



COPPE/UFRJ

**AVALIAÇÃO DA TOXICIDADE DE ÁGUA PRODUZIDA TRATADA POR
PROCESSO EVAPORATIVO COM A FINALIDADE DE REÚSO EM SOLO**

Vívian Tavares de Andrade

Tese de Doutorado 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 Doutor em Engenharia Química.

Orientadora: Márcia Walquíria de Carvalho Dezotti

Rio de Janeiro
Dezembro de 2009

Livros Grátis

<http://www.livrosgratis.com.br>

Milhares de livros grátis para download.

AVALIAÇÃO DA TOXICIDADE DE ÁGUA PRODUZIDA TRATADA POR
PROCESSO EVAPORATIVO COM A FINALIDADE DE REÚSO EM SOLO

Vívian Tavares de Andrade

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

Examinada por:

Prof^a. Márcia Walquíria de Carvalho Dezotti, D.Sc.

Prof. José Carlos Cunha Petrus, D.Sc.

Prof^a. Helen Conceição Ferraz, D.Sc.

Dra. Ana Claudia Figueiras Pedreira de Cerqueira, D.Sc.

Prof^a. Lídia Yokoyama, D.Sc.

RIO DE JANEIRO, RJ - BRASIL
DEZEMBRO DE 2009

Andrade, Vívian Tavares de

Avaliação da Toxicidade de Água Produzida Tratada por Processo Evaporativo com a Finalidade de Reúso em Solo/ Vívian Tavares de Andrade. – Rio de Janeiro: UFRJ/COPPE, 2009.

XVII, 143 p.: il.; 29,7 cm.

Orientadora: Márcia Walquíria de Carvalho Dezotti

Tese (doutorado) – UFRJ/ COPPE/ Programa de Engenharia Química, 2009.

Referências Bibliográficas: p. 131-143.

1. Água produzida. 2. Dessalinização. 3. Irrigação.

I. Dezotti, Márcia Walquíria de Carvalho. II. Universidade Federal do Rio de Janeiro, COPPE, Programa de Engenharia Química. III. Título.

Ao meu pai, minha fortaleza.

A percepção do desconhecido é a mais fascinante das experiências. O homem que não tem olhos abertos para o mistério passará pela vida sem ver nada (Albert Einstein).

AGRADECIMENTOS

À minha orientadora e amiga, Márcia Dezotti, pela paciência, motivação, orientação e principalmente pelo carinho.

À Petrobras pela oportunidade dessa capacitação e financiamento do projeto.

À minha grande amiga Bárbara Andrade, que me ajudou intensamente no desenvolvimento da tese e que foi um dos maiores presentes que obtive com o doutorado.

Às pessoas que sempre tiveram e estarão presentes na minha vida:

- Aos meus pais que sempre me fizeram acreditar no meu potencial e me motivaram.
- À minha irmã que mesmo distante esteve presente em minha vida, torcendo pelo meu sucesso e acreditando em mim, mais que eu mesma.
- À pessoa mais maravilhosa do mundo, minha avó, pelo amor incondicional e por me mostrar o que realmente importa na vida, não com palavras, mas sim com atitudes.
- Ao Luis Buenes pelo apoio, carinho e motivação e por me fazer acreditar que nada na vida é impossível e que só conseguimos alcançar nossos objetivos com muita braveza e determinação.

À todos, sem exceção, do Clara/Cenpes/Petrobras pela colaboração na parte experimental, pela acolhida e amizade:

- Ao Oswaldo Aquino por viabilizar a realização do projeto
- À Juliana Schuli pela confiança e que mesmo distante apoiou meu projeto
- À Sara e a Márcia pela amizade e auxílio na parte experimental
- E em especial ao meu grande amigo Byron Rosemberg pelo carinho e por todas as risadas, tornando o ambiente de trabalho o mais agradável possível.

Aos amigos Wilson Mantovani e Cristina Santos pelo carinho e auxílio nas simulações computacionais.

À duas pessoas maravilhosas e mais que especiais que conheci no Rio e que tornaram a minha vida mais feliz e agradável nesse lugar:

- Carla Andrade e Isabella Lima (que chegou mais tarde).

Aos meus queridos amigos de longo tempo que mesmo distantes continuam fazendo parte da minha vida:

- Fábio, Guilherme Porto, Carina Lima, Michelle Oliveira, Eveline, Vanessa e Bel.

- Aos amigos do laboratório de Controle e Poluição das Águas em especial ao João Cláudio (por toda ajuda no cultivo dos organismos), João Paulo, Antônio e Bruna.

A Deus pela Vida....

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

AVALIAÇÃO DA TOXICIDADE DE ÁGUA PRODUZIDA TRATADA POR
PROCESSO EVAPORATIVO COM A FINALIDADE DE REÚSO EM SOLO

Vívian Tavares de Andrade

Dezembro/2009

Orientadora: Márcia Walquíria de Carvalho Dezotti

Programa: Engenharia Química

Durante a vida produtiva de um campo de petróleo, a quantidade de água produzida extraída aumenta junto com o óleo, e pode alcançar até 99% no fim da vida econômica dos poços. Dessalinização por processos evaporativos é uma das formas mais antigas para tratamento de água salina e atualmente, é um processo ainda muito utilizado. A água produzida foi tratada em um sistema evaporativo por compressão mecânica de vapor. O objetivo desse trabalho foi avaliar a qualidade do produto de destilação, a fins de reúso na irrigação de culturas não comestíveis. As amostras da água produzida e do produto da destilação foram avaliadas em 84 parâmetros químicos. O produto da destilação apresentou uma redução acima de 97% da maioria dos parâmetros analisados. Bioensaios com *Pseudokirchneriella subcapitata*, *Danio rerio*, *Lactuca sativa* e *Eisenia fetida* foram aplicados no condensado para avaliação da toxicidade. O produto da destilação causou leve toxicidade para a *P. subcapitata*, para os demais organismos não foi observada toxicidade ao nível de 100% de concentração. Comparando os resultados da composição química do condensado com os bioensaios, foi possível detectar que o agente causador da toxicidade para a alga foi o nitrogênio amoniacal que estava acima dos limites estabelecidos pela Classe 3 do Conama 357/2005. A investigação foi confirmada com o arraste do nitrogênio amoniacal e com a avaliação da toxicidade de amostras sintéticas.

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

TOXICITY ASSESSMENT OF OIL FIELD PRODUCED WATER TREATED BY
PROCESSES TO PRODUCE WATER TO REUSE IN SOIL

Vívian Tavares de Andrade

December/2009

Advisor: Márcia Walquíria de Carvalho Dezotti

Department: Chemical Engineering

During the productive life of an oil well, a high quantity of produced water is extracted together with the oil, and its concentration may achieve up to 99% at the end of the well's economical life. Desalination is one of mankind's earliest forms of saline water treatment, and nowadays, it is still a common process used throughout the world. A single-effect mechanical vapor compression (MVC) process was tested. This work aims to assess the distilled water quality to be re-used in irrigation of non-edible cultures. Samples of both produced and distilled water were evaluated by 84 chemical parameters. The distilled produced water presented a reduction up to 97% for the majority of the analyzed parameters. Toxicity bioassays with *Pseudokirchneriella subcapitata*, *Danio rerio*, *Lactuca sativa* and *Eisenia fetida* were performed in the distilled water to evaluate the toxicity. Considering the 100% concentration, the distilled water presented little toxicity to the *P. subcapitata* algae and no toxicity was observed in the other organisms. Comparing the chemical composition with the bioassays, it was possible to verify that the ammoniacal nitrogen was the agent responsible for the toxicity. The ammoniacal nitrogen concentrations did not meet the requirements established by CONAMA 357/2005. The investigation results were confirmed with the stripping of the ammoniacal nitrogen and with the toxicity assessment of a synthetic sample.

ÍNDICE

CAPÍTULO 1 – INTRODUÇÃO	1
1.1. Contexto e motivação.....	1
1.2. Objetivos.....	2
1.2.1. Objetivo geral	2
1.2.2. Objetivos específicos	3
 CAPÍTULO 2 - REVISÃO DA LITERATURA	3
2.1. Processamento primário de fluidos.....	3
2.2. Tratamento da água produzida.....	4
2.3. Dessalinização	6
2.4. Processos evaporativos para dessalinização.....	8
2.4.1. Processos Evaporativos.....	8
2.4.2. Processos Elétricos.....	9
2.4.2.1. Evaporador com compressão mecânica de vapor (MVC)	9
2.4.3. Processos Térmicos.....	14
2.4.3.1. Evaporador de múltiplos efeitos (MED)	14
2.4.3.2. Evaporador de múltiplos estágios <i>flash</i> (MSF).....	18
2.5. Controle de incrustação	22
2.6. Cristalizadores.....	23
2.7. Legislação para reúso de água.....	24
2.8. Qualidade de água para a irrigação.....	27
2.9. Reúso de água	28
2.10. Petróleo e água produzida	31
2.10.1. Petróleo e água produzida, seus constituintes e suas características	31
2.10.2. Avaliação de toxicidade de água produzida e de seus constituintes.....	38
2.10.3. Testes de toxicidade	41
2.10.4. Organismos-teste padronizados	44
 CAPÍTULO 3 - MATERIAIS E MÉTODOS.....	49
3.1. Sistema evaporativo em escala de bancada.....	50
3.1.1. Água produzida utilizada no sistema em escala de bancada	50

3.1.2. Funcionamento do sistema evaporativo em escala de bancada.....	50
3.1.3. Avaliação das condições operacionais do processo evaporativo de bancada....	52
3.2. Sistema evaporativo em escala piloto	54
3.2.1. Água produzida utilizada no sistema	54
3.2.2. Funcionamento do evaporador em escala piloto.....	54
3.2.3. Avaliação dos parâmetros do processo evaporativo piloto.....	56
3.3. Simulação do equilíbrio de fases	56
3.4. Caracterização da água produzida	57
3.5. Testes de toxicidade	64
3.5.1. Semente de Alface (<i>Lactuca sativa</i>)	64
3.5.1.1. Seleção das sementes.....	65
3.5.1.2. Procedimento de teste	65
3.5.1.3. Determinação do resultado do teste.....	67
3.5.2. Algas (<i>Pseudokirchneriella subcapitata</i>).....	67
3.5.2.1. Preparo da pré-cultura e do inóculo do ensaio.....	68
3.5.2.2. Princípios do ensaio	68
3.5.2.3. Determinação dos resultados do teste	70
3.5.3. Minhocas (<i>Lumbricid Earthworm Eisenia fetida</i>)	70
3.5.3.1. Preparo das amostras do solo	70
3.5.3.2. Cultura das minhocas	71
3.5.3.3. Teste de sensibilidade	72
3.5.3.4. Testes de Ecotoxicidade Aguda	72
3.5.3.5. Teste de Toxicidade Aguda com Papel de Contato.....	73
3.5.3.6. Teste de Fuga ou Ensaio de Comportamento.....	74
3.5.4. Peixes (<i>Danio rerio</i>).....	75
3.6. Análise estatística dos dados.....	77
 CAPÍTULO 4 - RESULTADOS E DISCUSSÕES	 78
4.1. Sistema Evaporativo de Bancada – Simples Efeito	78
4.2. Sistema evaporativo escala industrial - MVC	84
4.2.1. Consumo Energético.....	84
4.3. Simulação do equilíbrio de fases	86
4.4. Caracterização físico-química da água produzida antes e após tratamento.....	89
4.5. Bioensaios de toxicidade	99

4.5.1. Sementes de alface (<i>Lactuca sativa</i>).....	99
4.5.1.1. Validação dos resultados baseado na análise do controle.....	99
4.5.2. Minhocas (<i>Lumbricid Earthworm Eisenia fetida</i>)	107
4.5.2.1. Testes de Ecotoxicidade Aguda	107
4.5.2.2. Teste de Fuga ou Ensaio de Comportamento.....	109
4.5.2.3. Teste de Toxicidade Aguda com Papel de Contato.....	113
4.5.3. Peixes (<i>Danio rerio</i>).....	114
4.5.4. Algas (<i>Pseudokirchneriella subcapitata</i>).....	117
4.5.4.1. Bioensaios de toxicidade utilizando a alga <i>Pseudokirchneriella subcapitata</i> para verificação da toxicidade do nitrogênio amoniacal.....	121
4.6. Comparação da caracterização físico-química com os bioensaios de toxicidade	125
 CAPÍTULO 5 – CONCLUSÕES E SUGESTÕES.....	128
5.1. CONCLUSÕES	128
5.2. SUGESTÕES	129
 REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	131

ÍNDICE DE FIGURAS

Figura 1. Fluxograma do processamento primário de fluidos oriundos de poços de petróleo.....	4
Figura 2. Representação esquemática de um processo de dessalinização térmica.	7
Figura 3. Representação do balanço de massa de um processo de dessalinização	9
Figura 4. Esquema de um evaporador de tubos verticais tipo <i>falling film</i> com compressão mecânica de vapor	11
Figura 5. Esquema de um evaporador MVC de tubos horizontais tipo <i>falling film</i>	12
Figura 6: Sistema evaporador de tubos verticais tipo <i>falling film</i> com compressão mecânica de vapor	13
Figura 7: Esquema de um evaporador de múltiplos efeitos (MED)	15
Figura 8. Esquema de um evaporador de múltiplos estágios flash	20
Figura 9. Esquema de um cristalizador.....	24
Figura 10. Estruturas dos HPA prioritários sobre o aspecto ambiental.....	34
Figura 11. Exemplos de outros HPA encontrados no petróleo.....	34
Figura 12. Exemplos de alguns fenóis existentes no óleo.....	345
Figura 13. Fórmulas estruturais de alguns compostos monoaromáticos do petróleo	36
Figura 14. Figura do evaporador de simples efeito utilizado nos ensaios em escala de bancada.....	51
Figura 15. Esquema representativo do evaporador de simples efeito utilizado nos ensaios em escala de bancada.....	52
Figura 16. Fluxograma do fluxo de vapor do evaporador piloto da Loft.....	56
Figura 17. Sistema evaporativo piloto por destilação térmica da marca Loft.	56
Figura 18. Fluxograma das análises realizadas na água produzida e no produto destilado	58
Figura 19. Esquema do teste de toxicidade aguda por meio do índice de germinação e alongamento das raízes de alface <i>Lactuca sativa</i>	66
Figura 20. Esquema do teste de toxicidade aguda por meio da avaliação da porcentagem de inibição do crescimento da biomassa algácea de <i>P. subcapitata</i> ...	69
Figura 21. Cultivo dos organismos em bandejas plásticas.....	71
Figura 22. Ensaios de toxicidade aguda com oligoqueta <i>Eisenia fetida</i> em papel de contato.....	74
Figura 23. Esquema simplificado do bioensaio de comportamento dos oligoquetos adicionados na linha central de recipientes com um lado com solo irrigado com água destilada e o outro com solo irrigado com o produto destilado.....	75

Figura 24. Peixes da espécie <i>Danio rerio</i> , comumente conhecida como “Paulistinha” ou “Peixe Zebra”	76
Figura 25. Relação da pressão versus temperatura de ebulição de uma solução de cloreto sódio em evaporador de bancada. $[\text{NaCl}]_0 = 2.164 \text{ mg/L}$	79
Figura 26. Concentração de NaCl (mg/L) no fluxo concentrado versus vazão do fluxo concentrado (g/s) no teste em evaporador de bancada. $[\text{NaCl}]_0 = 2.164 \text{ mg/L}$	81
Figura 27. Consumo energético (kW) por m^3 de destilado e vazão de destilado produzido (L/h) em função do tempo operacional (h) utilizando o evaporador industrial.	84
Figura 28. Concentração de HPA (ng/L) na água produzida e no produto destilado 1.	92
Figura 29. HPA prioritário em relação aos HPA total no produto destilado do primeiro ensaio utilizando o evaporador piloto.....	93
Figura 30. Concentração de HPA (ng/L) na água produzida e produto destilado 2 obtido utilizando-se o evaporar piloto. Os resultados são expressos como média±erro padrão ($p < 0.05$).	95
Figura 31. HPA prioritário em relação ao HPA total no produto destilado do segundo ensaio.....	96
Figura 32. Concentração de HPA expresso como ng/L na água produzida e no produto destilado do terceiro ensaio no evaporador piloto..	98
Figura 33. HPA prioritário em relação ao HPA total no produto destilado do terceiro ensaio.....	98
Figura 34 (A) e (B). Distribuição Normal e Normal Acumulada do alongamento das raízes de semente de alface (<i>Lactuca sativa</i>) após 120 h de exposição ao controle negativo (água destilada).....	101
Figura 35 (A) e (B). Distribuição Normal e Normal Acumulada do alongamento das raízes de semente de alface (<i>Lactuca sativa</i>), após 120 h de exposição ao controle negativo (água destilada).....	101
Figura 36. Alongamento da raiz de <i>Lactuca sativa</i> (cm) durante 120 h de exposição ao produto destilado do primeiro ensaio no evaporador piloto, em diferentes níveis de concentração. Cada valor foi uma média±erro padrão da quadruplicata.....	103
Figura 37. Alongamento da raiz de <i>Lactuca sativa</i> (cm) durante 120 h de exposição ao produto destilado do segundo teste, sem diluição, em relação a água destilada. Os valores são uma média±erro padrão da quadruplicata.....	105
Figura 38. Alongamento da raiz de <i>Lactuca sativa</i> (cm) durante 120 horas de exposição ao produto destilado do terceiro teste, sem diluição, em relação a água destilada. Os valores são uma média±erro padrão da quadruplicata.	106

