1978). . . . .  | 20 |
| 3.6  | Representação da variação da perda líquida em função de um aumento ou redução do ciclo de concentração em uma torre de resfriamento de taxa de evaporação constante (Elaborado pelo autor). . . . . | 23 |
| 3.7  | Esquemático de um processo de corrosão do aço carbono na água (adaptado de SILVA <i>et al</i> , 2019) . . . . .   | 24 |
| 3.8  | Esquemático do balanço hídrico de uma refinaria de petróleo (adaptado de IPIECA, 2010). . . . .   | 32 |
| 3.9  | Etapas de tratamento de efluente da REDUC (Elaborado pelo autor). . . . .   | 36 |
| 3.10 | Esquemático de separador API (adaptado de <i>Oil and Gas online</i> ) . . . . .   | 37 |
| 3.11 | Esquemático do sistema de flotação DAF (Adaptado de SUEZ, 2017). . . . .  | 40 |
| 3.12 | Esquemático do ciclo de operação de um filtro casca de nozes (Adaptado de VEOLIA, 2021). . . . .  | 42 |
| 3.13 | Esquemático reações biológicas e suas respectivas condições (Adaptado de VAN SPERLING, 2008). . . . .   | 44 |
| 3.14 | Esquemático de uma separação de duas fases realizadas por uma membrana (Adaptado de HABERT, 2004). . . . .  | 45 |
| 3.15 | Esquemático de mecanismos de transporte em membranas (Adaptado de HABERT, 2004). . . . .  | 46 |

|      |   |    |
|------|---|----|
| 3.16 | Esquemático da pressão osmótica (Adaptado de HABERT <i>et al</i> , 2004), onde: (a) Fluxo de osmose ; (b) Sistema em equilíbrio; (c) Início do fluxo de osmose inversa e (d) Fluxo de osmose inversa. . . . . | 49 |
| 3.17 | Esquemático da polarização de concentração (Adaptado de HABERT <i>et al</i> , 2004). . . . .  | 53 |
| 3.18 | Aumento do Fator de Concentração com o aumento do Grau de Recuperação (Adaptado de BAKER, 2004). . . . .  | 55 |
| 3.19 | Mecanismo de formação de <i>biofouling</i> (Adaptado de JENKINSON, 2001). . . . .   | 56 |
| 4.1  | Foto do sistema de bancada de permeação em membrana de osmose inversa com filtração tangencial. . . . .   | 61 |
| 4.2  | Fotos da membrana do sistema de bancada de filtração tangencial com membrana de osmose inversa. . . . .   | 62 |
| 4.3  | Esquemático da célula de permeação do módulo de osmose inversa de bancada. . . . .  | 62 |
| 4.4  | Esquemático de osmose inversa utilizado nos testes. . . . .   | 63 |
| 4.5  | Esquemático de módulo para análise de SDI (Adaptado de APHA, 2017). . . . .   | 69 |
| 4.6  | Esquemático representativo do módulo para análise de SDI. . . . .   | 70 |
| 4.7  | Registro fotográfico do módulo para análise de SDI. . . . .   | 70 |
| 5.1  | Registro fotográfico da membrana após avaliação do SDI <sub>15</sub> do permeado do MBR da REDUC (Foto do autor). . . . .   | 74 |
| 5.2  | Perfil de condutividade obtido no permeado da osmose inversa (P = 30 bar). . . . .  | 75 |
| 5.3  | Perfil de condutividade obtido no rejeito da osmose inversa (P = 30 bar). . . . .   | 76 |
| 5.4  | Árvore de corrosão utilizada para avaliação da corrosividade da água, conforme ASTM 2668 D (APHA, 2017). . . . .  | 80 |
| 5.5  | Fluxo medido de permeado da osmose inversa. . . . .   | 81 |
| 5.6  | Permeabilidade medida da membrana de osmose inversa. . . . .  | 82 |

# Lista de Tabelas

|     |   |    |
|-----|---|----|
| 3.1 | Disponibilidade de água doce per capita por continente (Adaptado de SHIKLOMANOV, 1999) . . . . .  | 6  |
| 3.2 | Resumo da evolução institucional brasileira para tratar sobre o uso dos recursos hídricos (Adaptado de AMORIM, 2005). . . . .   | 8  |
| 3.3 | Limite de qualidade da água de resfriamento (Adaptada de SOLENIS, 2019). . . . .  | 30 |
| 3.4 | Resultados típicos da água clarificada proveniente da estação de tratamento de água da refinaria (Adaptada de PETROBRAS, 2019). . .   | 31 |
| 4.1 | Características da membrana M1 de osmose inversa (Adaptado de LANXESS, 2021). . . . .   | 63 |
| 5.1 | Resultados de parâmetros físico-químicos do MBR da refinaria . . . .  | 73 |
| 5.2 | Rejeição da osmose inversa. . . . .   | 77 |
| 5.3 | Limite de qualidade da água de resfriamento, (Adaptada de SOLENIS, 2019), qualidade da água de resfriamento realizados (Adaptada de PETROBRAS, 2019) e a simulação da qualidade permeado produzido em um ciclo de concentração 6. . . . . | 79 |

# Capítulo 1

## Introdução

A água é um recurso essencial à vida, ao desenvolvimento e a sustentabilidade da sociedade futura, e apesar de 71% da superfície terrestre estar coberta em água apenas 0,6% da quantidade total é água doce que está armazenada em rios e lagos, conforme dito por SHIKLOMANOV (1998) e VIANA (2005), sendo assim o recurso finito. Gerir os recursos hídricos é um pilar fundamental para a construção de um desenvolvimento sustentável, sendo a escassez de água como um dos maiores pontos de preocupação da economia mundial na próxima década (UNESCO, 2019).

O Estado, através da Lei nº 9.433/97 que estabelece a Política Nacional de Recursos Hídricos, privilegia o uso da água para abastecimento humano e outros fins mais nobres em detrimento aos usos industriais, o que tem se tornado uma questão cada vez mais importante com os cenários de escassez hídrica mais frequentes. Especificamente em relação à disponibilidade hídrica para o Rio de Janeiro, a situação do Rio Guandu já era crítica em 2005 (ANA, 2005). Reduções nas vazões outorgadas e exigências de reúso nas licenças ambientais para as indústrias são instrumentos que estão sendo utilizados para garantir que o consumo de água para este fim seja reduzido para permitir a liberação de água para fins mais nobres.

As indústrias de petróleo e gás são grandes consumidoras de água de resfriamento uma vez que seus processos envolvem elevadas cargas térmicas, podendo o consumo variar de 0,5 a 1,5 litros de água consumida para cada litro de petróleo processado (MAHESHWARI *et al*, 2019), sendo que estudos demonstram que as perdas de água de resfriamento por evaporação podem corresponder entre 65 a 90% do total de água captada por uma refinaria, a depender da configuração desta (OTTS, 1963) e que as demais perdas representam somente 20% do total que é evaporado em torres de resfriamento (ELLIS *et al*, 2001).

Embora a redução da captação de águas para fins industriais seja por um motivo nobre a sociedade, tal ação deve ser realizada com muito cuidado para que não provoque impactos que impeça o funcionamento dos equipamentos críticos dessa própria indústria. Neste sentido, soluções tecnológicas que permitam o reúso do

efluente tratado devem ser estudadas com cuidado para evitar que sejam provocados efeitos adversos que impeçam a continuidade operacional da indústria. Um efluente tratado que for ser reusado como água de reposição em sistemas de resfriamento deve possuir uma qualidade tal que não provoque corrosão e deposição nos permutadores de calor, que são os principais problemas que comprometem a integridade desses circuitos e equipamentos (DANTAS, 1998).

Na refinaria de petróleo em questão, a Refinaria Duque de Caxias - REDUC, localizada no município de Duque de Caxias/RJ, ficou decidido que o seu efluente tratado, cujo tratamento secundário é realizado através de um biorreator com membranas (MBR), será reusado em sistemas de resfriamento. Porém, embora seja uma água com baixa concentração de sólidos suspensos, a quantidade de sólidos dissolvidos é elevada, acima do que é tolerável pelo programa de tratamento de água de resfriamento que é praticado, de forma que o reúso será praticado somente após uma etapa de tratamento terciário com membranas de osmose inversa para a remoção dos sais dissolvidos. As análises físico-químicas do efluente tratado do MBR identificaram uma presença residual de matéria orgânica acima do limite permitido para a entrada de uma membrana de osmose inversa. Essa concentração elevada de matéria orgânica se traduzirá em uma maior deposição orgânica durante a operação da unidade, podendo comprometer a permeabilidade da membrana de maneira permanente.

O objetivo desta dissertação é identificar, através de filtrações tangencial em um sistema de bancada de osmose inversa, qual será a qualidade e os fatores limitantes na produção da corrente de permeado, tal qual foi feito de maneira similar para os estudos de SALAHÍ (2012), RIBEIRO (2012) e GUIMARÃES (2012) com efluentes distintos de refinarias de petróleo. Além disso, esta dissertação busca também avaliar a redução no potencial de incrustante dessa carga nas membranas de osmose inversa caso seja utilizado um pré-tratamento com uma membrana de tamanho de poro de  $0,45 \mu\text{m}$ .

Esta dissertação é dividida em sete capítulos: o primeiro é uma introdução sobre o escopo e origem da necessidade desta dissertação. O capítulo 2 descreve os objetivos gerais e específicos deste documento. No capítulo 3 é apresentada uma revisão bibliográfica dos principais temas abordados como a situação hídrica nacional e no estado do Rio de Janeiro, o reúso de águas em refinarias, conceitos sobre tratamento de água nos sistemas de torres de resfriamento, tratamento primário e secundário do efluente analisado e tratamento terciário com osmose inversa. Os materiais e métodos utilizados durante o trabalho estão descritos no capítulo 4. Por fim, os resultados e discussões estão apresentados no capítulo 5 enquanto as conclusões e sugestões para trabalhos futuros são apresentados no capítulo 6. As referências bibliográficas utilizadas para embasamento técnico e acadêmico desta dissertação são

apresentadas último capítulo.

# Capítulo 2

## Objetivos

### 2.1 Objetivo Geral

O objetivo desta dissertação é identificar, através de filtrações tangenciais em um sistema de bancada de osmose inversa, qual será a qualidade e os fatores limitantes na produção da corrente de permeado para permitir o reúso nos sistemas de resfriamento da refinaria.

### 2.2 Objetivos Específicos

Como objetivos específicos deste trabalho espera-se obter:

- Caracterização físico-química da corrente de permeado produzida e comparar estes resultados com a água clarificada que atualmente é utilizada como água de reposição dos sistemas de resfriamento da refinaria
- Simular os resultados dessa corrente em ciclos de concentrações elevados e comparar com os limites de qualidade de água de resfriamento que hoje são praticados nos sistemas em questão.
- Identificar o fluxo de permeado obtido em bancada, possíveis causas de retenção de permeado e avaliar o efeito de um pré-tratamento com uma membrana de tamanho de poro de  $0,45 \mu\text{m}$  no potencial incrustante dessa carga.

# Capítulo 3

## Revisão Bibliográfica

### 3.1 Escassez de água no estado do Rio de Janeiro

Desde os primórdios, a água é um insumo essencial para o desenvolvimento da humanidade. As primeiras civilizações avançadas surgiram sempre ao redor de locais com disponibilidade de água doce, com a sua maior parte sendo utilizada para práticas de irrigação e agricultura, sendo abastecidas pelo ciclo da água: A água evapora dos oceanos, rios, solo e vegetação e condensa em nuvens. Após esse processo, ela cai em forma de chuva. Parte da água que chove sobre o território infiltra para o subsolo e é armazenada como água subterrânea. Outra parte dessa água escoar pela superfície até alcançar o leito dos rios. Ambas as parcelas, superficial e subterrânea, contribuem para a vazão dos rios, que escorrem, desaguardo no mar (ANA, 2017).

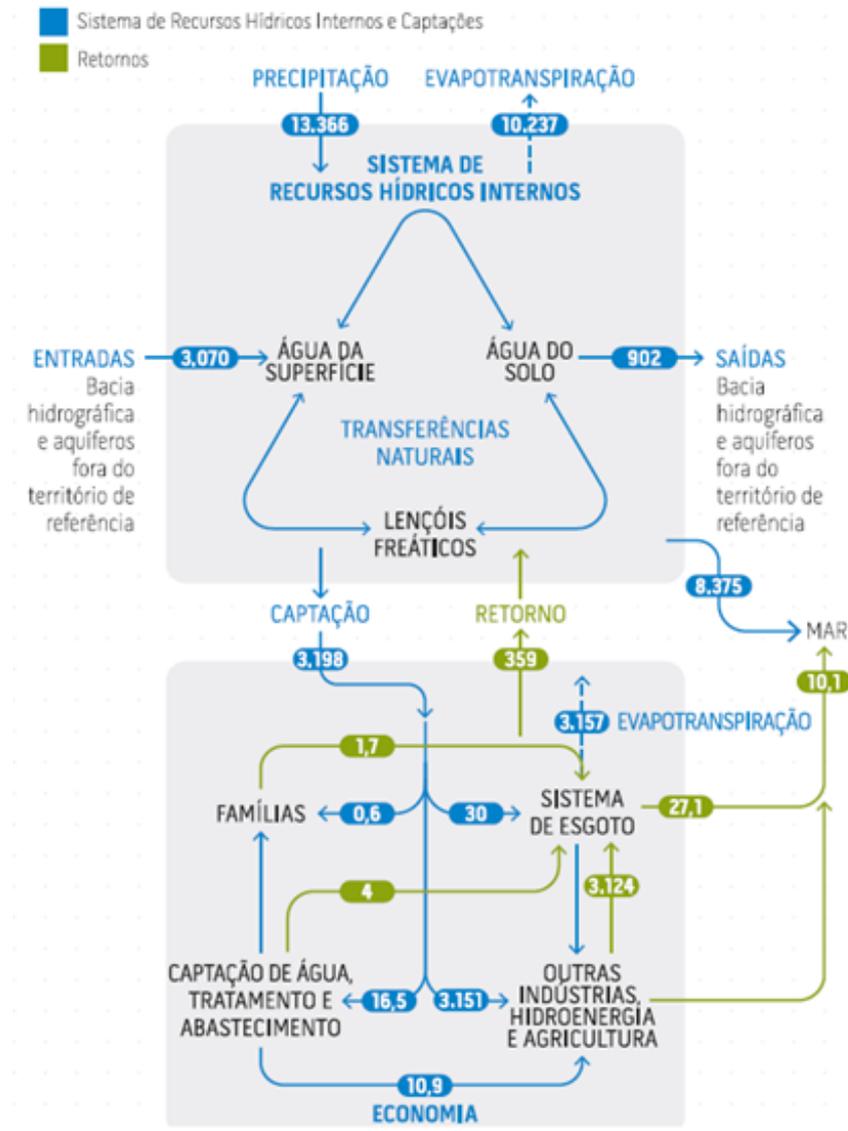
Como esse recurso natural aparece de forma abundante no dia-a-dia de metrópoles desenvolvidas, durante muito tempo a água foi utilizada como um bem descartável, sem que houvesse uma necessidade de cuidar e reaproveitar esse recurso natural. Porém, embora a maior parte da superfície terrestre esteja coberta de água, somente 2,5 % desta massa é de água doce, dos quais somente 0,26% representa a água doce em lagos e rios, conforme dito por SHIKLOMANOV (1998) e VIANA (2005). As mudanças que ocorreram no último século, como o aumento da população, crescimento urbano desorganizado, desmatamento, aumento da produção de alimentos e atividades industriais, entre outras, levaram a um aumento dos múltiplos usos de água, o que gera competição e conflitos por causa desse recurso natural limitado (UNESCO, 2019). SHIKLOMANOV (1999) já demonstrou como a distribuição de água doce per capita é diferente entre os continentes, conforme a Tabela 3.1.

Tabela 3.1: Disponibilidade de água doce per capita por continente (Adaptado de SHIKLOMANOV, 1999)

| <b>Região</b>       | <b>População<br/>(10<sup>6</sup>)</b> | <b>Disponibilidade<br/>média de água<br/>(km<sup>3</sup>/ano)</b> | <b>Potencial de<br/>água per capita<br/>(1.000 m<sup>3</sup>/ano)</b> |
|---------------------|---------------------------------------|---|---|
| Europa              | 685                                   | 2.900   | 4,23  |
| América do Norte    | 453                                   | 7890  | 17,4  |
| África              | 708                                   | 4.050   | 5,72  |
| Ásia                | 3.445                                 | 13.510  | 3,92  |
| América do Sul      | 315                                   | 12.030  | 38,2  |
| Austrália e Oceania | 28,7                                  | 2.404   | 83,7  |
| Mundo               | 5.633                                 | 42.785  | 7,60  |

Em termos de recursos hídricos, o Brasil é um país privilegiado, uma vez que possui aproximadamente 13% de toda a água doce do mundo (MIERZWA, 2005) , apesar desse recurso não ser distribuído igualmente por todo o território brasileiro. O balanço volumétrico do ciclo da água no Brasil pode ser visto na Figura 3.1.

Figura 3.1: Balanço volumétrico do ciclo da água no Brasil, em bilhão m<sup>3</sup>/ano, de 2015 (Adaptado de ANA, 2017).



Conforme observado na Figura 3.1, a maior parte da captação de água é enviada para usos industriais e na agricultura quando em comparação ao uso pelas famílias. É compreensível entender porque o aumento da industrialização e da população mundial no último século tem provocado o aumento do consumo de água no Brasil e no mundo.

Apesar de ser um país privilegiado em recursos hídricos, durante parte da história do Brasil o uso da água não foi controlado pelo poder público, sendo os rios e ribeiros facilmente derivados para usos particulares (AMORIM, 2005). Ao longo dos anos foi se compreendendo na sociedade o tamanho da importância que esse recurso hídrico tem para o país, sendo necessário revisar o gerenciamento de seus recursos hídricos. AMORIM (2005) apresentou a evolução institucional criada para tratar de assuntos

relativos aos recursos hídricos, que pode ser visualizada na Tabela 3.2. .

Tabela 3.2: Resumo da evolução institucional brasileira para tratar sobre o uso dos recursos hídricos (Adaptado de AMORIM, 2005).

| <b>Ano</b> | <b>Evolução institucional implementada</b>  |
|------------|---|
| 1920       | Criação da Comissão de Estudos de Forças Hidráulicas, no âmbito do Serviço Geológico e Mineralógico do Ministério da Agricultura, Indústria e Comércio, que se constitui no núcleo do qual se originaram os futuros órgãos nacionais dedicados à hidrometria. |
| 1933       | Criação da Diretoria Geral de Pesquisas Científicas, absorvendo o Serviço Geológico e Mineralógico sob o nome de Instituto Geológico e Mineralógico do Brasil.  |
| 1933       | Criação da Diretoria de Águas no Ministério da Agricultura, logo transformada em Serviço de Águas.  |
| 1934       | Transferência da atividade de hidrologia para a Diretoria Geral da Produção Mineral que se transformou no Departamento Nacional da Produção Mineral - DNPM.   |
| 1940       | Criação da Companhia Hidroelétrica do São Francisco (CHESF) e criação do Departamento Nacional de Obras Contra Secas (DNOCS).   |
| 1948       | Criação da Companhia de Desenvolvimento do Vale do São Francisco (CODEVASF).  |
| 1952       | Criação das Centrais Elétricas de Minas Gerais (CEMIG).   |
| 1953       | Criação das Usinas Hidroelétricas do Paranapanema S.A. - USELPA.  |
| 1953       | Criação do Fundo Federal de Eletrificação.  |
| 1957       | Criação das Centrais Elétricas S.A. de Furnas.  |
| 1960       | Criação das Centrais Elétricas Brasileiras S.A. (Eletrobrás).   |
| 1962       | Criação do Ministério das Minas e Energia - MME, que incorporou na sua estrutura todos os órgãos do DNPM, inclusive a Divisão de Águas.   |
| 1965       | Transformação da Divisão de Águas no Departamento Nacional de Águas e Energia - DNAE, com oito Distritos vinculados, descentralizando as atividades de hidrologia, incluindo os serviços de hidrometria.  |
| 1968       | Alteração da denominação do órgão DNAE para Departamento Nacional de Águas e Energia Elétrica - DNAEE.  |
| 1969       | Criação das Companhias Estaduais de Saneamento.   |
| 1973       | Criação da Secretaria Especial de Meio Ambiente - SEMA no âmbito do Ministério do Interior e início da criação de órgãos estaduais de meio ambiente.  |
| 1985       | Criação do Ministério Extraordinário da Irrigação com o Programa Nacional de Irrigação - PRONI e do Programa de Irrigação do Nordeste - PROINE.   |
| 1995       | Criação da Secretaria de Recursos Hídricos.   |
| 2000       | Criação da Agência Nacional de Águas.   |

Instituída pela Lei nº 9.433 de 8 de janeiro de 1997, a Política Nacional de Recursos Hídricos (PNRH) criou um sistema nacional que integra União e estados com a instalação de comitês de bacias hidrográficas que une poderes públicos nas três instâncias, usuários e sociedade civil na gestão de recursos hídricos, sendo chamado de Sistema de Gerenciamento de Recursos Hídricos. Antes da promulgação da Lei 9.433/97, a gestão dos recursos hídricos no Brasil era realizada de forma centralizada e baseada na aplicação de instrumentos convencionais normativos de comando e controle (MAGRINI, 2001). Dessa forma, pode-se considerar que houve um avanço com essa Lei porque esta introduziu mecanismos de democracia participativa na gestão de recursos hídricos e é importante compreender seus fundamentos, objetivos, diretrizes e instrumentos legais previstos.

A Lei nº 9.433/1997 tem como seus fundamentos:

- A água é um bem de domínio público, finito e de valor econômico;
- Em situações de escassez de água, o uso prioritário deverá ser sempre o de abastecimento humano e a dessedentação de animais;
- A gestão dos recursos hídricos deve buscar o uso múltiplo da água de maneira democrática;
- A bacia hidrográfica e a unidade territorial para implementação da Política Nacional de Recursos Hídricos e atuação do Sistema Nacional de Gerenciamento de Recursos Hídricos;
- A gestão dos recursos hídricos deve ser descentralizada e contar com a participação do Poder Público, dos usuários e das comunidades.

Já os objetivos dessa Lei são:

- Assegurar à atual e às futuras gerações a necessária disponibilidade de água, em padrões de qualidade adequados aos respectivos usos;
- A utilização racional e integrada dos recursos hídricos, incluindo o transporte aquaviário, com vistas ao desenvolvimento sustentável;
- A prevenção e a defesa contra eventos hidrológicos críticos de origem natural ou decorrentes do uso inadequado dos recursos naturais.

As suas diretrizes para o gerenciamento dos recursos hídricos são:

- A sua gestão sistemática sem dissociar os aspectos de quantidade e qualidade;
- A adequação da gestão às diversidades físicas, bióticas, demográficas, econômicas, sociais e culturais das diversas regiões do País;

- A integração entre a gestão dos recursos hídricos e a gestão ambiental;
- A articulação do planejamento de recursos hídricos com o dos setores usuários com os planejamentos regional, estadual e nacional e com as de recursos de uso do solo;
- A integração da gestão das bacias hidrográficas com a dos sistemas estuarinos e zonas costeiras.

E, por fim, os instrumentos legais previstos para a implementação da Política Nacional de Recursos Hídricos são:

- Os Planos de Recursos Hídricos;
- O enquadramento dos corpos de água em classes, segundo os usos preponderantes da água;
- A outorga dos direitos de uso de recursos hídricos;
- A cobrança pelo uso de recursos hídricos;
- O Sistema de Informações sobre Recursos Hídricos.

Da lista acima de instrumentos legais previstos pela Lei nº 9.433/1997, destaca-se a criação dos sistemas de outorga para captação de água e lançamento de um efluente e o de cobrança pelo uso da água, que se tornam fortes instrumentos para o controle do consumo de água realizado pelas indústrias. O Estado restringir a disponibilidade de água para indústria através da redução das outorgas concedidas torna-se uma estratégia de incentivo à racionalização do consumo de água. A exigência de enquadramento aos limites legais de qualidade estabelecidos auxilia no incentivo ao reúso de efluente tratado.

Nos anos 2000, foi criada a Agência Nacional de Águas e Saneamento Básico (ANA), uma entidade federal de implementação do PNRH e de coordenação do Sistema Nacional de Gerenciamento de Recurso Hídricos. Por fim, também foi criada a Divisão Hidrográfica Nacional, que dividiu o país em várias regiões hidrográficas diferentes que, conforme definição da ANA de 2017, uma região hidrográfica é considerada o “[...] espaço territorial brasileiro compreendido por uma bacia, grupo de bacias ou sub-bacias hidrográficas contíguas com características naturais, sociais e econômicas homogêneas ou similares, com vistas a orientar o planejamento e gerenciamento dos recursos hídricos” (ANA, 2017). A distribuição das regiões hidrográficas no Brasil podem ser vistas na Figura 3.2:

Figura 3.2: Distribuição das regiões hidrográficas no Brasil (Adaptado de ANA, 2017).



Conforme a Figura 3.2, o estado do Rio de Janeiro fica localizado na Região do Atlântico Sudeste. A importância do objeto deste estudo, a bacia hidrográfica do Rio Guandu, podem ser vistos abaixo conforme relatado pela ANA (2017).

“A Bacia Hidrográfica do Rio Guandu possui um papel vital para a Região Metropolitana do Rio de Janeiro (RMRJ), segunda maior região metropolitana do país. A captação, tratamento e distribuição das águas do Rio Guandu para abastecer cerca de 8 milhões de habitantes da RMRJ é um dos maiores sistemas de tratamento de água do mundo. Além disso, nas bacias dos rios Guandu, da Guarda e Guandu Mirim vivem cerca de 1 milhão de habitantes. Para permitir a utilização de águas para geração de energia e abastecimento da RMRJ é feita a transposição de 2/3 das águas do rio Paraíba do Sul e de praticamente toda a vazão do curso superior do rio Pirai para a Bacia do Rio Guandu. Por outro lado, visando ao abastecimento público da RMRJ, cerca de 90% da água captada na bacia do Rio Guandu é consumida fora desta. Estes aspectos, juntamente com os problemas da própria bacia, tornam sua gestão ainda mais complexa. [...]”

Existem métricas que permitem calcular indicadores para que se avalie como está a disponibilidade de água de uma bacia hidrográfica, a fim de que sejam tomadas as melhores decisões atuais e futuras para a garantia do fornecimento do recurso natural. A *European Environment Agency* e as Nações Unidas utilizam o Índice de Retirada de Água (ou *water exploitation index*), que é igual ao quociente entre a retirada total anual e a vazão média de longo período, para avaliar a situação de uma bacia (ANA, 2005). Após o cálculo do quociente, este valor é comparado com a seguinte classificação:

- < 5% - Excelente. Pouca ou nenhuma atividade de gerenciamento é necessária. A água é considerada um bem livre;
- 5 a 10% - A situação é confortável, podendo ocorrer necessidade de gerenciamento para solução de problemas locais de abastecimento;

- 10 a 20% - Preocupante. A atividade de gerenciamento é indispensável, exigindo a realização de investimentos médios;
- 20% a 40% - A situação é crítica, exigindo intensa atividade de gerenciamento e grandes investimentos;
- 40% - A situação é muito crítica.

A situação de disponibilidade hídrica para o Rio Guandu é muito crítica, isto é, a sua relação entre a retirada e a vazão média já era superior à 40% em 2005 (ANA, 2005). De 2005 até 2020, a situação somente piorou com o aumento da escassez hídrica nos últimos anos que assolou o Sudeste brasileiro. Conforme consta no relatório Conjuntura da ANA de 2019, a vazão média de água para a região hidrográfica do Atlântico Sudeste foi 39,6% menor que a média acumulada do histórico de medição até 2017. Todos estes fatos em conjunto indicam que é necessária uma melhor gestão da água para garantir o abastecimento de água para o consumo humano no estado do Rio de Janeiro (ANA, 2019).

Uma das possibilidades apontadas para melhorar a disponibilidade hídrica na região, de forma a priorizar o abastecimento de água potável para o consumo humano, é reduzir o envio de água doce para as indústrias, promovendo ou exigindo ações de reúso do efluente tratado para fins industriais. Conforme apresentado na Figura 3.3, a maior parte do volume outorgado na região hidrográfica do Atlântico Sudeste está direcionado para o abastecimento urbano-rural e para a indústria (ANA, 2019). Caso o reúso de um efluente seja implantado para suprir as necessidades industriais, será liberada uma maior vazão de água doce para os outros fins ou para melhorar a relação entre a disponibilidade de água e a vazão média na bacia hidrográfica do Guandu.

Figura 3.3: Soma das vazões outorgadas estaduais e federais da Região Hidrográfica Atlântico Sudeste, por finalidade, em m<sup>3</sup>/s (Adaptado de ANA, 2019).