Figura 39. Variação mássica dos grupos de oligoquetos <i>Eisenia fetida</i> depois de 14 dias de exposição ao produto destilado do primeiro ensaio e à água deionizada (controle).....	108
Figura 40. Variação mássica (%) dos grupos de oligoquetos <i>Lumbricid Earthworm Eisenia fetida</i> depois de 14 dias de exposição ao produto destilado do segundo ensaio e à água deionizada (controle).....	108
Figura 41. Variação mássica (%) dos grupos de oligoquetos <i>Lumbricid Earthworm Eisenia fetida</i> depois de 14 dias de exposição ao produto destilado do terceiro ensaio e à água deionizada (controle).....	109
Figura 42. Comportamento dos oligoquetos <i>Lumbricid Earthworm Eisenia fetida</i> , representado pela população $\pm$ erro padrão (%) presente no solo irrigado com água destilada e no solo irrigado com o produto destilado, após 48 h de exposição..	110
Figura 43. Comportamento dos oligoquetos <i>Lumbricid Earthworm Eisenia fetida</i> , representado pela população $\pm$ erro padrão (%) presente no solo irrigado com o produto destilado do segundo ensaio, após 48 h e 120 h de exposição.	111
Figura 44. Comportamento dos oligoquetos <i>Lumbricid Earthworm Eisenia fetida</i> , representado pela população $\pm$ erro padrão (%) presente no solo irrigado com o produto destilado no terceiro teste, após 48 h e 120 h de exposição.	112
Figura 45. Contagem celular da alga <i>P. subcapitata</i> após 120 h de exposição ao produto destilado obtido no primeiro teste evaporativo com evaporador piloto em diferentes diluições. Resultados apresentados como média $\pm$ erro padrão.....	118
Figura 46. Contagem celular da alga <i>P. subcapitata</i> após 120 h de exposição ao obtido no segundo teste evaporativo com evaporador piloto em diferentes diluições (0; 75,0; 87,5 e 100 %v/v).....	120
Figura 47. Contagem celular da alga <i>P. subcapitata</i> após 120 h de exposição ao produto destilado obtido no terceiro teste evaporativo com evaporador piloto em diferentes diluições..	121
Figura 48. Percentagem de inibição do crescimento algáceo, <i>P. subcapitata</i> após 120 h de exposição ao produto destilado após redução do nitrogênio amoniacal e ao controle positivo.....	123
Figura 49. Percentagem de inibição do crescimento algáceo, <i>P. subcapitata</i> após 120 h de exposição a soluções sintéticas contendo nitrogênio amoniacal em diferentes concentrações (5, 10 e 20 mg/L) em relação ao controle negativo.	124

ÍNDICE DE TABELAS

Tabela 1. Condições de operação para MED.	17
Tabela 2. Condições de operação para instalações de evaporadores MSF.....	21
Tabela 3. Diretrizes para a interpretação da qualidade de água para irrigação.....	28
Tabela 4. Concentração média de ânions em água produzida e água do mar.....	33
Tabela 5. Solubilidade em água de alguns componentes do petróleo.....	37
Tabela 6. Ensaio químicos, físico-químicos e bioensaios de toxicidade e locais de execução.	58
Tabela 7. Condições cromatográficas para determinação de BTEX.	60
Tabela 8. Condições instrumentais para determinação de HPA individuais.	61
Tabela 9. HPA analisados na água produzida e produto destilado.	62
Tabela 10. Resultados dos testes de evaporação da solução salina em evaporador de bancada. $[\text{NaCl}]_0 = 2.164 \text{ mg/L}$	80
Tabela 11. Resultados dos testes de evaporação em evaporador de bancada de solução salina contendo 50.263 e 55.756 mg/L de NaCl.	81
Tabela 12. Resultados dos testes de evaporação em evaporador de bancada de uma solução salina contendo 87.000 mg/L de NaCl.	82
Tabela 13. Características físico-químicas da água produzida e da água destilada obtida no teste utilizando o evaporador de bancada.	83
Tabela 14. Relação de pressão de vapor (mmHg) x temperatura ($^{\circ}\text{C}$)	86
Tabela 15. Composições da água produzida (1, 2 e 3) utilizadas na simulação termodinâmica do equilíbrio de fases. Os componentes da água produzida são apresentados em concentração (mg/L) e em fração molar.	86
Tabela 16. Simulação da destilação da água produzida com três diferentes composições molares (1, 2 e 3) em diferentes relações de temperatura ($^{\circ}\text{C}$) e pressão (mmHg). $[\text{NH}_3]_A$, $[\text{NH}_3]_D$, $[\text{NH}_3]_C$, $[\text{C}_6\text{H}_5\text{OH}]_A$, $[\text{C}_6\text{H}_5\text{OH}]_D$, $[\text{C}_6\text{H}_5\text{OH}]_C$ representam as concentrações de NH_3 e $\text{C}_6\text{H}_5\text{OH}$, em mg/L, na alimentação, destilado e concentrado, respectivamente.	88
Tabela 17. Caracterização físico-química das amostras de água produzida e do produto destilado, no primeiro teste, usado nos diferentes bioensaios.	91
Tabela 18. Caracterização físico-química das amostras de água produzida e do produto destilado, no segundo ensaio, usadas nos diferentes bioensaios.	94
Tabela 19. Caracterização físico-química das amostras de água produzida e do produto destilado, do terceiro teste, usadas nos diferentes bioensaios.....	97
Tabela 20. Alongamento médio das Raízes (cm) e o Índice de Germinação médio (%) com limites superiores e inferiores do crescimento das raízes de sementes de alface	

Lactuca sativa após exposição, por 120 h, ao controle negativo (água destilada), ao nível de 95% de probabilidade.....	100
Tabela 21. Alongamento médio das Raízes (cm) e Índice de Germinação médio (%) com limites superiores e inferiores do crescimento das raízes de sementes de alface Lactuca sativa após exposição, por 120 h, ao produto destilado em diferentes níveis de concentração (100, 83,3, 66,7 e 50% v/v) e ao controle negativo (água destilada), ao nível de 95% de probabilidade.....	104
Tabela 22. Alongamento médio das raízes (cm), com limites inferiores e superiores, variância, desvio padrão e erro padrão, de alface <i>Lactuca sativa</i> após exposição, por 120 h, ao produto destilado nos três diferentes ensaios em comparação a solução controle, ao nível de 95% de probabilidade.	107
Tabela 23. Número de organismos mortos ou imóveis no controle (água desmineralizada) e no produto de dessalinização do primeiro ensaio utilizando 30 oligoquetos para cada solução teste.....	113
Tabela 24. Número de organismos mortos ou imóveis no controle (água desmineralizada) e no produto de dessalinização do segundo ensaio utilizando 30 oligoquetos para cada solução teste.....	114
Tabela 25. Número de organismos mortos ou imóveis no controle (água desmineralizada) e no produto de dessalinização do terceiro teste utilizando 30 oligoquetos para cada solução teste.....	114
Tabela 26. Concentração de algumas substâncias que causam efeitos tóxicos agudos a organismos aquáticos e a comparação com valores encontrados nos três ensaios de destilação (Basso <i>et al.</i> , 1990).	116
Tabela 27. Concentrações de nitrogênio amoniacal (mg/L), benzeno (µg/L) e tolueno (µg/L) nos produtos destilados obtidos nos três testes evaporativos com uso do evaporador piloto.	122

CAPÍTULO 1 – INTRODUÇÃO

1.1. Contexto e motivação

Nas atividades de exploração e produção de óleo e gás são gerados resíduos e efluentes, dentre os quais se destaca a água produzida, que é extraída junto com o petróleo e o gás. A água produzida consiste de água de formação, água naturalmente presente na formação geológica do reservatório de petróleo e água de injeção, aquela introduzida no reservatório para aumento da produção de óleo. Geralmente, os campos de petróleo produzem pequena quantidade de água de formação no início da produção, podendo atingir acima de 90% do volume total extraído do poço, quando o campo se encontra no seu estágio final de produção econômica (Ray & Engelhardt, 1992).

A água produzida, depois de separada do óleo e após tratamento adequado, pode ser descartada nos corpos receptores superficiais quando a salinidade não é um impeditivo ou reinjetada nos reservatórios petrolíferos de modo a manter a pressão dos mesmos. Em geral, a injeção de água produzida é completada com água do mar devido a sua disponibilidade. Entretanto, para a injeção de água do mar e de água de formação que possuem composição química altamente complexa, essas devem ser pré-tratadas de forma a evitar a formação das incrustações. A incrustação é gerada a partir da precipitação dos sais, que em sua maioria são insolúveis ou pouco solúveis, como por exemplo, os carbonatos, sulfatos, óxidos e hidróxidos. Estas incrustações tendem a se depositar nas paredes das tubulações, acumulando-se e podendo causar problemas como perda de pressão, diminuição do escoamento da produção e aumento no consumo de energia.

Nos últimos 10 anos o reúso de água produzida tem sido largamente estudado, a fim de minimizar o descarte e destinar água para fins mais nobres como, por exemplo, na geração de vapor, no uso industrial, na irrigação e até para uso potável. A utilização da água produzida na geração de vapor, por exemplo, tem como vantagens não só a eliminação do descarte de efluentes, mas também a “economia” da água geralmente utilizada para esse fim, água esta que pode ser proveniente de um aquífero ou de rede de água tratada.

A composição da água produzida é complexa e variada. Seus componentes são provenientes dos minerais presentes no reservatório ou do caminho percorrido

pela água de formação, dos sais provenientes da água do mar, se injetada, e das substâncias químicas utilizadas na produção do petróleo, como inibidores de corrosão, desemulsificantes, biocidas, sequestrante de H₂S, entre outros. Os componentes inorgânicos da água produzida são semelhantes aos encontrados na água do mar, entretanto a salinidade pode ser até seis vezes mais elevada.

A viabilidade do reúso da água produzida, portanto, depende da remoção dos seus contaminantes. A água produzida pode conter entre 2.000 mg/L a 210.000 mg/L de cloreto, segundo dados internos da PETROBRAS, quando a concentração desse elemento na água do mar é, em média, de 35.000 mg/L. Além disso, outros constituintes podem estar presentes, como compostos orgânicos (resíduos de óleo) e material particulado, dependendo do campo produtor. Por outro lado, os limites máximos de contaminantes na água para reúso são estipulados por legislações e variam de acordo com a finalidade do reúso (irrigação, potabilização e geração de vapor). A concentração máxima de sais em água para consumo recomendada pela Organização Mundial de Saúde, por exemplo, é de 250 mg/L ou 500 mg/L segundo a EPA, entretanto a água destinada para geração de vapor tem limites menos restritivos, variando entre 50 a 12.000 mg/L. Não há ainda legislação nacional específica para qualidade de água para irrigação, por segurança adota-se os parâmetros da classe 3, e do artigo 16 para água doce (cloreto total inferior a 250 mg/L) do Conama 357/2005 e os parâmetros do Conama 396/2008, que disciplina o enquadramento de água subterrânea para uso na irrigação.

1.2. Objetivos

1.2.1. Objetivo geral

O objetivo principal desse trabalho foi avaliar a utilização dos processos evaporativos no tratamento de água produzida com a finalidade de obter água para reúso em irrigação de culturas não comestíveis, como flores ornamentais, oleaginosas e mamona. Foi simulado o equilíbrio de fases líquido-vapor da água produzida em diferentes condições de pressão versus temperatura, visando otimizar a qualidade do produto da destilação.

1.2.2. Objetivos específicos

- ❖ Verificar a eficiência dos processos evaporativos na redução e ou/ eliminação dos compostos da água produzida por meio da caracterização físico-química da água produzida e do destilado.
- ❖ Avaliar a toxicidade do condensado através de bioensaios de toxicidade com organismos teste de diferentes níveis tróficos: *Lactuca sativa*, *Lumbricid Earthworm Eisenia fetida*, *Danio rerio* e *Pseudokirchneriella subcapitata*.
- ❖ Verificar a existência de correlação entre os resultados dos ensaios de toxicidade para os diferentes níveis tróficos e as análises físico-químicas do condensado.
- ❖ Relacionar a caracterização química e ecotoxicológica da água destilada com os padrões determinados por legislações relacionadas ao reúso de água.
- ❖ Simular o comportamento de fases líquido-vapor da água produzida em diferentes condições de pressão versus temperatura.

CAPÍTULO 2 - REVISÃO DA LITERATURA

2.1. Processamento primário de fluidos

Ao longo da vida produtiva de um campo de petróleo ocorre, geralmente, a produção simultânea de gás, óleo, água e impurezas. Como o interesse econômico está somente na produção de hidrocarbonetos, há necessidade do processamento primário dos fluidos. Dependendo do tipo dos fluidos produzidos e da viabilidade técnico-econômica, uma planta de processamento primário pode ser simples ou complexa. As mais simples efetuam apenas a separação gás/óleo/água, enquanto que as mais complexas incluem o condicionamento e compressão do gás, tratamento e estabilização do óleo e tratamento da água para reinjeção ou descarte (Thomas, 2001 e Heins *et al*, 2005). A Figura 1 representa um diagrama que mostra os principais componentes de uma unidade.

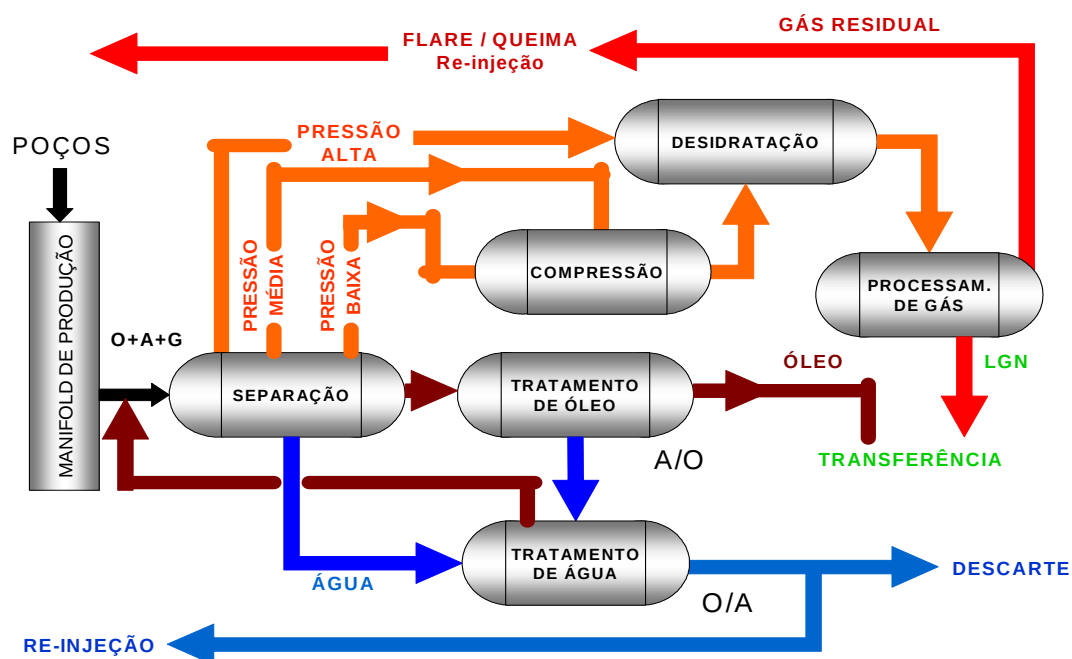


Figura 1. Fluxograma do processamento primário de fluidos oriundos de poços de petróleo.

O sistema começa na cabeça do poço com uma válvula para controle de vazão. Nessa válvula ocorre a maior perda de carga entre o reservatório e o primeiro separador. Quando dois ou mais poços produzem para uma mesma unidade, é necessário o uso de um “manifold” para combinar as vazões e pressões dos diversos poços para a entrada na planta de processamento primário (Thomas, 2001 e Heins *et al.*, 2005).

Os fluidos seguem para os separadores que podem ser trifásicos ou bifásicos dependendo da composição da corrente. Os fluidos com densidades diferentes são separados por ação da gravidade. A salmoura que sai dos separadores contém gotículas de óleo emulsionado e óleo livre. Essa salmoura que sai dos separadores é denominada água produzida e pode ou não seguir diretamente para a reinjeção, descarte ou reúso.