## 3.2 Classificação do reúso

Conforme dito anteriormente, uma das soluções possíveis para combater a escassez de água é realizar o reúso de água. Além de melhorar a imagem das empresas atrelando-as à imagem de sustentabilidade ambiental, o reúso de água tem se tornado economicamente atrativo (MIERZWA & HESPANHOL, 2005). Além disso, a Política Nacional de Recursos Hídricos, pela Lei nº 9.433/2017, determina a necessidade da liberação da outorga por parte do órgão ambiental e também encoraja o uso responsável dos recursos hídricos (MAGRINI & SANTOS, 2001).

A possibilidade de reaproveitamento de um efluente tratado em substituição à captação de água fresca de um corpo hídrico representa um ganho na sustentabilidade ambiental à curto, médio e longo prazo. O uso de tecnologias de reúso como meio para alcançar o desenvolvimento sustentável faz parte de uma das alternativas da UNESCO para combater a escassez de água viabilizar o consumo de água limpa e potável para todos (UNESCO, 2019).

No Brasil, a lei que disciplina o PNRH é bem clara em seus artigos afirmam que devem ser buscados sempre “a utilização racional e integrada dos recursos hídricos”, com “metas de racionalização de uso, aumento da quantidade e melhora na qualidade dos recursos hídricos disponíveis”. Uma vez que a partir da constituição de 1988 não existem mais águas de propriedade privada, o uso dessas águas por entidades privadas dependerá de uma autorização do poder público através do instrumento da outorga, que poderá fixar limites da quantidade de água a ser captada, efluente a ser descartado, prazos de vigência, custos unitários e outros. Esse tipo de instrumento dá ao poder público as ferramentas para poder induzir os outorgados a buscarem uma racionalização e redução do consumo de água, sendo umas dessas possibilidades a rota de reúso de efluente tratado. A exigência para que as indústrias passem a realizar o reúso do seu efluente tratado pode ser efetivada através de vazões de outorgas cada vez menores com o passar dos anos.

Classifica-se como reúso de água o aproveitamento de águas previamente utilizadas em alguma atividade humana para suprir as necessidades de outros usos benéficos, até mesmo a original.

Existem algumas maneiras de classificar o reúso de água tanto pelo seu planejamento (no sentido de ser uma ação consciente) e quanto se há um tratamento ou não dessa corrente (MANCUSO, 2003).

O reúso indireto não planejado de água ocorre quando a água já utilizada uma ou mais vezes em alguma atividade é descarregada no meio ambiente e, posteriormente, novamente utilizada em sua forma diluída de maneira não intencional e controlada. Após sua descarga no meio ambiente, o efluente será diluído e sujeito a processos como autodepuração, sedimentação, entre outros, além de eventuais misturas com

outros despejos advindos de diferentes atividades humanas.

Já o reúso planejado de água é resultado de uma ação humana consciente, adiante do ponto de descarga de efluente a ser usado de forma direta ou indireta. O reúso planejado das águas pressupõe a existência de um sistema de tratamento de efluentes que atenda aos padrões de qualidade requeridos pelo novo uso que se deseja fazer da água. O reúso planejado também pode ser denominado “reúso intencional de água”.

Tal reúso pode acontecer de maneira indireta e planejada, tal foi mencionado anteriormente, quando os efluentes, depois de convenientemente tratados, são descarregados de forma planejada nos corpos d’água superficiais ou subterrâneos, para serem utilizados a jusante em sua forma diluída e de maneira controlada, no intuito de algum uso benéfico.

Destaca-se que o reúso direto planejado de água, que acontece quando os efluentes, após devidamente tratados, são encaminhados diretamente de seu ponto de descarga até o local do reúso. Assim, sofrem em seu percurso os tratamentos adicionais e armazenamentos necessários, mas não são, em momento algum, descarregados no meio ambiente.

Por fim, destaca-se o termo reciclo, que é definido como o reúso interno da água para o uso original, antes da sua descarga em um sistema de tratamento ou outro ponto qualquer de disposição.

Um ponto digno de nota da classificação acima é a diferenciação do conceito de reciclo para reúso. O reciclo envolve um reaproveitamento de uma corrente antes de ela ser enviada para um sistema de tratamento, enquanto o reúso já envolve um sistema de tratamento. Quando possível, o reciclo tende a ser uma rota de menor custo operacional em relação ao reúso, já que conceitualmente já envolve menos etapas.

Também é possível classificar o reúso em duas grandes categorias: potável e não-potável. Essa classificação foi sugerida por WESTERHOFF (1984) e por ser uma classificação bastante prática, é útil para classificar o tipo de reúso que será abordado nesta dissertação. Conforme explicado por MANCUSO (2003) essas classificações são:

- Reúso potável, que se subdivide em reúso potável direto e reúso potável indireto. O reúso potável direto é quando o esgoto recuperado e tratado é injetado no sistema de água potável. Já o reúso potável indireto é quando o esgoto recuperado e tratado é descartado em águas superficiais ou subterrâneas, onde poderá passar por uma diluição e até purificação natural para em seguida ser novamente captado, tratado e utilizado como água potável.
- Reúso não-potável, que se subdivide de acordo com a sua finalidade, sendo ele um reúso para fins agrícolas, industriais, recreacionais, domésticos, aquícul-

tura, manutenção de vazões e recarga de aquíferos subterrâneos.

Para o caso do reúso para fins industriais, ele abrange os usos industriais em sistemas de refrigeração, resfriamento, águas de processo, utilização em caldeiras e outras finalidades desde que a qualidade do efluente tratado atenda as exigências.

Ainda no caso de reúso em usos industriais, HESPANHOL (1999) diz que este pode ser visualizado sob diversos aspectos, conforme as possibilidades existentes no contexto interno ou externo às indústrias. Para isso, sugeriu ainda duas classificações: reúso macro-externo e reúso macro-interno.

O reúso macro-externo pode ser compreendido como companhias municipais, estaduais ou privadas que fornecem esgotos tratados como água de utilidade para um conjunto de indústrias. O reúso é realizado sob a ótica do balanço de águas da região do polo industrial, não considerando o balanço de massa de uma indústria em específico.

O reúso macro-interno, por outro lado, caracteriza-se pelo reúso do efluente tratado por uma indústria diretamente no seu próprio sistema consumidor de água em detrimento da água captada. Esse tipo de reúso será cada vez mais motivado pelos aumentos nos custos de outorga, custos de captação de água e de lançamento de efluentes. Esse custo operacional naturalmente levará as empresas à avaliarem ações de racionalização e minimização do consumo e até mesmo a viabilizar o reúso de seu efluente.

Desta forma, segundo as classificações acima, uma empresa que realize o reúso do seu próprio efluente tratado como reposição de água para os seus processos internos (como em seus sistemas de resfriamento) seria considerado um reúso direto não-potável. Evidentemente, o uso que será feito desse efluente tratado definirá os processos e as operações unitárias adicionais necessárias para o condicionamento desse efluente (MANCUSO, 2003).

### **3.3 Reúso em sistemas de resfriamento**

Alguns usos industriais da água, como a aplicação em sistemas de resfriamento ou na alimentação de caldeiras para geração de vapor são comuns à várias indústrias de diversos ramos. Destes, o de consumo mais proeminente é o uso para resfriamento, principalmente em indústrias do ramo de óleo e gás, que geralmente envolvem elevadas quantidades de carga térmica que tem que ser removidas. Como exemplo, cerca de 43% do consumo de água da União Europeia é utilizada como água de resfriamento em unidades geradoras de energia elétrica e, por isso, existe uma preocupação tão grande quanto com a recorrência de períodos de escassez de chuvas na Europa (EUREAU, 2009).

### 3.3.1 Balanços de massa e energia em sistemas de resfriamento

Os sistemas de resfriamento podem ser abertos, semiabertos ou fechados. Tipicamente são utilizados os sistemas semiabertos em indústrias de grande carga térmica, uma vez que os sistemas abertos (para a mesma remoção de carga térmica equivalente) demandam muito mais água captada e os sistemas fechados exigem uma fonte externa de remoção de calor de alta capacidade. Conforme mencionado por ALPINA (1978): a transformação de um sistema de remoção de carga térmica de aberto para semiaberto ou fechado representa uma medida de redução e racionalização de captação de água para usos industriais além de representar uma oportunidade também para reduzir a quantidade de efluentes poluídos que é descartada em um corpo receptor.

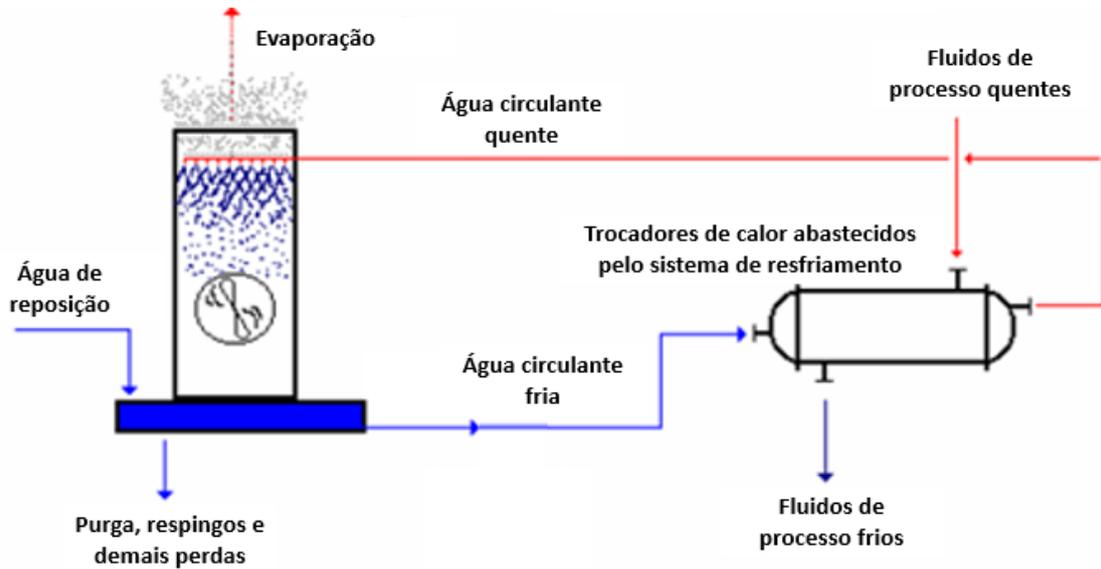
Uma descrição sucinta do funcionamento de um sistema de resfriamento semiaberto com recirculação foi descrita por MANCUSO (2003) conforme abaixo:

“Nos sistemas de resfriamento com recirculação, a água utilizada retira calor do processo industrial e em seguida libera esse calor por evaporação ou em lagoas ou em torres de resfriamento e retorna ao processo. Nesse circuito, uma parte da água é perdida como vapor para a atmosfera e outra deve ser descartada (*blowdown*) para evitar um aumento excessivo de sais que pode danificar equipamentos o que obriga a introdução contínua de água de reposição (*make-up*) no processo. O número de ciclos de concentrações da água pode ser avaliado pelo quociente entre as concentrações de um determinado íon (por exemplo: cloretos) no descarte e na água de reposição. Os problemas associados à qualidade da água os quais se observam geralmente em sistemas de resfriamento são incrustações corrosões crescimento biológico entupimento e formação de espumas. [...]”

A Figura 3.4 representa o funcionamento de um sistema semiaberto conforme adaptado de MANCUSO (2001):

A evaporação é a etapa crítica para o funcionamento de uma torre de resfriamento (ALPINA, 1978), já que é nesta etapa em que de 75% a 90% do calor é removido da água através da evaporação da água (calor latente) e a diferença pode ser considerada uma transferência de calor sensível. O ar atmosférico é uma mistura binária de ar e água, sendo que a quantidade de água no ar pode variar de 0 a 100%, onde esse máximo é a condição em que o ar fica saturado com a água. Nessa condição de saturação, existe um equilíbrio entre o vapor de água no ar e a água na fase condensado (líquido). Essa propriedade é chamada de umidade relativa e a quantidade de vapor de água no ar, no ponto saturação, cresce com a temperatura e decresce com a pressão (vale dizer que, para uma mesma temperatura, aumenta com a altitude) (ALPINA, 1978).

Figura 3.4: Sistema de resfriamento de circuito semiaberto, com recirculação (Adaptado de MANCUSO, 2001).



De um modo geral, as teorias desenvolvidas para explicar o fenômeno da transferência de massa e calor nos diversos tipos de dispositivos atmosféricos para resfriamento de água são baseadas em princípios já consagrados na engenharia.

Como não há métodos adequados para determinar com precisão a área de contato entre o ar e a água, não é possível definir um coeficiente de transferência de calor a partir de testes ou teorias de transferência de calor. Uma complicação adicional é a transferência simultânea de massa e calor. Assim sendo, os parâmetros que caracterizam o processo devem ser obtidos a partir de testes com equipamentos específicos, sendo válidos dentro de condições bem definidas.

Esse fenômeno foi estudado por MERKEL (1925) que foi capaz de encontrar uma solução, através do desenvolvimento de uma teoria combinando os dois processos em um único, baseado na diferença potencial de entalpia. A evaporação da água em contato com o ar é realizado através de um processo simultâneo de transferência de massa e de calor (ALPINA, 1978). A transferência de calor total na torre pode ser descrita pela Equação 3.1:

$$\boxed{dQ = dQ_k + dQ_v} \quad (3.1)$$

Onde:

$dQ_k$  = Calor transferido por convecção

$dQ_v$  = Calor transferido por evaporação

Na convecção, considerando-se que a temperatura da gota de água é constante

desde seu interior até sua superfície, podemos escrever que o calor transferido da água para o ar através da ação combinada da condução de calor e do transporte de energia térmica. Obtém-se a Equação 3.2:

$$\boxed{dQ_k = \alpha \cdot (t_l - t_g) \cdot dF} \quad (3.2)$$

Onde:

$dQ_k$  = Calor transferido por convecção

$\alpha$  = Coeficiente de transferência de calor por convecção

$t_l$  = Temperatura da água

$t_g$  = Temperatura do ar

Já pela parcela da evaporação, a remoção de calor da água é feita retirada de energia da própria água para que a mudança de estado seja feita, reduzindo o seu nível de energia térmica, ou seja, abaixando a sua temperatura. A massa de água evaporada é transferida para o ar tanto pela difusão de moléculas da água para o ar tanto pelo arraste pela corrente de ar devido ao movimento de indução gerado pelos ventiladores, que é da ordem de 0,05% à 0,30% da vazão de circulação (DANTAS, 1988). A Equação 3.3 descreve a transferência de calor pela evaporação:

$$\boxed{dQ_v = \sigma \cdot r \cdot (X^* - X) \cdot dF} \quad (3.3)$$

Onde:

$dQ_v$  = Calor transferido por evaporação

$\sigma$  = Coeficiente de transferência de massa

$X^*$  = Umidade específica do ar saturado junto à água

$X$  = Umidade específica do ar distante da interface

Combinando as Equações 3.1, 3.2 e 3.3, e assumindo-se que o grau de facilidade pela transferência de calor por convecção é o mesmo encontrado pela transferência de massa ao evaporar (ALPINA, 1978), obtém-se a Equação de Merkel, descrita na Equação 3.4:

$$\boxed{\frac{\sigma \cdot dF}{G_l} = \frac{c_l \cdot dt_l}{i^* - i}} \quad (3.4)$$

Onde:

$c_l$  = Calor específico da água

$G_l$  = Vazão de água

$dt_l$  = Variação da temperatura da água

$dF$  = Variação de área de transferência de calor e massa

$\sigma$  = Coeficiente de transferência de massa

$i^*$  = Entalpia do ar saturado na temperatura da água

$i$  = Entalpia do ar na saída da torre

Integrando a Equação de Merkel e assumindo que  $K_v = (\sigma * F) / G_l$ , obtém-se a Equação 3.5, que é chamada de Equação de Merkel Integrada:

$$K_v = \int_{t_{l_1}}^{t_{l_2}} \frac{c_l \cdot dt_l}{i^* - i} \quad (3.5)$$

Onde:

$t_{l_1}$  = Temperatura da água na entrada da torre de resfriamento

$t_{l_2}$  = Temperatura da água na saída da torre de resfriamento

$c_l$  = Calor específico da água

$i^*$  = Entalpia do ar saturado na temperatura da água

$i$  = Entalpia do ar na saída da torre

Por fim, do balanço térmico da torre de resfriamento, e assumindo-se o coeficiente  $\lambda$  como a relação entre a vazão de ar e a vazão de água, encontra-se a Equação 3.6:

$$\frac{G_g}{G_l} = \lambda = \frac{c_l \cdot (t_{l_1} - t_{l_2})}{i_2 - i_1} \quad (3.6)$$

Onde:

$t_{l_1}$  = Temperatura da água na entrada da torre de resfriamento

$t_{l_2}$  = Temperatura da água na saída da torre de resfriamento

$c_l$  = Calor específico da água

$i^*$  = Entalpia do ar saturado na temperatura da água

$i$  = Entalpia do ar na saída da torre

Relacionando-se os valores experimentais de  $\lambda$  e o coeficiente  $K_v$  para diversas torres de resfriamento submetidas com um mesmo diferencial de temperatura, mostrou-se que existe uma relação entre essas variáveis de acordo com a eficiência e o tipo de recheio de resfriamento que é utilizado (ALPINA, 1978), conforme é possível ver na Figura 3.5 abaixo:

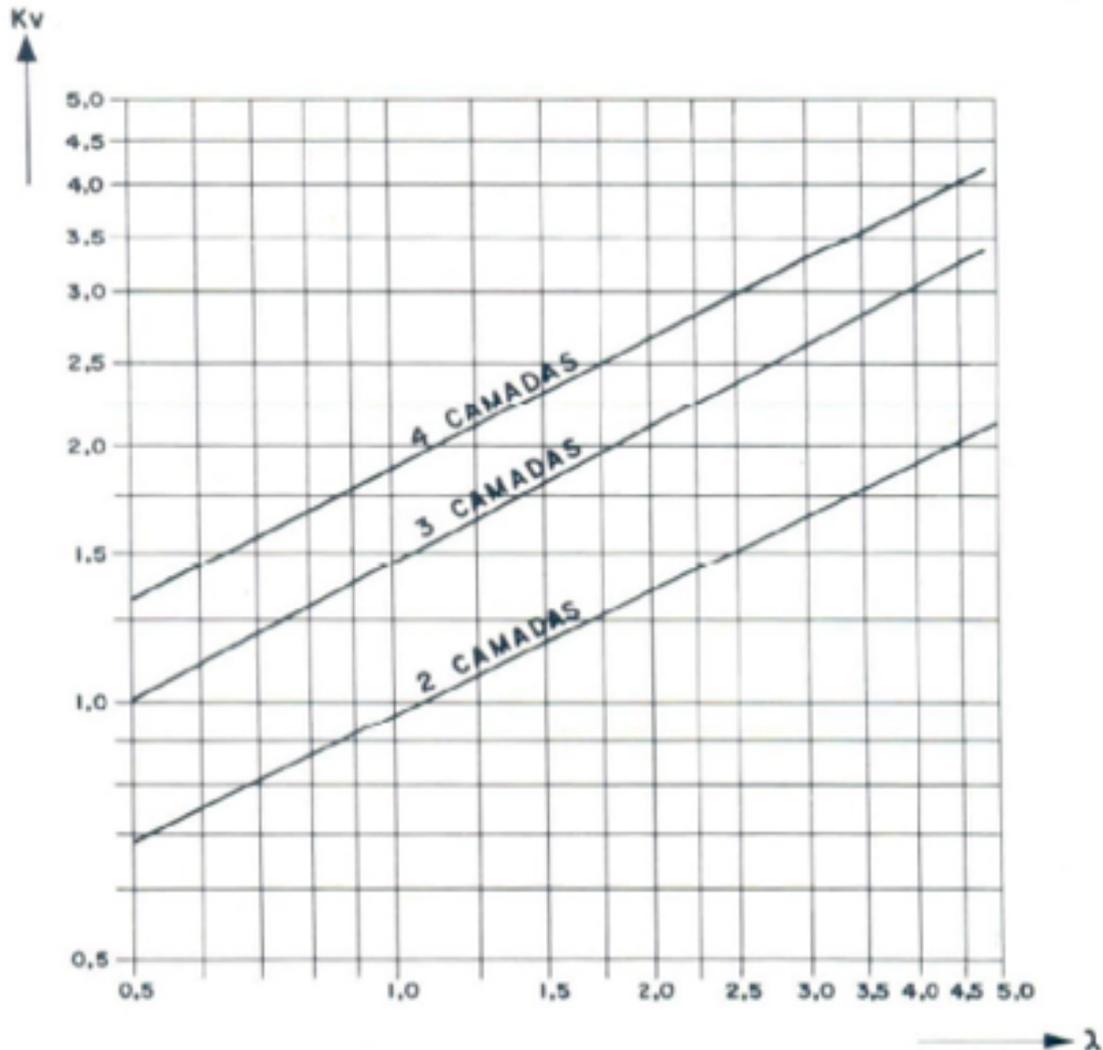


Figura 3.5: Relação entre  $K_v$  e  $\lambda$  para tipos de recheios diferentes e  $\Delta T$  fixo (ALPINA, 1978).

De posse da correlação acima, é possível chegar a uma conclusão importante para as torres de resfriamento que estão instaladas no clima brasileiro: como o resfriamento é feito principalmente pela etapa de evaporação (através do calor latente da água), busca-se recheios de alta eficiência para aumentar esse efeito. O efeito disso é que, como ocorre a perda somente de massa de água, há um aumento mais rápido dos ciclos de concentração (ALPINA, 1978). Nesse sentido, é necessário também compreender os balanços de massa envolvidos em uma torre de resfriamento.

Analisando as equações de balanço de massa de um sistema semiaberto, conforme demonstrado por DANTAS (1988), torna possível a visualização do fenômeno de concentração de matéria na água de resfriamento (denominado de Ciclo de Concentração desta matéria específica na água de resfriamento):

Partindo da seguinte nomenclatura:

- A - Vazão de água de alimentação;
- E - Vazão de água de evaporação;
- R - Vazão de água de respingo ;
- P - Vazão de água de purga;
- C - Ciclo de concentração - indica o número de vezes em que a qualidade da água se concentra devido ao efeito da evaporação .

Pelo balanço de massa básico desse sistema é o abaixo, em que a vazão de água de alimentação de uma torre de resfriamento deve ser capaz de repor a soma das vazões de água evaporada, perdidas por respingo (ou outras) e purgada.

$$\boxed{A = E + R + P} \quad (3.7)$$

Considerando-se agora as concentrações salinas (isto é, de sais dissolvidos na água) envolvidas em cada corrente, temos:

$$\boxed{A \cdot x_{ca} = E \cdot x_{ce} + R \cdot x_{cr} + P \cdot x_{cp}} \quad (3.8)$$

Pode-se considerar com razoável precisão que a concentração de sais na corrente de evaporação é nula ( $x_{ce} = 0$ ), uma vez que no efeito de evaporação descrito anteriormente só se considera a passagem da água para o ar até o limite máximo da saturação. Podemos considerar também que as concentrações salinas na purga e no respingo são as mesmas ( $x_{cp} = x_{cr} = x_{cs}$ ), já que ambas são parte do mesmo sistema de resfriamento. Desta forma, temos que:

$$\boxed{A \cdot x_{ca} = (R + P) \cdot x_{cs}} \quad (3.9)$$

Quando o sistema evaporativo de resfriamento entra em equilíbrio nas concentrações salinas desejadas (isto é, que não provoque danos à integridade dos equipamentos alimentados através de fenômenos de corrosão ou deposição de sólidos, que serão descritos mais adiante) utilizando-se de purgas e respingos, as quantidades de sólidos dissolvidos que entram pela água de alimentação tornam-se iguais às removidas pelas purgas e respingos. Desta forma, tem-se que:

$$\boxed{\frac{x_{cs}}{x_{ca}} = C = \text{constante}} \quad (3.10)$$

E a esta constante C é que chamamos de ciclo de concentração, isto é, o número de vezes em que a água de alimentação se concentrou no sistema, ou seja:

$$C = \frac{E + P + R}{P + R} \quad (3.11)$$

O que pode ser reescrito também como:

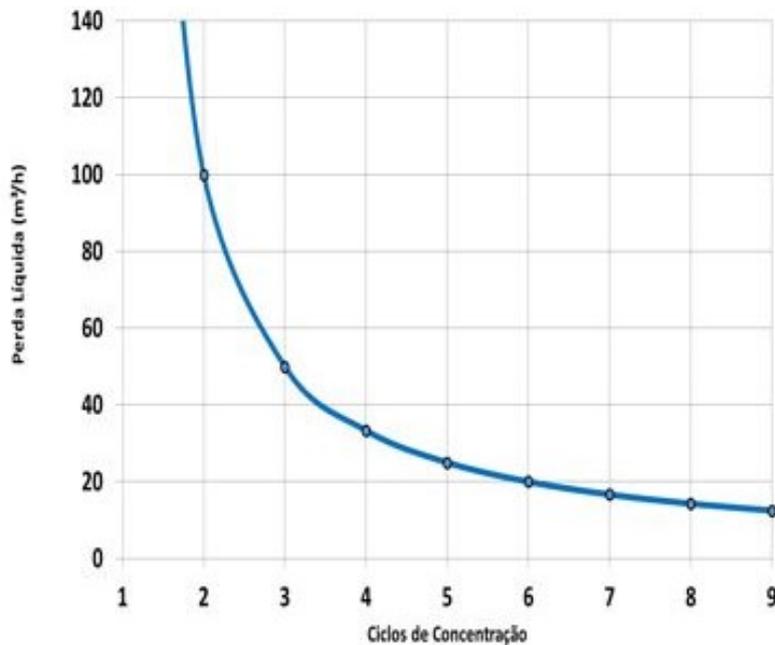
$$C = \frac{E}{P + R} - 1 \quad (3.12)$$

O que se pode observar da equação 3.10 é que o contaminante não-volátil que exista na água de reposição será concentrado na água de circulação devido a evaporação da água, e pela equação 3.12 vemos que o controle dessa quantidade de concentração deve ser feito através do uso controlado da purga e das perdas por respingo. Observa-se também que, para uma mesma taxa de evaporação, manter o ciclo de concentração baixo implica em uma soma de purga e respingo alta, o que implica em uma maior quantidade de água de reposição, conforme demonstrado na equação 3.7.

Assim, um dos principais controles de processo é realizado na operação de um sistema de resfriamento é otimizar o ciclo de concentração de sais de tal forma que seja possível minimizar o uso de água de reposição, sem que ocorram danos acentuados a integridade dos equipamentos devido a alta concentração salina.

Embora pareça atrativo operar com ciclos baixos para evitar essa concentração salina, a Equação 3.12 demonstra que o valor da perda aumenta muito quando se tenta buscar ciclos cada vez menores. Na Figura 3.6 elaborada a partir de uma torre de resfriamento fictícia de taxa de evaporação constante, é possível visualizar o aumento da vazão de água de reposição quando se começa a reduzir o ciclo de concentração na torre de resfriamento. É possível ver que a vazão de água de reposição para repor as perdas líquidas em um sistema de ciclo de concentração 6 é cinco vezes menor que para um sistema de ciclo de concentração 2, por exemplo.

Figura 3.6: Representação da variação da perda líquida em função de um aumento ou redução do ciclo de concentração em uma torre de resfriamento de taxa de evaporação constante (Elaborado pelo autor).



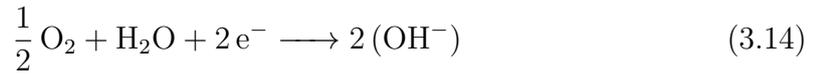
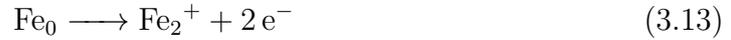
### 3.3.2 Controle de corrosão e depósitos nos sistemas de resfriamento

A respeito da integridade de equipamentos nos sistemas de resfriamento, a corrosão é o mais grave deles.