2.2. Tratamento da água produzida

O tratamento da água produzida tem por finalidade recuperar parte do óleo emulsionado e condicioná-la para reinjeção, descarte ou reúso. Tipicamente, a água proveniente dos separadores e tratadores de óleo é enviada para um vaso

desgaseificador, seguindo daí para um separador água/óleo e finalmente para um tubo de despejo (no caso de plataformas marítimas). Todo óleo recuperado nas várias etapas é recolhido em um tanque recuperador de óleo, retornando ao processo (Thomas, 2001 e Heins *et al.*, 2005).

A função do vaso desgaseificador é remover traços de gás ainda presentes no líquido. Geralmente, é um separador trifásico de baixa pressão. Os gases separados são encaminhados para um dispositivo de queima (Thomas, 2001 e Heins *et al.*, 2005).

Para separação óleo/água os processos de separação mais utilizados na indústria de petróleo são os flotadores e os hidrociclones. O processo de flotação se dá pela força gravitacional, enquanto que os hidrociclones são alimentados de modo tangencial e a pressão da água oleosa no trecho de maior diâmetro do hidrociclone leva à formação de um vórtex descendente onde as partículas mais densas são projetadas para a parede sendo arrastadas até a parte inferior do mesmo. Esse fluxo é acelerado pelo contínuo decréscimo de diâmetro, criando uma força centrífuga que força os componentes mais pesados (água e sólidos) contra as paredes. As partículas de menor densidade são direcionadas internamente em fluxo espiral em direção ao trecho de menor diâmetro. Devido ao formato cônico do hidrociclone e ao diferencial de pressão existente entre as paredes e o centro, ocorre, na parte central do equipamento, um fluxo axial reverso. A fase líquida central contendo óleo em maior proporção é denominada de rejeito.

Em campos terrestres a água produzida tratada por meio de alguns desses equipamentos podem apresentar teores de óleo em torno de 5 mg/L. Já em sistemas marítimos, com pequeno tempo de residência, são encontrados valores bem superiores (>30 mg/L) (Thomas, 2001 e Heins *et al.*, 2005).

O despejo é encaminhado para câmaras de decantação e anteparos de retenção para promover tempo extra de residência para separar qualquer óleo remanescente proveniente dos hidrociclones. A água oleosa recuperada é enviada ao tanque recuperador, enquanto que o restante é descartado para o meio ambiente (Thomas, 2001; Heins *et al.*, 2005).

2.3. Dessalinização

Desde o século XVI a dessalinização da água do mar começou a se tornar importante para produzir água de abastecimento em embarcações. A dessalinização em terra começou a partir do século XVIII e começou a desempenhar papel importante a partir do final dos anos 1940 e começo de 1950, especialmente em países onde a água potável é escassa, como nos países do Golfo Árabe, USA, Ilhas do Caribe e algumas áreas da América do Norte (Souza, 2006).

Muitos países do Oriente Médio descobriram que a solução disponível para o problema da escassez de água doce era a dessalinização da água do mar ou salobra. A Arábia Saudita e os EUA são os países que possuem plantas de dessalinização com maior capacidade no mundo, 5.253.200 m³/dia e 3.092.500 m³/dia, respectivamente, seguidos pelos Emirados Árabes (2.164.500 m³/dia) e Kuwait (1.538.400 m³/dia) (Souza, 2006). A capacidade de produção de água dessalinizada para consumo em plantas MSF (Destilação Flash em Múltiplo Estágio) tem aumentado significativamente e já existem unidades com capacidade acima de 91.000 m³/dia. As unidades de MED (Destilação de Múltiplos Efeitos) já operam com capacidades acima de 32.000 m³/dia. Os sistemas MED e MSF produzem água dessalinizada com baixa concentração de sólidos totais dissolvidos (STD) – 50 mg/L – que é interessante para indústria e independe das características da alimentação (Al-Subaie, 2007).

Água do mar ou água salobra é usada para aplicações em processos ou, na eventual escassez, para água potável. O processo de dessalinização pode ser realizado por processos evaporativos, conforme apresentado na Figura 2, ou por meio de processos de separação por membranas.

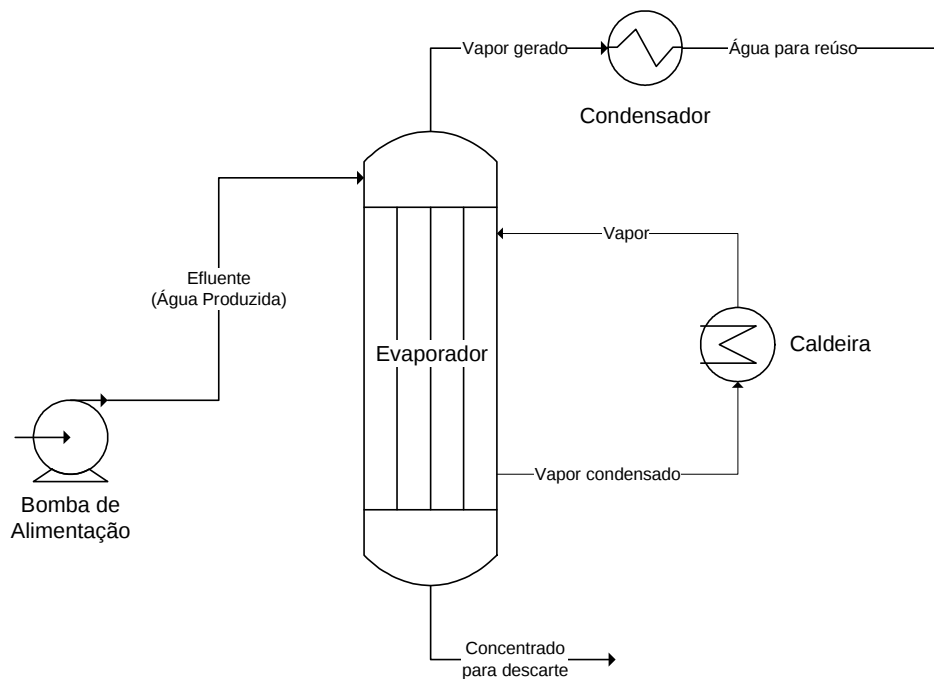


Figura 2. Representação esquemática de um processo de dessalinização térmica.

Um típico processo de dessalinização por membranas é a osmose inversa (OI). Nesse processo, a água é permeada sob alta pressão através de uma membrana, gerando, com subproduto, uma salmoura de elevada concentração salina. Outro processo de separação por membranas é a eletrodialise (ED), onde os íons eletricamente carregados são separados por membranas seletivas (Ettouney *et al.*, 1999). Atualmente, a tecnologia de osmose inversa utiliza pressão como força motriz do processo, sendo tanto maior a pressão necessária quanto maior a salinidade do efluente a ser dessalinizado. Água com o teor de sal da ordem de 200.000 mg/L requerem altas pressões, inviabilizando o processo. Além disso, a osmose inversa é extremamente sensível a muitos outros compostos como sólidos suspensos totais, temperatura da água, turbidez e a tendência do efluente bruto sofrer degradação biológica. O desenvolvimento de bio-incrustação nas membranas também causa vários problemas para as plantas de osmose inversa (Souza, 2004).

As técnicas de separação térmica incluem duas categorias: evaporação seguida por condensação do vapor de água, e congelamento seguido pela sublimação dos cristais de gelo formado. O processo de formação de vapor é o mais comum em processos de dessalinização. Esses processos incluem diferentes tipos de evaporadores: múltiplos efeitos (MED), termo-compressão, compressão mecânica de vapor (MVC), “once-through” múltiplos estágios “flash”, múltiplos estágios “flash” com

recirculação da alimentação e destilação solar. Para melhorar a eficiência térmica, a compressão mecânica de vapor pode ser combinada com um evaporador de múltiplos estágios – o vapor com baixa temperatura formado no último estágio evaporativo é comprimido atingindo uma temperatura mais alta e é usado para guiar ou iniciar o processo evaporativo no primeiro efeito do evaporador (Ettouney *et al.*, 1999).

Muitos países do Oriente Médio descobriram que a solução disponível para o problema da escassez de água doce era a dessalinização da água do mar ou salobra. A Arábia Saudita e os EUA são os países com maior capacidade de plantas de dessalinização no mundo, 5.253.200 m³/dia e 3.092.500 m³/dia, respectivamente, seguidos pelos Emirados Árabes (2.164.500 m³/dia) e Kuwait (1.538.400 m³/dia) (Souza, 2006). A capacidade de produção de água dessalinizada para consumo em plantas MSF (Destilação Flash em Múltiplo Estágio) tem aumentado significativamente durante os anos e já existem unidades com capacidade acima de 91.000 m³/dia, e as unidades de MED (Destilação de Múltiplos Efeitos) já operam com capacidades acima de 32.000 m³/dia. Os sistemas MED e MSF produzem água dessalinizada com baixo teor de sólidos totais dissolvidos (STD - 50 mg/L) que é interessante para as indústrias e independe das características da alimentação (Al-Subaie, 2007).

No Brasil, o emprego da dessalinização de água ainda é pouco divulgado, embora no Nordeste seja aplicado o processo de osmose inversa para dessalinização de águas salobras oriundas de poços para o abastecimento de pequenas comunidades (Souza, 2006). No Brasil há empresas que trabalham com evaporadores, mas nenhuma apresenta experiência em dessalinização de água produzida, o que dificulta a implantação desses sistemas no Brasil.

2.4. Processos evaporativos para dessalinização

2.4.1. Processos Evaporativos

Evaporação é um processo de separação, baseado na diferença de volatilidade dos compostos que compõe a corrente de alimentação, obtendo-se uma corrente de vapor, concentrada nos compostos voláteis, e uma corrente líquida, concentrada nos compostos não-voláteis.

Em meados de 1970, surgiu o interesse pelos evaporadores no tratamento de efluentes nos EUA. Inicialmente, foram impostos regulamentos para água limpa, o

“Clen Water Act”, “The National Pollution Discharge Elimination System” (NPDES), e a implementação da “descarga líquida zero” regulada a nível local. Esses regulamentos justificaram pesquisar o tratamento de efluentes de salmoura altamente saturada, que eram previamente descartados em rios ou reinjetado em poços profundos (Heins e Schooley, 2006).

O processo de dessalinização pode ser representado genericamente pelo esquema da Figura 3:

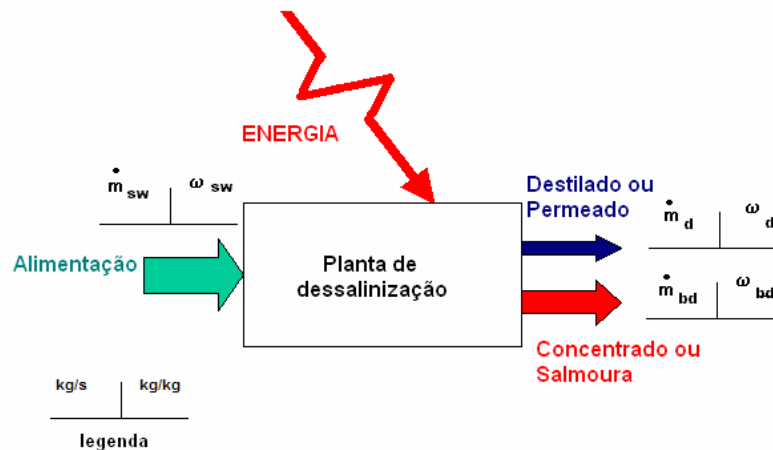


Figura 3. Representação do balanço de massa de um processo de dessalinização.

De acordo com o tipo de energia fornecida para o sistema, é possível classificar os processos de dessalinização em duas categorias:

- 1) Processos térmicos
- 2) Processos elétricos

2.4.2. Processos Elétricos

Os principais processos elétricos de dessalinização são os processos de separação por membranas, os processos evaporativos por compressão mecânica de vapor e a eletrodialise.

2.4.2.1. Evaporador com compressão mecânica de vapor (MVC)

O processo de compressão de vapor implica em redução de pressão de operação para movimentação do evaporador. O calor para evaporação é fornecido pela compressão do vapor, por um compressor mecânico (Compressão Mecânica de Vapor – MVC) ou por um ejetor de vapor (Compressão Térmica de Vapor - TVC)

(Miller, 2003; Bahar *et al.*, 2004). Processos de compressão de vapor são particularmente usuais em instalações de pequeno a médio porte. As capacidades dos sistemas MVC podem chegar a 3.000 m³/dia, enquanto os sistemas TVC a vazões de até 20.000 m³/dia. Esta diferença ocorre, uma vez que o sistema MVC tem o mesmo consumo energético, independente do número de estágios, enquanto que a eficiência térmica do TVC aumenta na proporção do número de estágios envolvidos (Miller, 2003). O sistema MVC apresenta um consumo energético entre 7 a 12 kWh/m³ (Buros, 2000) e é composto de dois componentes principais: os tubos de transferência de calor e o compressor (Koren & Nadav, 1994; Bahar *et al.*, 2004; Hoffman, 1981).

No processo TVC um orifício no ejetor gera e extrai vapor de água do recipiente principal, produzindo uma queda de pressão nesse compartimento. O jato de vapor, por sua vez, comprime o vapor de água extraído. Um ejetor geralmente opera entre 3 a 20 bar. Esta mistura se condensa nas paredes do tubo fornecendo energia (calor de condensação) para evaporação da água salina que se encontra no lado externo das paredes do tubo do recipiente. Unidades de TVC são usadas frequentemente em "resorts" e em indústrias onde água potável não está prontamente disponível. Devido a sua simplicidade e confiabilidade de operação são unidades atrativas para pequenas instalações (Buros, 2000).

O sistema MVC, como mostrado na Figura 4, é similar ao evaporador de simples estágio, exceto pelo vapor liberado da solução em ebulição que é comprimido em um compressor mecânico. O processo de compressão aumenta a pressão e temperatura do vapor que é retornado para o evaporador para ser usado como vapor de aquecimento (Koren & Nadav, 1994; Buros, 2000). O compressor não é completamente eficiente, tendo pequenas perdas devido à fricção mecânica e grandes perdas devido à compressão não isentrópica.

Duas empresas já fornecem plantas de dessalinização para água produzida: IONICS (Grupo GE) (Heins & Peterson, 2005; Heins & Schooley, 2006; Heins *et al.* 2005) e IDE (Koren & Nadav, 1994), representadas nas Figuras 4 e 5, respectivamente. Ambos os processos utilizam a tecnologia de compressão mecânica de vapor, cujo custo operacional decorre principalmente do consumo de energia elétrica do compressor de vapor.

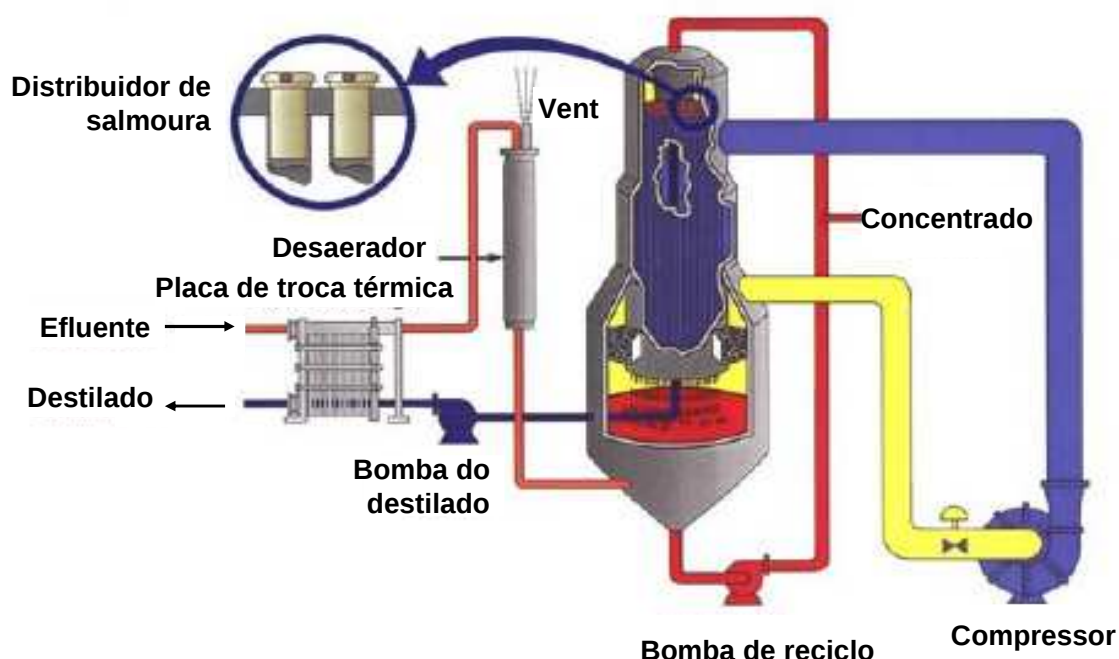


Figura 4. Esquema de um evaporador de tubos verticais tipo *falling film* com compressão mecânica de vapor (adaptado de Heins & Peterson, 2005; Heins & Schooley, 2006; Heins *et al.*, 2005).