Como mencionado pelo manual da NALCO (1979), a corrosão pode ser entendida como a tentativa da natureza de transformar metais que foram ordenados em ligas metálicas de volta a sua forma original de compostos minerais, com suas etapas apresentadas abaixo. Por exemplo, o ferro é encontrado em sua forma oxidada na natureza ( $\text{Fe}^{2+}$ ) enquanto na sua aplicação em ligas metálicas, ele está em sua forma elementar ( $\text{Fe}^0$ ). Na presença da água e do oxigênio, ocorre o ataque desse material, revertendo o ferro elementar de volta à sua forma de óxido. Embora o processo corrosivo seja deveras complicado, ele pode ser compreendido como uma reação eletroquímica envolvendo 3 etapas:

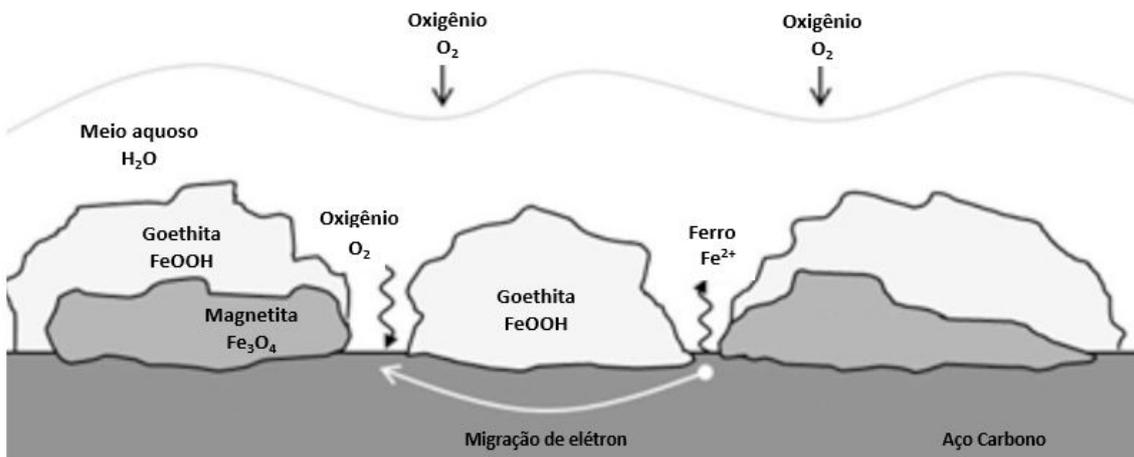
1. Em uma região do metal chamada de zona anódica ocorre o ataque da água no ferro, transformando o  $\text{Fe}^0$  em  $\text{Fe}^{2+}$  (Equação 3.13).
2. Nesse ataque, são perdidos 2 elétrons do ferro, que migram pela superfície do aço até a zona catódica.
3. O oxigênio na solução aquosa se desloca para a região do catodo e completa o circuito elétrico usando os elétrons que fluem do catodo para formar íons de

hidroxila ( $\text{OH}^-$ ) na superfície do metal (Equação 3.14). Na ausência de oxigênio, íons de hidrogênio participam da reação no catodo no lugar do oxigênio e completa o circuito elétrico (Equação 3.15).



Por fim, um esquemático do processo corrosivo do aço carbono na água pode ser visto na Figura 3.7. Para a análise e acompanhamento da corrosividade da água de resfriamento ao sistema, utiliza-se a marcha analítica prevista pela ASTM (*Standard Test Method for Corrosivity of Water in the Absence of Heat Transfer - Weight Loss Method*), que fornece uma maneira padronizada e estruturada de calcular a perda de massa de um cupom de corrosão de determinada metalurgia ao longo de determinado tempo de exposição ao ambiente corrosivo (neste caso, ao sistema de resfriamento).

Figura 3.7: Esquemático de um processo de corrosão do aço carbono na água (adaptado de SILVA *et al*, 2019)



Como descrito por DANTAS (1988) as formas mais comuns de corrosão em sistemas de resfriamento são por aeração diferencial, pilhas galvânicas, corrosão ácida, corrosão por cloretos, corrosão por gás sulfídrico, tubulações tensionadas, corrosão seletiva e corrosão microbológica. Destas, destaca-se a corrosão por aeração diferencial, que ocorre sob depósitos porosos de origem orgânica ou inorgânica, onde as partes mais aeradas do metal funcionam como catodos e as menos aeradas (onde ocorre o processo corrosivo, sob o depósito) como anodos. Os produtos de corrosão

da região anódica se acumulam, formando tubérculos cujo o crescimento independe das concentrações de inibidores de corrosão existentes na água de resfriamento, o que evidencia a gravidade desse mecanismo de corrosão para os metais do sistema. Esse tipo de mecanismo de corrosão corresponde a mais de 70% da corrosão encontrada em um sistema de resfriamento (DANTAS, 1998). Associado à corrosão microbiana, estes dois são os mecanismos de corrosão majoritários nos casos avaliados de corrosão em sistemas de resfriamento.

Em função destes diversos problemas que podem ocorrer devido à um descontrole da qualidade da água circulante no sistema de resfriamento, diversos padrões de controle de qualidade foram criados ao longo dos anos por diversas agências e empresas especializadas para monitorar a qualidade da água de reposição na entrada da torre de resfriamento.

Além disso, para garantir que não existam as ocorrências adversas citadas anteriormente no sistema de resfriamento, não basta somente o controle de qualidade da água de reposição. A qualidade da água circulante também deve ser mantida dentro dos seus limites de controle específicos para evitar a corrosão, incrustação, deposição e outros. Mais do que somente controlada, devem ser dosados produtos químicos específicos para garantir que a água circulante não represente um risco aos equipamentos dos sistemas de resfriamento em suas condições mais extremas de temperatura, qualidade e vazão. Embora existam alternativas tecnológicas para tratamento de água de resfriamento, a prática mais consolidada consiste na aplicação de inibidores de corrosão, dispersantes e biocidas.

Dos inibidores de corrosão, a combinação Fosfato-Zinco-Azóis é uma mistura bastante utilizada em sistemas de resfriamento já que é eficaz, protege ligas de cobre e não envolve o uso de cromatos (DANTAS, 1998).

O conjunto desses produtos busca interromper, principalmente, os processos corrosivos que podem acontecer nas superfícies metálicas. Como demonstrado anteriormente, a corrosão acontece em três etapas distintas, cada uma com velocidade diferente, de forma que o processo é governado pela etapa mais lenta, que é a etapa governada pelo oxigênio (ou hidrogênio). Inibir esta ou qualquer uma dessas etapas impede a ocorrência do processo corrosivo caracterizado pelas equações 3.13, 3.14 e 3.15 (NALCO, 1979).

Conforme dito por DANTAS (1988) inibidores de corrosão são produtos químicos que, adicionados na água em baixas concentrações, reduzem ou eliminam a corrosão sobre diferentes metais. Os inibidores mais comumente utilizados para tratamento de água de resfriamento são classificados como anódicos, catódicos e azóis (que é específico para ligas de cobre):

- Inibidores anódicos: São inibidores que interferem na formação do produto de corrosão do ferro, em meio aerado ou não, dependendo do tipo utilizado. A

função destes inibidores é fazer com que o produto de corrosão usual poroso e não-aderente ( $\alpha$  Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) assuma uma forma de óxido de ferro cúbico ( $\gamma$  Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) que é fortemente aderente, contínuo, sem porosidade e de alta resistividade elétrica. A prática mais comum são o uso de inibidores não-oxidantes como o ortofosfato

- Inibidores catódicos: São inibidores de barreira porque eles formam, em conjunto com íons de cálcio e zinco, produtos coloidais com carga elétrica positiva que migram para os micro catodos e neles se precipitam de forma aderente, contínua e sem porosidade, formando um filme protetor que restringe o suprimento de oxigênio para a superfície. Os teores residuais destes inibidores devem sempre ser mantidos para permitir a formação da barreira de proteção.
- Azóis: Estes inibidores são produtos orgânicos da classe dos azóis que tem alta afinidade com íons de cobre em solução da água de resfriamento. Os azóis atuam depositando os íons de amônio nas superfícies de cobre e em suas ligas formando uma barreira de alta proteção. Em decorrência desta barreira depositada, a diferença de potencial existente entre o cobre o ferro se anula e as concentrações utilizadas para protegê-los poderão ser reduzidas drasticamente.

Conforme NALCO (1979) a película de filme protetor formada pelo inibidor catódico descrita anteriormente também aplica uma proteção adicional através da inclusão de um metal de sacrifício (usualmente o zinco) que possui uma maior prioridade ao ataque galvânico que os outros metais que compõem o sistema (como o ferro). Como esse inibidor é consumido para evitar ao ataque ao ferro, a manutenção do residual de zinco deve ser constante no sistema para garantir que existe residual para evitar a corrosão.

Em todos os sistemas de resfriamento, é comum a presença de microrganismos já que a estes são incorporados devido a absorção de poeiras e gases do meio ambiente, se proliferando e produzindo diferentes problemas. O crescimento de microrganismos na água de resfriamento deve ser controlado a fim de evitar a formação de microrganismos sésseis, que são organismos envolvidos por uma camada de polímeros orgânicos insolúveis em água e formadoras de biofilme. A razão disso é que, conforme citado por DANTAS (1988), este biofilme formado ocasiona os mais graves problemas encontrados nos sistemas de resfriamento, tais como a formação de pilhas de aeração diferencial nos metais utilizados, aglutinação de sólidos em suspensão na água, provocando incrustações capazes de bloquear completamente permutadores de calor e outros equipamentos, crescimento de microrganismos causadores de processos corrosivos nos metais utilizados no sistema e o crescimento de algas nas torres de resfriamento, capazes de interferir na eficiência da troca térmica ou correr as estruturas civis de madeira ou aço desses equipamentos, provocando em último caso o

colapso dos mesmos. Esses microrganismos já foram bem estudados e identificados, sendo compostos por variados gêneros de algas, fungos e bactérias. Para realizar o controle dos microrganismos na água e, conseqüentemente, da corrosão e deposição microbiológica, aplicam-se produtos químicos denominados biocidas.

Biocidas são produtos químicos utilizados com o propósito de eliminar os microrganismos indesejáveis ou inibir o crescimento dos mesmos, de tal forma que não causem danos ao processo de troca térmica (DANTAS, 1988). Algumas características recomendadas que devem possuir são: baixo custo operacional nas dosagens aplicadas, um largo espectro de ação com eficiência sobre diferentes tipos de microrganismos, não ser volátil e possuir uma alta biodegradabilidade para evitar problemas nas estações de tratamento de efluentes. Apesar de difícil, a eliminação completa de todos os microrganismos de um sistema de água de resfriamento não é necessária. Manter a concentração dos microrganismos em níveis baixos já é o suficiente para garantir que não haja corrosão e depósitos.

A cloração da água possui como objetivo principal destruir ou inativar os microrganismos existentes. Além disso, a aplicação de cloro também promove uma melhora em geral da qualidade da água uma vez que ocorre a reação do íon livre de cloro com amônia, ferro, manganês, sulfeto e compostos orgânicos. O cloro gasoso quando dissolvido em água gera íons de cloro livre em forma aquosa, o ácido hipocloroso e o ácido clorídrico, de acordo com a Equação 3.16:



O ácido hipocloroso é um ácido fraco, cuja tendência de dissociação acarreta na formação de um íon hipoclorito. O hipoclorito, por sua vez, possui uma característica polar que permite que ele tenha facilidade em penetrar a membrana celular e inativar as enzimas por reação com os grupamentos de sulfidril. Além disso, a aplicação do cloro também ataca as ligações de hidrogênio existentes nas enzimas, coenzimas e nas moléculas de DNA e provoca o rompimento dessas ligações, que são fundamentais para a vida microbiana, provocando a morte microbiológica (DANTAS, 1988).

Uma vez que a dosagem de cloro em excesso pode produzir efeitos nocivos aos permutadores, como a queda do pH até níveis muito ácidos ou ataque ao aço carbono, é essencial que se monitore a quantidade de cloro residual no meio, para que exista cloro o suficiente para evitar o crescimento microbiano e não exista em excesso que provoque danos às ligas metálicas existentes nos sistemas de resfriamento.

As boas práticas em tratamento de água de resfriamento indicam que a aplicação do biocida à base de cloro deve ser precedida por uma completa remoção de matéria orgânica, algas, limos e fungos do sistema de resfriamento para que se tenha sucesso.

Além disso, também é necessária que sejam feitos os cálculos de tempo de ciclo do sistema, capacidade do clorador e tempo de cloração para que o programa de cloração seja um sucesso e evite a corrosão microbiológica (DANTAS, 1998).

A corrosão sob depósito é uma grande contribuição para a corrosão em um sistema de resfriamento. Para combater utiliza-se inibidores de incrustações cuja finalidade é evitar a deposição de sais minerais no interior do sistema. Esses produtos podem ser divididos entre agentes complexantes e de superfície. Os primeiros são capazes de reagir com cátions presentes na água, mantendo-os em solução sob a forma de complexos solúveis, enquanto os segundo têm uma ação de superfície, fazendo com que as concentrações sub-estequiométricas desses cátions não se precipitem, adsorvendo no seu núcleo os cristais ou deformando-os, impedindo seu crescimento (DANTAS, 1988). Existem quatro tipos de mecanismos para o controle de depósitos: agentes complexantes, dispersantes, agentes de superfície ativa e modificadores de cristais.

Agentes complexantes são produtos químicos com poder sequestrante, que reduzem o potencial de precipitação de sólidos com composição de cálcio, ferro, manganês e outros. Eles atuam na superfície dos sólidos que estão iniciando o processo de precipitação, interrompendo o processo.

Dispersantes são produtos químicos orgânicos eletricamente carregados, de forma que geram uma repulsão de cargas entre os sólidos, evitando a formação de coágulos e, conseqüentemente, a deposição.

Outros dispersante são os chamados surfactantes, que atuam na superfície ativa dos sólidos, mantendo-os suspensos em água. Alguns também podem possuir a capacidade de penetrar e dispersar biomassas, sendo chamados de biodispersantes.

Por fim, existem também os dispersantes que buscam mudar a estrutura cristalina formada. O objetivo não é propriamente evitar a deposição do sólido, mas fazer com que ele se deposite em uma estrutura cristalina que seja mais frágil e, assim, não forme depósitos severos no sistema

Assim, como resumo de um sistema de tratamento de água de resfriamento, DANTAS (1988) descreve também:

“Os inibidores de corrosão mais efetivos quando consistem da mistura de um inibidor anódico associado a um ou mais inibidores catódicos. A utilização de azóis que são inibidores específicos para o cobre e suas ligas deverá ser obrigatória quando estes metais estão presentes e benéfica quando aparentemente eles não existem casos de impurezas no aço carbono formando pilhas galvânicas. Os dispersantes são importantes para evitar deposições inorgânicas, capazes de gerar pilhas de aeração diferencial. Diferentes tipos de dispersantes sintéticos são hoje utilizados polimerizando monômeros de uma mesma natureza ou de naturezas diferentes, formando os dímeros e os trímeros. Muitos dispersantes possuem atividade específica sobre diferentes depósitos, tais como lama de fosfato,

silt, poeira ambiental e diferentes tipos de óxidos de ferro. Os biocidas mais utilizados são os oxidantes (cloro gás ou hipoclorito de sódio), em dosagens contínuas ou de choque, sempre ao abrigo da luz solar. Biocidas não oxidantes existem em quantidades razoáveis, basicamente divididos em venenos de enzimas e produtos que atuam sobre as membranas celulares ou citoplasmáticas. Quando utilizados, principalmente em sistemas de pequeno porte que não podem fazer um controle analítico da cloração, dosam-se produtos de naturezas diferentes, alternando-os semanalmente. [...]"

### 3.3.3 Reuso de água em sistemas de resfriamento

Segundo HESPANHOL (1999), os sistemas de tratamento para reúso em unidades de resfriamento semiabertos são relativamente simples, devendo produzir efluentes capazes de evitar a corrosão e a formação de depósitos, crescimento de microrganismos, formação excessiva de espuma e deslignificação de torres de resfriamento construídas em madeiras. Complementando essa afirmação, a rotina de tratamento de água de resfriamento deve ser adaptada para operação com água de reúso de forma a garantir a integridade do sistema de resfriamento. Além disso, o reúso macro-interno de efluentes tratados gera uma pequena desvantagem em relação a utilização de águas naturais, que é a temperatura um pouco mais elevada, o que pode interferir na eficiência de troca térmica. Porém, a temperatura é mais constante e menos susceptível a oscilações térmicas ambientais, tornando a operação mais estável.

Assim, a indústria que pretende fazer o reúso de seu próprio efluente deve possuir uma estação de tratamento capaz de enquadrar todos os seus contaminantes nos limites estabelecidos para a qualidade exigida como água de reposição. Além disso, deve ser feito o monitoramento do efeito da incorporação deste efluente tratado como água de reposição na qualidade final da água circulante no sistema de resfriamento. Se possível, os contaminantes devem ser removidos na estação de tratamento. Caso isso não seja possível, o tratamento químico da água circulante na torre de resfriamento deverá ser capaz de mitigar ou eliminar esse risco para a integridade dos sistemas abrangidos pela torre de resfriamento.

Nesse sentido, são definidos parâmetros e limites de controle de qualidade da água de resfriamento para evitar a formação de incrustações e depósitos. Na refinaria em questão, os parâmetros monitorados e os limites de controle praticados podem ser observados na Tabela 3.3 que foram fornecidos pela empresa tratadora de água de resfriamento SOLENIS (2019).

Tabela 3.3: Limite de qualidade da água de resfriamento (Adaptada de SOLENIS, 2019).

| <b>Parâmetro</b>  | <b>Limite de controle</b> |
|---|---------------------------|
| pH  | 7,0 a 8,0                 |
| Alcalinidade Total (mg CaCO <sub>3</sub> L <sup>-1</sup> )        | 15 a 200                  |
| Dureza Cálcio (mg CaCO <sub>3</sub> L <sup>-1</sup> )             | 15 a 150                  |
| Dureza Total (mg CaCO <sub>3</sub> L <sup>-1</sup> )              | 20 a 200                  |
| Condutividade (μS/cm)   | < 2.000                   |
| Sílica (mg SiO <sub>2</sub> L <sup>-1</sup> )                     | 150                       |
| Amônia (mg N-NH <sub>3</sub> L <sup>-1</sup> )                    | < 2,0                     |
| Óleos & Graxas (mg L <sup>-1</sup> )                              | < 20,0                    |
| Alumínio (mg Al <sup>+3</sup> L <sup>-1</sup> )                   | < 8,2                     |
| Sulfeto (mg S <sup>-2</sup> L <sup>-1</sup> )                     | < 2,0                     |
| Cloro Livre (mg L <sup>-1</sup> )                                 | 0,2 a 0,6                 |
| Ferro total (mg Fe L <sup>-1</sup> )                              | < 6,0                     |
| Cloreto (mg Cl <sup>-</sup> L <sup>-1</sup> )                     | < 400                     |
| Sulfatos (mg SO <sub>4</sub> <sup>-2</sup> L <sup>-1</sup> )      | < 400                     |
| Turbidez (NTU)  | < 140                     |
| Sólidos Suspensos Totais (mg L <sup>-1</sup> )                    | < 100                     |
| Fosfato Total (mg PO <sub>4</sub> <sup>-3</sup> L <sup>-1</sup> ) | 8,5 a 9,0                 |
| Zinco Total (mg Zn <sup>+2</sup> L <sup>-1</sup> )                | 2,5 a 3,0                 |
| Contagem total de bactérias (col/mL)                              | < 10.000                  |
| DQO (mg O <sub>2</sub> L <sup>-1</sup> )                          | < 80                      |

A qualidade da água de resfriamento circulante é uma combinação da qualidade da água de reposição, dos ciclos de concentração praticados e dos produtos químicos adicionados pelo programa de tratamento proposto. Assim, uma etapa fundamental para garantir que a qualidade da água de resfriamento circulante esteja dentro dos limites previstos é garantir que a água de reposição possua uma qualidade tal que permita que esses limites sejam atingíveis dentro das condições de ciclo de concentração e produtos químicos adicionais que são utilizados. Ao se analisar a Tabela 3.3 é possível ver que os limites de qualidade de água de resfriamento não são tão restritivos, de forma que podem ser plenamente atendidos pela água clarificada que hoje é utilizada como água de reposição, que é proveniente da estação de tratamento de água da refinaria

A estação de tratamento de água da refinaria recebe água bruta do rio Guandu e possui como tratamento uma etapa de clarificação que utiliza como coagulante o sulfato de alumínio, como floculante polieletrólitos aniônicos e injeção de cloro gás como agente biocida. Através da dosagem destes produtos, a maior parte dos sólidos suspensos e matéria orgânica são removidos. Os valores típicos dos parâmetros de qualidade da água clarificada, apresentados na Tabela 3.4 indica a presença de sólidos suspensos com uma baixa condutividade. Dessa forma, é possível ver que

essa corrente de água clarificada pode ser concentrada de 4 a 8 vezes, a depender do parâmetro, sem ultrapassar os limites estabelecidos na Tabela 3.3.

Tabela 3.4: Resultados típicos da água clarificada proveniente da estação de tratamento de água da refinaria (Adaptada de PETROBRAS, 2019).

| Parâmetro  | Percentil 85% dos resultados |
|--|------------------------------|
| pH   | 7,0                          |
| Turbidez (NTU)   | 22,7                         |
| Alumínio (mg Al <sup>+3</sup> L <sup>-1</sup> )            | 1,4                          |
| Ferro total (mg Fe L <sup>-1</sup> )                       | 1,0                          |
| Alcalinidade Total (mg CaCO <sub>3</sub> L <sup>-1</sup> ) | 30,0                         |
| Dureza Cálcio (mg CaCO <sub>3</sub> L <sup>-1</sup> )      | 14,0                         |
| Sílica (mg SiO <sub>2</sub> L <sup>-1</sup> )              | 10,0                         |
| Sólidos Suspensos Totais (mg L <sup>-1</sup> )             | 14,3                         |
| Condutividade (μS/cm)                                      | 118                          |

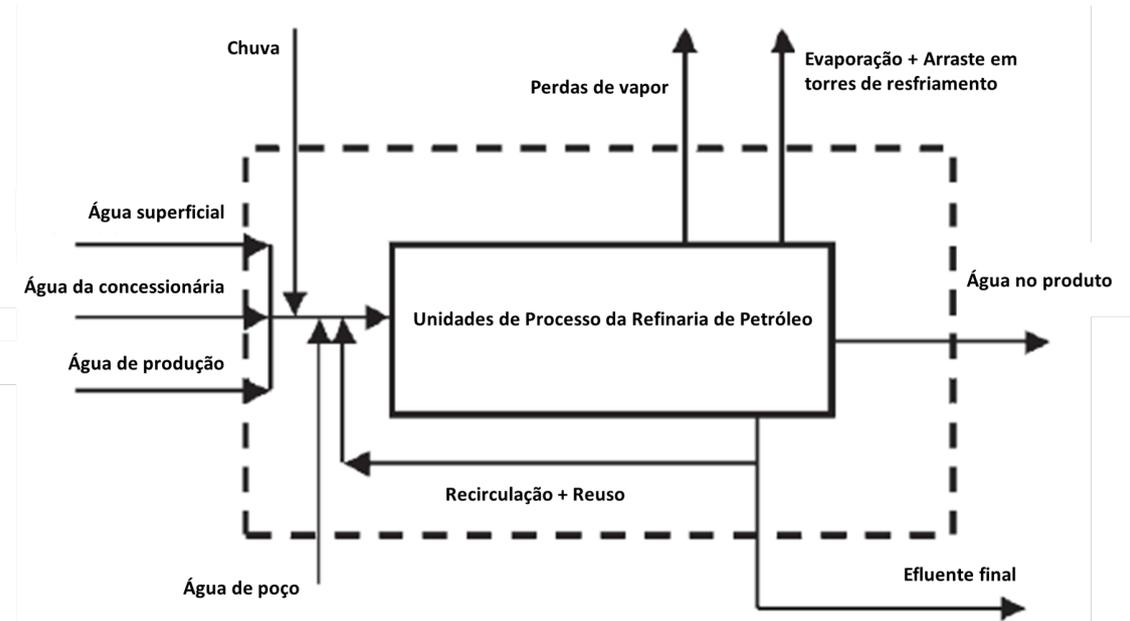
### 3.4 Consumo de água em uma refinaria de petróleo

Conforme descrito pela *International Petroleum Industry Environmental Conservation Association* (IPIECA, 2010), refinarias são sistemas complexos de múltiplas operações unitárias que dependem do tipo de petróleo processo e do tipo de derivado que se deseja obter, de forma que não existem duas refinarias idênticas. Dependendo do tamanho, do tipo de cru, dos produtos e da complexidade operacional, uma refinaria de petróleo pode ser a maior consumidora de água em relação às outras indústrias em uma região. Assim, o consumo de água de cada refinaria é tão único quanto a mesma. Um esquema do balanço hídrico de uma refinaria pode ser visualizado na Figura 3.8.

Tipicamente, as entradas de água em uma refinaria podem ser pela captação de uma água bruta, isto é, uma corrente de água que possivelmente deverá ser tratada para atender as finalidades industriais, ou pela compra de água de uma concessionária. Essas captações de água são tipicamente realizadas de maneira contínua, uma vez que a maior parte dos usos exigem um fluxo contínuo de água, como a geração de vapor ou reposição de água em sistemas de resfriamento. Além da água captada, existem outras fontes de água que devem ser consideradas, principalmente para o dimensionamento do sistema de tratamento de efluentes, como o caso da água de produção (uma parcela residual de água que vem com o petróleo cru e que usualmente é drenada nos tanques de recebimento de petróleo da refinaria) ou da água pluvial.

A água captada deve ser tratada para atender a qualidade necessária para cada uso. Um tratamento preliminar pode incluir etapas como gradeamento e sedimenta-

Figura 3.8: Esquemático do balanço hídrico de uma refinaria de petróleo (adaptado de IPIECA, 2010).



ção para remoção de sólidos suspensos, e etapas adicionais são realizadas de acordo com a finalidade. Tipicamente, uma planta de tratamento de água de uma refinaria produz qualidades de água distintas, que podem ser divididas em água de processo, água potável, água de caldeira, água de resfriamento, água de incêndio e água para utilidades (IPIECA, 2010). Uma breve descrição pode ser vista abaixo:

- **Água de processo:** É a corrente de água que entrará em contato com correntes de hidrocarbonetos, tipicamente para remoção de compostos inorgânicos (POMBO *et al*, 2013). Usualmente, utiliza-se água abrandada e isenta de sólidos para esta finalidade (IPIECA, 2010), sendo estes dois processos necessários para evitar um possível acúmulo de sólidos e incrustações dentro dos processos de produção, o que levaria a parada de uma unidade de processo;
- **Água potável:** Água potável é um bem necessário, tanto para utilização em cozinhas, banheiros e vestiários quanto para uso em chuveiros lava-olhos e chuveiros de emergência localizados nas unidades de processo. Tanto a água recebida pela concessionária quanto a água tratada pela própria ETA da refinaria podem ser disponibilizadas para este fim, atendendo, claro, as exigências legais de potabilidade conforme a Portaria 888/2021 do Ministério da Saúde.
- **Água de resfriamento:** Conforme mencionado, a torre de resfriamento é um dos maiores consumos de água em uma refinaria. A evaporação da água leva a concentração de sais no sistema de resfriamento de forma que a água circulante

deve passar por um tratamento para evitar a formação de corrosão, depósitos, proliferação de microrganismos e outros efeitos adversos, que podem reduzir a confiabilidade operacional da refinaria e dos seus equipamentos.

- **Água de incêndio**: Como o combate a emergências em uma refinaria consome volumes grandes de água, é comum que tais indústrias possuam um reservatório de segurança onde esse volume é armazenado para permitir o combate a uma emergência por horas sem interrupção na vazão de água. A água armazenada em reservatórios destinados ao uso em incêndio geralmente não necessita de tratamentos adicionais, a não ser que ela possua uma qualidade específica que impeça a formação de espuma quando em contato com os produtos químicos chamados de LGE (Líquidos Geradores de Espuma). Um exemplo de interferência acontece em plataformas de petróleo *off-shore*, onde o uso da água do mar interfere na formação da espuma devido ao excesso de salinidade. Para refinarias de petróleo, que ficam *on-shore*, não é esperado a necessidade de tratamento adicional.
- **Água de caldeira**: Assim como em usos de água de processo, a água para a alimentação de caldeiras de geração de vapor em altas pressões também necessita ser isenta de sólidos para evitar o acúmulo destes materiais ao longo do tempo no interior dos equipamentos quando a água passar da fase líquida para a fase de vapor. Pelo mesmo motivo, também deve-se remover os sais dissolvidos na água que alimenta estes sistemas. Destaca-se que quanto maior a pressão de operação da caldeira, menor a tolerância que ela possuirá para evitar uma acúmulo de sais que possa ser danoso, de forma que será maior a exigência de qualidade para utilizar como água de caldeira.
- **Água para utilidades**: Além dos usos descritos acima, também utiliza-se água na refinaria para usos comuns e rotineiros, como limpezas de áreas operacionais e equipamentos industriais. Nestes tipos de usos, uma água isenta de sólidos já atende a finalidade descrita, sendo frequente que tais usos utilizem a mesma água da água de processo.

Já as emissões de água de uma refinaria se dão principalmente através das perdas de vapor d'água para a atmosfera, tanto por alívios de vapor saturado ou superaquecido quanto por evaporação em sistemas de resfriamento, além do descarte de efluente tratado para corpo receptor ou outra alternativa de descarte (IPIECA, 2010).

Para facilitar o entendimento do conceito de consumo de água de uma refinaria, será adotado o conceito elaborado por MAHESHWARI (2019) que determina esse consumo como a quantidade de água doce captada de uma ou mais fontes, que é ou

perdida para a atmosfera ou não retornada ao meio ambiente com uma qualidade similar ou superior à que foi captada. Um estudo detalhado realizado por OTTS (1963) mostrou que as perdas de água de resfriamento por evaporação podem corresponder entre 65 a 90% do total de água captada por uma refinaria, a depender da configuração desta. ELLIS *et al* (2001) afirmam que o total das outras perdas de uma refinaria podem corresponder a somente 20% do total do evaporado em sistemas de resfriamentos.