No processo de compressão mecânica (Figura 4) a água produzida, após pré-tratamento (remoção de óleo), é encaminhada para o tanque de alimentação onde o pH é ajustado. O efluente é bombeado para um trocador de calor onde sua temperatura é elevada até o ponto de ebulição, seguindo para um desaerador para remoção dos gases não condensáveis, como o oxigênio. A corrente quente desaerada segue para o tanque do evaporador, onde se combina com a salmoura de recirculação. A salmoura é bombeada para o topo do feixe de tubos de transferência de calor de onde flui através do distribuidor que assegura um fluxo uniforme de salmoura para os tubos. Como a salmoura flui em curso descendente devido à força gravitacional, uma pequena porção evapora e o restante desce para o tanque, para ser recirculado (Heins & Peterson, 2005; Heins & Schooley, 2006; Heins *et al.*, 2005).

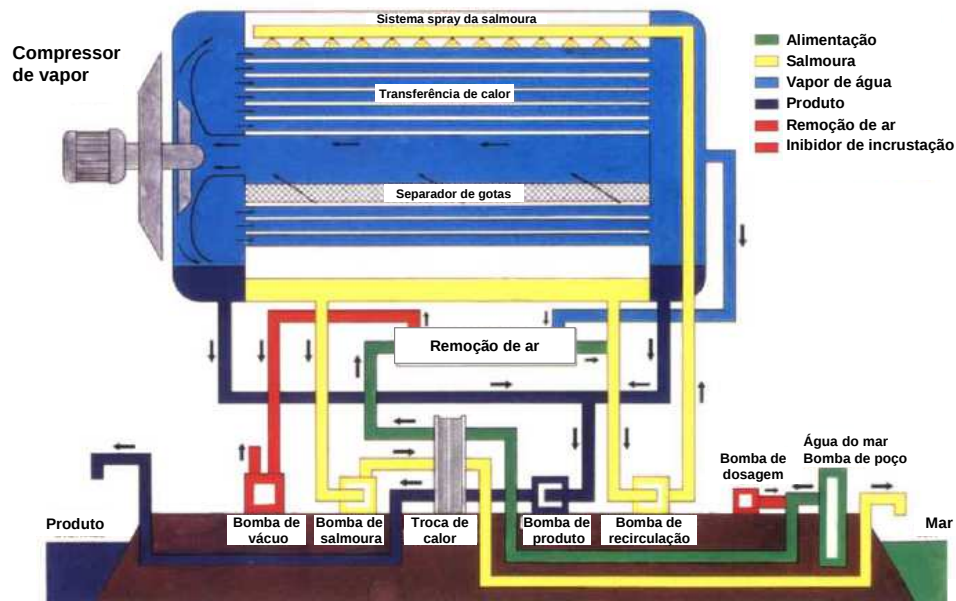


Figura 5. Esquema de um evaporador MVC de tubos horizontais tipo *falling film* (adaptado de Koren & Nadav, 1994; Hoffman, 1981).

O evaporador denominado Ionics fabricado pela empresa GE é do tipo *falling film* com tubos verticais. A Figura 6 mostra um típico evaporador *falling film* com compressão mecânica de vapor instalado em Alberta (Canadá), para geração de vapor a partir do tratamento de água produzida (Heins & Peterson, 2005; Heins & Schooley, 2006; Heins *et al.*, 2005).



Figura 6: Sistema evaporador de tubos verticais tipo *falling film* com compressão mecânica de vapor (Heins & Peterson, 2005; Heins & Schooley, 2006; Heins *et al.*, 2005).

Nesse evaporador, o vapor segue pelo lado externo dos tubos de transferência de calor, passando por um desumidificador (*demister*), que elimina gotículas de água presentes no vapor, para não comprometer a eficiência térmica do compressor. O vapor comprimido, apresentando maior temperatura e pressão que o vapor de alimentação do compressor, flui pelo lado externo dos tubos, transferindo calor latente para o filme de salmoura que desce pelo lado interno do feixe de tubos. Ao transferir calor, parte do vapor é condensado sendo recolhido como água destilada. O destilado é bombeado para o trocador de calor, doando calor para a água de alimentação. Uma pequena fração de salmoura é continuamente purgada do evaporador para controle da salinidade (Heins & Peterson, 2005; Heins & Schooley, 2006; Heins *et al.*, 2005).

O evaporador representado na Figura 5 é do tipo *falling film*, com tubos horizontais e opera a baixa temperatura. O compressor é o principal consumidor de energia no processo, cerca de 90% do total da energia fornecida ($61\text{--}67 \text{ MJ/m}^3$ ou $64\text{--}70 \text{ kWh/1000 gal}$). A água salina (contendo aditivo inibidor de incrustações) passa pelo trocador de calor pré-aquecido e troca calor com o concentrado e o vapor condensado. A água salina é misturada com a salmoura de recirculação, sendo então pulverizada no lado externo do feixe de tubos horizontais de transferência de calor, a uma taxa suficiente para criar um fino filme contínuo na superfície superior dos tubos. Os tubos

são arrançados de tal forma que as gotas de água se distribuem de forma uniforme sobre a parte superior, formando uma fina camada que desce por ação da gravidade. Uma bomba garante a recirculação salmoura. O compressor, por meio da sucção, produz uma pressão menor que a pressão de equilíbrio da salmoura. Como resultado, parte da salmoura instantaneamente se vaporiza. Esse vapor gerado segue para um desumidificador para remoção de gotículas de água, sendo em seguida comprimido e enviado para dentro dos tubos. No interior dos tubos o vapor, por contato, é condensado fornecendo o calor latente necessário para a continuidade do processo evaporativo (Koren & Nadav, 1994; Hoffman, 1981).

A primeira unidade de MVC para tratar água produzida, com produção de 600 m³/d de água destilada foi aberta e completamente inspecionada após 3500 h de contínua operação. O teste indicou que (Koren & Nadav, 1994):

- » Não houve perda de desempenho na unidade devido à redução da taxa de transferência de calor;
- » Não houve incrustação durante a inspeção da unidade. Tubos de transferência de calor, desumidificador e lâminas do compressor não apresentaram nenhum depósito;
- » Não houve corrosão na unidade MVC;
- » O compressor não mostrou nenhum erro de balanço e;
- » Não houve mudança na pressão de vácuo da planta de MVC.

2.4.3. Processos Térmicos

O calor necessário para a operação de plantas térmicas provém normalmente de usinas geradoras de energia, denominadas co-geradoras. Nesses sistemas, o vapor da pressão média extraída das turbinas é utilizado para a produção de água destilada. Os principais tipos de processos movidos a energia térmica são o Flash multi-estágio (MSF) e a Destilação de múltiplos efeitos (MED).

2.4.3.1. Evaporador de múltiplos efeitos (MED)

O evaporador de múltiplos efeitos (MED), esquematizado na Figura 7, é um processo de destilação relacionado ao MSF (Múltiplos estágios *flash*). As primeiras plantas utilizando MED foram instaladas em 1950. Entretanto, devido a problemas de incrustação nos tubos de transferência de calor esse sistema foi sendo substituído

pelo MSF. Os evaporadores de múltiplos efeitos ainda não são utilizados em larga escala, mas ganham atenção devido ao maior aproveitamento energético, quando comparado ao sistema MSF (Miller, 2003). No início dos anos 80, reacendeu-se o interesse pelo processo MED, quando então novas configurações começaram a ser construídas utilizando-se temperaturas de ebulição mais brandas, que dessa forma reduziria os processos de corrosão e incrustação no sistema, que anteriormente eram os seus maiores entraves técnicos (Buros, 2000).

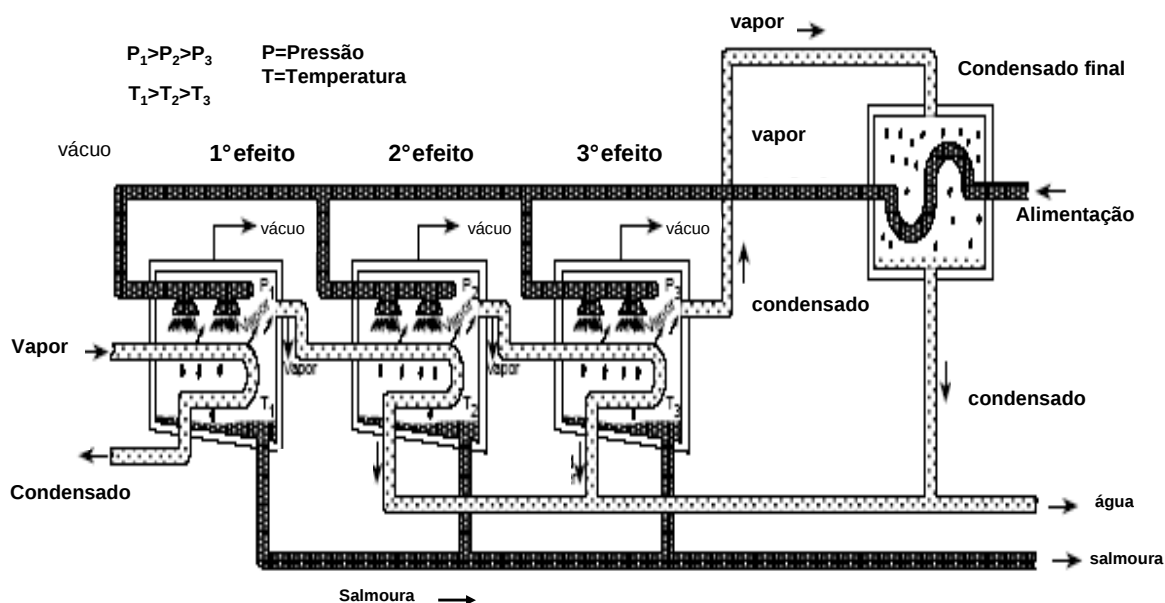


Figura 7: Esquema de um evaporador de múltiplos efeitos (MED) (adaptado de Buros, 2000).

Um sistema de evaporação de múltiplos efeitos pode ser considerado como um número de resistências, em série, para o fluxo de calor. O princípio básico é utilizar o calor transferido pelo condensado de um efeito para fornecer o calor de vaporização para o seguinte. Dentre os vários métodos de alimentação da corrente de entrada, a mais comum é a alimentação uniforme entre os vários efeitos existentes. A água de alimentação é pulverizada ou distribuída de outra forma para a superfície do evaporador (usualmente tubos) em um fino filme, pré-aquecido à temperatura de ebulição, para promover a rápida vaporização. O primeiro efeito é um evaporador de contato direto com gases de combustão proveniente da queima de combustíveis. O segundo efeito recebe calor recuperado da evaporação à vácuo do estágio anterior (Buros, 2000).

A alimentação de um evaporador de múltiplos efeitos ocorre, usualmente, a partir do primeiro estágio para o outro imediatamente em série, de forma que a concentração do produto final será alcançada somente no último efeito. A concentração da solução aumenta do primeiro para o último estágio e o produto é retirado somente do último efeito (Buros, 2000; Perry & Green, 1999; Miller, 2003).

Usualmente, a taxa de transferência de calor decresce com o decréscimo da temperatura, portanto, o último efeito apresenta a menor taxa de transferência de calor. O vapor de entrada é alimentado para os tubos do efeito mais quente e condensa, doando calor para a água salina. Enquanto a condensação acontece no interior dos tubos, uma fração de fluido evapora do lado externo dos mesmos (Buros, 2000).

As plantas com evaporadores MED operam a uma vazão de 2.000 a 20.000 m³/d. Algumas plantas atuais têm sido construídas para operar com temperatura no topo (no primeiro efeito) de cerca de 70°C, que reduz o potencial de incrustação da solução salina dentro da planta. A grande vantagem decorre da alta taxa de produção de água em relação ao consumo de vapor. Essas plantas têm sido instaladas na Índia, Caraíbas, Ilhas Canárias e nos Emirados Árabes Unidos. Embora a capacidade instalada de processos MED comparado à capacidade total no mundo seja pequena ainda, seu número e popularidade tem aumentado sensivelmente (Buros, 2000).

Os sistemas MED operam a uma temperatura máxima de destilação de 75°C e, mais comumente, a uma temperatura entre 30 e 55°C. Baixas temperaturas minimizam a taxa de formação de carbonato de cálcio, permitindo longos períodos de operação sem a necessidade de limpeza intermediária (acima de 2,5 anos). No MED operando a baixa temperatura, a alimentação é pré-tratada com polifosfato, em contraposição ao pré-tratamento com ácido, seguida de desgaseificação, utilizado em evaporadores que operam a alta temperatura (Hoffman, 1981).

O número de efeitos a ser incorporado nos evaporadores, tecnicamente é limitado somente pela diferença de temperatura entre o vapor e a solução salina de alimentação (definindo o ΔT da unidade) e a mínima diferença de temperatura permitida em cada efeito (Hoffman, 1981). Algumas considerações do processo podem ser observadas na Tabela 1.

Tabela 1. Condições de operação para MED (adaptado de Ferreira *et al.*, 2005).

Características	Faixa de valores
Efeitos	8 – 16
Aplicação (m ³ /d)	2.000 - 20.000
T (°C)	70

A salmoura concentrada do efeito mais quente, assim como o destilado, é cascadeada através de uma série de tanques flash e resfriados para recuperação do calor. Após resfriamento, o destilado retorna para o mar, por meio de uma bomba, ou pode ser reutilizado como subproduto (Hoffman, 1981).

Para a projeção de um evaporador de múltiplos efeitos, algumas considerações devem ser seguidas: 1) a alimentação deve ser adequadamente pré-aquecida; 2) separadores eficientes são necessários ao processo; 3) os gases não condensáveis existentes no vapor devem ser mantidos ao mínimo possível e levados em conta nos cálculos de transferência de calor – válvulas de purga devem ser fornecidas; 4) em ordem, para evitar um aumento na concentração de impurezas na alimentação dos efeitos, é necessário o uso de um sistema de purga do concentrado; 5) a saída e o ponto de retorno do líquido são importantes (Schulunder, 1983).

Os maiores problemas das instalações MED são referentes à corrosão e incrustação devido à presença de CaSO₄. Sua grande vantagem está na alta taxa de produção de água em relação ao consumo de vapor (Buros, 2000). Entretanto, a incrustação é função da temperatura e concentração da alimentação e essa questão que penalizou o desenvolvimento de tecnologia de MED nos anos 70, tem sido resolvida nas plantas modernas de MED (Sommariva, 2004).

Do ponto de vista da termodinâmica, o MED é o processo térmico que permite o menor consumo de energia. A energia para o bombeamento e a área específica de transferência de calor requerida pelo sistema MED são, respectivamente, cerca de 20% e 50% do necessário para o sistema MSF. Além disso, um sistema MED com 10 efeitos tem a mesmo desempenho que um sistema MSF com 24 estágios. Dessa forma, o custo de investimento de capital para o sistema MED é cerca de 50% menor que o sistema MSF (El-Dessouky *et al.*, 1998).

Foram realizados estudos técnico-econômicos do processo MED e do processo convencional MSF. O estudo mostrou que o processo MED requer praticamente a

metade da área de transferência de calor requerida pelo processo MSF. Isto significa reduzir, na mesma proporção, o tamanho da bomba de circulação da salmoura, o sistema de transporte e o equipamento de pré-tratamento. A energia elétrica usada pelo processo de bombeamento favorece o processo MED sobre o sistema MSF em cerca de 30% para uma produção de destilado idêntica. (Morin, 1993).

- » Capital de custo/gpd: MSF \$ 8,7 (PR em 10) e MED, \$ 7,01 (PR em 8);
- » Custo de operação e manutenção/kgal: MSF, \$ 4,2 e MED, \$ 3,35;
- » Custo total da água/kgal: MSF, \$ 7,05 e MED, \$ 3,35.

Outro estudo reuniu resultados de dois diferentes trabalhos comparando o custo da água produzida por diferentes processos de dessalinização. O estudo mostrou que o custo da água no ponto de distribuição é \$1,35/m³ para o sistema MED e \$1,058/m³ para o processo com membranas (Osmose Inversa) (Hess & Morin, 1992).

O sistema MED combinado com o sistema de termo-compressão de vapor (MEE-TVC) apresenta características de baixa corrosão e incrustação, devido a baixa temperatura de operação, baixo consumo de energia, curto tempo de residência e fácil operação e manutenção. O custo para montar a planta industrial para tratamento da água do mar foi 35% menor que o sistema MSF (evaporador de múltiplos estágios tipo *flash*) que será descrito a seguir (Michels, 1993).

As principais vantagens de operação do sistema MED em condições de alta temperatura (cerca de 100 °C), quando comparado ao sistema MSF são (El-Dessouky *et al.*, 1998):

- » Alta eficiência térmica, com um menor número de efeitos;
- » Alto coeficiente de transferência de calor;
- » Relativamente baixo custo de investimento;
- » Baixa energia no bombeamento;
- » Alta flexibilidade de operação com curto período de partida;

2.4.3.2. Evaporador de múltiplos estágios *flash* (MSF)

Sistemas de múltiplos estágios tipo *flash* (MSF) são construídos comercialmente desde 1950. Eles são geralmente construídos em unidades que

produzem volumes de água cerca de 4.000 a 57.000 m³/d (Buros, 2000). Estudos relatam unidades com capacidade entre 223.724 e 1.118.623 m³/d, entretanto esses projetos nunca foram implantados. Os problemas para construção de grandes unidades de MSF incluem (El-Dessouky *et al.*, 2000):

- » Alto custo capital: 1.5 - 2 bilhões de dólares
- » Manutenção com um mínimo de 100 pessoas
- » Aumento do tamanho da planta de co-geração, onde uma planta de capacidade de 447.450 m³/d requer uma disponibilidade energética de 500 MW
- » Dificuldade de operação, como manutenção uniforme da temperatura no feixe de tubos
- » Dificuldade de manutenção e transporte de tubos longos
- » Custo das unidades de auxílio e dos periféricos adicionais

O progresso mais significativo nos últimos dez anos foi o aumento na confiabilidade da operação. O aumento do tamanho da unidade básica tem produzido economia de escala no custo de capital. Muitos países na Península Arábica, como Arábia Saudita, Emirados Árabes Unidos e Kuwait são altamente dependentes do MSF para produzir água para as áreas urbanas. Esta dependência, combinada com a grande capacidade instalada, tem encorajado medidas para proteção desses investimentos, como exemplos, maior qualificação para operação das unidades e adoção de medidas mais eficazes de anti-incrustação e uso de agentes químicos alternativos (Buros, 2000).

O princípio do sistema *flash* é simples em teoria, embora altamente sofisticado na prática. A água aquecida é introduzida em uma câmara, mantida a uma pressão menor que a pressão de saturação da água nessa temperatura. O vapor é enviado para um trocador de calor do tipo casco-e-tubo, onde se condensa na parte interna dos tubos, enquanto a água do mar é pré-aquecida pelo lado externo dos mesmos. A água do mar pré-aquecida é enviada a um trocador de calor, onde se vaporiza. O vapor gerado segue para o trocador de calor de pré-aquecimento, fechando o ciclo de operação desse estágio. O condensado é retirado através de bandejas coletoras (Peak, 1980). O processo se repete pelos demais estágios com decréscimo de pressão e temperatura. Uma instalação de MSF típica opera entre 90 a 110^oC, sendo que os vasos de operação estão com pressões reduzidas, o que faz com que a água se vaporize em temperaturas menores. Se a unidade operar a 110^oC (temperatura limite de operação recomendada) ou mais, sua eficiência aumenta, entretanto cresce

também o potencial de deterioração e de corrosão dos constituintes metálicos (Buros, 2000).

De todos os processos de dessalinização atualmente avaliados, o processo de múltiplo estágio *flash* é o mais confiável e econômico para produção elevada de água doce a partir de água salina. Plantas de dessalinização de água salina com capacidade acima de 380.000 m³/d vem sendo instaladas pelo mundo (Peak, 1980).

Na Figura 8 está representado o esquema do evaporador de múltiplos estágios flash.

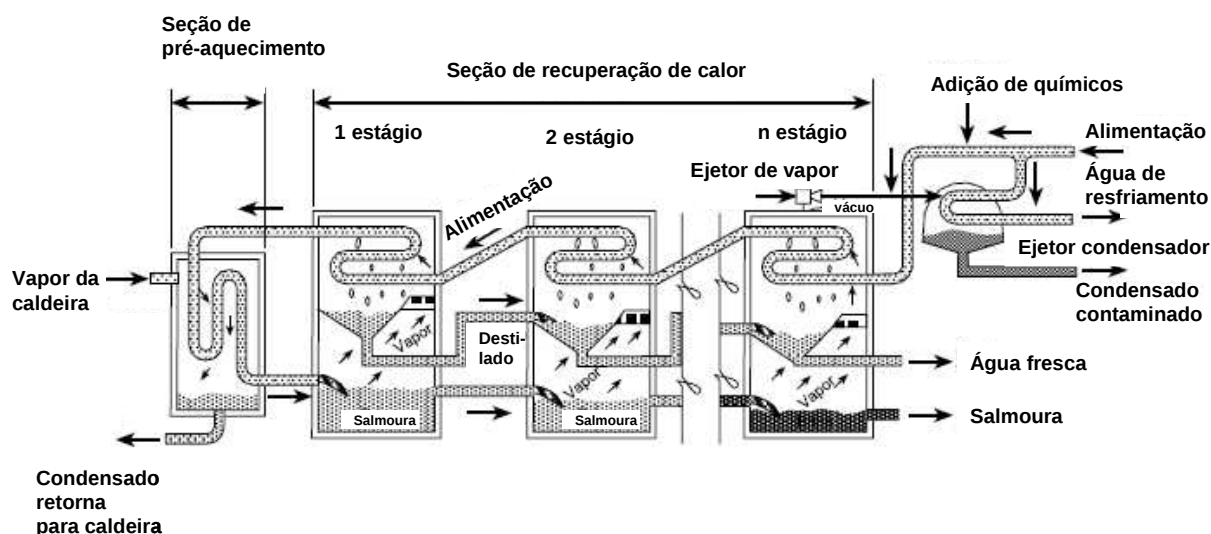


Figura 8. Esquema de um evaporador de múltiplos estágios flash (Peak, 1980).

Nesta unidade, a água de alimentação pode passar de um estágio para o outro e entrar em ebulição repentinamente sem adição de mais calor. Uma unidade de MSF pode conter de 15 a 25 estágios. A adição de estágios aumenta a superfície de troca térmica, mas aumenta o custo de investimento de capital (Buros, 2000).

O vapor gerado é transformado em água doce, a condensação ocorre na parte externa dos tubos de transferência de calor que percorrem através de cada estágio. O vapor é resfriado ao entrar em contato indireto com a água de alimentação que segue para o aquecedor de salmouras dentro dos tubos de transferência de calor. Uma parte da salmoura aquecida evapora ao entrar nas câmaras com menor pressão. O vapor ao entrar em contato com os tubos por onde passam a solução salina de alimentação condensa formando o destilado (Ettouney *et al.*, 1999). Na seção de rejeição do sistema de circulação de salmoura, o excesso do calor adicionado para o sistema pelo

vapor aquecido é rejeitado para o meio ambiente por um fluxo de água de resfriamento do mar (Ettouney *et al.*, 1999).

A confiabilidade do processo tem sido obtida por meio de ganhos em qualidade no controle de incrustações, automação e controle, e nos materiais de construção. Em adição, o aumento do tamanho da unidade básica tem produzido economia de escala nos custos de investimento de capital (Buros, 2000). A Tabela 2 mostra as condições de operação para instalação de evaporadores MSF.

Tabela 2. Condições de operação para instalações de evaporadores MSF (adaptado de Ferreira *et al.*, 2005).

Características	Faixa de valores
Efeitos	15 – 25
Aplicação (m ³ /d)	4.000 - 57.000
T (°C)	90 – 110

O capital de investimento típico para instalação de um projeto de evaporador MSF está ao redor de 5 a 6 milhões de dólares por unidade instalada (IGD). Isto significa que a construção de uma planta de dessalinização operando com vazão de entrada de 1.900 m³/h requer entre 50 e 60 milhões de dólares (Sommariva, 2004).

Como a experiência operacional com MSF mostrou que o equipamento é robusto por um longo período e possui alta confiança, os riscos envolvidos na implantação de plantas de MSF são limitados. A economia de escala tem levado as configurações para grande capacidade com o objetivo de moderar o custo de investimento e obter menor custo por tonelada de água gerada (Sommariva, 2004).

Esse processo tem como desvantagens a incrustação e o alto consumo energético (maior custo que o MED) (Bruggen & Vandecasteele, 2002). Na região do Golfo Pérsico, grandes unidades com evaporadores MSF são frequentemente acopladas a geradores de vapor ou a sistemas de recuperação de gases de exaustão de turbinas visando redução de consumo de combustível. O vapor produzido a alta temperatura e pressão pelo combustível é expandido através de turbinas para gerar eletricidade. O vapor de baixa a média pressão e temperatura que sai da turbina é utilizado para sustentar o processo de dessalinização. A **razão de desempenho** frequentemente aplicada em processos de dessalinização térmica é a razão de ganho no fluxo de saída, definida como a **massa de água produzida pela massa de vapor**

de aquecimento. Uma típica razão de desempenho para unidades de MSF está em torno de 8. Uma planta de 20 estágios, por exemplo, requer energia em cerca de 290 kJ/kg de produto (Miller, 2003).

Atualmente, grandes unidades de evaporadores MSF com capacidade de produção entre 50.000 e 75.000 m³/d estão sendo instaladas em vários países incluindo Kuwait, Arábia Saudita e Emirados Árabes Unidos. O aumento da capacidade do sistema contribuiu para a redução dos custos (Al-bahou, 2007).

Embora tanto o sistema MSF quanto o MED consumam uma quantidade de energia maior que o sistema de osmose inversa (OI) para dessalinização de água do mar, cerca de 18 kWh/m³ para MSF, 15 kWh/m³ para MED e 5 kWh/m³ para OI, os processos térmicos de dessalinização com evaporadores MSF e MED são altamente competitivos com o processo de OI. Estudos recentes mostram que o custo por unidade produzida para os três processos é quase o mesmo - \$0,5/m³. Em adição, o tempo de vida do sistema MSF tem excedido 20-30 anos. Várias unidades antigas instaladas entre 1970 e 1980 permanecem em operação e têm sido reabilitadas para continuar em operação nos próximos 10-20 anos (Al-bahou, 2007).

A razão de desempenho do sistema MSF tem ocorrido. Essa era limitada a valores abaixo de 5, entretanto teve um salto para 8 em 1968. Desde então, a relação de desempenho aumentou ligeiramente para valores mais altos de 8,65 até 10 (Al-bahou, 2007).

2.5. Controle de incrustação

O tratamento químico é primeiramente apontado como inibidor de incrustação. Existe dois tipos de incrustação no processo de dessalinização de água, 1) incrustantes alcalinos, consistindo de carbonato de cálcio e hidróxido de magnésio e 2) incrustantes não alcalinos, consistindo de sulfato de magnésio (Peak, 1980).

Para se evitar as incrustações por carbonato de cálcio, hidróxido de magnésio, sulfato de magnésio, sulfato de cálcio, dentre outros sais é necessário manter a concentração de salmoura e a temperatura abaixo do limite de saturação dessas substâncias.

Incrustações alcalinas podem ser inibidas por várias maneiras. Polifosfatos e outras substâncias químicas similares são agentes usualmente empregados, em dosagens entre 2 a 8 mg/L dependendo do tipo de evaporador. A dosagem contínua de ácido requer uma razão estequiométrica dessa substância em reação ao bicarbonato presente na água salina, para eliminá-lo sob a forma dióxido de carbono. Devido à alta dosagem requerida e o custo do ácido, a dosagem contínua de ácido não é adotada em algumas unidades (Peak, 1980).

2.6. Cristalizadores

Os sistemas evaporativos apresentam limitação operacional em relação à concentração da salmoura. Em geral, para água produzida, a concentração de sólidos totais dissolvidos chega a 240.000 mg/l. Potencialmente essa concentração atinge 270.000 mg/L de sólidos dissolvidos, mas devido à complexidade da água produzida e à presença de diferentes tipos de sais, recomenda-se obter uma salmoura menos concentrada a fim de evitar problemas com incrustação. Quando se deseja “descarte zero” de líquido normalmente é utilizado um cristalizador para concentrar a salmoura rejeitada pelo evaporador.

O processo de cristalização tem sido usado na manufatura de *commodities* químicas, tais como cloreto de sódio e sulfato de sódio. No entanto, ao contrário da produção de substâncias puras (somente um sal), no caso de redução de efluentes industriais, tais como água produzida, a secagem envolve cristalização de múltiplos sais, frequentemente na presença de alto nível de compostos orgânicos (Heins & Peterson, 2005; Heins & Schooley, 2006; Heins *et al.*, 2005).

O cristalizador para mistura de sais requer cuidadoso controle dos parâmetros de processo para evitar problemas como espuma e rápida incrustação. Além disso, soluções com mistura de sais têm alto ponto de ebulição e requerem atenção cuidadosa no controle dos parâmetros, consequentemente na escolha do tamanho do compressor de vapor e do ciclo de vapor. Além disso, técnicas de filtração têm sido desenvolvidas para desaguar a mistura de sais formada, permitindo que o descarte zero de líquido seja alcançado (Heins & Schooley, 2006). A Figura 9 mostra o esquema de um cristalizador.

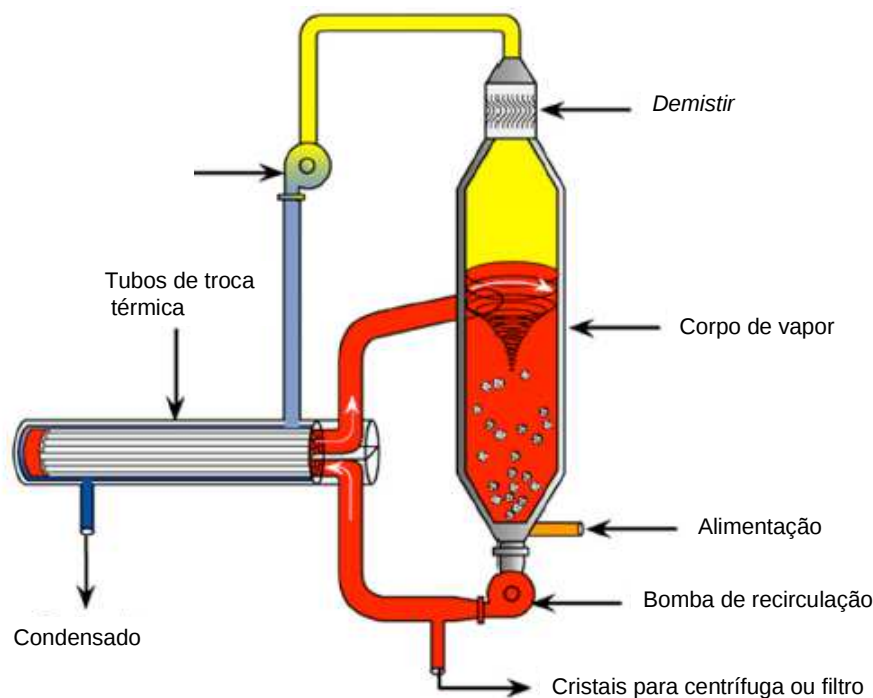


Figura 9. Esquema de um cristalizador (adaptado de Heins *et al.*, 2005).

Os cristalizadores possuem um aquecedor externo e a solução é aquecida pelo calor latente de condensação do vapor. O vapor e a solução a ser concentrada não entram em contato direto. Parte da solução aquecida vaporiza em um recipiente largo denominado corpo de vapor (“body vapor”). Quando ocorre elevação do nível de líquido no corpo de vapor, este transborda para o aquecedor externo inundando os tubos de transferência de calor aquecidos pelo vapor. O fluxo descendente e concentrado é retirado por um dispositivo de separação de sólidos (uma centrífuga ou filtro de pressão) que permite a remoção de cristais. Diferentes fontes de energia podem ser utilizadas (Heins *et al.*, 2005).

2.7. Legislação para reúso de água

Atualmente, nenhuma legislação brasileira prevê expressamente o reúso de água não potável na irrigação, no entanto, está sendo elaborada uma resolução para esse tema pelo Conselho Nacional de Recursos Hídricos.

A Lei nº 9433/97 que instituiu a Política Nacional de Recursos Hídricos e criou o Sistema Nacional de Gerenciamento de Recursos Hídricos e o Conselho Nacional de Recursos Hídricos (CNRH) prevê que a União e os Estados podem cobrar sobre a

água retirada dos rios e sobre o volume que lhe for devolvido sem tratamento adequado. Fatores externos como esse, contribuem para que o reúso de águas/efluentes dentro das unidades fabris esteja cada dia mais presente nas pautas empresariais. Além disso, a adoção de boas práticas ambientais causa uma “imagem ambiental” positiva da empresa perante a opinião pública.

O primeiro instrumento da Política Nacional de Recursos Hídricos foi o Plano Nacional de Recursos Hídricos (PNRH), instituído pela Lei 9433, e aprovado pelo Conselho Nacional de Recursos Hídricos em 30 de janeiro de 2006. O PNRH teve como objetivo o estabelecimento de um pacto nacional para a definição de diretrizes e políticas públicas voltadas para a melhoria da oferta de água, em quantidade e qualidade, gerenciando as demandas e considerando ser a água um elemento estruturante para a implementação das políticas setoriais, sob a ótica do desenvolvimento sustentável e da inclusão social. Foram consolidados cinco conjuntos de macrodiretrizes para o PNRH, que culminou na definição de treze programas e trinta subprogramas. Dentre eles, o Programa VI fundamentou-se na necessidade de promoção da gestão da oferta, por intermédio da ampliação, racionalização e o reúso da água, considerando as especificidades socioambientais, bem como, levando em conta a inovação e a modernização de processos tecnológicos e a utilização de práticas operacionais sustentáveis.