Assim como é visto na Figura 3.8 em uma refinaria, muitos processos utilizam água, mas nem todos os usos exigem uma qualidade de água doce tratada, de forma que existem muitas possibilidades de usos sequenciais de uma mesma corrente de água, de recirculações e de reúso interno (IPIECA, 2010). Técnicas de otimização para maximizar as recirculações dessas correntes e minimizar o consumo de água, como a tecnologia *Pinch*, estão em avanço e um estudo da aplicação dessa tecnologia nas refinarias brasileiras foi realizado por POMBO (2013). Contudo, tal otimização não é o foco deste trabalho, que buscará analisar uma única oportunidade de reúso de efluente tratado.

Na Petrobras, o Relatório de Sustentabilidade de 2020 informa que a captação de água doce para as atividades de refino de petróleo e produção de derivados em 2020 foi de 121.613.000 m<sup>3</sup> (PETROBRAS, 2021) com um processamento equivalente de carga de petróleo de 102.915.492 m<sup>3</sup> (ANP, 2021), estabelecendo-se uma relação de 1,01 m<sup>3</sup> de água a cada 1,0 m<sup>3</sup> de petróleo processado, número bem próximo ao citado por POMBO *et al* (2013) de 0,96 m<sup>3</sup> m<sup>-3</sup> em refinarias ao redor do mundo e por MAHESHWARI *et al* (2019) de 0,5 a 1,5 L L<sup>-1</sup>.

Na França, que é um país que tem uma alta capacidade de geração de energia elétrica, o consumo de água de reposição para estes sistemas de resfriamento representou 55% do consumo total de água do país, enquanto o consumo doméstico foi de 15% no ano de 2008 (EUREAU, 2009).

### 3.5 Tratamento de efluente de uma refinaria de petróleo

Conforme definição de MANCUSO (2003) um sistema de tratamento de efluente, do ponto de vista da solução tecnológica adotada, é uma sequência de operações e processos unitários definidos em razão de três requisitos:

1. Das características do líquido a ser tratado;
2. Dos objetivos pretendidos com o tratamento;
3. Da capacidade de remoção de cada processo unitário.

Para que a prática de reúso de efluente tratado, para reposição de água em sistemas de resfriamento, seja um sucesso sem provocar perdas de produção na indústria por baixa confiabilidade operacional, a qualidade da água precisa apresentar características compatíveis com a qualidade exigida para a aplicação pretendida (LOPES JUNIOR, 2015). O nível de tratamento de um efluente é relacionado diretamente à eficiência de remoção de contaminantes presentes. Conforme SPERLING (2005) os níveis de tratamento podem ser divididos em preliminar (remoção de sólidos grosseiros), primário (remoção de sólidos suspensos e sedimentáveis), secundário (quando há predominância do processo biológico para a remoção de matéria orgânica e eventualmente de nutrientes como o nitrogênio e o fósforo) e o terciário (que tem por finalidade a remoção de poluentes específicos). Uma classificação para tratamento de efluente de indústrias refinarias de petróleo e petroquímicas citada por MIKHAK (2019) também acompanha a definição anterior de necessidade de pré-tratamento, tratamento primário, secundário e terciário. Complementa-se a informação afirmando que o efluente do tratamento primário não está enquadrado nem para descarte nem para reúso, onde esses limites só são atingidos após os tratamentos secundários ou terciários.

Conforme mencionado por JAFARINEJAD & JIANG (2019) as plantas de tratamento de efluentes de refinarias de petróleo e petroquímicas apresentam muitas similaridades com as estações de tratamento de esgotos (ETE). Porém, uma característica específica das estações de tratamento de despejo industrial (ETDI) desse tipo de indústria é que a sua etapa de tratamento primário costuma ser dividida em duas partes: a separação primária de óleo e água é realizada em separadores, como o API (*American Petroleum Institute*) ou outros, principalmente quando a quantidade de óleo prevista na entrada do processo biológico é acima de  $500 \text{ mg L}^{-1}$ , e uma separação secundária de óleo e água que é realizada por flutuadores, como o flutuador à ar dissolvido e outros, para realizar a remoção de pequenas gotas ou óleo emulsionado e sólidos suspensos. Adicionalmente às etapas de tratamento primário e secundário, filtros podem ser utilizados para o polimento do efluente.

As ETDI de refinarias de petróleo e petroquímicas realizam a redução dos contaminantes dissolvidos através do processo biológico, o que caracteriza o tratamento secundário. Como apontado por JUDD (2006), um dos maiores atrativos do processo biológico é a alta taxa de conversão de compostos orgânicos e outros contaminantes inorgânicos. No caso do MBR, a alta concentração de lodo biológico no reator comparado à quantidade de nutrientes disponíveis cria um ambiente em que as bactérias estão "famintas", de tal forma que não estão em condições microbiológicas para o crescimento celular (JUDD, 2006).

Como em todos os tratamentos biológicos, o efluente tratado deve ser separado da biomassa. No MBR a separação é feita com filtração em membranas, o que elimina

a necessidade de controle do tamanho do floco do lodo no reator, uma vez que não há necessidade da decantação do lodo biológico. No entanto, insere as dificuldades ou limitações que os processos de separação com membranas (PSM) possuem.

JAFARINEJAD & JIANG (2019) alegam que no reator biológico o óleo dissolvido e compostos orgânicos recalcitrantes podem ser transformados em compostos mais simples, podendo chegar em dióxido de carbono, água e metano, sob circunstâncias aeróbias, anaeróbias ou semi-anaeróbias. Neste sentido, um processo utilizado com sucesso em refinarias de petróleo é o MBR, que alcança eficiências superiores à 97% de remoção de matéria orgânica, embora possua uma relação custo-benefício mais alta que outras mais simples, como o de lodos ativados.

Porém, para empresas do ramo petrolífero que pretendem ou necessitam realizar um tratamento terciário adicional com osmose inversa, o MBR pode ser preferido em relação a outros processos unitários de remoção de sólidos como decantadores, filtrações e até microfiltrações. (IPIECA, 2010 e JAFARINEJAD, 2019).

Compreender o funcionamento dos processos e equipamentos existentes em uma ETDI é fundamental para o bom desempenho do tratamento do efluente. Nesse estudo, serão abordadas somente os processos instalados em cada etapa de tratamento na estação de tratamento da refinaria Duque de Caxias (REDUC/RJ), assim como o processo de osmose inversa. Um esquemático do funcionamento da estação de tratamento pode ser visto na Figura 3.9:

Figura 3.9: Etapas de tratamento de efluente da REDUC (Elaborado pelo autor).



### 3.5.1 Separador água-óleo API

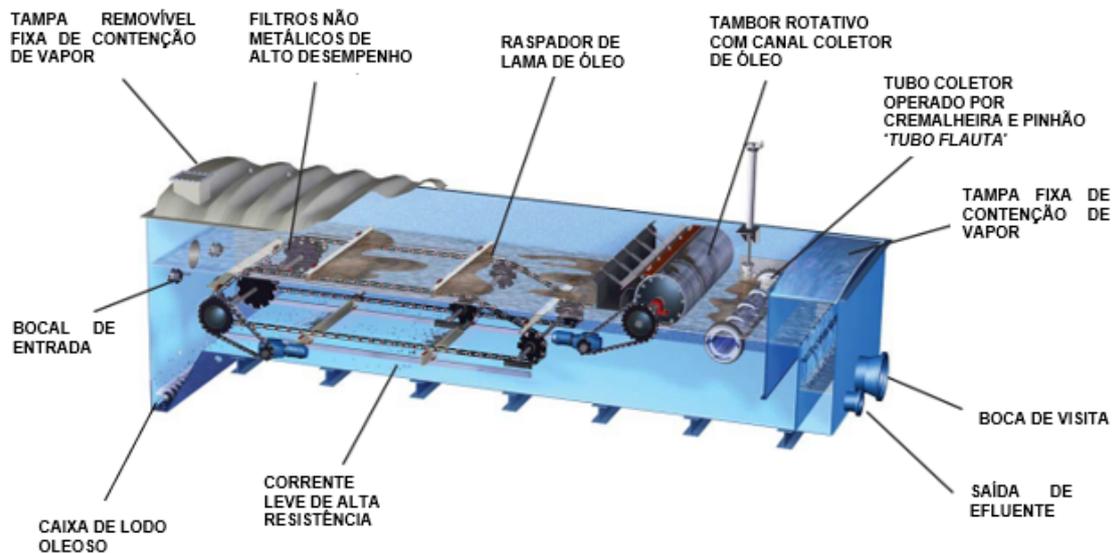
O separador água-óleo do tipo *American Petroleum Institute* (API) promove a remoção de óleos e graxas e sólidos suspensos presentes no efluente da refinaria. Esses equipamentos são efetivos para uma separação trifásica (água, óleo e sólidos suspensos) do efluente bruto na entrada da ETDI (IPIECA, 2010 e MIKHAK, 2019). A separação é conseguida pela diferença da massa específica entre os componentes (PRUIT, 2018) que tipicamente são a água, o óleo livre (menos denso que a água) e os sólidos suspensos (mais densos que a água). Os óleos livres que possuem glóbulos maiores que 20  $\mu\text{m}$  são separados por gravidade, de forma que esses separadores removem hidrocarbonetos com densidade de 0,68 a 0,95  $\text{g}/\text{cm}^3$  (TOMAZ, 2008).

O separador API, por sua vez, tem a capacidade de reter glóbulos de óleo com tamanhos superiores a 150 µm (TOMAZ, 2008).

Os separadores convencionais são caixas retangulares na qual a água escoar com uma velocidade baixa a fim de fornecer o tempo de residência necessário para a separação gravitacional das fases. A performance deste tipo de equipamento é uma função do projeto, condições operacionais e das características do óleo presente na água (ARTHUR *et al*, 2005). Uma atenção especial deve ser dada ao pH do afluente do equipamento, uma vez que pH elevados podem estabilizar as emulsões de óleo, reduzindo a eficiência do equipamento.

O separador API da REDUC é um modelo fechado de quatro canais com um acalmador de fluxo em sua entrada, possui uma ponte raspadora interna e rolos coletores em cada canal. A ponte raspadora opera continuamente e percorre toda a extensão do separador água-óleo em ambos os sentidos, sendo responsável por empurrar o óleo separado da água e que ficou acima da lamina d' água até os rolos coletores. Quando a ponte rolante escoar no sentido inverso, ela raspa o fundo do separador API enviando os sólidos suspensos que sedimentaram até um poço com uma bomba específica que enviará este sólido, com presença de óleo, para uma centrífuga, onde o óleo será recuperado e o sólido será enviado para o destino específico. Um esquemático do separador API em operação pode ser visto na Figura 3.10.

Figura 3.10: Esquemático de separador API (adaptado de *Oil and Gas online*)



Com esta separação primária de óleo, é esperado que seja removida uma grande parte do óleo não-emulsionado e dos sólidos grosseiros que poderiam sobrecarregar os processos posteriores de tratamento primário e secundário.

### 3.5.2 Flotador com ar dissolvido (DAF)

O flotador à ar dissolvido (DAF) é um equipamento eficiente para a remoção do óleo emulsionado. O óleo emulsionado é formado por gotículas com poucos micrômetros de diâmetro que, devido a ação das forças de repulsão eletrostática, não coalescem espontaneamente em partículas de diâmetros maiores, o que torna a separação gravitacional deste óleo difícil e exige muito tempo para a separação (BECHER, 1983). Assim, para promover a remoção deste óleo emulsionado, diversas técnicas podem ser utilizadas como adsorção, floculação, eletrocoagulação e flotação, podendo estas técnicas serem utilizadas em conjunto para melhor desempenho.

A flotação faz com que as partículas de óleo finamente suspensas sejam separadas ao aderir em bolhas de gás ascendentes. A teoria da flotação prevê que quanto maior forem os diâmetros das partículas de óleo e menor forem os tamanhos das bolhas de ar, mais eficiente será a remoção do óleo (MEDRZYCKA, 1993). Agentes coagulantes e floculantes são usados em conjunto com a flotação para favorecer a flotação das partículas de óleo com menores diâmetros (BARKER, 1971).

Para entender o funcionamento dos agentes coagulantes e floculantes é necessário entender como é se dá a agregação das partículas. VAN OLPHEN (1964) distinguiu os processos de coagulação e floculação da seguinte maneira:

- Coagulação é um processo irreversível no qual as primeiras partículas floculantes (que servirão para formar os flóculos durante a floculação) são formadas.
- Floculação é um processo reversível e é o resultado simultâneo da agregação e quebra de flóculos.

A agregação de partículas tanto para floculação quanto para a coagulação é o resultado de colisões e consequente aderência entre partículas, tornando-as coesas. Ambos os processos de coagulação e floculação são governados pelas forças eletrostáticas, de movimento Browniano, movimentos turbulentos e de sedimentação. A dosagem dos coagulantes busca reduzir as forças de repulsão eletrostática para facilitar os choques entre partículas que formem partículas maiores, denominados de coágulos. Já os agentes floculantes geralmente são longas cadeias poliméricas que buscam agrupar diversos coágulos, formando os flóculos, que possuem uma maior massa específica e facilitam a sedimentação. Como no caso o objetivo é a flotação das partículas, essas partículas de maior diâmetro são mais fáceis de serem arrastadas por ou de incorporarem as microbolhas de ar em sua composição, fazendo com que a sua massa específica fique menor que a da água.

Desta forma, a coagulação e floculação são realizadas através de etapas de físicas e químicas sequenciais para promover a agregação de sólidos suspensos em partículas grandes que serão separadas da água por sedimentação ou flotação (IPIECA, 2010).

As etapas de coagulação e floculação são a primeira etapa do tratamento com o DAF. A corrente com os flóculos formados entrará no flotador onde outras etapas físicas (como a injeção de ar para flotação, a raspagem do óleo flotado e a drenagem dos sólidos sedimentados) promoverão a remoção do óleo da água.

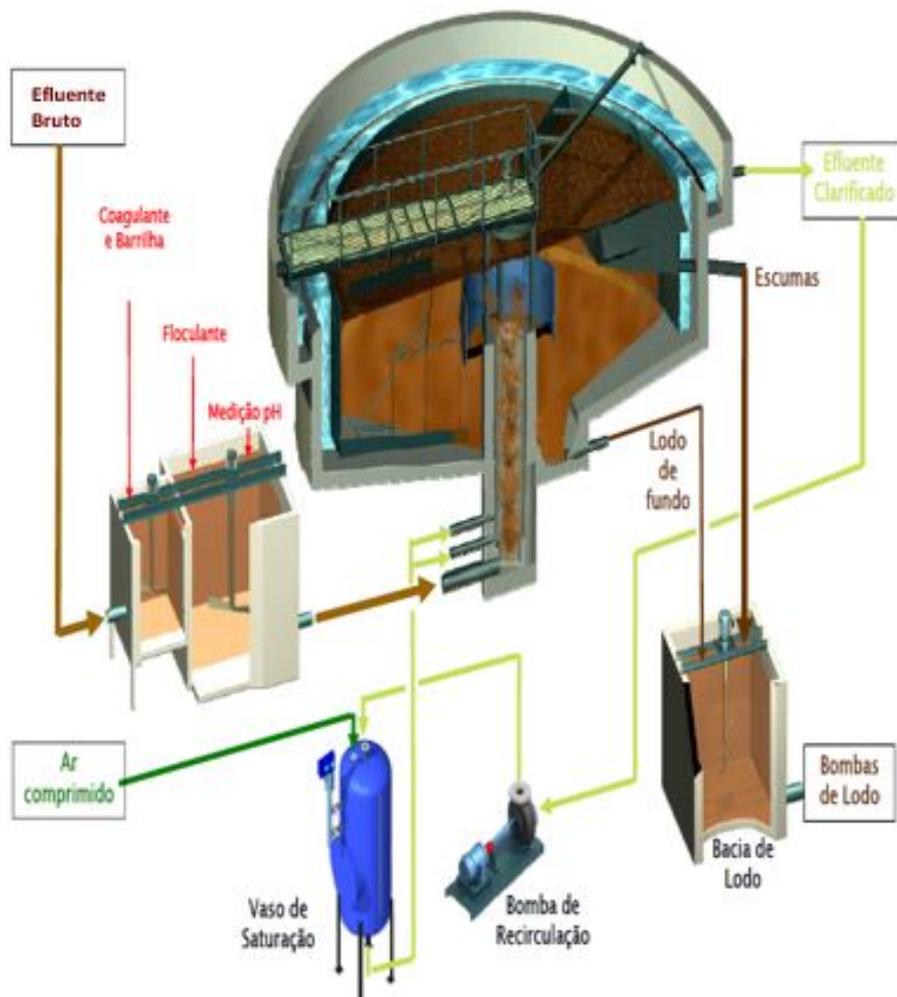
Quanto à técnica de flotação em si, existem três modelos principais: flotadores a ar induzido, a ar forçado e a ar dissolvido, embora o dissolvido seja o de maior eficiência entre os três. No flotador à ar dissolvido (DAF), o modelo instalado na refinaria em questão, 20% da vazão de efluente total do flotador é pressurizada no vaso de saturação. No vaso de saturação, ar comprimido é injetado até que se atinja a saturação de ar na água do vaso (que é o próprio efluente clarificado que saiu do flotador). Após a saturação, essa corrente é injetada no fundo do equipamento onde, com o auxílio de uma válvula agulha e de distribuidores instalados no fundo do flotador, são geradas bolhas de ar de pequenos diâmetros que favorecem a flotação do óleo (PURCHAS, 1977).

É importante destacar que o mecanismo de separação também segue o princípio da diferença de densidade entre a água e o sólido que se deseja remover. Nesse caso, porém, a densidade de material agregado após os processos de coagulação e floculação, quando em contato com as micro bolhas de ar, torna-se menor que a densidade da água, fazendo o efeito de flotação. Pode-se dizer que as bolhas de ar se juntam aos sólidos e gotículas de óleo presentes na água e as levantam até a superfície do flotador, onde são raspados para fora do equipamento (MIKHAK, 2019).

Com o auxílio dos produtos químicos e do ar dissolvido injetado, ocorre a separação do óleo e dos sólidos presentes da fase aquosa. Os flóculos que forem menos densos que a água se acumularão no topo do equipamento, enquanto os sólidos mais densos vão se acumular na parte inferior do equipamento. Uma vez que o acúmulo indefinido desse óleo e sólidos (chamados de lodo oleoso) no interior do equipamento leva a perda de eficiência do DAF (uma vez que começa a haver o arraste destes contaminantes para a saída de efluente clarificado), a remoção desses materiais separados é uma etapa operacional fundamental. A remoção é feita através de raspadores e coletores que direcionam esses materiais a locais específicos do flotador, onde estes são drenados para passarem por uma etapa de tratamento adicional específica, como o desaguamento, por exemplo.

Um esquemático do funcionamento desse flotador pode ser visto na Figura 3.11.

Figura 3.11: Esquemático do sistema de flotação DAF (Adaptado de SUEZ, 2017).



### 3.5.3 Filtração em cascas de nozes (FCN)

Em sistemas de tratamento de água é frequente a utilização de um sistema de filtração rápida para reter sólidos suspensos e outros materiais mais específicos que não foram removidos pelos processos de coagulação, floculação e flotação/sedimentação.

A filtração rápida utiliza como principal meio de exclusão de contaminantes a exclusão por profundidade, onde as partículas contaminantes da água vão encontrando cada vez dificuldades de permear pelo caminho tortuoso do leito e terminam ficando retidas neste. A medida que tais materiais vão ficando acumulados, a perda de carga no leito aumenta tornando o escoamento mais difícil. O acúmulo indefinido desses sólidos pode começar a provocar a perda da capacidade de retenção do leito, perdendo a eficiência de remoção de contaminantes e, por fim, a pressurização excessiva também pode fraturar o leito, formando um caminho preferencial que permite que a água escoe. Para recuperar a capacidade operacional desses filtros, o meio é retrolavado, onde a sujeira acumulada é descartada enquanto o leito é mantido. Por fim, para que a filtração rápida seja operacionalmente viável, é essencial que

o meio possua uma granulometria uniforme para que ocorra um perfil de filtração uniforme em todo o leito, minimizando caminhos preferenciais, o que garante um maior tempo de campanha até a retrolavagem.

A descrição do funcionamento é genérica para um sistema de filtração rápida genérico, mas a filtração com casca de nozes possui uma particularidade interessante a sistemas que trabalha com óleo residuais. HIRS (1976) descobriu e registrou em sua patente de 1976 que as cascas das *black walnuts* (em português, nogueira-preta) da espécie *Juglans nigra* possui uma polaridade negativa, do mesmo tipo que é esperado em efluentes oleosos de refinarias de petróleo, uma vez que o óleo confere essa característica de eletronegatividade. Ao se utilizar essas cascas como meio na filtração rápida, a eficiência de remoção de óleo aumentou uma vez que o óleo era repelido pelo meio, encontrando uma dificuldade ainda maior de permear pelo mesmo. Além disso, como esse tipo de casca possui uma rejeição ao óleo, ela pode ser limpa com facilidade em um processo de retrolavagem.

Essa característica em que o meio possui uma polaridade similar ao do efluente é um dos fatores determinantes para o sucesso de uma filtração rápida bem sucedida. O segundo fator determinante é que a retrolavagem praticada seja capaz de recuperar a capacidade de filtração do leito. Dessa forma, entende-se que as características inerentes à casca de noz a tornam uma aplicação perfeita para a remoção de óleo livre superficial. De fato, KASHAEV (2010) diz que as maiores evoluções tecnológica nos sistemas de filtração rápida com casca de noz foram em tornar os sistemas de retrolavagem cada vez mais eficazes.

Devido a essas características, os filtros com casca de nozes se tornarem particularmente atrativos em sistemas de tratamento de águas das indústrias do ramo de óleo e gás. A filtração utilizando casca de nozes apresenta-se uma ótima solução para remoção dos residuais de óleos existentes após os processos convencionais (como flotação a ar dissolvido) e já um processo consolidado para o polimento de efluentes com óleo em refinarias (KASHAEV, 2010).

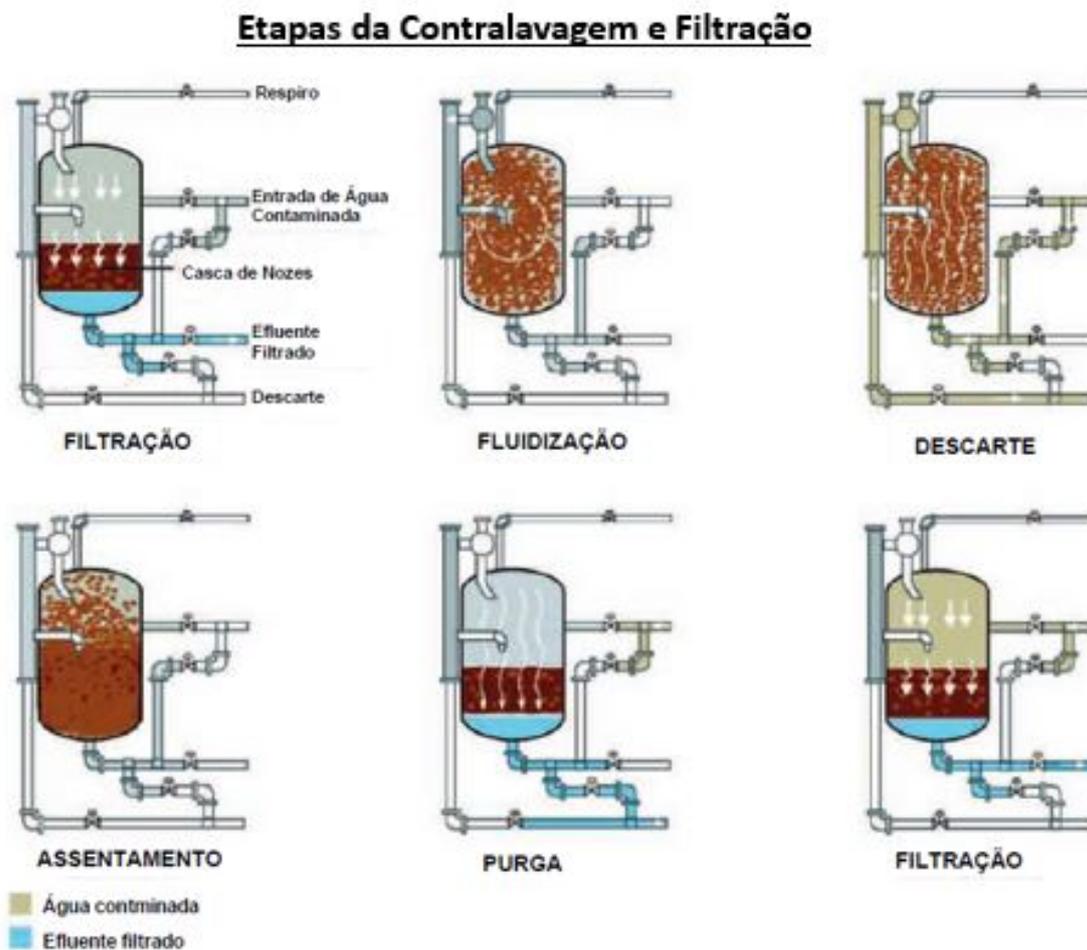
Os filtros casca de nozes são utilizados como unidades de polimento, operando com efluente contendo pequenas concentrações de óleos, normalmente inferiores a 50 mg L<sup>-1</sup>. Esses filtros apresentam um leito composto por cascas de nozes específicas que estão moídas, com partículas no tamanho de 12 a 30 *mesh*, as quais tem propriedades superficiais e resistência mecânica que permite sua circulação por bombas e tubulações sem prejuízo da integridade das partículas e sem provocar efeitos abrasivos ao aço-carbono (KASHAEV, 2010). Devido a uma afinidade moderada entre a casca de noz e o óleo, este tipo de material oferece uma boa eficiência de remoção desse contaminante, o que normalmente significa ter um filtrado com teores de óleo menores que 5 mg L<sup>-1</sup>.

Quando o filtro está em ciclo de operação, o efluente proveniente do flotor

é bombeado para dentro do vaso, entrando pela parte superior e passando através do meio filtrante, sendo o efluente filtrado coletado no fundo do vaso. O ciclo de limpeza é iniciado automaticamente, quando o meio filtrante fica obstruído pelas partículas de sólidos e/ou óleos, criando um diferencial de pressão entre a entrada e a saída do filtro, ou ainda, após um tempo pré-determinado de filtração.

Um esquemático do ciclo de operação de um filtro casca de noz pode ser visto na Figura 3.12.

Figura 3.12: Esquemático do ciclo de operação de um filtro casca de nozes (Adaptado de VEOLIA, 2021).



### 3.5.4 Biorreator com Membranas (MBR)

Uma vez que a maior parte dos contaminantes suspensos e emulsionados na fase aquosa foram removidos nas etapas do tratamento primário (S.A.O + DAF + FCN), resta agora a remoção de poluentes que se encontram dissolvidos na água. Para isso, a rota mais consolidada de tratamento é o tratamento secundário que, quando comparado às alternativas de tratamento de remoções (como oxidação química, por

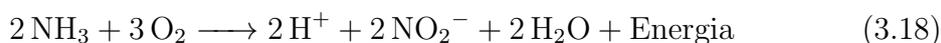
exemplo), é bem mais eficaz e possivelmente possui um menor custo operacional (à depender principalmente do preço da energia elétrica que é utilizada para a aeração).

A remoção desses poluentes no tratamento secundário ocorre através das reações biológicas necessárias para o metabolismo dos microrganismos existentes. Tais reações podem ser divididas entre reações catabólicas, que são as reações realizadas pela célula (como fermentação ou respiração celular) para a produção de energia através da degradação de nutrientes para que ela consiga desempenhar suas atividades, e anabólicas, que são reações que utilizam a energia gerada no processo catabólico para elaborar novos compostos, isto é, a reprodução celular (VON SPERLING, 2008).

As reações biológicas realizadas também dependem das condições do meio e dos nutrientes presentes. Os microrganismos sempre buscam realizar aquela reação biológica que gera a maior quantidade de energia. Na presença de água, oxigênio dissolvido e matéria orgânica, as células buscam realizar a respiração celular. Caso a disponibilidade de oxigênio dissolvido acabe e exista a presença de nitratos, caracterizando-se um meio anóxico, as células buscam essa rota de reação biológica para a geração de energia (VON SPERLING, 2008). Em condições de ausência de oxigênio (anaeróbias), outras reações biológicas são realizadas para obtenção de energia. Como no MBR estudado desta refinaria só existem reatores biológicos aerados, com presença de oxigênio dissolvido, não será entrado em detalhes das reações biológicas em meio anóxico ou anaeróbio.

Um esquemático com as reações biológicas realizadas pelos microrganismos de acordo com as condições do meio pode ser visualizada na Figura 3.13.