O Conselho Nacional de Recursos Hídricos – CNRH estabeleceu na Resolução nº 54/2005 modalidades, diretrizes e critérios gerais que regulamentam e estimulam a prática de reúso direto não potável de água e para efeito da resolução estabeleceu as seguintes modalidades de reúso não potável da água:

- I - reúso para fins urbanos: utilização de água de reúso para fins de irrigação paisagística, lavagem de logradouros públicos e veículos, desobstrução de tubulações, construção civil, edificações e combate a incêndio;
- II - **reúso para fins agrícolas e florestais**: aplicação de água de reúso para produção agrícola e cultivo de florestas plantadas;
- III - reúso para fins ambientais: utilização de água de reúso para implantação de projetos de recuperação do meio ambiente;
- IV - reúso para fins industriais: utilização de água de reúso em processos, atividades e operações industriais;
- V - reúso na aquicultura: utilização de água de reúso para a criação de animais ou cultivo de vegetais aquáticos.

O Estado de São Paulo e a companhia de Saneamento Básico do Estado de São Paulo (SABESP), em conjunto com a Universidade de São Paulo (USP) e o Instituto de Pesquisa Tecnológica (IPT), desenvolveram o PURA (Programa de Uso Racional da Água), o qual foi efetivado pelo Governo do Estado de São Paulo, através do Decreto nº 45.805 de 15 de maio de 2001. Além de incentivar o uso racional e eficiente dos recursos hídricos, o PURA promove a busca por alternativas tecnológicas e implementação de programas de aproveitamento de água em regiões críticas.

O Conselho Nacional de Recursos Hídricos (CNRH) iniciou os trabalhos técnicos em fevereiro de 2007 e a versão final da minuta da Resolução para Reúso Agrícola e Florestal foi aprovada pela Câmara Técnica de Ciência e Tecnologia, em outubro de 2008. Atualmente, encontra-se em fase de análise pela Câmara Técnica de Sistematização para questionamento sobre a competência do CNRH para o estabelecimento de padrões de qualidade de água. Os valores recomendados na resolução têm como referências centrais: (i) as diretrizes da Organização Mundial da Saúde para o reúso agrícola da água (WHO, 2006); (ii) recomendações das Nações Unidas para a Agricultura e Alimentação (FAO), sendo considerados os limites de restrição moderada para utilização de água para irrigação (Ayers & Westcot, 1999); (iii) o estado da arte do conhecimento sobre o tema, registrado na literatura nacional e internacional, com ênfase em aspectos de risco à saúde; (iv) a experiência acumulada pelos setores e grupos de pesquisa nacionais, nesse último caso com destaque para as pesquisas conduzidas no âmbito do Programa Nacional de Pesquisa em Saneamento Básico (PROSAB).

Na Resolução para Reúso Agrícola e Florestal é ressaltado que os parâmetros recomendados para a água em todos os tipos de reúso para fins agrícolas e florestais são passíveis de adequação em razão do tipo de solo, cultura e métodos de irrigação.

Como ainda não há legislação específica para monitoramento da qualidade de água para irrigação, os dispositivos considerados na Resolução CONAMA 357 de 17 de março de 2005, para águas classe 1 e 3, podem ser utilizados como referência para essa finalidade. A Resolução Conama 357 dispõe sobre a classificação dos corpos de água e diretrizes ambientais para o enquadramento de águas que podem ser destinadas à irrigação de hortaliças que são consumidas cruas e de frutas que se desenvolvam rentes ao solo e que sejam ingeridas cruas sem remoção de película e à irrigação de culturas arbóreas, cerealíferas e forrageiras, respectivamente, nesse caso as águas classes 1 e 3 são as indicadas. Assim, para fins de avaliação da água

produzida após tratamento para reúso em solo, a caracterização da mesma foi comparada com os limites estabelecidos pela Resolução 396 de 03 de abril de 2008, que dispõe sobre a classificação e apresenta diretrizes ambientais para o enquadramento das águas subterrâneas para irrigação. Entretanto, a Resolução 357, por meio das classes de águas 1 e 3, é um instrumento mais restritivo que a Resolução 396 do Conama.

2.8. Qualidade de água para a irrigação

A água para irrigação deve ser avaliada em especial sob três aspectos: salinidade, sodicidade e toxicidade aos íons, variáveis fundamentais na determinação da sua qualidade agronômica. O efeito da salinidade é de natureza osmótica, podendo afetar diretamente o rendimento das culturas, uma vez que salinidade excessiva reduz o desenvolvimento das plantas. Isso ocorre em virtude da necessidade de mais energia para ajustar os processos bioquímicos envolvidos na absorção de água do solo, em condições de estresse. A sodicidade tende a elevar a porcentagem de sódio trocável no solo (PST), ocasionando mudanças nas propriedades físico-químicas e, consequentemente, provocando problemas de infiltração. A toxicidade diz respeito ao efeito específico de certos íons, sobretudo cloreto, sódio e boro, sobre as plantas, afetando seu rendimento, independente do efeito osmótico da salinidade (Soares, 2001).

Ponderando os impactos da irrigação, a longo prazo, sobre o rendimento e a qualidade dos produtos agrícolas e do ambiente, especialmente o solo, Ayers & Westcot (1999) classificam a água em: sem restrição ao uso, com restrição leve a moderado e com restrição severa, como mostra a Tabela 3.

Tabela 3. Diretrizes para a interpretação da qualidade de água para irrigação (Ayers & Westcot, 1999).

Problema Potencial	Unidades	Grau de restrição ao uso		
		Nenhum	Leve a moderado	Severo
Salinidade				
CEa ¹	dS.m ⁻¹	<0,7	0,7-3,0	>3,0
SDT ²	mg.L ⁻¹	<450	450-2000	>2000
Infiltração (avaliada usando-se CEa e RAS conjuntamente)				
RAS ³ = 0-3 e CEa		>0,7	0,7-0,2	<0,2
= 3-6		>1,2	1,2-0,3	<0,3
= 6-12		>1,9	1,9-0,5	<0,5
= 12-20		>2,9	2,9-1,3	<1,3
= 20-40		>5,0	5,0-2,9	<2,9
Toxicidade de íons específicos (afeta culturas sensíveis)				
Sódio (Na)				
Irrigação por superfície	RAS	<3,0	3,0-9,0	>9,0
Irrigação por aspersão	meq.L ⁻¹	<3,0	>3,0	
Cloretos (Cl ⁻)				
Irrigação por superfície	meq.L ⁻¹	<4,0	4,0-10,0	>10,0
Irrigação por aspersão	meq.L ⁻¹	<3,0	>3,0	
Boro (B)	mg.L ⁻¹	<0,7	0,7-3,0	>3,0
Outros (afetam culturas sensíveis)				
Nitrogênio (NO ₃ ⁻ N) ₄	mg.L ⁻¹	<5,0	5,0-30	>30
Bicarbonatos (HCO ₃ ⁻)	meq.L ⁻¹	<2,0	2,0-8,5	>8,5
pH		Faixa normal: 6,50 - 8,40		

1 CEa – Condutividade elétrica da água; medida da salinidade, expressa em deciSiemens por metro (dS.m⁻¹) a 25°C ou milimhos por centímetro (mmho.cm⁻¹). Ambas as medidas são equivalentes

2 SDT – Total de sais dissolvidos em solução, expresso em miligramas por litro (mg.L⁻¹)

3 RAS – Relação de Adsorção de Sódio

4 Nitrogênio na forma de nitrato expressos em termos de nitrogênio elementar

2.9. Reúso de água

Águas de qualidade inferior, tais como esgotos domésticos, águas de drenagem agrícola e águas salobras, podendo ainda ser incluídas, as águas produzidas pela indústria do petróleo devem, sempre que possível, ser consideradas como fontes alternativas de água para usos menos restritivos. A utilização de tecnologias e metodologias apropriadas para o aproveitamento dessas fontes é, junto com a melhoria da eficiência de uso e controle da demanda, estratégia básica para a solução do problema da falta universal de água.

Um bom planejamento na prática do reúso permite que haja continuidade das atividades exercidas pelo homem, sobretudo na agricultura, já que tal atividade vem sendo diretamente afetada pela grande escassez de água; além disso, o reúso de água na agricultura pode proporcionar não só o volume de água requerido pelas plantas, mas, também, os nutrientes de que elas necessitam para se desenvolver e proporcionar e, conseqüentemente proporcionar economia de água de qualidade superior (Hespanhol, 2003).

Conforme Léon & Cavallini (1999) apud Coelho (2006), o reúso de águas tratadas tem sido praticado mundialmente, sobretudo em regiões áridas ou semi-áridas, como se pode confirmar em países como o México (Vale de Mezquital), Tunísia (Tunis), Arábia Saudita (Riyadh & Dirab), Estados Unidos (Califórnia), Chile (Santiago) e Israel. Os principais cultivos irrigados com águas residuárias nesses países são: milho, alfafa, aveia, cevada, feijão, trigo, pimenta, tomate, cítricos, algodão, eucalipto, árvores e sementes de vegetais, gramas, árvores natalinas e forrageiras.

Nos EUA algumas empresas de produção e exploração de gás utilizam água produzida na irrigação de culturas comestíveis (frutas, cereais e hortaliças tuberosas) e não comestíveis (forrageiras), além de diversas gramíneas utilizadas no campo do golfo.

Duas operadoras de produção de gás no estado de Wyoming, EUA, utilizam água produzida na irrigação. Uma operadora irriga uma área de produção de alfafa (espécie forrageira), desde 2001, de 1680 ha, sendo que 82,5 % situa-se em Sheridan. Na outra operadora, localizada na cidade de Buffalo, o trigo forrageiro é a espécie irrigada. Para monitoramento da água utilizada na irrigação são realizadas as análises para caracterização da potabilidade segundo o EPA (*Clean Drink Water Regulation*) a cada dois anos. A qualidade da água é verificada trimestralmente em relação ao teor de HCO_3^- , razão de absorção específica (RAS), boro, cloreto, sódio, cálcio, magnésio, potássio, sólidos totais dissolvidos (STD) e pH. Bioensaios de toxicidade são realizados apenas com a *Daphnia similis*. O solo é avaliado semestralmente ou trimestralmente, dependendo da área. Os parâmetros físico-químicos do solo avaliados são: pH, condutividade elétrica, razão de absorção de sódio (RAS), concentração de sódio, cálcio e magnésio, capacidade de troca catiônica, porcentagem de sódio trocável, porcentagem de matéria orgânica e fertilidade (NO_3^- , P, K e Zn) (Petrobras, 2008).

Uma companhia de produção de gás, no sul do Colorado, tem projeto similar de uso de água produzida para irrigação operando desde 2005. As culturas irrigadas são: alfafa, milho, trigo, beterraba (utilizada para consumo humano), dentre outras, com produtividade e qualidade comparáveis ao cultivo das culturas irrigadas com água de fontes tradicionais. A empresa obteve, em dezembro de 2005, o certificado de descarga junto à Comissão de Conservação de Óleo e Gás do estado do Colorado, com avaliação técnica feita pelo Departamento de Saúde Pública e Meio Ambiente.

Em 1996, foi assinado um acordo de longa duração (até 2011) onde o distrito de Cawelo compra a água produzida tratada do campo de produção da empresa Chevron, e a revende aos fazendeiros. São irrigadas culturas com 20 espécies de frutas, cereais e hortaliças. É importante ressaltar que mais de 90% das frutas e produtos hortícolas produzidos nos EUA são produzidos em áreas irrigadas na região do Vale de São Joaquim, onde se localiza o distrito de Cawelo. A água produzida representa 10% do volume total de água utilizada na irrigação nessa região, os 90% restantes são águas proveniente de aquífero. A água produzida antes de ser utilizada na irrigação passa por uma planta de tratamento que consta de separador de óleo e água, flotação a ar dissolvido, aeração e filtro casca de noz (Petrobras, 2008).

A Chevron opera outros campos em San Ardo, também na Califórnia. A água produzida com SDI (índice de densidade de sedimentos do inglês *Silt density index*) em torno de 7.000 mg/L passa por um sistema de tratamento que consta de um separador de óleo e água, flotação a ar dissolvido, aeração, filtro casca de noz, sistema de osmose inversa e “*wetland*”. A água para reúso é usada com duas finalidades: geração de vapor para recuperação terciária de óleo e recarga de aquífero raso. Essa água, do aquífero raso, é captada para irrigação de culturas e para os “*wetlands*” para dessedentação de animais.

Foi conduzido um estudo piloto, em Los Angeles (Califórnia) para avaliar a viabilidade técnica e econômica de tratamento de água produzida visando obter água para reúso. A unidade piloto consistiu das etapas de abrandamento, filtro casca de nozes, resfriamento, filtro *trickling*, resina de troca de íons e osmose inversa (Funston *et al.*, 2009).

Foi construída uma planta piloto para tratamento de água produzida de Omani. A concentração de óleo diminuiu de 50 a 300 mg/L para menos de 0,5 mg/L. A irrigação com água produzida tratada não apresentou significantes efeitos no

crescimento de três diferentes espécies de plantas tolerantes a sal: alfafa, cevada e gramínea *Rhodes*. Quanto ao peso da raiz seca, a água tratada afetou apenas alfafa, com uma menor taxa de crescimento quando comparada com alfafa irrigada com água (Hirayama, 2002).

Em alguns casos, o efluente bruto ou após tratamento apresenta uma caracterização próxima dos requisitos da qualidade da água exigidos para uma finalidade de reúso. Dessa forma, são promovidas misturas de diferentes efluentes ou de efluentes com água de sistemas de abastecimento, de forma a enquadrar o efluente de acordo com as normas vigentes para reúso.

Mudanças nos processos de produção, características dos poços, do volume de produção, dentre outros parâmetros podem levar a alterações das características da água produzida. Dessa forma, a qualidade da água produzida após tratamento pode não estar enquadrada nos padrões de qualidade a fins de reúso. Dessa forma, para utilização da água de produção com ou sem tratamento, é necessário a realização do monitoramento constante dos parâmetros físicos, químicos e de ensaios de toxicidade, garantindo, dessa forma, a constante qualidade da água a fins de reúso.

2.10. Petróleo e água produzida

2.10.1. Petróleo e água produzida, seus constituintes e suas características

O petróleo tem origem na matéria orgânica depositada junto com os sedimentos. A matéria orgânica marinha basicamente tem origem nos microorganismos e algas que formam o fitoplâncton, que não sofreram processos de oxidação. A necessidade de condições não oxidantes pressupõe um ambiente de deposição composto de sedimentos de baixa permeabilidade. A interação dos fatores – matéria orgânica, sedimentos e condições termo-químicas apropriadas – é fundamental para o início da cadeia de processos que leva à formação do petróleo. A matéria orgânica proveniente de vegetais superiores também pode dar origem ao petróleo, todavia sua preservação é mais difícil em função do meio oxidante onde vivem (Thomas, 2001).

Os principais constituintes do petróleo são os hidrocarbonetos, que incluem ácidos orgânicos, hidrocarbonetos policíclicos aromáticos, fenóis e voláteis. Outros

constituintes presentes são o nitrogênio, o enxofre e o oxigênio e metais que podem ocorrer de forma de compostos orgânicos e ou ácidos orgânicos.

A água produzida é a maior fonte de poluição relacionada às atividades petrolíferas, pois contém muitos contaminantes, incluindo hidrocarbonetos, metais pesados e aditivos químicos (Andrade *et al.*, 2009, Lawrence *et al.*, 1995; Stephenson, 1992). Dentre as espécies mais solúveis e tóxicas presentes na água produzida, destacam-se os compostos aromáticos, tais como o benzeno, o tolueno, o etilbenzeno, isômeros de xileno, fenóis, etc. A remoção desses compostos é extremamente difícil e, devido à sua toxicidade, a utilização direta de um tratamento biológico pode não ser recomendado (Thomas, 2001; Veil *et al.*, 2004; Bader, 2006).

Efeitos tóxicos e nocivos da água produzida podem ser derivados dos numerosos componentes presentes, os quais podem ser divididos nos seguintes grupos (Allen & Robinson, 1993).

- i. O efeito da alta salinidade;
- ii. A influência dos metais pesados;
- iii. Toxicidade das substâncias orgânicas solúveis;
- iv. A influência das substâncias orgânicas insolúveis;
- v. A toxicidade dos produtos químicos usados nos campos de petróleo;
- vi. A radioatividade.

A água produzida contém os mesmos sais e metais que a água do mar, embora em razões e concentrações diferentes. Essas razões refletem a idade da formação geológica (Ekins *et al.*, 2005; OGP, 2005; Veil *et al.*, 2004; Collins, 1975). Dentre os metais a composição varia, mas geralmente bário e ferro são os elementos majoritários (OGP, 2005). Os elementos inorgânicos mais abundantes são os íons cloreto, sódio, cálcio, magnésio, amônia e sulfeto. O mecanismo predominante de origem do sulfeto nas águas de formação parece ser a atividade de bactérias redutoras de sulfato (BRS). Embora a presença de amônia possa ser também de origem bacteriana, a origem desta espécie nas águas produzidas pode também ser dependente das condições geológicas da formação produtora (Swan *et al.*, 1994). As concentrações médias dos constituintes aniônicos da água produzida e da água do mar são mostradas na Tabela 4.

Tabela 4. Concentração média de ânions em água produzida e água do mar.

Íon (Concentração)	Mundo ⁽¹⁾	Água Produzida		Água do mar no mundo ⁽¹⁾
		Mar do Norte ⁽¹⁾	Oceano Atlântico ⁽²⁾	
Bicarbonato (mg/L)	771	615	365	28
Cloreto (g/L)	60,9	44,6	45,8	19
Sulfato (mg/L)	325	814	481	900
Sulfeto (mg/L)	140	-	1,3	<0,002
Nitrato (mg/L)	1	1	<0,1	0,67
Fosfato (mg/L)	0	0	-	0,09
Fluoreto (mg/L)	-	-	2,15	1

Fonte: (1) E&P Fórum, 1994, OGP 2005 (2) Gabardo, 2007.

Vários metais podem ser encontrados na água produzida, e a concentração depende do campo, particularmente em respeito a idade e formação geológica do local de produção. A concentração da maioria dos metais está acima das concentrações encontradas em água do mar de ambiente não contaminado. Por exemplo, cádmio, cobre, níquel, chumbo e zinco podem estar presentes em concentrações mais de 1.000 vezes acima das encontradas na água do mar natural (Swan *et al.*, 1994). O sulfato de bário e os sulfetos de cádmio, cobre, níquel, chumbo e zinco são muito pouco solúveis, e geralmente existe uma relação inversa entre a concentração do metal e do ânion.

O petróleo pode também conter uma série extensa de hidrocarbonetos policíclicos aromáticos (HPA), compostos com anéis aromáticos com ou sem ramificações saturadas, que configuram uma classe importante de compostos orgânicos presentes na composição do petróleo, apesar de sua baixa concentração em relação aos outros hidrocarbonetos. Os HPA majoritários presentes no óleo são de baixo peso molecular (contendo 2 e 3 anéis aromáticos com ou sem ramificações saturadas), que são moderadamente tóxicos. Os HPA do petróleo podem ser facilmente diferenciados dos HPA biogênicos, pela concentração e complexidade estrutural da mistura (UNEP, 1991). A Figura 10 apresenta as estruturas dos HPA prioritários sobre o aspecto ambiental.

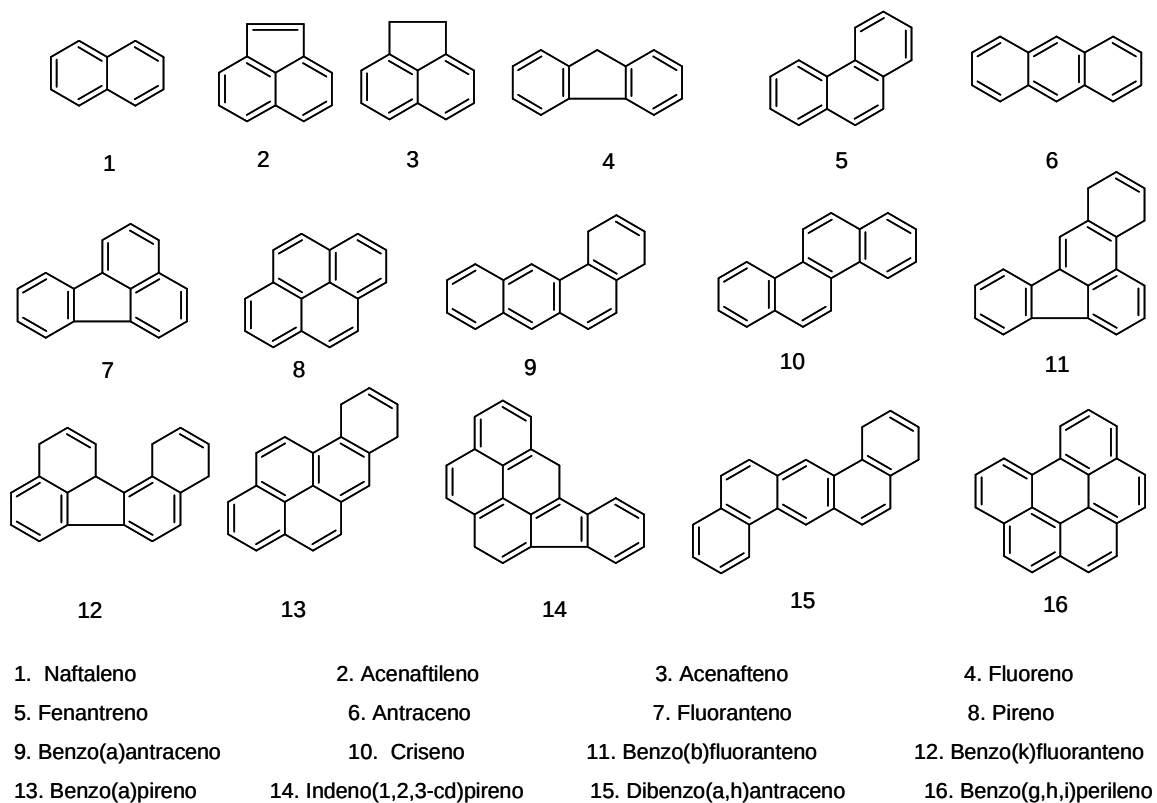


Figura 10. Estruturas dos HPA prioritários sobre o aspecto ambiental.

São também típicos componentes do petróleo e presentes na fração de compostos aromáticos do óleo, os HPA alquilados e dibenzotiofenos, que são estruturas aromáticas com incorporação de um átomo de enxofre. Na Figura 11 foi apresentado apenas dois compostos com radical metila ligados ao naftaleno, no entanto a complexidade dos isômeros aumenta à medida que acresce o número de átomos de carbono. Da mesma forma, ocorrem os compostos alquilados de benzotiofenos, dibenzotiofenos, fenantrenos, fluorenos, crisenos, entre outros.

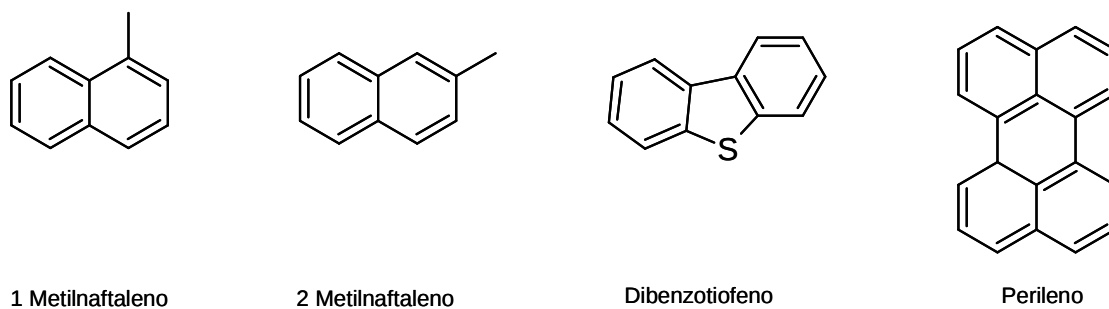


Figura 11. Exemplos de outros HPA encontrados no petróleo.

Fenóis estão presentes em baixas concentrações no óleo e produtos refinados, como o óleo diesel. Os compostos fenólicos mais abundantes são aqueles com radicais alquila contendo de 2 até 9 átomos de carbono (NEFF, 2002). A Figura 12 apresenta alguns exemplos destes fenóis.

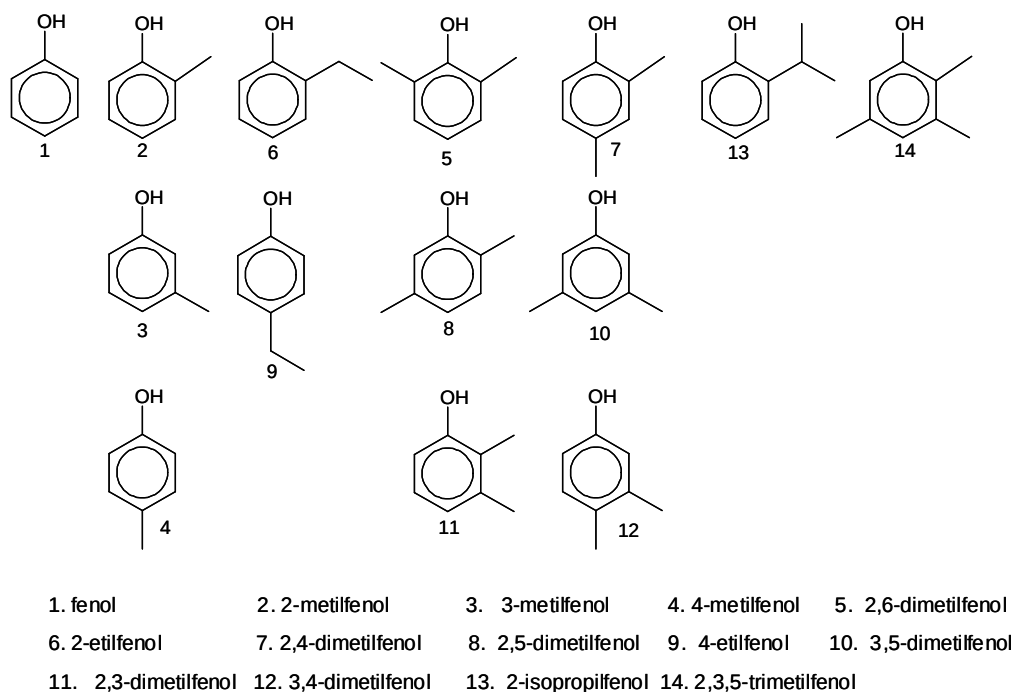


Figura 12. Exemplo de alguns fenóis existentes no óleo

Os BTEX, que podem ser observados na Figura 13, são considerados perigosos por serem potenciais causadores de problemas no sistema nervoso central e também leucemia (Evans *et al.*, 1991; Corseuil & Alvarez, 1996 apud Vieira, 2004). Foi organizado um ranking dos 12 maiores poluentes ambientais que ocorrem no Japão, e classificaram o benzeno como a segunda substância (por ser carcinogênico) e o tolueno como a décima primeira substância em nível de risco para a saúde. Ambos os compostos entram no corpo via inalação. A média do nível de exposição para o benzeno foi determinado em $3,3 \mu\text{g}/\text{m}^3$ e para tolueno em $34,2 \mu\text{g}/\text{m}^3$ (Gamo *et al.*, 2003).

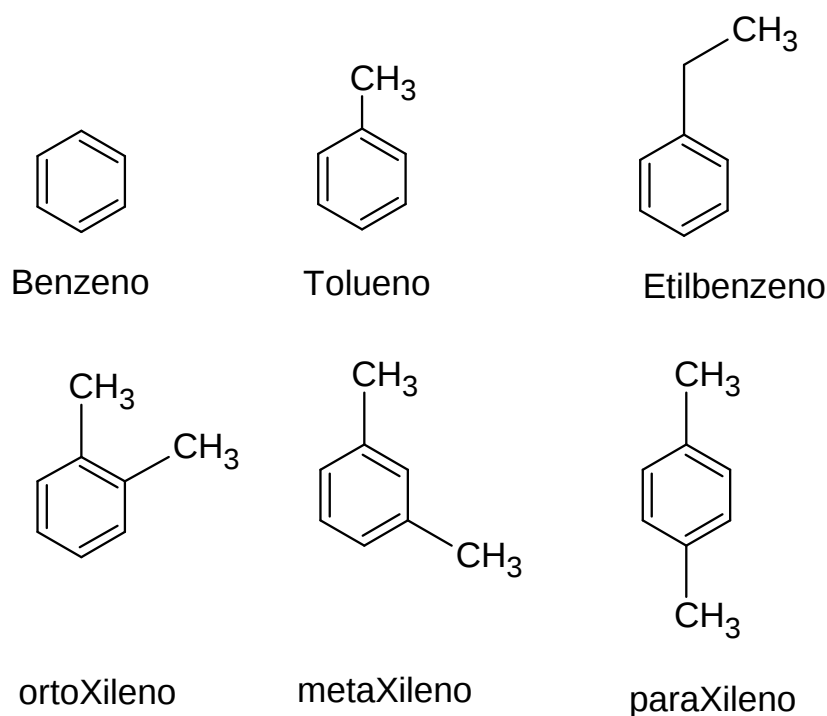


Figura 13. Fórmulas estruturais de alguns compostos monoaromáticos do petróleo

Os compostos aromáticos são os que causam maior preocupação quanto à toxicidade dentre os hidrocarbonetos presentes na água produzida. A classe dos aromáticos compreende diversos compostos cíclicos insaturados contendo principalmente em sua composição carbono e hidrogênio (algumas substâncias contem hetero-átomos tais como nitrogênio, oxigênio e enxofre). Estas substâncias aromáticas possuem uma ampla faixa de características físicas, químicas, e propriedades biológicas, fazendo-se necessário classificá-las em subgrupos de aromáticos semelhantes. Os aromáticos podem ser separados nas seguintes classes.

- BTEX: benzeno, tolueno, etilbenzeno e xilenos (isômeros orto, meta e para). Estes são os compostos monocíclicos aromáticos e são frequentemente os mais abundantes na água produzida.
- NFD: naftalenos, fenantrenos e dibenzotiofenos, incluindo seus alquil homólogos de C1 a C3. Estes são aromáticos de 2 e 3 anéis.
- HPA: compostos policíclicos aromáticos representados pelos 16 HPA prioritários (exceto naftaleno e fenantreno, que são incluídos no grupo NFD). Estes são os aromáticos de 3-6 anéis.

Como mencionado, os hidrocarbonetos são os componentes majoritários do petróleo e, portanto, podem migrar para as águas que permeia pela formação. A água

ao se mover por um reservatório de petróleo poderá dissolver os hidrocarbonetos mais solúveis como metano, etano, benzeno e tolueno. O grau de dissolução depende da composição do óleo, temperatura, e processos físicos que favoreçam a solubilidade do óleo em água. Além disso, os microorganismos presentes na água podem consumir os hidrocarbonetos mais leves gerando óleos biodegradados, mais pesados e com menor ^oAPI (*American Petroleum Institute*) (Peters *et al.*, 2005).

Em temperatura ambiente (25 °C) a solubilidade dos constituintes do petróleo em água é baixa, inferior a 30 mg L⁻¹ (Brookman *et al.*, 1985). A solubilidade máxima do benzeno em água é de 1700 mg L⁻¹, enquanto que a do tolueno é de 530 mg L⁻¹, já para os compostos policíclicos aromáticos como o naftaleno, a solubilidade é 30 mg L⁻¹ (Gabardo, 2007). Assim, pode ser observado que a solubilidade é inversamente proporcional ao tamanho da molécula e ao número de ramificações. A Tabela 5 ilustra a solubilidade de alguns compostos comumente encontrados em petróleo. A solubilidade dos componentes alifáticos é muito baixa e pode ser considerada desprezível. Os dados de solubilidade dos componentes apresentados na água produzida são importantes para o conhecimento de sua composição e do comportamento no meio ambiente.

Tabela 5. Solubilidade em água de alguns componentes do petróleo.

Compostos		Solubilidade (mg L ⁻¹)
Ácidos	acético	Totalmente miscível
	propiónico	Totalmente miscível
Fenol		>80.000
2, metil fenol		25.000
BTX	Benzeno	1700
	Tolueno	530
	Etilbenzeno	170
	para-Xileno	150
HPA	Naftaleno	30
	1-Metil naftaleno	28
	1,3-Dimetil naftaleno	8
	1,3,6-Trimetil naftaleno	2
	Fenantreno	1
	Fluoreno	2
	Dibenzotiofeno	1,1
	Criseno	0,002

Fonte: Gabardo (2007) e NEFF, 2002.

2.10.2. Avaliação de toxicidade de água produzida e de seus constituintes.

Coelho (2006) avaliou os efeitos da irrigação com águas salinas, reproduzindo proporções de íons encontrados em águas produzidas da Petrobras no Rio Grande do Norte. Foram realizados experimentos com cinco níveis de salinidade na água (0,2; 0,8; 1,6; 2,4 e 3,2 dS.m⁻¹, a 25°C) e substratos sem e com adição de polpa de mamona (100 g). A coleta de dados e respectivas avaliações foram feitas até 140 dias após semeadura (DAS). O aumento da salinidade na água de irrigação influenciou negativamente as fases germinativas e de crescimento e desenvolvimento da cultura.