Sobre as reações em meio aeróbio, elas são a respiração celular e a nitrificação e podem ser descritas pelas Equações 3.17 e 3.18, respectivamente:

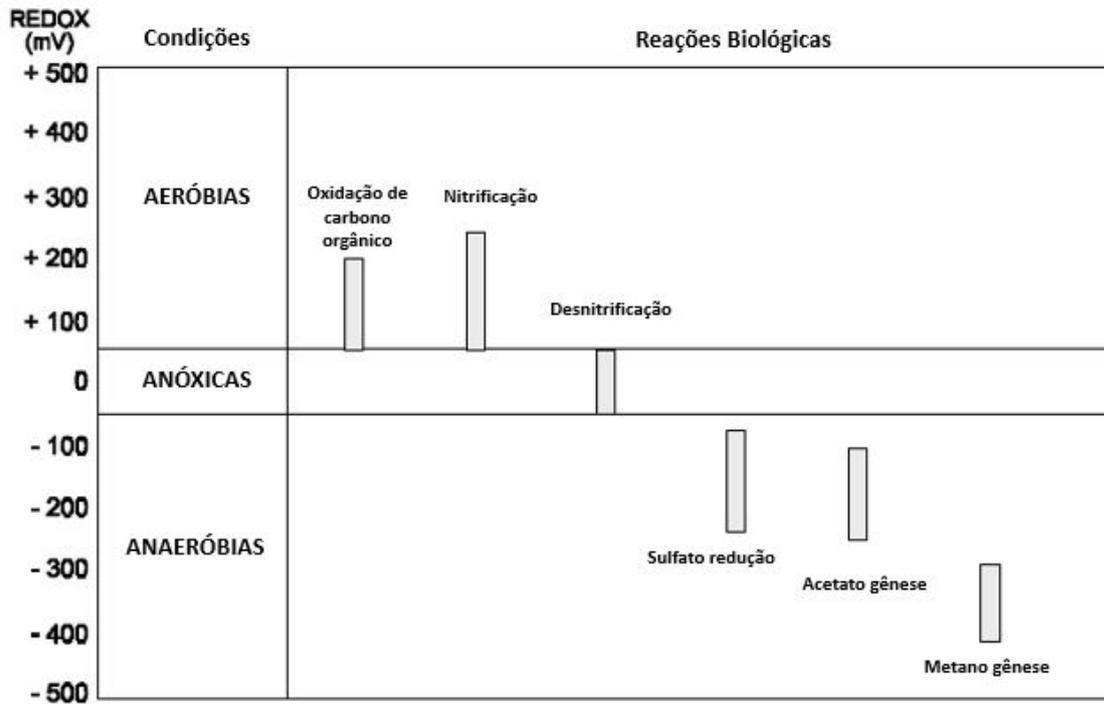


A biomassa presente no tratamento biológico para realizar a remoção dos contaminantes é bem diversificada, sendo constituída por bactérias, fungos e protozoários (BASSIN & DEZOTTI, 2008). Essa matéria orgânica pode variar em tamanho de flocos, podendo estar na forma particulada, coloidal ou até solúvel na água.

Conforme descrito por BASSIN & DEZOTTI (2008), pode-se dizer que a redução destes contaminantes segue uma sequência de etapas:

Em primeiro lugar, ocorre adsorção e absorção do contaminante orgânico pelos flocos de microrganismos. Em seguida, inicia-se a degradação das substâncias adsorvidas por enzimas extracelulares que as convertem as estruturas complexas em estruturas mais simples que podem ser absorvidas pela parede celular. A terceira

Figura 3.13: Esquemático reações biológicas e suas respectivas condições (Adaptado de VAN SPERLING, 2008).



etapa é são as reações metabólicas desses nutrientes no interior da célula, que gera energia para a síntese celular. Por fim, existe a auto-oxidação dos conteúdos celulares provocando a liberação de produtos orgânicos no meio e gerando a energia necessária para a multiplicação dos microrganismos.

Segundo VAN SPERLING (2008) todos os processos de tratamento biológico de efluentes ocorre em um volume definido por barreiras físicas. Naturalmente, uma concentração maior de microrganismos é capaz de abater uma maior quantidade de poluentes. Embora o tratamento possa ser feito em um volume definido com uma alta concentração de sólidos, não é interessante que essa biomassa formada seja perdida no descarte do efluente final. Para isso, os projetos de lodos ativados utilizam um decantador secundário para manter essa biomassa, enquanto somente a água, com seus contaminantes abatidos através das reações biológicas, era descartada (VON SPERLING, 2008).

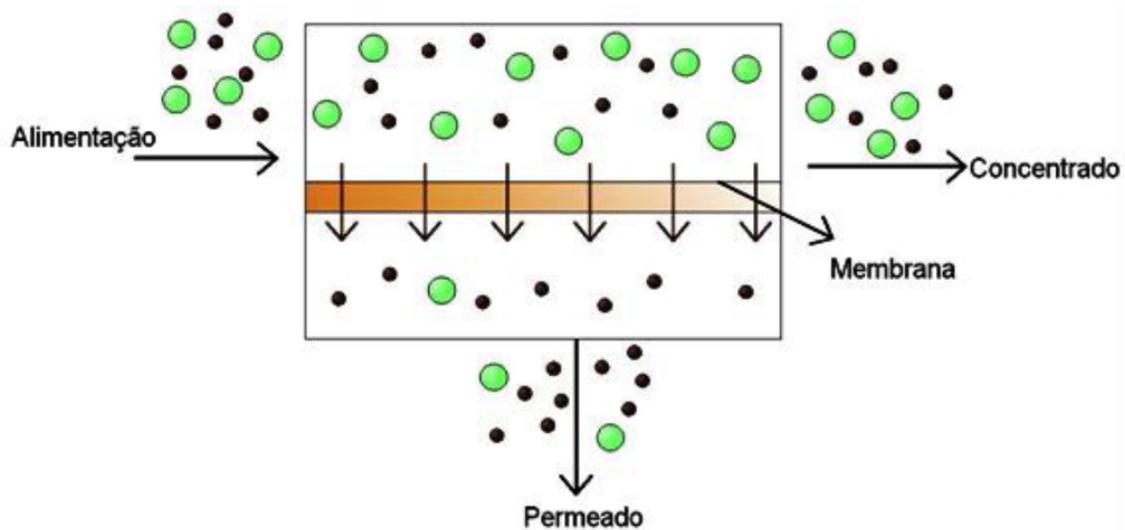
Porém, uma vez que esses clarificadores possuem taxas de sedimentação limitadas, a concentração do lodo no reator é limitada por sua taxa de sedimentação no decantador secundário. Isso termina por restringir a quantidade máxima de biomassa que é possível de se manter em um volume definido, restringindo também a quantidade de contaminantes que é abatida. Para uma carga maior de contaminantes, é necessário um maior volume de reator biológico e/ou um maior clarificador secun-

dário para evitar essa perda de sólidos, o que exige mais área, que nem sempre está disponível em uma indústria.

Com o surgimento dos processos de separação com membranas (PSM), foi identificada a possibilidade de melhoria no tratamento biológico nesses biorreatores. Desde que a membrana seja capaz de manter sua permeabilidade e a rejeição a biomassa, torna-se possível trabalhar com biorreatores mais compactos e com concentração de sólidos maiores.

Em tratamento de água e efluentes, uma membrana pode ser considerada como um material que permite que alguns componentes químicos ou físicos passem pela membrana de maneira mais rápida que outros componentes, atuando como uma barreira seletiva. Diz-se então que esse material possui uma seletividade ao que é permeável ou não, sendo que o que não é permeado é retido, considerado como rejeitado pela membrana. Em um fluxo contínuo, assim, a membrana produziria duas correntes distintas: uma de permeado, pobre nos materiais que foram retidos pela membrana, e uma de rejeito, rica nos materiais que foram retidos pela membrana. Uma representação esquemática desta separação pode ser vista na Figura 3.14.

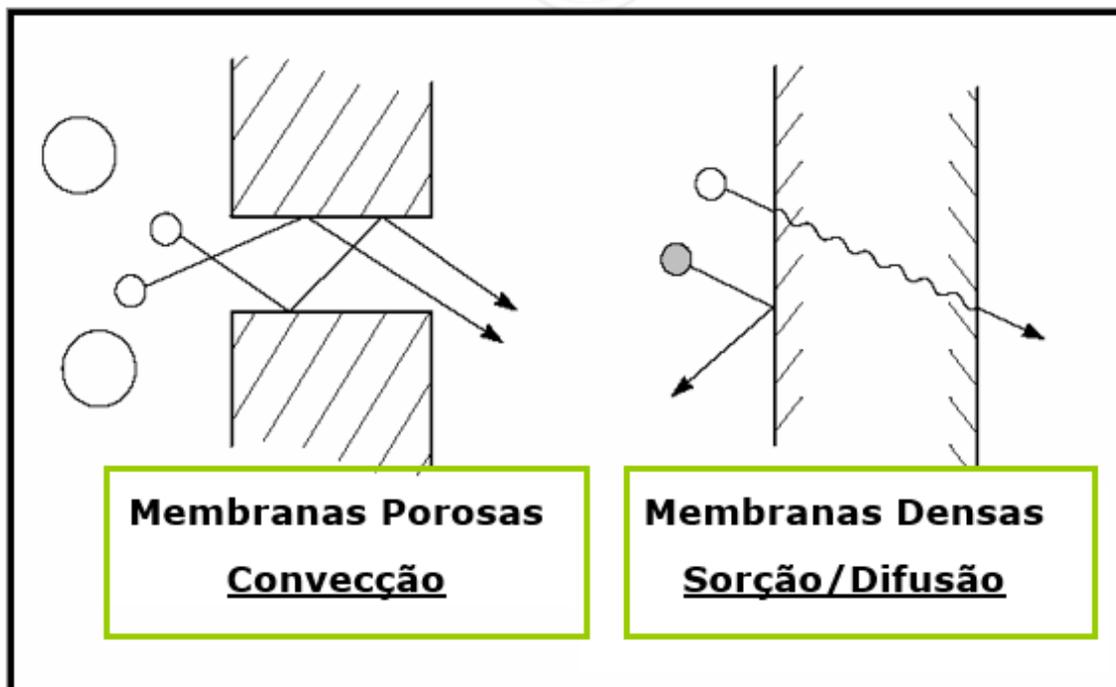
Figura 3.14: Esquemático de uma separação de duas fases realizadas por uma membrana (Adaptado de HABERT, 2004).



Essa rejeição de material termina por ser uma limitação a ser combatida nos PSM, uma vez que esses compostos que ficam retidos tendem a se acumular na superfície da membrana, formando depósitos que terminam a levar à vários fenômenos como a redução da vazão de água para uma pressão transmembrânica (PTM) definida (isso é, uma queda no fluxo), ou ao aumento da PTM necessária para se manter uma mesma vazão em um mesmo fluxo (representando uma perda de permeabilidade) (JUDD, 2006).

Quanto à realização da separação por membranas, pode-se dizer que a seletividade de uma membrana pode ser realizada através do seu tamanho de poro ou pela diferença na interação dos solutos com o material da própria membrana. Membranas como as de microfiltração (MF) são porosas e realizam uma separação por exclusão de tamanho, conseguindo separar sólidos suspensos da água em um processo em que governa o transporte convectivo, mas não consegue reter os sólidos dissolvidos na água. Já membranas como as de Osmose Inversa (OI) conseguem reter até mesmo íons monovalentes como o Sódio ( $\text{Na}^+$ ) ou Cloreto ( $\text{Cl}^-$ ) (JUDD, 2006) através do mecanismo de sorção-difusão que governam o escoamento nesta condição, em que o transporte da água pela membrana se dá através dos espaços intersticiais presentes no material que forma a membrana. Neste caso a membrana é uma fase densa e o permeado flui através do volume livre presente no material. Um esquemático destes mecanismos de transporte pode ser visto na Figura 3.15.

Figura 3.15: Esquemático de mecanismos de transporte em membranas (Adaptado de HABERT, 2004).



O estudo do modelo de membranas em fibra-oca foi iniciado pela Dow Chemical em 1966 com sua comercialização nos anos seguintes pela Dow, Du Pont, Monsanto e outros foi um dos fenômenos que revolucionou o uso de tecnologia de membranas (BAKER, 2004), uma vez que a aplicação desse conseguiu permitir a criação de módulos compactos com alta área superficial em relação as membranas planas que eram utilizadas na época, apesar do menor fluxo, para membranas de materiais idênticos (BAKER, 2004). A aplicação de membranas de ultrafiltração em forma de fibra-oca no tratamento de efluentes surgiu na década de 80 pela Kubota<sup>®</sup> e na década de 90 por parte da Zenon, com a instalação da primeira membrana ZeeWeed<sup>®</sup> em 1993 que teve subseqüentes melhorias no projeto ao longo dos anos, além da inclusão da aeração cíclica em 2000, aumentando a eficiência geral dessas plantas de tratamento (JUDD, 2006). Com a descoberta de que a aeração em forma de golfadas ("*slug-flow*") é mais eficiente em relação aos demais tipos, conseguiu-se melhorar os resultados de permeabilidade ao longo do tempo operacional (JUDD, 2006).

Porém, um inconveniente do uso de membranas para retenção da biomassa em relação a um decantador secundário é que a formação de substâncias poliméricas extracelulares (EPS), que possuem diversos componentes, formam depósitos e incrustações nas membranas de ultrafiltração, fato que já foi amplamente estudado por diversos estudos (JUDD, 2006). Para se manter essa permeabilidade, as membranas devem fazer uso constante de aeração, retrolavagens e limpezas químicas de manutenção e recuperação de forma que as incrustações sejam removidas da superfície da membrana, recuperando a permeabilidade da mesma. O fato do reator biológico trabalhar com uma alta concentração de sólidos suspensos em relação a um sistema de lodos ativados também promove um ambiente onde a formação de depósitos na superfície da membrana é favorecida.

Por fim, destaca-se que no tratamento de efluente da refinaria em questão, é utilizado um MBR para realizar a etapa de tratamento secundário que opera com uma alta concentração de sólidos suspensos dentro do reator biológico (superior à 5.000 mg L<sup>-1</sup>).

## 3.6 Tratamento terciário com Osmose Inversa

### 3.6.1 Introdução

As etapas de tratamento anteriormente mencionadas realizadas na refinaria buscaram a redução das concentrações de sólidos suspensos e de óleos e graxas (no tratamento primário) e dos contaminantes biodegradáveis no efluente (no tratamento secundário). O efluente final esperado após o tratamento nesta ETDI é um efluente enquadrado na legislação vigente através do tratamento primário, para remoção de

óleo e sólidos em suspensão, e das reações biológicas realizadas no tratamento secundário. Em caso de necessidade remoção de contaminantes específicos que restaram após o tratamento primário e secundário, pode-se inserir uma etapa adicional de tratamento que busque a redução destes parâmetros, que denomina-se o tratamento terciário.

Neste sentido, nas operações unitárias instaladas observa-se que não há um processo que realize a remoção dos sólidos dissolvidos na água. Esses sólidos dissolvidos encontram-se dissociados na água e sua quantidade pode ser inferida pela condutividade da água, de forma que uma água com mais sólidos dissolvidos apresenta-se com uma maior condutividade. Estes compostos não são removidos mecanicamente e tampouco são biodegradáveis, sendo mantidos no efluente tratado. Conforme mencionado por OTTS (1963), uma corrente de vazão relevante na carga da ETDI de uma refinaria é a salmoura decorrente da dessalgação do petróleo. Essa corrente, associada às drenagens da água de produção que se acumula na tancagem do petróleo, são águas bastante salinas (próximas a salinidade da água do mar) e terminam por conferir uma salinidade elevada ao efluente da refinaria.

A depender da aplicação do reúso que se deseja realizar, a quantidade de sólidos dissolvidos deve ser controlada. Cada finalidade de reúso tem um limite claro de sólidos dissolvidos (ou condutividade) que deve ser seguido para evitar danos à integridade dos equipamentos. Neste sentido, para o enquadramento deste parâmetro é necessário realizar a dessalinização da água, sendo um dos processos mais comuns para esta finalidade a aplicação da Osmose Inversa.

A Osmose Inversa é um processo para dessalinização da água que utiliza membranas que são permeáveis a água mas praticamente impermeáveis aos sais (BAKER, 2004), resultando em uma corrente de água de alta pureza e uma corrente de rejeito de alta salinidade, tal qual pode ser visualizado na Figura 3.14. Para que ocorra a permeação da água sem a permeação do soluto nestas condições é necessária a aplicação de altas pressões, suficientes para vencer a pressão osmótica da água, que se tornam cada vez maiores a depender quantidade de sais dissolvidos.

Uma descrição resumida do aspecto físico de uma membrana comercial de osmose inversa foi fornecido por BONGIOVANI (2010) que diz que as membranas de osmose inversa são compostas por três camadas: um suporte polimérico de poliéster, cuja função é de fornecer a resistência mecânica do trio de materiais; uma camada de polisulfona com características próximas à uma membrana de ultrafiltração, que serve como um suporte para a fixação da terceira camada, que é, finalmente, a membrana de osmose. Essa membrana é a que atua na rejeição dos sais, sendo geralmente uma fina camada de poliamida. Toda este arcabouço do conjunto com a membrana em si tem a espessura de uma folha de papel (BONGIOVANI, 2010).

Quanto aos tipos de aplicação que utilizam membranas de OI, BAKER (2004)

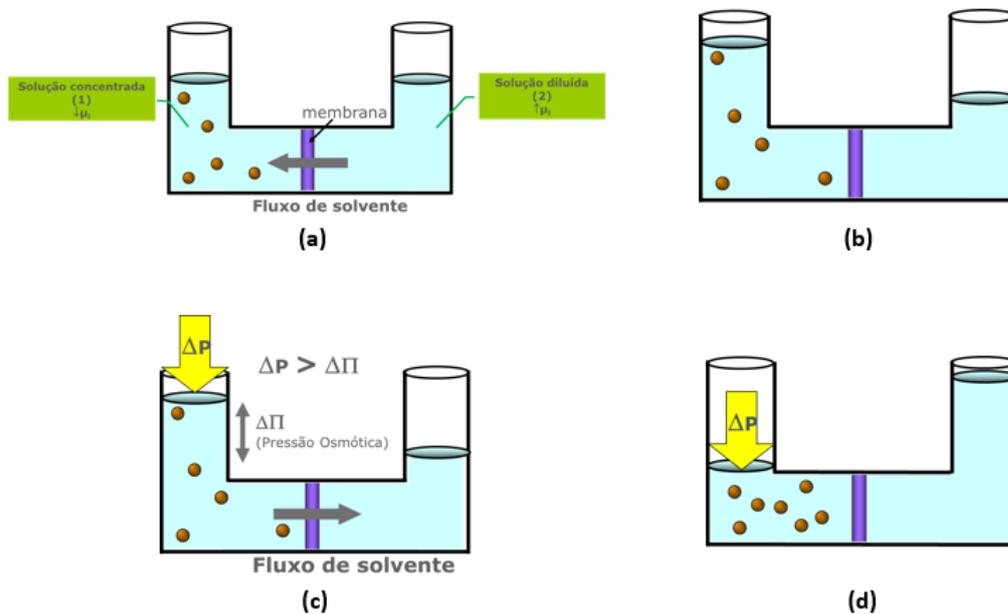
classificou as membranas em três categorias principais:

- Plantas de dessalinização de água do mar ou águas duras, que operam com uma concentração entre 0,5 a 5,0 % em massa de soluções salinas, exigindo pressões de operação entre 200 a 1.000 psi.
- Plantas com membranas de nanofiltração a baixas pressões, operando com uma alimentação com uma concentração entre 200 a 5.000 ppm de sais, exigindo uma pressão de operação entre 100 a 200 psi.
- Membranas de nanofiltração utilizadas para separar solutos de soluções de solventes orgânicos.

### 3.6.2 Conceitos sobre osmose inversa

O conceito de pressão osmótica pode ser visualizado no esquemático apresentado na Figura 3.16:

Figura 3.16: Esquemático da pressão osmótica (Adaptado de HABERT *et al*, 2004), onde: (a) Fluxo de osmose ; (b) Sistema em equilíbrio; (c) Início do fluxo de osmose inversa e (d) Fluxo de osmose inversa.



O esquemático demonstra duas soluções de potenciais químicos diferentes  $\mu_i$ , sendo  $\mu_2 > \mu_1$  que estão separadas por uma membrana que é permeável a água e impermeável aos solutos (a). Nesta condição, de forma a se atingir o equilíbrio termodinâmico do sistema, ocorrerá um fluxo de água da solução menos concentrada em direção à solução de maior concentração de soluto. Esse fluxo de solvente para atingir esse equilíbrio (isto é,  $\mu_2 = \mu_1$ ) é chamado de osmose (b) e o desnível provocado pelo fluxo do solvente para se atingir o equilíbrio é chamada de pressão osmótica. Contudo, ao se aplicar uma pressão no lado de maior concentração de soluto, é possível vencer o efeito da osmose e da pressão osmótica e conseguir realizar o fluxo de água pela membrana no sentido da solução de maior concentração para a de menor concentração (c) até se atingir um novo equilíbrio termodinâmico. Para esse escoamento se dá o nome de osmose inversa, já que ocorreu no sentido inverso ao da osmose, e, naturalmente, a pressão aplicada para se atingir esse efeito foi superior à pressão osmótica que o sistema originalmente possuía para atingir o equilíbrio (d).

Para se acompanhar o desempenho operacional de uma membrana de OI, BAKER (2004) diz que devem ser acompanhados os parâmetros de fluxo de permeado, de rejeição salina e de recuperação de água, que podem ser inferidos através de equações específicas para. Para o acompanhamento do fluxo de permeado através da membrana, a Equação 3.19:

$$\boxed{J_i = L_P(\Delta p - \Delta\pi)} \quad (3.19)$$

Onde a seguinte nomenclatura é adotada:

- $J_i$  - Fluxo de permeado pela membrana;
- $L_P$  - Permeabilidade da membrana;
- $\Delta p$  - Diferença de pressão aplicada através da membrana;
- $\Delta\pi$  - Diferença de pressão osmótica das soluções (uma diluída e a outra concentrada).

Pela equação acima, é perceptível que caso a pressão aplicada na membrana seja de um valor abaixo da pressão osmótica entre as soluções, não haverá fluxo de água. Como a pressão osmótica depende da concentração de soluto, quanto mais concentrada for a solução, maiores pressões de operação serão necessárias para realizar a permeação. Quanto maior for a rejeição salina aos compostos inorgânicos, maior será a pressão de operação da osmose inversa.

Por outro lado, a equação de fluxo do sal pode ser descrita conforme a Equação 3.20:

$$J_j = B(c_{j_0} - c_{j_1}) \quad (3.20)$$

Onde a seguinte nomenclatura é adotada:

- $J_j$  - Fluxo de sal pela membrana;
- $B$  - Constante de permeabilidade do sal na membrana;
- $c_{j_0}$  - Concentração de sal na alimentação;
- $c_{j_1}$  - Concentração de sal no permeado.

Uma conclusão interessante que pode ser obtida a partir das Equações 3.19 e 3.20 é que o fluxo de água aumenta com o incremento da pressão enquanto o fluxo de sal é independente da pressão. Isso significa que uma membrana se torna mais seletiva com o aumento da pressão. A seletividade da membrana pode ser medida de diversas maneiras, mas a mais comum é acompanhar através da rejeição salina (BAKER, 2004) , que pode ser vista na Equação 3.21:

$$R_{(\%)} = \left[ 1 - \left( \frac{c_{j_1}}{c_{j_0}} \right) \right] \cdot 100 \quad (3.21)$$

Onde a seguinte nomenclatura é adotada:

- $R_{(\%)}$  - Rejeição salina;
- $c_{j_0}$  - Concentração de sal na alimentação;
- $c_{j_1}$  - Concentração de sal no permeado.

Além da rejeição salina, que é um parâmetro importante para acompanhar a qualidade final do permeado produzido, também é notável acompanhar qual a proporção entre a vazão de água produzida e a vazão de rejeito gerada através do PSM com OI. Para isso, acompanhe-se o Grau de Recuperação que pode ser visto na Equação 3.22:

$$GR_{(\%)} = \left( \frac{Q_P}{Q_0} \right) \cdot 100 = \left( \frac{V_P}{V_0} \right) \cdot 100 \quad (3.22)$$

Onde a seguinte nomenclatura é adotada:

- $GR_{(\%)}$  - Grau de Recuperação;
- $Q_P$  - Vazão de permeado produzida;
- $Q_0$  - Vazão de água na alimentação na membrana.

- $V_P$  - Volume de permeado produzido em uma batelada;
- $V_0$  - Volume de água na alimentação na membrana em uma batelada.

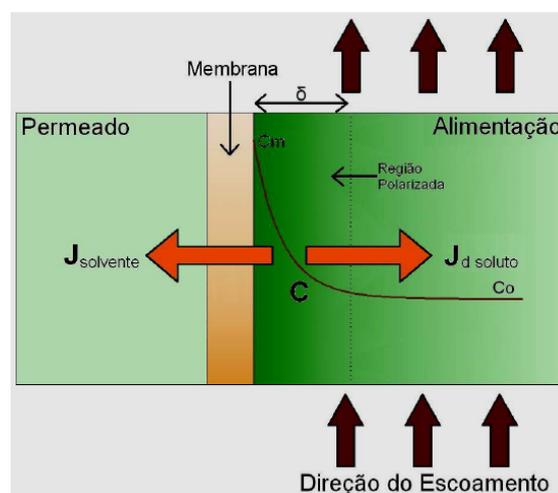
O acompanhamento do Grau de Recuperação é importante uma vez que quanto maior for a recuperação, maior a tendência de se acumular materiais incrustantes na superfície da membrana, que pode ser visto pelo aumento da concentração de sais na corrente de rejeito. Algumas práticas para permitir uma operação com maiores graus de recuperação passam pela dosagem de antincrustantes em linha e dimensionamentos cada vez mais modernos de módulos de osmose inversa. Além disso, BAKER (2004) também explica que os valores rejeição salina obtido em experimentos de bancada nem sempre se traduzem fielmente nos módulos espirais de membrana de osmose inversa quando são instalados em aplicações industriais. É normal observar que uma membrana com rejeição salina de bancada de 99,7 a 99,8%, quando em campo, se transforma em uma membrana com rejeição entre 99,4 a 99,5%. Explica-se que essa diferença existe devido aos próprios defeitos na estrutura densa que ocorrem durante o processo de fabricação da membrana. Além disso, a performance dos módulos se deteriora lentamente durante os primeiros 3 anos de operação devido aos processos de compactação de membrana, formação de incrustações e ataques à membrana decorrentes do cloro livre, hidrólises e limpezas químicas. É observável uma redução de fluxo de 20% nos primeiros 3 anos de operação, assim como uma queda na rejeição salina de 0,3%. É de boa prática que todos esses fatores sejam levado em consideração pelos projetistas de PSM com membranas de OI (BAKER, 2004).

### 3.6.3 Polarização da Concentração e *fouling*

No processo de osmose inversa, à medida que a permeação do solvente vai acontecendo pela membrana, os solutos vão se acumulando na superfície da mesma uma vez que a velocidade de permeação é diferente (BAKER, 2004), favorecendo o acúmulo dos sais na superfície da membrana, sendo que os de menor permeabilidade à membrana se acumulam primeiro aos demais. Esse acúmulo termina por formar um gradiente de concentração em relação à concentração do meio, formando uma camada limite de concentração de sais na superfície da membrana que compromete o fluxo. A concentração de sais na superfície da membrana torna-se maior que a do meio, promovendo uma difusão destes sais para o seio da alimentação. Em uma condição de regime permanente, o arraste por convecção dos solutos em direção à superfície é igual a difusividade destes de volta para o meio da solução, sendo um equilíbrio atingido. Porém, como efeito prático nota-se o aumento da concentração dos sais na superfície da membrana, de forma que há o aumento da pressão osmótica na superfície, que diminui a força motriz prevista na Equação 3.19, diminuindo o

fluxo da água. Além disso, a maior concentração de sais também favorece o seu transporte pela membrana, conforme pode ser visto na Equação 3.20, o que reduz a seletividade do processo. Este fenômeno é chamado de polarização de concentração e é uma característica inerente a todos os PSM. Um esquemático adaptado de HABERT et al (2004) consta na Figura 3.17 em que é possível ver o fluxo do solvente (água) no sentido do permeado e um fluxo de soluto da superfície para o meio da alimentação, além do aumento da concentração do soluto na superfície da membrana.

Figura 3.17: Esquemático da polarização de concentração (Adaptado de HABERT et al , 2004).



Conforme resumido por OLIVEIRA (2007) os principais efeitos negativos da polarização de concentração são:

- o decréscimo do fluxo de permeado devido ao aumento na pressão osmótica na superfície da membrana;
- o aumento da passagem de soluto através da membrana;
- a precipitação do soluto se a concentração exceder o limite de solubilidade do sal;
- favorecimento de incrustações por deposição.

Percebe-se que apesar da polarização de concentração ser um efeito natural dos processos de PSM, ele pode provocar a consequências que podem prejudicar de maneira permanente o desempenho das membranas, como a incrustação por depósitos, por precipitação de sais ou por acúmulo de matéria orgânica (OLIVEIRA, 2007).

*Fouling*, ou incrustação, são todos aqueles compostos que se acumulam na superfície da membrana, como coloides orgânicos, óxidos de ferro oriundos de produtos de

corrosão, algas, materiais particulados, entre outros. Por se tratar de mecanismos diversos, mas com o mesmo resultado prático, a medida do *Silt Density Index* (SDI) é utilizada para se determinar o quanto a formação deste tipo de depósito pode impactar na vida útil e na performance da membrana.

Por *fouling* inorgânico entenda-se de depósitos que tiveram origem a partir da precipitação de sais metálicos oriundos da alimentação na superfície da membrana. Como as incrustações são a maior causa do declínio do fluxo de permeado e perda de rejeição em sistemas com membranas de osmose inversa, o controle destes depósitos é o ponto principal no projeto e operação destas membranas (BAKER, 2004). É bem nítido que a causa desse *fouling* varia de acordo com a qualidade de água na carga do sistema, de forma que as medidas de prevenção e controle são tomadas para cada sistema. De maneira geral, BAKER (2004) diz que o *fouling* pode ser dividido em 4 categorias (sendo que mais de uma categoria pode ocorrer em uma mesma planta): inorgânico, depósitos, *biofouling* e orgânico.

Enquanto uma água livre de sais metálicos é obtida na corrente de permeado, mesmo com a concentração de saída no rejeito, pode haver um acúmulo de sais metálicos na superfície da membrana a ponto que essa concentração exceda o limite de solubilidade do sal na água. É possível calcular essa fator de concentração se conhecendo a proporção entre a vazão volumétrica de permeado e de rejeito, conforme pode ser visto na Equação 3.23, sendo o conceito de Grau de Recuperação sido já abordado na Equação 3.22.

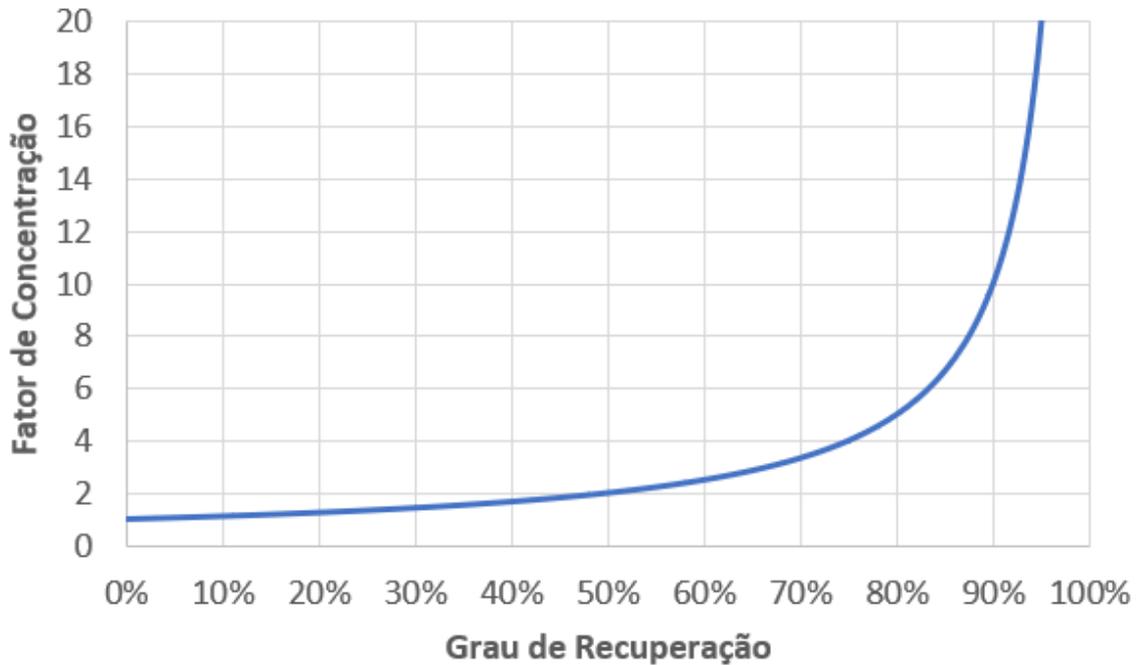
$$FC = \frac{1}{1 - GR_{(\%)}} \quad (3.23)$$

Onde a seguinte nomenclatura é adotada:

- FC - Fator de Concentração;
- $GR_{(\%)}$  - Grau de Recuperação;

A partir da Equação 3.23 é possível ver que graus de recuperação baixos, como 50%, não levam a grandes problemas, uma vez que a concentração salina aumentará em duas vezes. Mas ao se buscar graus de recuperação cada vez maiores em sistemas de osmose inversa, como 80%, essa concentração já aumenta em cinco vezes, sendo que uma recuperação de 90% já implica em aumentar essa concentração em dez vezes, fazendo com que a concentração do sal metálico no rejeito e, conseqüentemente, na superfície da membrana esteja acima do limite de solubilidade. Por isso sistemas de osmose inversa costumam operar com graus de recuperação entre 70 a 80%. A relação entre o fator de concentração e o grau de recuperação pode ser visto de maneira gráfica na Figura 3.18.

Figura 3.18: Aumento do Fator de Concentração com o aumento do Grau de Recuperação (Adaptado de BAKER, 2004).



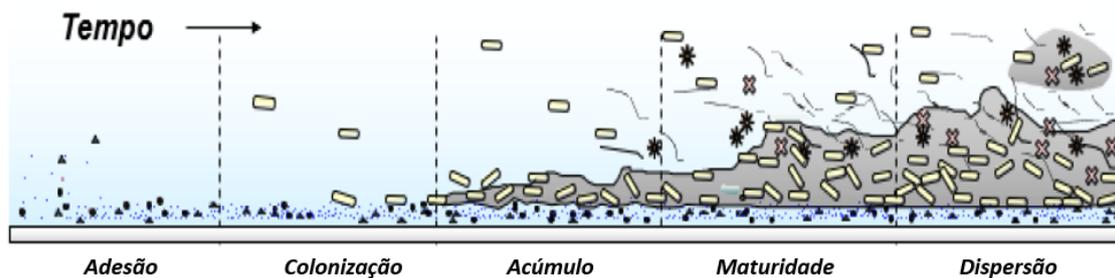
BAKER (2004) cita também que, em ordem de importância, os sais que mais comumente se acumulam em depósitos nas superfícies das membranas são:

- Carbonato de cálcio;
- Sulfato de cálcio;
- Complexos de sílica;
- Sulfato de bário;
- Sulfato de estrôncio;
- Fluoreto de cálcio.

Destes sais metálicos, a presença do carbonato de cálcio costuma ser a mais comum, mas ele pode ser facilmente removível através da acidificação do meio, fazendo com que este sal se solubilize novamente na água. Uma outra possibilidade de se evitar de ter problemas com estes sais é usar produtos químicos antincrustantes, tal qual o hexametáfosfato de sódio, que interfere no mecanismo de precipitação destes sais (de maneira similar aos dispersantes inorgânicos que são utilizados em sistemas de resfriamento para evitar a formação de depósitos), de forma que eles são mantidos em suspensão mesmo com concentrações acima do limite de solubilidade.

*Biofouling* é o crescimento de bactérias na superfície da membrana devido principalmente a composição da membrana, uma vez que certos materiais servem de alimento para estas bactérias, que quando associados também à presença de nutrientes e matéria orgânica biodegradável, gera uma condição muito favorável para o crescimento microbiológico. Embora o mecanismo de formação desses microrganismos até o ponto do *biofouling* seja complexo, ele pode ser resumido nas etapas de adesão, colonização, acúmulo e dispersão (JENKINSON, 2001), conforme a Figura 3.19.

Figura 3.19: Mecanismo de formação de *biofouling* (Adaptado de JENKINSON, 2001).



Um crescimento descontrolado do biofilme em uma membrana de acetato de celulose, por exemplo, pode acabar com o sistema em semanas (BAKER, 2004). Para evitar ter estes tipo de problemas, recomenda-se que a carga seja esterilizada. Esta esterilização geralmente é obtida através da dosagem de cloro até obtenção de um residual de até 0,2 ppm , dado que as membranas podem ser atacadas pelo cloro, sendo que em alguns modelos, como membranas de poliamida, é necessário a descloração da água para garantir a integridade física do módulo à longo prazo. Membranas compostas interfaciais costumam ser mais resistentes ao *biofouling* que membranas que são feitas inteiramente de materiais vulneráveis (BAKER, 2004).

Por fim, ao se falar de *fouling* por depósitos orgânicos, busca-se restringir esse tipo de depósitos aos oriundos de materiais orgânicos como óleo ou graxas que aderem na superfície da membrana, sendo um tipo de depósito que é frequente de acontecer em aplicações de osmose inversa para dessalinização de efluentes industriais tratados, como é o escopo desta dissertação. A remoção desta matéria orgânica da alimentação com uma filtração ou uso de carvão ativado é necessária (BAKER, 2004).

Mesmo com um pré-tratamento sendo fundamental para que se obtenha uma longa vida útil de uma membrana de osmose inversa, deve-se estabelecer um programa de limpezas químicas programadas. O pré-tratamento adequado será função da qualidade da água da alimentação da membrana, do tipo de membrana e do tipo

de material incrustante que está obstruindo o fluxo.

Um procedimento típico de limpeza tipicamente consiste em diversos ciclos de passagem de uma solução de limpeza, em alta velocidade pela membrana, seguido de um período de encharcamento da membrana na solução de limpeza. BAKER (2004) diz que os produtos químicos mais utilizados são os ácidos, bases, quelantes, biocidas, detergentes e produtos formulados pelos fornecedores de tecnologia de osmose inversa. Os ácidos são particularmente efetivos para remover compostos incrustantes inorgânicos (*fouling* inorgânico), enquanto as bases são combinadas com produtos de limpeza de superfície para fazer a remoção de bactérias, sais precipitados e outros compostos (*fouling* por depósitos orgânicos). Por fim, biocidas são aplicados de forma periódica para impedir o crescimento microbiológico de forma a evitar a formação de *biofouling*, sendo que a escolha do biocida e sua dosagem deve respeitar o material que forma a membrana de osmose inversa.

### 3.6.4 SDI - *Silt Density Index*

Marchas analíticas de bancada foram desenvolvidas para avaliar a tendência de incrustação das membranas. O principal teste utilizado como indicador de incrustações que podem acontecer em membranas de osmose inversa devido a qualidade da carga é o Índice de Densidade de Sedimentos (SDI - *Silt Density Index*). A determinação do SDI em ensaios de 15 minutos de duração é importante para o projeto de um sistema de osmose inversa, pois correlaciona qualidade da água a futuros potenciais bloqueios e diminuição de fluxo pela membrana. É normal que os fabricantes recomendem que a alimentação esteja abaixo de um certo limite de SDI para que o PSM em questão seja aplicado com sucesso de maneira contínua, podendo exigir também a necessidade de um pré-tratamento para poder realizar o enquadramento do parâmetro.

Para poder entender o resultado da análise de  $SDI_{15}$  na vida útil de uma unidade de tratamento com osmose inversa, podemos usar a explicação fornecida por BAKER (2004) que disse que uma alimentação que possua um  $SDI_{15}$  menor que 1 significará que o sistema de tratamento com osmose inversa poderá operar por anos sem a formação de um *fouling* coloidal. Um  $SDI_{15}$  menor que 3 significará que esse sistema poderá operar por meses antes de ser necessário antes que seja necessária uma nova limpeza. Um  $SDI_{15}$  entre 3 e 5 já significa que a formação de *fouling* será um problema frequente e que limpezas regulares serão necessárias. Por fim,  $SDI_{15}$  maiores que 5 já significam que a alimentação possui uma qualidade inaceitável para tratamento direto em um sistema de osmose inversa, sendo necessária uma etapa de pré-tratamento adicional para trazer essa carga para qualidade adequada. O limite máximo de  $SDI_{15}$  é de 6,67, quando o tempo de filtração após 15 minutos tenderia

ao infinito. O tipo de membrana influi na quantidade máxima tolerável de  $SDI_{15}$ , sendo que módulos espirais requerem um  $SDI_{15}$  menor que 5.

Apesar de ser bastante utilizado, o método do SDI não é perfeito para prever incrustações em membranas, e mesmo após as revisões feitas em 2007, ainda não é o método perfeito, mas é o mais utilizado para a avaliação de efeitos incrustantes nas membranas. ASANO (2015) apontou que as limitações deste método são:

- O teste é feito com um controle de pressão em  $2,1 \text{ kgf/cm}^2$ , enquanto a prática operacional é mais comum que se busque uma produção fixa de permeado e rejeito enquanto se varia a pressão de operação do sistema de membranas;
- O processo utiliza a filtração frontal, enquanto os processos comerciais trabalham com a filtração perpendicular, que leva a condições diferentes com resultados distintos. Destes, destaca-se a formação da torta que é obtida com a filtração frontal é diferente da filtração lateral;
- O uso da membrana de porosidade de  $0,45 \mu\text{m}$  não leva em conta os efeitos de partículas que tenham um tamanho efetivo menor que esta porosidade.

### 3.6.5 Materiais e fabricação de membranas de Osmose Inversa

A respeito dos materiais e sua fabricação, diversos tipos e modos de fabricação de membranas de OI já foram testados e praticados, sempre buscando um aumento da rejeição salina com pouca queda de fluxo ou vice-versa, ou até mesmo um aumento nas duas variáveis. Os materiais utilizados na fabricação de membranas de osmose inversa geralmente são o acetato de celulose, a poliamida, poliamidas de composição avançada, polisulfonas polisulfonadas, polipropileno e outros materiais orgânicos poliméricos (SUHETT, 2004).

BAKER (2004) explicou o histórico dos materiais utilizados para membranas de osmose inversa. As membranas a base de acetato de celulose foram as primeiras membranas de alta performance utilizadas em sistemas de osmose inversa por serem de fácil fabricação, terem boa resistência mecânica e possuírem boa resistência à degradação por cloro ou outros oxidantes, algo que as membranas compostas interfaciais não possuem. Essas membranas, apesar de ainda possuírem algum mercado por conseguirem atingir uma rejeição salina acima de 99,5% ao custo de um baixo fluxo, podem ser consideradas defasadas tecnologicamente quando em comparação às membranas compostas interfaciais.

Membranas a base de polímeros não-celulósicos foram desenvolvidas principalmente nas décadas de 1960 e 1970. Destas, destaca-se as membranas de poliamida, principalmente às de poliamidas aromáticas, que também atingiram rejeições salinas

na água do mar de até 99,5%, apesar de também de não apresentarem altos fluxos quando comparado as membranas compostas interfaciais e não possuem uma alta resistência a oxidação por cloro.

Contudo, conforme já pode ser percebido pelo descrito anteriormente, desde a descoberta de que era possível se fazer membranas de alto fluxo e alta rejeição através do uso de polimerizações interfaciais, esse virou o novo padrão de mercado (BAKER, 2004). De fato, todas as membranas trabalhadas nesta dissertação foram módulos de membranas de fornecedores tradicionais do mercado e todos utilizavam essa metodologia de fabricação de membranas para conseguir altos fluxos e altas rejeições.

# Capítulo 4

## Materiais e Métodos

### 4.1 Avaliação da osmose inversa

#### 4.1.1 Sistema de osmose inversa de bancada

Para fazer a análise da qualidade do permeado da osmose inversa, foi utilizada uma unidade de bancada de modelo de fluxo tangencial com membrana do tipo plana. Esse tipo de modelo é adequado para essa finalidade uma vez que a qualidade do permeado obtida em bancada tem representatividade quanto ao que é obtido em escala industrial, mesmo considerando-se que os módulos industriais são do tipo espiral, possuindo espaçadores internos. Também será possível observar a evolução da qualidade do permeado e do rejeito com o aumento do grau de recuperação (GR).

Conforme descrito pelo Manual de Operação do equipamento elaborado por PAM (2010) o sistema é composto por:

- Uma bomba de diafragma, de aço inoxidável AISI 316, potência de 600 W, da marca HYDRA-CELL com capacidade de 70 bar de pressão e vazão de 1,2 litros por minuto.
- Um tanque de armazenamento de polipropileno com 10 litros de capacidade, com indicação de nível visual e com um sensor do tipo boia, que possui a função de desligar a bomba caso seja atingido o nível baixo no tanque.
- Uma célula de permeação de aço inoxidável AISI 316 que comporta uma membrana do tipo plana de 9 cm de diâmetro.
- Um acumulador de pressão fabricado pela ES Metal com funcionamento a base de gás inerte ( $N_2$ ) com capacidade de suportar a pressão máxima de 100 bar, que é utilizado para manter a pressão do fluido estável, evitando oscilações.
- Um inversor de frequência da WEG, modelo CFW 10, que permite o controle de velocidade da bomba através da variação da frequência aplicada no motor.

- Por fim, uma válvula de segurança com alívio por mola, calibrada para 77 bar, utilizada para alívio do sistema em caso de sobrepressão.

O sistema completo que foi utilizado e descrito acima pode ser visualizado na Figura 4.1.

Figura 4.1: Foto do sistema de bancada de permeação em membrana de osmose inversa com filtração tangencial.



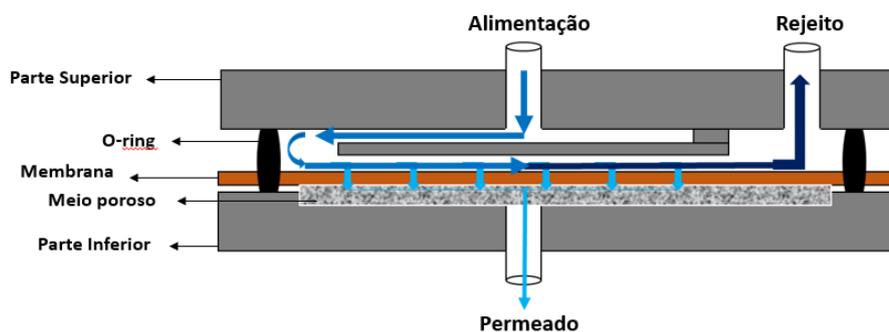
Sobre a permeação, esta é realizada em um compartimento específico do sistema de bancada, que é denominada a célula de permeação (PAM, 2010). A Figura 4.2 mostra o sistema de permeação, onde um recorte da membrana será utilizado de cada vez.

Figura 4.2: Fotos da membrana do sistema de bancada de filtração tangencial com membrana de osmose inversa.



A célula é feita de aço inoxidável, e composta de duas partes redondas de aço que são interligadas por 6 parafusos do tipo Allen de 5/16". Na parte superior, há uma conexão específica de 1/2" por onde é feita a entrada da carga no módulo. Esse carga passa por um sistema de distribuição interno onde o fluxo é encaminhado em sentido tangencial à membrana, até encontrar outra conexão de 1/2" em localização oposta à entrada da distribuição de carga na membrana. Por essa última conexão haverá a saída do efluente não-permeado (isto é, o rejeito) que será encaminhado de volta para o tanque de alimentação. Por fim, internamente à célula há um *O-ring* e um meio poroso de metal sinterizado no qual o recorte da membrana é instalado e mantido fixo. Um esquemático do módulo de permeação pode ser visto na Figura 4.3.

Figura 4.3: Esquemático da célula de permeação do módulo de osmose inversa de bancada.



#### 4.1.2 Especificação da membrana utilizada

O teste foi feito com uma membrana obtida da LANXESS (2001), doravante chamada de membrana M1. Segundo o fabricante, essa membrana é recomendada para uso com águas duras, com baixa salinidade e com expectativa de ter tendência a

incrustações orgânicas e biológicas, tornando-a uma forte recomendada para uso em tratamento terciário de um efluente tratado de um MBR. As características da M1 estão apresentadas na Tabela 4.1.

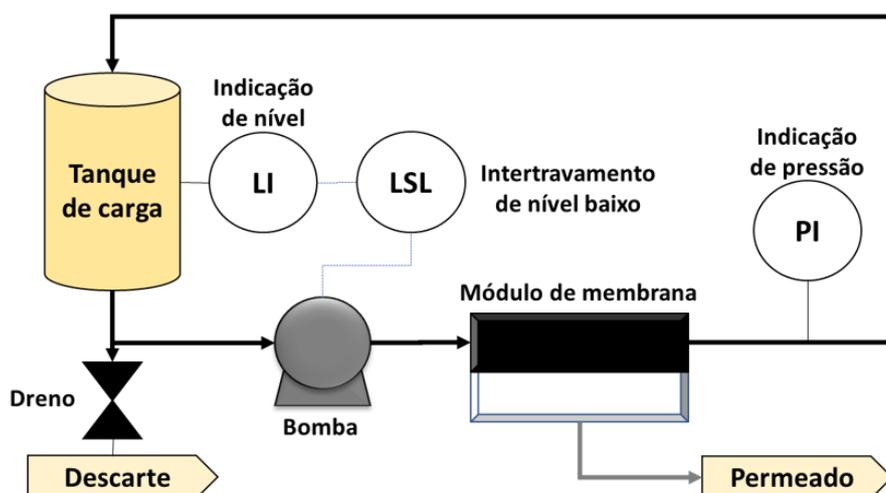
Tabela 4.1: Características da membrana M1 de osmose inversa (Adaptado de LAN-XESS, 2021).

| Característica                           | Informação do Fabricante |
|--|--------------------------|
| Material da membrana                     | Poliamida                |
| Rejeição salina (NaCl) média             | 99,5 %                   |
| Rejeição salina (NaCl) mínima            | 99,0 %                   |
| Pressão máxima de operação               | 41 bar                   |
| Temperatura máxima de operação           | 45 °C                    |
| SDI <sub>15</sub> recomendado na entrada | < 5                      |
| Turbidez na carga                        | < 1,0 NTU                |
| Faixa de pH operacional                  | 2 a 11                   |
| Faixa de pH durante limpezas             | 1 a 12                   |
| Queda máxima de pressão por elemento     | 1.0 bar                  |
| Tolerância ao cloro livre                | < 0,1 mg L <sup>-1</sup> |
| Vazão máxima de alimentação              | 1,66 m <sup>3</sup> /h   |

### 4.1.3 Condições operacionais utilizadas

Definido o sistema de permeação utilizado e qual a especificação da membrana a ser utilizada, as condições operacionais de teste podem ser definidas. O sistema de permeação descrito anteriormente pode ser visualizado na Figura 4.4:

Figura 4.4: Esquemático de osmose inversa utilizado nos testes.



Os testes de permeação foram realizados com uma pressão de 30 bar, que foi uma pressão considerada adequada para vencer resistência ao escoamento devido à salinidade intrínseca da amostra. Foi realizado o teste de permeação com objetivo

de se obter 700 mL de amostra por teste a partir de um volume inicial de amostra de 3,5 L, almejando assim um grau de recuperação próximo de 20%. O volume de 700 mL de permeado foi definido como objetivo já que foi um volume considerado adequado a fim de se realizar as marchas analíticas necessárias para caracterização da qualidade a ser obtida do permeado a ser reusada em sistemas de resfriamento.

A membrana foi recortada com um diâmetro aproximado de 9 cm e colocado na célula de permeação de alta pressão apresentada na Figura 4.3.

Nos teste de permeação, a vazão de rejeito foi recirculada de volta para o tanque de carga, enquanto a vazão de permeado foi coletada continuamente em alíquotas de 50 mL com uso de balões volumétricos. A cada alíquota de 50 mL que foi completada, foi retirada uma amostra do rejeito. Em ambas as amostras, foi realizado um acompanhamento da condutividade destas através de um condutivímetro de marca QUIMIS, modelo Q405-M, com limite de detecção na faixa de 0,00  $\mu\text{S}/\text{cm}$  a 19.999  $\mu\text{S}/\text{cm}$ , segundo dados do fabricante. Por fim, o tempo necessário para se completar cada alíquota de 50 mL de permeado também foi medido, de forma à se poder inferir um fluxo de permeado pela membrana.

#### **4.1.4 Primeira permeação - remoção de glicerina e compactação da membrana**

Como primeira etapa do teste, foi realizada a permeação de água desmineralizada na pressão operacional de 30 bar com fluxo de permeado estabilizado. Essa primeira etapa foi necessária por dois motivos: Primeiro, como a membrana M1 foi obtida através de um módulo comercial de membrana de osmose inversa, ela possui uma concentração de glicerina em sua composição para garantir a conservação da membrana em longo prazo.

Dessa forma, uma primeira permeação com água desmineralizada antes do teste é necessário para se remover essa glicerina armazenada, de forma a não comprometer a representatividade do teste de permeação a ser realizado com o efluente tratado do MBR.

Em segundo lugar, a permeação com água desmineralizada também é necessária para garantir uma compactação prévia da membrana, que tornará o teste seguinte (com permeado do MBR da REDUC) menos susceptível a desvios.

A membrana foi considerada como isenta de glicerina quando a condutividade da amostra passou a apresentar valores abaixo de 10,0  $\mu\text{S}/\text{cm}$ , que é um valor próximo ao da própria água desmineralizada que foi utilizada.

### **4.1.5 Segunda permeação - dessalinização do efluente do MBR da REDUC**

Como segunda etapa do teste, foi realizada a permeação do efluente do MBR da REDUC na pressão operacional de 30 bar. Tal qual na primeira etapa de compactação, foi feito o acompanhamento de condutividade das amostras de permeado e rejeito em alíquotas de 50 mL de forma a se acompanhar a eficiência de rejeição salina. As amostras de 50 mL do permeado, após terem as suas condutividades medidas, eram coletadas em um recipiente para ser homogeneizado com as outras demais alíquotas para, por fim, ter suas características físico-químicas analisadas e comparadas com o efluente bruto. As amostras do rejeito, após analisadas, eram devolvidas de volta para o tanque de carga.

## **4.2 Análises físico-química realizadas para caracterização da qualidade da água**

### **4.2.1 Turbidez**

O método de medição da Turbidez da água é baseado na comparação da intensidade da luz que é espalhada pela amostra em avaliação em condições definidas com a intensidade da luz espalhada por uma suspensão de padrão referência. A medida é feita pelo princípio nefelométrico, que consiste na leitura de intensidade de luz desviada pelas partículas num ângulo de 90° em relação à luz incidente (APHA, 2017).

Os ensaios foram realizados conforme o método 2130 B da *Standards Methods*.

### **4.2.2 pH**

O pH foi determinado pelo método potenciométrico, com auxílio de um medidor de pH previamente calibrado.

Os ensaios foram realizados conforme o método 4500-H<sup>+</sup> B da *Standards Methods*.

### **4.2.3 Condutividade**

A condutividade elétrica é a capacidade que a água possui de conduzir corrente elétrica, que está relacionada com a presença de íons dissolvidos na água, que são partículas carregadas eletricamente, de forma que quanto maior for a concentração de íons dissolvidos, maior será a condutividade elétrica da água. Esta metodologia de medição não especifica quantitativamente ou qualitativamente quais os íons que

estão presentes na amostra, mas permite avaliar o impacto do reúso do efluente nas condições dos sistemas de torres de resfriamento.

Os ensaios foram realizados conforme o método 2510 B da *Standards Methods*.

#### 4.2.4 Cloreto

A determinação do teor de cloretos é importante porque, por se tratar de uma refinaria de petróleo, a presença de cloretos é característica em seu efluente final, já que existe uma concentração alta de cloretos que vem com o petróleo e a água de produção.

Os ensaios foram realizados conforme o método 4500-Cl<sup>-</sup> C da *Standards Methods*.

#### 4.2.5 Sódio

A determinação do teor de sódio é importante porque, assim como o teor de cloretos, por se tratar de uma refinaria de petróleo, a presença deste íon é característica em seu efluente final, já que existe uma concentração alta de sódio que vem com o petróleo e a água de produção.

Os ensaios foram realizados conforme o método 3111 de absorção atômica, da *Standards Methods*.

#### 4.2.6 Ferro total

O alumínio, ferro e sílica são três compostos que estão presentes na água bruta da refinaria e são contaminantes cujo acúmulo pode interferir o controle da corrosão nos sistemas de resfriamento, já que estes compostos provocam um aumento do consumo do princípio ativo dos produtos químicos, que se não forem bem ajustados, levarão a formação de depósitos inorgânicos nos sistemas e posterior processo corrosivo.

Os ensaios para determinação da concentração de ferro total na água foram realizados conforme o método 3111 de absorção atômica, da *Standards Methods*.

#### 4.2.7 Cálcio

Assim como ferro e o alumínio, o Cálcio, por ser um íon de carga positiva, também possui o efeito de reduzir o efeito dos dispersantes inorgânicos na água de resfriamento, necessitando-se manter uma maior reposição do princípio ativo deste produto no sistema de resfriamento.

Os ensaios para determinação da concentração de cálcio na água foram realizados conforme o método 3111 de absorção atômica, da *Standards Methods*.

#### 4.2.8 Zinco

A quantificação do teor de zinco é importante para avaliação da qualidade da água, uma vez que o acompanhamento da concentração de zinco residual na água de resfriamento é um dos parâmetros de controle do processo corrosivo nesses sistemas.

Os ensaios para determinação da concentração de zinco na água foram realizados conforme o método 3111 de absorção atômica, da *Standards Methods*.

#### 4.2.9 Alumínio

O alumínio, ferro e sílica são três compostos que estão presentes na água bruta da refinaria e são contaminantes cujo acúmulo pode interferir o controle da corrosão nos sistemas de resfriamento, já que estes compostos provocam um aumento do consumo do princípio ativo dos produtos químicos, que se não forem bem ajustados, levarão a formação de depósitos inorgânicos nos sistemas e posterior processo corrosivo.

Os ensaios para determinação da concentração de alumínio na água foram realizados conforme o método 3111 de absorção atômica, da *Standards Methods*.

#### 4.2.10 Sílica

O alumínio, ferro e sílica são três compostos que estão presentes na água bruta da refinaria e são contaminantes cujo acúmulo pode interferir o controle da corrosão nos sistemas de resfriamento, já que estes compostos provocam um aumento do consumo do princípio ativo dos produtos químicos, que se não forem bem ajustados, levarão a formação de depósitos inorgânicos nos sistemas e posterior processo corrosivo.

Os ensaios para determinação da concentração de sílica na água foram realizados conforme o método 4500 D, da *Standards Methods*.

#### 4.2.11 Sulfato

A determinação do teor de cloretos é importante porque, por se tratar de uma refinaria de petróleo, a presença de cloretos é característica em seu efluente final, já que existe uma concentração alta de cloretos que vem com o petróleo e a água de produção.

Os ensaios foram realizados conforme o método 4500-SO<sub>4</sub><sup>2-</sup> D da *Standards Methods*.

#### 4.2.12 Nitrito

A análise do nitrito na amostra bruta do efluente tratado do MBR da refinaria e no permeado do tratamento terciário foi necessária uma vez que o processo de MBR

existente converte os íons amoniacaais em nitrito, de forma que o efluente do MBR possui uma presença de nitrito, tornando assim este parâmetro uma das maneiras de acompanhar a performance da membrana de osmose inversa na remoção de íons dissolvidos na água.

Os ensaios foram realizados conforme o método 4500 B da *Standards Methods*.

#### **4.2.13 Fosfato**

A quantificação do teor de fosfato é importante para avaliação da qualidade da água, uma vez que o acompanhamento da concentração de fosfato residual na água de resfriamento é um dos parâmetros de controle do processo corrosivo nesses sistemas.

Os ensaios para determinação da concentração de ortofosfato na água foram realizados conforme o método 4500 B, da *Standards Methods*.

#### **4.2.14 Alcalinidade total**

Os ensaios para determinação da alcalinidade total da água foram realizados conforme o método 2320 B da *Standards Methods*.

#### **4.2.15 Carbono orgânico total**

Os ensaios para determinação da carbono orgânico total na água foram realizados conforme o método 5310 C da *Standards Methods*.

#### **4.2.16 DQO**

Os ensaios para determinação da demanda química de oxigênio da água foram realizados conforme o método 5220 D da *Standards Methods*.

#### **4.2.17 SDI**

Para avaliar como a soma dos depósitos e *fouling*s podem comprometer a permeabilidade das membranas de osmose inversa ao longo do tempo, foram realizadas avaliações de SDI nas amostras de efluente tratado do MBR da refinaria de petróleo em avaliação.

Os ensaios foram feitos com 15 minutos de duração para permitir a comparação dos resultados obtidos com os resultados do manual do fornecedor (LANXESS, 2001) e da literatura (BAKER, 2004).

As análises de SDI foram realizadas conforme a metodologia da *American Society for Testing and Materials* (ASTM) D 4189, cujo teste consiste em se permear, em uma pressão controlada em 2,1 kgf/cm<sup>2</sup> durante todo o ensaio, 500 mL da amostra

em uma membrana pré-determinada (com uma porosidade de  $0,45 \mu\text{m}$  e geralmente de um diâmetro de 47 mm), anotando o tempo necessário para realizar a filtração desse volume na situação inicial da membrana e anotando novamente o tempo necessário para permear esse mesmo volume após um tempo específico (geralmente 5, 10 ou 15 minutos), calculando assim um índice com base na duração do tempo de filtração do volume previsto na condição inicial, o tempo de filtração deste mesmo volume na condição após o tempo entre as amostras e este tempo de intervalo entre as medições do tempo realizadas.

Conforme visto na ASTM D 4189, a Equação 4.1 descreve o cálculo do SDI com base nos tempos medidos e o intervalo proposto entre as medições.

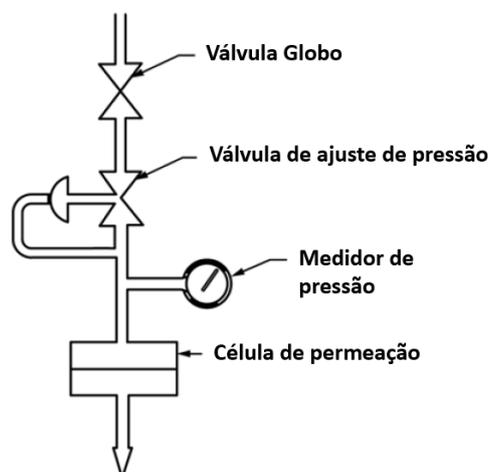
$$\text{SDI}_T = \frac{\left(1 - \frac{t_i}{t_f}\right) \cdot 100}{T} \quad (4.1)$$

Onde a seguinte nomenclatura é adotada:

- $t_i$  - Tempo (em segundos) medido para a permeação de 500 mL da amostra após o início do experimento;
- $t_f$  - Tempo (em segundos) medido para a permeação de 500 mL da amostra após transcorrido o tempo T após o tempo  $t_i$ ;
- T - Tempo (em minutos) arbitrário de intervalo entre  $t_i$  e  $t_f$ , sendo tipicamente 5, 10 ou 15 minutos;
- $\text{SDI}_T$  - SDI medido com base nos tempos T,  $t_i$  e  $t_f$  ;

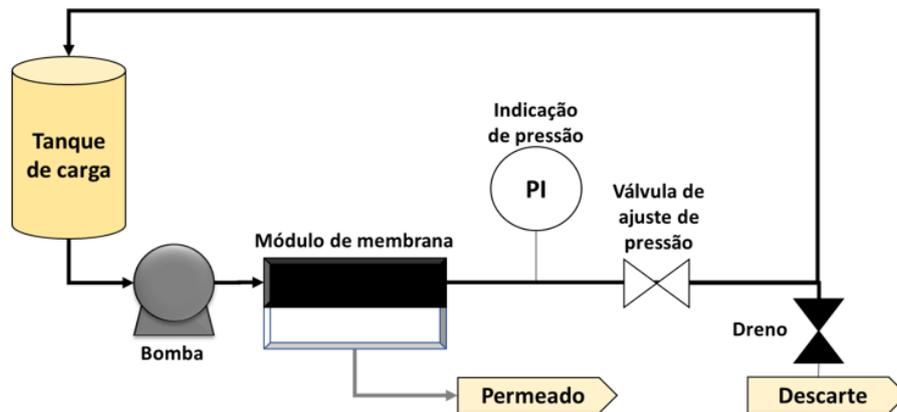
Um esquemático do sistema proposto pela ASTM D 4189 pode ser visto na Figura 4.5.

Figura 4.5: Esquemático de módulo para análise de SDI (Adaptado de APHA, 2017).



Por fim, o esquemático do sistema utilizado para realizar as análises deste estudo pode ser visto na Figura 4.6.

Figura 4.6: Esquemático representativo do módulo para análise de SDI.



O sistema de filtração pressurizado é composto por uma bomba diafragma de marca FLOJET de vazão máxima de 18,9 L/min e pressão máxima de 3,2 bar, um variador de frequência para controle da vazão, um módulo de permeação contendo uma membrana de microfiltração de 0,45  $\mu\text{m}$  de tamanho de poro, um acumulador de pressão para suavizar oscilações na pressão, um manômetro para indicação da pressão, uma válvula reguladora de pressão e uma válvula para dreno do sistema, quando necessário. O sistema foi montado de maneira a atender o previsto na Figura 4.5 para atendimento à ASTM D 4189. Um registro fotográfico desse sistema pode ser visto na Figura 4.7.

Figura 4.7: Registro fotográfico do módulo para análise de SDI.



### **4.3 Avaliação do efeito de pré-tratamento na permeabilidade da membrana**

Buscando-se identificar quais seriam os efeitos de um pré-tratamento em amenizar a queda da permeabilidade da membrana ao longo do tempo, buscou-se executar testes de permeação de um líquido pré-filtrado.

A pré-filtração foi realizada utilizando a mesma membrana que é utilizada em avaliações de SDI como meio filtrante de forma que as amostras de efluente filtrado produzido pelo método de SDI foram então submetidas a filtração no módulo de osmose de bancada e foram avaliados os fluxos medidos com pressões de filtração de 25, 30 e 35 bar.

# Capítulo 5

## Resultados e Discussões

### 5.1 Efluente tratado do MBR

Conforme mencionado anteriormente, por questões de atendimento a outorgas e outras condicionantes ambientais impostas, a refinaria em questão deseja realizar o reúso do efluente tratado do seu MBR internamente nos seus sistemas.

Os maiores consumos de água da refinaria em avaliação são os sistemas de resfriamento, seguidos pelo consumo de água para geração de vapor. Porém, devido à qualidade de água requerida e os riscos de corrosão e falha de caldeiras, o Refino da Petrobras definiu que o reúso desse efluente tratado deverá ser realizado como água de reposição diretamente nas bacias de água fria dos sistemas de resfriamento.

Como primeira etapa desse trabalho, foi realizada a caracterização inicial do efluente tratado do MBR para que suas características sejam avaliadas quanto a permeação na membrana de osmose inversa. O resultado analítico deste efluente também permite comparar com os limites de qualidade para a água de reposição estabelecidos pela tratadora de água de resfriamento (SOLENIS, 2019) estabelecidos na Tabela 3.3.

#### 5.1.1 Caracterização inicial da amostra

A Tabela 5.1 apresenta a caracterização da amostra, que é o permeado de um Biorreator com Membranas (MBR) da refinaria de petróleo em Duque de Caxias/RJ.

Comparando as informações da Tabela 5.1 e os da Tabela 3.3, é possível ver que a salinidade do efluente é o principal impedimento ao reúso deste efluente diretamente na água de resfriamento. Constatou-se que o efluente tratado do MBR possui resultados de cloretos e de condutividade acima dos limites especificados, uma situação que se agrava mais na água de resfriamento principalmente quando se analisa os parâmetros desses contaminantes em ciclos de concentração usualmente praticados acima de 4,0. Essa avaliação reforça o porquê que o efluente tratado do MBR deve

Tabela 5.1: Resultados de parâmetros físico-químicos do MBR da refinaria

| Parâmetro  | Resultados |
|--|------------|
| pH   | 7,6        |
| Turbidez (NTU)   | < 0,10     |
| Condutividade ( $\mu\text{S}/\text{cm}$ )                | 2.030      |
| DQO ( $\text{mg O}_2 \text{ L}^{-1}$ )                   | 65         |
| Carbono Orgânico Total (COT) ( $\text{mg L}^{-1}$ )      | 13,8       |
| Amônia ( $\text{mg N-NH}_3 \text{ L}^{-1}$ )             | 0,23       |
| Fenol ( $\text{mg L}^{-1}$ )                             | < 0,05     |
| Alcalinidade Total ( $\text{mg CaCO}_3 \text{ L}^{-1}$ ) | 67,7       |
| Fosfato ( $\text{mg PO}_4^{-3} \text{ L}^{-1}$ )         | 1,73       |
| Sódio ( $\text{mg Na}^+ \text{ L}^{-1}$ )                | 277,7      |
| Cálcio ( $\text{mg Ca}^{+2} \text{ L}^{-1}$ )            | 6,8        |
| Ferro total ( $\text{mg Fe L}^{-1}$ )                    | 0,01       |
| Alumínio ( $\text{mg Al}^{+3} \text{ L}^{-1}$ )          | 0,1        |
| Zinco ( $\text{mg Zn}^{+2} \text{ L}^{-1}$ )             | < 0,01     |
| Cloreto ( $\text{mg Cl}^- \text{ L}^{-1}$ )              | 466,0      |
| Sulfeto ( $\text{mg S}^{-2} \text{ L}^{-1}$ )            | < 0,01     |
| Sulfato ( $\text{mg SO}_4^{-2} \text{ L}^{-1}$ )         | 135,7      |

passar por um tratamento terciário em membranas de osmose inversa antes de ser reusado nas torres de resfriamento.

Além disso, na Tabela 5.1 também é possível ver que o residual de carbono orgânico total (COT) é um valor alto ( $13,8 \text{ mg L}^{-1}$ ) quanto comparado ao que usualmente é aceito na entrada de uma osmose inversa ( $5 \text{ mg L}^{-1}$ ). De fato, este material que provoca este valor residual de DQO provavelmente está caracterizado como sendo substâncias poliméricas extracelulares (EPS), isto é, resíduo do tratamento secundário. Em todo caso, este estudo considera a premissa de utilizar o efluente tratado do MBR diretamente como carga da osmose inversa.

### 5.1.2 Avaliação do $\text{SDI}_{15}$ da amostra

A primeira avaliação do trabalho consistiu em identificar o valor de  $\text{SDI}_{15}$ . As marchas analíticas foram executadas conforme os procedimentos descritos anteriormente.

Ao se comparar o valor de  $\text{SDI}_{15}$  ao esperado pelo fabricante da membrana, verificou-se que o efluente do MBR bruto possui um alto potencial à formação de depósitos na membrana, o que diminuirá o grau de recuperação do sistema a longo prazo. Embora a última etapa do tratamento secundário da REDUC seja uma retenção de sólidos através de membranas de ultrafiltração, é esperado que ocorra a passagem certa quantidade de material orgânico no permeado destas membranas. De fato, o aspecto visual do depósito na membrana de SDI pode ser visto na Figura

5.1. O material apresenta características típicas de um *fouling* por matéria orgânica, o que já é esperado no sistema que está sendo avaliado.

Figura 5.1: Registro fotográfico da membrana após avaliação do  $SDI_{15}$  do permeado do MBR da REDUC (Foto do autor).



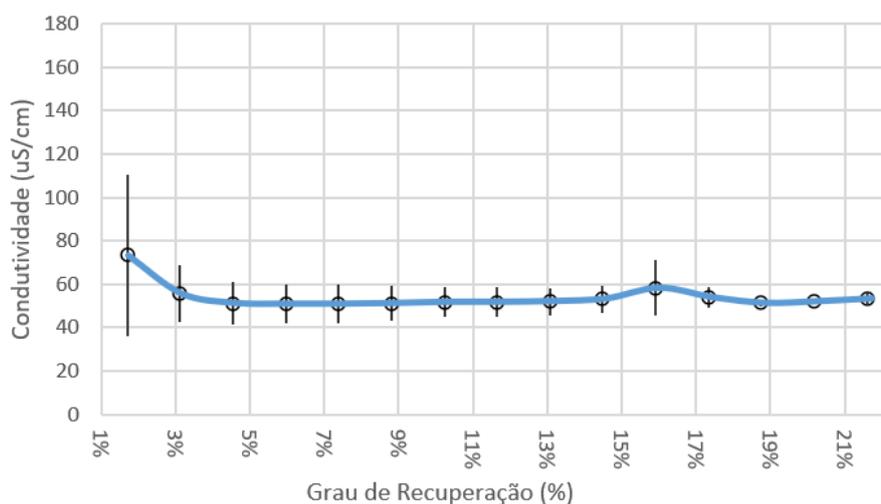
Sobre os resultados dos testes, vê-se que os testes de bancada indicaram um  $SDI_{15}$  médio de 6,45 com um desvio-padrão de 0,02. Considerando que o valor máximo possível de  $SDI_{15}$  (isto é, para um tempo de permeação  $t_f$  na equação 4.1 tendendo ao infinito) é de 6,67, o valor encontrado já pode ser considerado elevado. Além disso, o  $SDI_{15}$  entre 3 e 5 já indica que a formação de *fouling* será frequente (BAKER, 2004) de forma que o uso de um pré-tratamento deste efluente antes de admiti-lo como carga para as membranas de osmose inversa é altamente recomendado, evitando-se assim perdas no grau de recuperação e custos operacionais elevados decorrente dos gastos com limpezas químicas.

Considerando que o efluente tratado de um MBR é uma corrente aquosa que foi permeada através de membranas de ultrafiltração, pode-se imaginar que não há necessidade de qualquer pré-tratamento antes de colocar essa corrente na carga da osmose inversa. Porém, como pode haver passagem de sólidos suspensos de maneira residual tanto devido ao efeito de polarização da concentração quanto a defeitos pontuais nas membranas, usualmente instala-se um pré-tratamento à montante da osmose inversa, que tipicamente consistem no uso de filtros cartuchos, para reter alguma partícula ou composto de tamanho mais grosseiro que tenha passado pelas membranas (BAKER, 2004). De fato, o uso de filtros cartuchos na entrada de uma unidade de osmose inversa é uma prática consolidada no uso dessa tecnologia, justamente por estes filtros serem capazes de reter um material que poderia se tornar uma forte fonte de depósitos no interior das membranas de osmose inversa.

Uma maneira indireta e rápida de se acompanhar a rejeição salina da membrana ao longo do experimento é acompanhar os resultados de condutividade durante o experimento. Embora a análise de condutividade não permita definir quais os per-

centuais exatos de rejeição de cada íon do sistema, esta avaliação é útil para poder estimar a eficiência da membrana em termos de rejeição durante a execução do experimento. Os resultados da condutividade, com os valores médios ( $\lambda$ ) e desvio padrão ( $\sigma$ ) ao longo da permeação podem ser vistos de maneira gráfica na Figura 5.2.

Figura 5.2: Perfil de condutividade obtido no permeado da osmose inversa (P = 30 bar).



Conforme pode ser visto, os resultados iniciais da permeação apresentaram valores médios mais elevados e com uma maior distribuição de resultados do que os demais resultados. Essa maior tendência e oscilação nos valores iniciais pode ser explicada devido a formação e estabelecimento da camada limite no interior do módulo de permeação. Conforme explicado anteriormente, a formação da camada limite é um processo inerente em PSM.

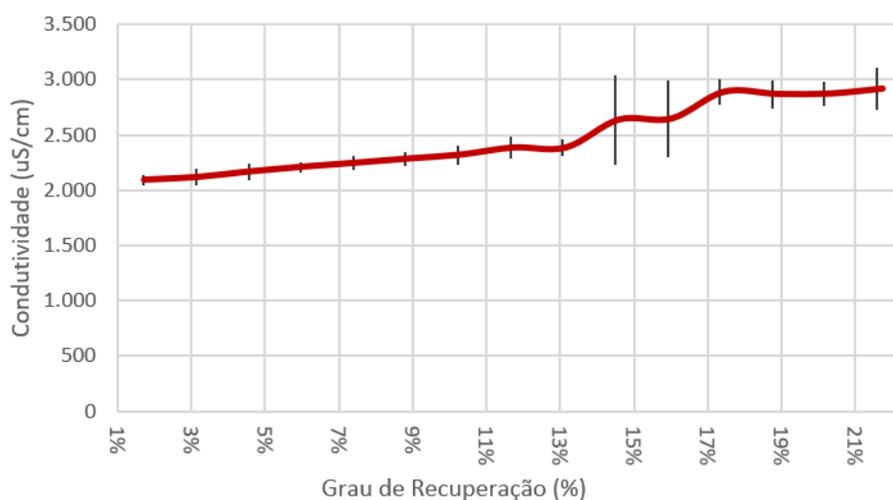
Analisando-se os valores absolutos de condutividade obtidos quando em relação à condutividade da amostra inicial que podem ser vistos na Tabela 5.1, é visível que o experimento foi considerado um sucesso, dada a redução da condutividade da ordem de milhares para dezenas de  $\mu\text{S}/\text{cm}$ . As amostras apresentaram uma boa reprodutibilidade, o que pode ser visto pelos valores médios próximos e baixo desvio-padrão entre os GR de 5 a 20 %. Os resultados obtidos neste experimento são condizentes com os perfis observados por RIBEIRO (2012) onde uma amostra com uma condutividade original de  $1.184 \mu\text{S}/\text{cm}$  apresentou um permeado com uma condutividade de  $42 \mu\text{S}/\text{cm}$ .

Além disso, comparando-se os resultados obtidos de condutividade do permeado do experimento, na Figura 5.2, com os valores de condutividade da água clarificada que hoje é utilizada como água de reposição para as torres de resfriamento, que pode ser vista na Tabela 3.4, percebe-se que a corrente produzida pelo experimento é de uma salinidade inferior à água clarificada proveniente da estação de tratamento de água da refinaria, sendo uma corrente com salinidade inferior à água doce que é

captada para este fim.

Por fim, conforme a produção de permeado no sistema de bancada vai acontecendo, há uma remoção de um volume de água do sistema sem haver uma redução proporcional na quantidade de sais do sistema, uma vez que estes ficam retidos na membrana de osmose inversa e terminam por compor a corrente de rejeito. Nessa condição, a concentração de sais no tanque de carga vai aumentando cada vez mais, o que provoca o aumento da condutividade ao longo do experimento. Tal fato pode ser confirmado ao se avaliar a tendência dos resultados de condutividade nas alíquotas analisadas do rejeito da célula de permeação que constam na Figura 5.3 e em experimentos anteriores que também utilizaram esse sistema de bancada (RIBEIRO, 2012).

Figura 5.3: Perfil de condutividade obtido no rejeito da osmose inversa (P = 30 bar).



Nota-se que nos experimentos foram detectados aumentos bruscos na condutividade do rejeito quando o GR ficou acima de 13% nos experimentos, mas sem causa identificada no procedimento operacional. Como a pressão de operação utilizada tanto na compactação quanto na permeação foi de 30 bar, esse aumento na concentração de íons no rejeito pode ser explicada por alguma deformação mecânica pontual que pode ter ocorrido na membrana que possa ter liberado a matéria que se encontrava acumulada na sua superfície para a corrente de rejeito, conforme apontado por DA SILVA (2015), que observou um efeito similar ao operar com uma pressão de 2.874 MPa. A situação volta a se apresentar regular e alta reprodutibilidade entre um GR de 17 a 20%. Apesar dessa variação brusca no rejeito, não houve efeito equivalente na qualidade do permeado produzido, como pode ser visto nos resultados da Figura 5.2.

### 5.1.3 Outras análises físico-químicas do permeado

Além da redução observada na condutividade entre a amostra bruta e o permeado da osmose inversa, a análise físico-química de alguns íons dissolvidos na água antes e depois do experimento também é importante para avaliar a qualidade final da água que será utilizada como reúso nos sistemas de resfriamento. Na Tabela 5.2, é possível se observar os valores médios ( $\lambda$ ) e os desvios padrões ( $\sigma$ ) obtidos a partir das análises das alíquotas de permeado obtidas com o experimento. Para alguns parâmetros, como o caso do zinco, amônia, alumínio, ferro e nitrito, os resultados obtidos foram no limite de detecção e/ou de quantificação do método, de forma que, independente da avaliação da rejeição em relação à amostra original, o fator mais importante é a tendência a quase completa ausência destes íons citados na amostra final.

Tabela 5.2: Rejeição da osmose inversa.

| Parâmetro  | $\lambda \pm \sigma$ | Rejeição (%) |
|--|----------------------|--------------|
| Alcalinidade Total (mg CaCO <sub>3</sub> L <sup>-1</sup> )   | 5,0 ± 0,0            | 93           |
| Carbono Orgânico Total (COT) (mg L <sup>-1</sup> )           | 0,5 ± 0,0            | 96           |
| Zinco Total (mg Zn <sup>+2</sup> L <sup>-1</sup> )           | 0,0 ± 0,0            | 99           |
| Nitrogênio Amoniacal (mg N-NH <sub>3</sub> L <sup>-1</sup> ) | 0,1 ± 0,0            | 78           |
| Alumínio Total (mg Al <sup>+3</sup> L <sup>-1</sup> )        | 0,0 ± 0,0            | 90           |
| Sulfato (mg SO <sub>4</sub> <sup>-2</sup> L <sup>-1</sup> )  | 2,4 ± 0,6            | 98           |
| Sódio Total (mg Na <sup>+</sup> L <sup>-1</sup> )            | 8,8 ± 1,8            | 97           |
| Nitrito (mg NO <sub>2</sub> <sup>-</sup> L <sup>-1</sup> )   | 0,1 ± 0,0            | 99           |
| Fosfato (mg PO <sub>4</sub> <sup>-2</sup> L <sup>-1</sup> )  | 0,3 ± 0,1            | 85           |
| Ferro Total (mg Fe L <sup>-1</sup> )                         | 0,0 ± 0,0            | 99           |
| Cloreto (mg Cl <sup>-</sup> L <sup>-1</sup> )                | 17,2 ± 3,7           | 96           |
| Cálcio (mg Ca <sup>+2</sup> L <sup>-1</sup> )                | 1,0 ± 0,0            | 85           |

Para os íons que são agressivos ao tratamento de água de resfriamento, a ausência desses vilões é interessante para a refinaria. Além da redução na adução de água doce e seus custos associados, há a oportunidade de redução na dosagem de produtos químicos que são usados no controle de qualidade da água de resfriamento. Por exemplo, uma maior quantidade de íons metálicos como o ferro e alumínio exigem uma maior dosagem de dispersante inorgânico para evitar a formação de depósitos nos permutadores de calor. Outro exemplo é o íon da amônia, que pode atacar os materiais de ligas de cobre, como o latão, provocando uma corrosão severa. Esse tipo de corrosão específica é evitada com a dosagem de um dispersante específico, o azol, que pode ter sua dosagem reduzida devido a menor concentração de amônia na água. Por outro lado, existem íons que melhoram o controle da corrosão nos sistemas de resfriamento, particularmente os íons zinco e fosfato. A ausência destes íons não é um efeito particularmente desejado, mas a sua rejeição é indissociável da

rejeição aos demais contaminantes salinos.

Outra informação importante que pode ser obtida a partir dos resultados da Tabela 5.2 é à respeito da concentração de carbono orgânico total no permeado. Observa-se uma rejeição de 95% do parâmetro, indicando que a matéria orgânica equivalente deve ter ficado na corrente de rejeito ou, devido a afinidade entre os materiais, formado um *fouling* por matéria orgânica na membrana.

#### 5.1.4 Avaliação do permeado como água de reposição em sistemas de resfriamento

Com a obtenção dos resultados analíticos após o tratamento terciário, além da qualidade do permeado da osmose ser superior ao da água clarificada, também é importante avaliar como será o comportamento dessa amostra quando ela passar a ser utilizada como água de reposição para os sistemas de resfriamento. Conforme explicado anteriormente, um parâmetro de controle no sistema de resfriamento só pode ser considerado sob controle se ele se mantiver na faixa de controle quando se atingir o ciclo de concentração praticado na torre de resfriamento. Outra maneira de se interpretar isso é que um sistema de resfriamento deve ter seus ciclos de concentração controlados (através da abertura de purgas controladas e outras manobras) para evitar que os contaminantes e parâmetros de controle excedam os limites estabelecidos pelo programa de tratamento químico para controle da corrosão.

Nesse sentido, apresenta-se na Tabela 5.3 os dados da qualidade da água de resfriamento praticada nas torres de resfriamento da refinaria, utilizando-se o percentil 85% dos resultados observados no dia-a-dia do acompanhamento da qualidade de água de resfriamento. Estes resultados são os obtidos operacionalmente no sistema utilizando a água clarificada (de qualidade vista na Tabela 3.4) como reposição que passa por um ciclo de concentração entre 3 e 5. Nesta mesma tabela, também estão dispostos os resultados analíticos esperados caso o permeado da osmose inversa fosse utilizado como água de reposição em lugar da água clarificada e o sistema de resfriamento passasse a operar com um ciclo de concentração de 6. As alíneas que não foram preenchidas com valores referem-se a parâmetros que não puderam ser estimados ou porque o parâmetro não foi analisado nas amostras produzidas de permeado de osmose inversa vistos na Figura 5.2 ou porque o parâmetro em questão não é trivialmente obtido através do cálculo de ciclos de concentração (como a Turbidez, DQO e Óleos e Graxas).

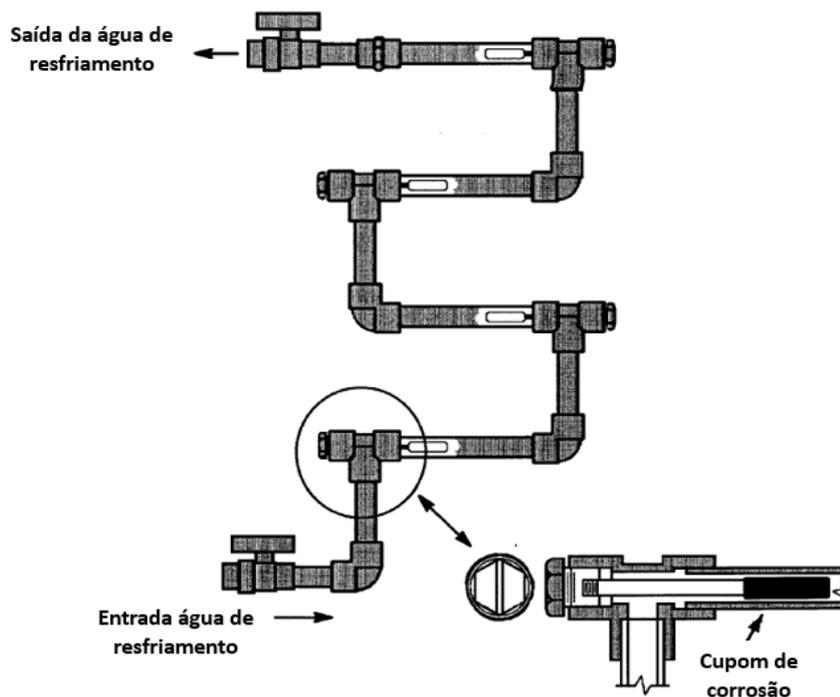
Tabela 5.3: Limite de qualidade da água de resfriamento, (Adaptada de SOLENIS, 2019), qualidade da água de resfriamento realizados (Adaptada de PETROBRAS, 2019) e a simulação da qualidade permeado produzido em um ciclo de concentração 6.

| Parâmetro   | Limite    | Percentil 85% | Ciclo 6 |
|---|-----------|---------------|---------|
| Alcalinidade Total (mg CaCO <sub>3</sub> L <sup>-1</sup> )        | 15 a 200  | 50            | 30      |
| Dureza Cálcio (mg CaCO <sub>3</sub> L <sup>-1</sup> )             | 15 a 150  | 60            | 50      |
| Dureza Total (mg CaCO <sub>3</sub> L <sup>-1</sup> )              | 20 a 200  | 106           | 50      |
| Condutividade (μS/cm)   | < 2.000   | 652           | 300     |
| Sílica (mg SiO <sub>2</sub> L <sup>-1</sup> )                     | 150       | 45            | -       |
| Amônia (mg N-NH <sub>3</sub> L <sup>-1</sup> )                    | < 2,0     | 0,0           | 0,0     |
| Óleos & Graxas (mg L <sup>-1</sup> )                              | < 20,0    | 5,4           | 0,0     |
| Alumínio (mg Al <sup>+3</sup> L <sup>-1</sup> )                   | < 8,2     | 4,5           | 0,0     |
| Sulfeto (mg S <sup>-2</sup> L <sup>-1</sup> )                     | < 2,0     | 0,0           | 0,0     |
| Cloro Livre (mg L <sup>-1</sup> )                                 | 0,2 a 0,6 | 0,5           | 0,0     |
| Ferro total (mg Fe L <sup>-1</sup> )                              | < 6,0     | 6,4           | 0,0     |
| Cloreto (mg Cl <sup>-</sup> L <sup>-1</sup> )                     | < 400     | 127,6         | 103,2   |
| Sulfatos (mg SO <sub>4</sub> <sup>-2</sup> L <sup>-1</sup> )      | < 400     | 111,6         | 14,4    |
| Turbidez (NTU)  | < 140     | 82,3          | -       |
| Sólidos Suspensos Totais  | < 100     | 64,5          | -       |
| Fosfato Total (mg PO <sub>4</sub> <sup>-3</sup> L <sup>-1</sup> ) | 8,5 a 9,0 | 9,6           | 1,8     |
| Zinco Total (mg Zn <sup>+2</sup> L <sup>-1</sup> )                | 2,5 a 3,0 | 3,1           | 0,0     |
| Contagem total de bactérias (col/mL)                              | < 10.000  | 0             | -       |
| DQO (mg O <sub>2</sub> L <sup>-1</sup> )                          | < 80      | 89,7          | -       |

Ao se observar os resultados, é possível ver que o desempenho do efluente da refinaria após tratamento terciário em membranas de osmose inversa atinge uma qualidade melhor que a da água clarificada utilizada. Os sais dissolvidos possuem concentrações notadamente inferior e as substâncias suspensas na água são praticamente inexistentes após o tratamento terciário. A ausência de íons fundamentais ao controle de corrosão da corrosão, como fosfato e zinco, mostrará uma necessidade de dosagens desses produtos por parte do tratamento químico da água de resfriamento, mas os ganhos que podem ser obtidos com a redução da dosagem de dispersantes inorgânicos para evitar a ocorrência de corrosão sob depósito é um ganho maior a este sistema.

A avaliação da corrosividade do permeado da osmose ao aço carbono em um ciclo de concentração de 6,0 não foi realizada devido ao impedimento de equipamentos disponíveis para a reprodução de condições que permitam a análise da corrosão por perda de massa em cupons de prova conforme previsto na norma ASTM 2668 D (APHA, 2017), específica para isso. O sistema de bancada a ser montado para essa avaliação pode ser visto na Figura 5.4.

Figura 5.4: Árvore de corrosão utilizada para avaliação da corrosividade da água, conforme ASTM 2668 D (APHA, 2017).



### 5.1.5 Avaliação do fluxo e da permeabilidade da membrana

Por fim, uma última observação pode ser feita em relação ao fluxo observado durante a permeação no sistema experimental de bancada. Pelos resultados de  $SDI_{15}$  que foram obtidos, com o registro fotográfico da Figura 5.1, percebe-se que o valor praticamente em fim de escala corrobora para a suposição de que o fluxo de permeado cairá ao longo do tempo devido ao acúmulo de *fouling*, possivelmente orgânico.

Porém, ao se analisar os dados experimentais, tal queda constante ao longo da duração do experimento não foi observada. Os resultados de fluxo medidos podem ser observados na Figura 5.5 demonstrando estar com os valores médios ( $\lambda$ ) entre 40 e 60  $L h^{-1} m^{-2}$  durante o andamento da permeação e um desvio padrão ( $\sigma$ ) de  $\pm 22,36$ , mas com um desvio padrão elevado.

Figura 5.5: Fluxo medido de permeado da osmose inversa.



Os valores de fluxo encontrado nos experimentos podem ter ficado acima dos que normalmente são esperados em membranas de osmose inversa em plantas industriais, conforme estudo realizado por MUNIRASU (2016) que indicou valores médios de  $22 \text{ L h}^{-1} \text{ m}^{-2}$ , valores próximos aos encontrados também por GUIMARÃES (2012), que apresentou valores médios de 20 a  $22 \text{ L h}^{-1} \text{ m}^{-2}$  em testes de permeação com pressão de 10 bar. Mas para estudos em bancada com modelos e células de permeação similares a utilizada neste estudo, o resultado está coerente. Um estudo anterior feito com o mesmo sistema de bancada por RIBEIRO (2012) com uma amostra de menor salinidade apresentou um fluxo de  $66 \text{ L h}^{-1} \text{ m}^{-2}$  a uma pressão de operação de 30 bar na condição inicial do teste (isto é, com tempo de operação menor a 4 horas), sendo importante lembrar que quanto menor salinidade, menor a resistência ao escoamento, sendo assim maior o fluxo. O valor também encontra respaldo no que foi encontrado por SALAH *et al* (2010), que conseguiu um fluxo de  $53 \text{ L h}^{-1} \text{ m}^{-2}$  nas condições iniciais do teste para uma pressão de operação de 15 bar com um efluente oleoso biologicamente tratado da refinaria de Tehran. Essa diferença de ordem de grandeza encontrada pelo sistema de bancada utilizado neste experimento e em outras referências [(SALAH *et al* (2010), GUIMARÃES (2012) e RIBEIRO (2012)], que também utilizaram sistemas de bancadas parecidos, pode estar associado ao modelo da célula de permeação vista na Figura 4.3. Durante o experimento, a vazão média de rejeito medida foi de 25 mL/s enquanto o tempo de permeação médio para a obtenção das alíquotas de 50 mL foi de 7 minutos de experimento. Comparando-se os tempos e volumes, vê-se que a vazão de rejeito era 250 vezes superior à de permeado, que não é uma condição operacional típica em plantas industriais. Essa diferença de vazão indica uma condição de vazão na superfície da membrana que favorece o arraste de contaminantes, dificultando a po-

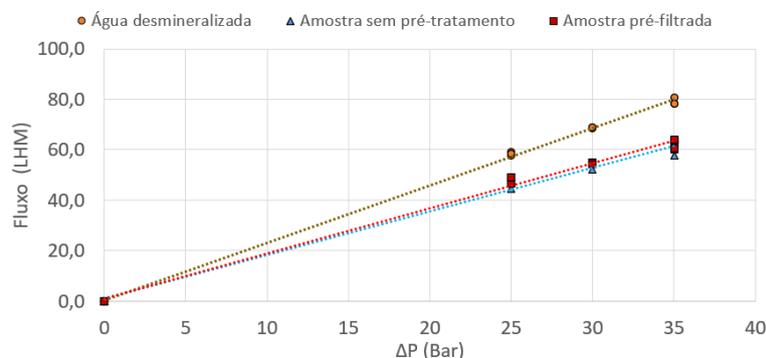
larização da concentração dos contaminantes, o que explica os resultados constantes de condutividade obtidos na Figura 5.2 durante o tempo do experimento. Embora a curto prazo não tenha sido possível detectar uma queda de fluxo, é esperado que isso aconteça a longo prazo. Tal avaliação de longo prazo foi realizada por RIBEIRO (2012), GUIMARÃES (2012) e SALAH *et al* (2012) e ambos mostraram que há uma queda esperada de permeabilidade ao longo de várias horas, atingindo um patamar de relativa estabilidade após 150 horas de permeação. Por motivos operacionais, tais testes de longo prazo não foram possíveis de serem realizados nesta avaliação, e como os resultados observados foram com experimentos de até 8 horas de duração, não foi possível identificar a tendência de queda de fluxo nas membranas.

Como dito anteriormente, os resultados de  $SDI_{15}$  indicaram a necessidade de pré-tratamento dessa amostra antes da admissão em uma planta de osmose inversa de escala industrial. Para avaliar a eficácia desse pré-tratamento, optou-se por então por realizar os experimentos nos mesmos moldes previstos (isto é, com a etapa de compactação da membrana), mas variando-se a pressão de operação, para que fosse possível verificar como é a variação do fluxo em relação à pressão de operação, sendo assim possível encontrar a permeabilidade da membrana naquela condição, conforme a Equação 3.19.

Na Figura 5.6 é possível observar os valores de permeabilidade da membrana com três amostras diferentes:

- Água desmineralizada.
- Amostra do MBR sem pré-tratamento.
- Amostra do MBR pré-filtrada.

Figura 5.6: Permeabilidade medida da membrana de osmose inversa.



Os valores medidos de permeabilidade com base nestes dados experimentais foram de 2,27 , 1,80 e 1,72  $L h^{-1} m^{-2} bar^{-1}$ , o que está condizente com dados experimentais encontrados por SALAH *et al* (2012). Por fim, percebe-se que a pré-filtração

proposta apresentou pouca influência no resultado final da permeabilidade da membrana de osmose inversa. A membrana utilizada de tamanho de poro de 0,45  $\mu\text{m}$  não apresentou a eficiência necessária para melhorar o desempenho da membrana a curto e longo prazo, mas outros materiais filtrantes podem apresentar. A hipótese mais provável para o alto SDI medido e pela ineficiência no pré-tratamento realizado é do material ser solúvel e orgânico.

# Capítulo 6

## Conclusões e Sugestões

### 6.1 Conclusões

Os resultados operacionais obtidos no sistema de bancada demonstram que o efluente tratado do MBR que passa por um tratamento terciário em uma membrana de osmose inversa comercial consegue atingir uma qualidade de água que pode ser facilmente utilizado como reposição de água de resfriamento, podendo ser objeto de um reúso direto planejado de água na refinaria em questão. Em termos dos contaminantes que estavam dissolvidos na água, a membrana foi capaz de rejeitar a maior parte deles.

Contudo, surge uma preocupação quanto a questão da evolução do fluxo na membrana de osmose inversa. Os resultados de  $SDI_{15}$  do efluente tratado do MBR apresentaram valores bem próximos ao de fim de escala e com aspecto típico de material residual orgânico, esperado na saída de um tratamento secundário com membranas. Esse valor elevado de  $SDI_{15}$  também indica que o sistema de pré-tratamento da membrana de osmose inversa poderá ter problemas frequentes de perda de carga por acúmulo de *fouling* orgânico. As medições de fluxo realizadas durante os experimentos não identificaram uma redução gradativa do parâmetro como esperado, possivelmente devido a condição da célula de permeação não ter favorecido o acúmulo de matéria orgânica. Contudo, os valores obtidos também foram baixos em comparado ao esperado na literatura.

De forma geral, é possível avaliar que o sistema de bancada utilizado produz um permeado com ótima qualidade, o que já apresenta respostas essenciais quanto à aplicabilidade do permeado em relação a sua qualidade. Porém, o sistema de bancada não é o mais indicado para se obter respostas a respeito do fluxo na superfície da membrana, haja vista as características construtivas do sistema e da célula de permeação fazem uma filtração tangencial, enquanto os módulos espirais industriais para esse tipo de aplicação são de filtração tangencial mas possuem espaçadores ins-

talados, que alteram toda a hidrodinâmica, inclusive a formação da camada limite.

## 6.2 Sugestões

Uma sugestão para avaliar os efeitos da corrosividade da água de resfriamento à metalurgia presente no sistema é realizar testes de bancada seguindo a norma ASTM , com a amostra de permeado produzida sendo levada a condição operacional próxima ao sistema real. Um próximo passo para esse estudo é avaliar qual é a perda de massa obtida ao se realizar tais testes, uma vez que fazer com que a água não seja corrosiva ao meio é uma das maiores preocupações em sistemas de resfriamento.

Como próximos passos para essa linha de estudo, recomenda-se obter mais resultados de bancada que sejam representativos para o que será esperado de se obter em escala industrial. Nesse sentido, recomenda-se:

- Realizar experimentos de permeação com longas durações, acima de 150 horas contínuas, para avaliar com maior acurácia a queda de fluxo de permeado nas membranas de osmose inversa ;
- Realizar avaliações que permitam identificar qual a composição do material depositado na membrana e investigar rotinas de limpezas químicas que sejam mais eficazes ;
- Construir um módulo de bancada que permita realizar a avaliação da corrosividade da água, conforme o visto na Figura 5.4, que utilize o permeado da osmose inversa concentrado como reposição ;
- Realizar novos experimentos de permeação de osmose inversa, mas em módulos espirais mais próximos do que é observado industrialmente, de forma a se obter a maior representatividade da célula de permeação de bancada com a que efetivamente será realizada em campo.

# Referências Bibliográficas

AGÊNCIA NACIONAL DE AGUAS. Caderno de Recursos Hídricos. Ana. Brasília, [s.n.]. Disponível em: [http://arquivos.ana.gov.br/planejamento/planos/pnrh/VF DisponibilidadeDemanda.pdf](http://arquivos.ana.gov.br/planejamento/planos/pnrh/VF%20DisponibilidadeDemanda.pdf). , 2005

ALPINA. ALPINA, 1978 - Teoria e Aspectos construtivos de Torres de Resfriamento.pdf. . [S.l: s.n.]. , 1978

AMORIM, R. da S. Abastecimento de água de uma refinaria de petróleo - Caso Replan. 2005. 193 f. UFF - Universidade Federal Fluminense, 2005.

ANA. "Conjuntura dos recursos hídricos no Brasil 2019: informe anual / Agência Nacional de Águas", Agência Nacional de Águas, p. 100, 2019. .

ANA, A. N. de Á., MMA, M. do M. A. Conjuntura Recursos Hídricos do Brasil 2017: Relatório pleno. Ministério do Meio Ambiente (MMA). [S.l: s.n.], 2017.

ANP. Processamento de petróleo e produção de derivados de 1990 à 2020. 2020. Disponível em: <https://www.gov.br/anp/pt-br/centrais-de-conteudo/dados-abertos/processamento-de-petroleo-e-producao-de-derivados>. Acesso em: 15 abr. 2021.

APHA. Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater , 23rd Edition. [S.l: s.n.], 2017.

ARTHUR, J., LANGHUS, B., PATEL, C. "Technical Summary of Oil Gas Produced Water Treatment Technologies", Tulsa, Oklahoma, USA, ALL ... , 2005.

ASTM. "Standard Test Method for Corrosivity of Water in the Absence of Heat Transfer ( Weight Loss Method ) 1", ASTM International, 2016. .

BAKER R.W. "Membrane technology and applications. 2nd Ed, John Wiley Sons, Ltd." . , 2004.

BARKER JE, FOLTZ VW, THOMPSON RJ. "Treatment of waste oil. Wastewater mixtures", Chem Eng Progr Symp Ser, 1971. .

BECHER, P. "Encyclopedia of Emulsion Technology", Pharmazie in Unserer Zeit, 1983. .

BONGIOVANI, M. C. Aplicação do processo de lodos ativados com posteriores

processos físico-químicos no tratamento de efluente real salino visando ao reúso. 2013. 2013.

BRASIL. Lei 9.433 de 8 de janeiro de 1997. . Brasil, Ministério da Casa Civil. Disponível em: [http://www.planalto.gov.br/ccivil\\_03/LEIS/L9433.htm](http://www.planalto.gov.br/ccivil_03/LEIS/L9433.htm)., 1997

BRASIL, M. da S. Portaria GM/MS n. 888, de 4 de maio de 2021. Diário Oficial da União. [S.l: s.n.]. , 2021

CECERE VIANNA, R., CECERE VIANNA JUNIOR, C., MARQUES VIANNA, R. "Os Recursos De Água Doce No Mundo-Situação, Normatização E Perspectiva", JURIS, Rio Grande, n. 11, p. 22, 2005. Disponível em: <https://periodicos.furg.br/juris>.

COSTAMAGNA, P., ROSELLINI, S., LAVARONE, A., et al. "Experimental study of a reverse osmosis pilot plant for reuse of refinery wastewater", Journal of Chemical Technology and Biotechnology, 2021. DOI: 10.1002/jctb.6836. .

DA SILVA, J. R. P., MERÇON, F., DA SILVA, L. F., et al. "Evaluation of electrocoagulation as pre-treatment of oil emulsions, followed by reverse osmosis", Journal of Water Process Engineering, 2015. DOI: 10.1016/j.jwpe.2015.09.009. .

DANTAS, E. Tratamento de água de refrigeração e caldeiras. 1. ed. Rio de Janeiro, José Olympio Editora, 1988.

DAVOOD ABADI FARAHANI, M. H., BORGHEI, S. M., VATANPOUR, V. "Recovery of cooling tower blowdown water for reuse: The investigation of different types of pretreatment prior nanofiltration and reverse osmosis", Journal of Water Process Engineering, 2016. DOI: 10.1016/j.jwpe.2016.01.011. .

DEZOTTI, M. Processos e Técnicas para o Controle Ambiental de Efluentes Líquidos. [S.l: s.n.], 2008.

DURANTE, L. V., TROMBETA, A., PRADO, E. R. A., et al. "reúso DE EFLUENTES EM TORRES DE RESFRIAMENTO". 2015. Anais [...] [S.l: s.n.], 2015. DOI: 10.5151/chemeng-cobeq2014-0747-24197-160412.

ELLIS, M., DILLICH, S., MARGOLIS, N. "Industrial water use and its energy implications". 2001. Anais [...] [S.l: s.n.], 2001.

EUREAU. "EUREAU Statistics Overview on Water and Wastewater in Europe in 2008, Country Profiles and European Statistics ", n. June, p. 1–96, 2009. Disponível em: <http://www.stilis.be/clients/eureau/download/EUREAUStatistics2008.pdf>.

FRIED, J. R. "Basic Principles of Membrane Technology By Marcel Mulder (University of Twente, The Netherlands). Kluwer Academic: Dordrecht. 1996. 564 pp. 255.00. ISBN 0-7823-4247-X.", Journal of the American Chemical Society, 1997. DOI: 10.1021/ja975504k.

GUIMARÃES, T. M. PROCESSO H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>/UV SEGUIDO DE OSMOSE INVERSA PARA REMOÇÃO DE CARBONO ORGÂNICO DISSOLVIDO RESI-

DUAL DE EFLUENTE DE REFINARIA DE PETRÓLEO VISANDO AO REÚSO.  
. Rio de Janeiro, [s.n.], 2012.

HABERT, A. C., BORGES, C. P., NOBREGA, R. Escola Piloto em Engenharia Química: Processos de Separação com Membranas. Rio de Janeiro, Programa de Engenharia Química, COPPE/UFRJ, 2006.

HESPANHOL, I., "Água e saneamento básico - uma visão realista". Águas doces no Brasil: capital ecológico, uso e conservação, [S.l.], Escrituras, 1999. .

HIRS, G. US Patent 3,992,291 - METHOD OF FILTERING OIL FROM LIQUIDS. . United States, [s.n.]. , 1976

IPIECA. "Petroleum refining water / wastewater use and management", IPIECA Operations Best Practice Series, 2010. .

JAFARINEJAD, S., JIANG, S. C. "Current technologies and future directions for treating petroleum refineries and petrochemical plants (PRPP) wastewaters", Journal of Environmental Chemical Engineering, 2019. DOI: 10.1016/j.jece.2019.103326. .

JENKINSON, H. F., LAPPIN-SCOTT, H. M. "Biofilms adhere to stay". 2001. Anais [...] [S.l: s.n.], 2001. DOI: 10.1016/S0966-842X(00)01891-6.

JUDD, S., JEFFERSON, B. Industrial wastewater recovery and re-use with membranes. Filtration and Separation. [S.l: s.n.]. , 2003

JUDD, S., JUDD, C. The MBR book. [S.l: s.n.], 2006.

KASHAEV, S., LEE, D. "Deep Bed Nutshell Filter Evolution 20", 20th Annual Produced Water Society Seminar, p. 1–15, 2010. .

KEMMER, F. N., MCCALLION, J. The NALCO water handbook. [S.l: s.n.], 1979.

KRYSTYNA, B. M. "The Removal of Emulsified Oil Particles: Verification of the Flotation Model Based on Interception", Separation Science and Technology, 1993. DOI: 10.1080/01496399308018045. .

LANXESS. Product Information LEWABRANE RO B400 FR. . [S.l: s.n.]. , 2013

LOPES JUNIOR, L. A. . Influência De Variáveis Climáticas No Desempenho Do Sistema. 2015. 104 f. Instituto de Pesquisas Tecnológicas de São Paulo, 2015.

MAGRINI, A. O Modelo Brasileiro de Gerenciamento de Recursos Hídricos. Rio de Janeiro, Gestão Ambiental de Bacias Hidrográficas, 2001.

MAHESHWARI, A., PRASAD, V., GUDI, R. D., et al. "Systems engineering based advanced optimization for sustainable water management in refineries", Journal of Cleaner Production, 2019. DOI: 10.1016/j.jclepro.2019.03.164. .

MANCUSO, P. C. S. . "Reúso de água para torres de resfriamento", p. 18, 2001.

MANCUSO, P. C. S., SANTOS, H. F. DOS. reúso de Água. 1a EDIÇÃO ed.

SÃO PAULO, EDITORA MANOLE LTDA, 2003.

MERKEL, F. "Verdustungskühlung", VDI Forschungsarbeiten, v. 275, 1925. .

MIERZWA, J. C., HESPANHOL, I. Água na indústria – Uso racional e reúso. São Paulo, Oficina de Textos, 2005.

MS, M. da S. "Portaria 2.914/2011". , 2011, p. 1–11.

MUNIRASU, S., HAIJA, M. A., BANAT, F. Use of membrane technology for oil field and refinery produced water treatment - A review. Process Safety and Environmental Protection. [S.l: s.n.]. , 2016

OLIVEIRA, D. R. de. Pré-Tratamento Do Processo De Osmose Inversa Utilizando Microfiltração E Investigação De Técnicas De Limpeza E Recuperação De Membranas. 2007. 68–70 f. 2007.

OLPHEN, H. VAN. "An Introduction to Clay Colloid Chemistry", Soil Science, 1964. DOI: 10.1097/00010694-196404000-00013. .

ONLINE, O. and G. API Oil/Water Separator. 2021. Disponível em: <https://www.oilandgasonline.com/doc/api-oil-water-separator-0001>.

OTTS, L. E. "Water Requirements of the Petroleum Refining Industry", Geological Survey Water-Supply, 1963. .

PAM - MEMBRANAS SELETIVAS. MANUAL DE OPERAÇÃO - Equipamento de bancada para testes de separação por Osmose Inversa. . Rio de Janeiro, Programa de Engenharia Química, COPPE/UFRJ. , 2010

PETROBRAS. Relatório de Sustentabilidade. . Rio de Janeiro, [s.n.], 2020.

POMBO, F. R., MAGRINI, A., SZKLO, A. "An analysis of water management in Brazilian petroleum refineries using rationalization techniques", Resources, Conservation and Recycling, v. 73, p. 172–179, 2013. DOI: 10.1016/j.resconrec.2013.02.004. Disponível em: <http://dx.doi.org/10.1016/j.resconrec.2013.02.004>.

PRUITT, E. S. "National Emission Standards for Hazardous Air Pollutants: Off-Site Waste and Recovery Operations", Federal Register, 2018. .

PURCHAS, D. B. "Solid/liquid separation equipment scale-up.", 1977. DOI: 10.1016/0300-9467(78)85064-3. .

RIBEIRO, T. Avaliação Da Ozonização E O<sub>3</sub>/Uv Seguido De Membranas Para O Reúso De Efluentes Da Indústria Do Petróleo. Dissertação (mestrado) – UFRJ/ COPPE/ Programa de Engenharia Química, 2012. Rio de Janeiro, [s.n.], 2012. Disponível em: <http://medcontent.metapress.com/index/A65RM03P4874243N.pdf>.

SALAH, A., MOHAMMADI, T., NIKBAKHT, M., et al. "Purification of biologically treated Tehran refinery oily wastewater using reverse osmosis", Desalination and Water Treatment, 2012. DOI: 10.1080/19443994.2012.698752. .

SHIKLOMANOV, I. a. "World Water Resources. A new appraisal and assessment for the 21st century.", United Nations Educational, Scientific and Cultural

Organization, p. 40, 1998. .

SILVA, M. V. F., PEREIRA, M. C., CODARO, E. N., et al. "CARBON STEEL CORROSION: AN EVERYDAY APPROACH FOR CHEMISTRY TEACHING", Química Nova, 2014. DOI: 10.5935/0100-4042.20140313. .

SOLENIS DO BRASIL. "Proposta Técnica para Oportunidade No 7002773935", p. 1–87, 2019. .

SOTERO-MARTINS, A. "Plano Estratégico de Recursos Hídricos das Bacias Hidrográficas dos Rios Guandu, da Guarda e Guandu Mirim Relatório Síntese", p. 144, 2020. .

SUHETT, R. "Avaliação de tecnologias visando ao reúso de efluentes", Revista Efluentes Hídricos: Resultados em P D, v. 6, 2004. .

TAKASHI ASANO. Water Reuse Issues, Technologies, and Applications Metcalf. [S.l: s.n.], 2015.

TOMAZ, P. Remoção de Sedimentos em BMPs. [S.l: s.n.], 2011. Disponível em: <https://909d9be6-f6f1-4d9c-8ac9-115276d6aa55.filesusr.com/ugd/0573a591927232f12d413aa99641a5ee5dc95a.pdf?index=true>.

UNESCO I-WSSM. Water Security and the Sustainable Development Goals. [S.l: s.n.], 2019. VEOLIA WATER TECHNOLOGIES. Power Clean Nutshell Filters. 2014. Disponível em: <https://www.veoliawatertechnologies.com/latam/pt/solucoes/produtos/whittier-powerclean-nutshell-filters>. Acesso em: 9 jun. 2021.

VON SPERLING, M. Biological Wastewater Treatment Vol.2: Basic principles of wastewater treatment. [S.l: s.n.], 2008.

WANG, D., TONG, F., AERTS, P. "Application of the combined ultrafiltration and reverse osmosis for refinery wastewater reuse in Sinopec Yanshan Plant", Desalination and Water Treatment, 2011. DOI: 10.5004/dwt.2011.1137. .

WESTERHOFF, G. P. "Un update of research needs for water reuse.", Water-reuse symposium, v. 3o Proceed, p. 1731– 42., 1984. .

ZAIDI, A., SIMMS, K., KOK, S. "The use of micro/ultrafiltration for the removal of oil and suspended solids from oilfield brines". 1992. Anais [...] [S.l: s.n.], 1992. DOI: 10.2166/wst.1992.0245.

ZHAO, S., HUANG, G., CHENG, G., et al. "Hardness, COD and turbidity removals from produced water by electrocoagulation pretreatment prior to reverse osmosis membranes", Desalination, 2014. DOI: 10.1016/j.desal.2014.04.014. .