Rambeau (2005) estudou a água produzida com baixa salinidade (<20 g/L) e após remoção a de hidrocarbonetos para uso na irrigação ou área florestal. Testes de eficiência foram realizados com algodão (*Gossypium hirsutum*) e alface (*Cannabis sativa*). Entre as espécies testadas em condições reais (*greenhouse*), somente alface foi afetada pela salinidade da água. O resultado apresentado para o algodão foi representativo da média de produção anual. Os resultados validaram o reúso de água produzida de baixa salinidade com temperaturas excedentes de 37°C no verão e 25°C no inverno.

Existem vários trabalhos indicando que a água produzida pode apresentar vários níveis de toxicidade a diferentes organismos. Gabardo (2007) realizou um monitoramento, ao longo de 10 anos, de descarte da água produzida em plataformas de óleo e gás da costa brasileira. Para uma amostragem de cerca de 50 amostras, as medianas de concentração do estudo foram: amônia (70 mg L⁻¹), bário (1,3 mg L⁻¹), ferro (7,4 mg L⁻¹), BTEX (4,6 mg L⁻¹), HPA (0,53 mg L⁻¹), THP (28 mg L⁻¹), fenóis (1,3 mg L⁻¹), radioisótopos (0,15 Bq L⁻¹ para Ra-226 e 0,09 Bq L⁻¹ para Ra-228). Foram também realizados quatro ensaios de toxicidade com organismos de água salgada: *Lytechinus variegatus* (ouriço do mar), *Artemia sp.* (microcrustáceo), *Mysidopsis juniae* (microcrustáceo) e *Skeletonema costatum* (alga). Os estudos apresentaram, de maneira geral, toxicidade para os organismos marinhos, sendo que o grupo que apresentou maior sensibilidade foi o dos crustáceos (*Mysidopsis juniae*) e ouriço do mar (*Lytechinus variegatus*). Os testes crônicos com ouriço do mar são considerados de alta sensibilidade a vários agentes tóxicos. Foram observadas correlações importantes para os testes de toxicidade com o organismo *Mysidopsis juniae* (CE50%) e a concentração de fenóis e carbono orgânico total (COT). Como a concentração de COT é fortemente dependente da concentração de ácidos orgânicos, foi interpretado

que estes compostos influenciam na toxicidade da água produzida para o organismo mencionado acima.

Estudos de avaliação da toxicidade aguda e crônica da água produzida têm evidenciado que os hidrocarbonetos aromáticos e os fenóis alquilados são os compostos que mais influenciam na toxicidade (RØE UTVIK (1999) apud Gabardo, 2007; NEFF, 2002; OGP, 2005; E&P FORUM, 1994).

A toxicidade do benzeno independe da via de introdução, ainda que a principal via de intoxicação ocorra pela inalação dos seus vapores. A absorção via contato dérmico do benzeno na forma gasosa contribui muito pouco para o total da exposição, no entanto a absorção do benzeno sob estado líquido é considerada uma importante rota de exposição. Acredita-se que esta alta toxicidade do benzeno está associada à sua ação direta sobre o organismo, bem como a dos produtos derivados da sua biotransformação, como por exemplo o benzeno epóxido (resultante da primeira reação de biotransformação), uma substância altamente reativa e instável, e a 1,4-benzoquinona, prováveis responsáveis pela mielotoxicidade do benzeno (Salgado & Pezzagno, 1991).

Foi realizado um estudo dos efeitos genotóxicos de compostos orgânicos de uma fábrica de produtos químicos, através do teste do micronúcleo na planta *Tradescantia*. Vasos com as plantas foram colocados em dois locais no interior da fábrica e um em local externo, a 1,40m de altura. Foram encontrados, na *Tradescantia*, $6,13 \pm 0,47$ e $5,40 \pm 1,60$ micronúcleos por 100 células nos pontos internos, e $2,93 \pm 0,43$ micronúcleos por 100 células nos pontos externos, evidenciando a contaminação no interior da fábrica (quanto maior o número de micronúcleos maior a toxicidade da substância química). Amostras do ar dos mesmos pontos onde estavam os vasos foram analisadas por cromatografia gasosa acoplada a espectrometria de massas (GC/MS) e mostraram que o tolueno chegou a níveis de $1.946,6 \mu\text{g}/\text{m}^3$ no interior, sendo responsável por 98,7% do total de compostos orgânicos voláteis. Houve uma correlação positiva entre a frequência de micronúcleos e a concentração de tolueno no ar (Gamo *et al.*, 2003).

Hidrocarbonetos aromáticos voláteis apresentaram um efeito sobre o crescimento da alga *Pseudokirchneriella subcapitata*, apresentando uma CE50 para benzeno e tolueno de 41 mg/L e 9,4 mg/L, respectivamente (Gamo *et al.*, 2003).

As classes de água 1, 2 e 3 da Resolução 357/2005 do CONAMA, que são classificadas como águas doces, de usos diversos, desde o abastecimento doméstico após tratamento simplificado (classe 1) ou convencional (classes 2 e 3), proteção das comunidades aquáticas, recreação de contato primário, até a criação natural e/ou intensiva (aquicultura) de espécies destinadas à alimentação humana, fazem referência aos índices de aceitabilidade para o benzeno. O valor limite citado na resolução para a concentração de benzeno é de 0,005 mg/L. O tolueno não é contemplado na resolução, e não há menção de índices máximos desses compostos para as classes de 5 a 8, referentes às águas salinas e salobras.

Hidrocarbonetos de baixa massa molar apresentam intenso efeito tóxico agudo, principalmente devido a sua elevada solubilidade e consequente biodisponibilidade. Foi estudada a toxicidade aguda de dois hidrocarbonetos monoaromáticos, benzeno e tolueno, separadamente, sobre um microcrustáceo marinho *Metamysidopsis elongata atlântica*, sendo que os misidáceos têm sido amplamente utilizados em testes de toxicidade com água marinha. Os resultados da CL50 (48h) para benzeno e tolueno foram, respectivamente, 95,5 µg/L e 235,7 µg/L (Vieira, 2004).

Foram avaliadas as características físico-químicas e a toxicidade da água de produção de petróleo do Estado de Sergipe em juvenis do camarão-sete-barbas (*Xiphopenaeus Kroyeri*). As CL50(%) encontradas foram em média de 20,23 para exposição de 24 horas; 13,12 para 48 horas, 8,31 para 72 horas e 4,73 para 96 horas, ou seja, mesmo em pequenas concentrações a água de produção foi tóxica para o *X. kroyeri*. Os resultados das concentrações de hidrocarbonetos poliaromáticos mostraram que a maior concentração encontrada foi do naftaleno (26,68 mg/L), já as concentrações de metais pesados foram baixas (Barbieri *et al.*, 2004).

Citado por Barbieri (2004), Brendehaug *et al.* (1992) estudaram a toxicidade da água produzida para três organismos: *Skeletonema costatum* (microalga), *Artemia salina* (microcrustáceo) e *Photobacterium phosphoreum* (bactéria). Foi constatado que a concentração efetiva (CE50) de água produzida para a *Artemia salina* situou-se abaixo de 20% e que a toxicidade foi mais alta para a bactéria *P. phosphoreum*. Os valores obtidos por Henderson *et al.* (1999) da toxicidade da água produzida para a bactéria *P. phosphoreum*, variaram entre 5% e 12%, enquanto os valores médios de CE50 para *Skeletonema costatum* foi 28%. A toxicidade (CE50) para *Artemia salina* situou-se abaixo de 29%, semelhante ao encontrado por Brendehaug *et al.* (1992). Esses resultados apontam para a alta toxicidade da água produzida.

2.10.3. Testes de toxicidade

Testes de toxicidade são métodos utilizados na detecção e avaliação da capacidade inerente de um agente em produzir efeitos deletérios nos organismos vivos. Consistem na exposição de organismos padronizados a substâncias químicas sob diferentes concentrações, compostos químicos, efluentes ou água, por um determinado período de tempo (Gherardi-Goldstein, 1990).

Testes de carácter toxicológico que forneçam informações sobre a toxicidade dos efluentes se tornam cada dia mais importante e usuais para estudos de impactos ambientais. Por meio de testes de toxicidade, é possível avaliar sistemas complexos como a água produzida, efluentes domésticos e industriais. Os testes ecotoxicológicos permitem também uma análise completa do efluente, pois em sistemas complexos é inviável realizar a caracterização química completa do meio. Os testes ecotoxicológicos garantem a abrangência dos efeitos de todos os compostos químicos presentes no efluente, a interação entre os compostos, e os efeitos das variáveis ambientais que são capazes de afetar a toxicidade das substâncias ao ecossistema.

Programas de monitoramento são importantes em avaliações de impacto ambiental, pois fornecem informações relevantes a respeito da extensão da poluição, do impacto ambiental provável e da deterioração ou da melhoria gerada numa escala temporal e espacial; permitem avaliar também a eficiência de ações mitigadoras adotadas com o propósito de reduzir ou eliminar a origem da contaminação e podem ser utilizados na avaliação de normas ou guias que estejam em vigor, elaborados com a finalidade de proteção ambiental (Raya-Rodrigues, 2000).

O monitoramento tradicionalmente realizado com a avaliação de parâmetros físicos e químicos pode ser complementado com o biomonitoramento. Os parâmetros biológicos fornecem informações sobre as respostas dos organismos frente a modificações ambientais. As verificações de efeitos, portanto, ocupam uma posição central na estratégia de conservação dos ecossistemas. Entre as ferramentas mais apropriadas para estas observações, estão os bioindicadores, cujo uso já era conhecido no século retrasado, mas que somente nos últimos 25 anos alcançaram o estágio de desenvolvimento necessário para uso rotineiro. No campo da ecotoxicologia, entende-se por bioindicadores “organismos ou comunidades de organismos que reagem à poluição com modificação de suas funções vitais normais, ou que são capazes de acumular poluentes” (Rodrigues, 2002).

Os organismos bioindicadores apresentam-se em três tipos possíveis de utilização em programas de monitoramento de impacto ambiental. Os organismos indicadores são definidos como os indivíduos ou comunidades que podem fornecer informações sobre as condições de um ecossistema frente a um impacto ambiental. Geralmente, nesse caso, não é possível quantificar dados numéricos a partir da utilização desses organismos ou extrair deles conclusões seguras sobre os níveis de poluentes presentes no ambiente. Sua utilização fundamenta-se na indicação espontânea das condições ambientais com a obtenção de uma resposta qualitativa. Já os organismos teste são definidos como indivíduos padronizados e cultivados em laboratório que podem fornecer informações numéricas sobre as condições de um ecossistema frente a um impacto ambiental. Sua utilização fundamenta-se na exposição controlada desses organismos às condições ambientais com a obtenção de uma resposta quantitativa. Existem ainda os organismos monitores, que incluem todos os organismos vivos que são utilizados para o monitoramento qualitativo e quantitativo dos níveis de poluição no ambiente e seus efeitos tóxicos nos ecossistemas (Raya-Rodrigues, 2000).

Dessa maneira, a utilização de bioindicadores em programas de monitoramento ambiental leva a dois tipos de informação: a qualitativa e a quantitativa, surgindo, então, dois tipos de monitoramento: biomonitoramento passivo e ativo. O biomonitoramento passivo prevê a utilização de organismos-indicadores naturalmente presentes no ambiente em estudo, mas caracterizado como bioindicação. No biomonitoramento ativo os organismos-teste são introduzidos e expostos ao impacto ambiental a ser avaliado (Raya-Rodrigues, 2000).

A realização dos testes permite a avaliação qualitativa e da quantidade de poluentes que podem causar efeito tóxico ou deletério aos organismos. Por meio dos testes de toxicidade é possível avaliar a concentração máxima que não causa nenhum efeito aos organismos testes, o que permite estabelecer limites máximos aceitáveis de poluentes. Dessa forma, os testes de toxicidade podem ser utilizados para fornecer informações diretas sobre o impacto ambiental dos poluentes.

A classificação dos testes de toxicidade em agudo e crônico está, portanto, relacionada com o ciclo de vida do organismo-teste e com o tempo de exposição dos organismos à amostra durante o teste. Em um teste agudo o efeito está geralmente associado à morte ou imobilidade do organismo. Para avaliar esse tipo de efeito, em geral, utiliza-se a concentração letal ou concentração efetiva que causou morte ou

imobilidade a 50% dos organismos, representada, respectivamente, por CL(I) 50 ou CE (I) 50 (Rand & Petrocelli, 1985).

O estudo sobre os efeitos de poluentes no ecossistema como um todo é extremamente complexo e por vezes, inviável devido a diversos fatores, tais como custos, disponibilidade de tempo, extensão das áreas sob impacto e diversidade das espécies envolvidas. Entretanto, para poder estimar os efeitos deletérios de materiais tóxicos sobre o meio ambiente é frequentemente necessário obter-se respostas rápidas. Nesse sentido, os testes de toxicidade aguda são ferramentas importantes e confiáveis para estimar as concentrações nas quais um determinado produto tóxico provoca efeitos deletérios em uma dada população de organismos selecionada (EPA, 2002).

Existem dois ensaios para avaliação de toxicidade muito utilizados: os testes agudos e os crônicos. Os testes de toxicidade aguda onde o organismo é exposto a uma elevada concentração do poluente em um curto período de tempo, em regime estático, ou seja, o organismo recebe uma única dose com alta concentração do poluente e, após um determinado curto período de tempo, observa-se ou analisa-se as condições pré-determinadas dos organismos. Para monitoramento de longo prazo, os organismos entram em contato com a amostra do poluente em período de tempo constante, mas com concentrações menores em cada dosagem. Nos testes de toxicidade crônica é possível avaliar o comportamento dos organismos em diferentes ciclos de vida. Por exemplo, no teste de reprodução do oligoqueto *Eisenia fetida* é possível avaliar o comportamento dos oligoquetos expostos aos poluentes tóxicos desde a fecundação até a eclosão e desenvolvimento dos ovos.

As concentrações sub-letais de produtos tóxicos no ambiente aquático podem não necessariamente resultar em mortalidade imediata dos organismos. Entretanto elas têm efeitos sobre os indivíduos, provocando muitas vezes, inúmeras disfunções fisiológicas (Omoregie, 1994). Além da susceptibilidade individual e qualidade da água, outros fatores devem ser levados em consideração quando se analisa a toxicidade de substâncias. A exposição, por exemplo, de organismos a baixas concentrações de um determinado produto, por um longo período de tempo, pode resultar em um mesmo efeito da exposição a altas concentrações, por um curto período de tempo.

De forma geral, durante os testes de toxicidade aguda pode-se avaliar a mortalidade ou sobrevivência dos organismos, alterações de comportamento (forma de natação, distribuição na coluna d'água, paralisação e letargia) e aspectos biométricos relativos ao ganho de peso e crescimento dos organismos. Além destas análises, podem-se ainda realizar outras análises complementares, dependendo principalmente da biomassa do organismo, das condições ideais para sua manutenção em laboratório e do custo da experimentação.

As análises rotineiramente empregadas em testes de toxicidade crônica são as de bioacumulação, hematológicas, histológicas, parasitológicas e de genotoxicidade (Omoregie, 1994).

2.10.4. Organismos-teste padronizados

Os testes de toxicidade são realizados com diversos organismos com metodologias padronizadas pelos órgãos ou institutos ambientais. Nesse tópico foram relacionados alguns organismos, pertencentes a diferentes níveis tróficos, que foram avaliados neste trabalho.

Nos critérios para escolher o organismo-teste devem ser levados em consideração: sua representatividade em relação a um determinado grupo de importância ecológica; a facilidade de manutenção em laboratório; sua estabilidade genética (populações uniformes); e sua pertinência como membro de uma família que pertença à cadeia alimentar do homem.

Deve-se considerar, ainda, o conhecimento sobre o agente tóxico em termo de suas propriedades físico-químicas, como hidrólise, potencial de oxidação, estrutura molecular, solubilidade, volatilidade, bem como os fatores biológicos, os quais determinam como os agentes potencialmente tóxicos agem no ambiente e como o ambiente atua no agente para que se possa estimar o potencial de exposição a essa substâncias (Rand *et al.*, 1995). O ensaio de toxicidade aguda permite estabelecer uma relação entre a concentração de exposição e a intensidade de efeitos adversos observados; calcular uma concentração letal média (CL50); estabelecer uma comparação da toxicidade de uma substância com outras substâncias que tem a toxicidade conhecida.

Peixes

São organismos consumidores, componentes da comunidade nectônica, constituem o nível superior na cadeia alimentar de um ecossistema aquático e têm grande interesse econômico (Dezotti, 2008).

Com base nos estudos desenvolvidos pela FEEMA (atualmente INEA), a fim de estabelecer limites de toxicidade para o lançamento de efluentes industriais em corpos receptores, o peixe zebra (*Danio rerio*) foi considerado o organismo mais resistente e, portanto padronizado pelo órgão ambiental para testes de toxicidade aguda.

Os peixes por serem considerados como importante recurso alimentício, podem ser a principal via de contaminação de químicos tóxicos para o homem, daí a sua importância como organismos indicadores. Essas espécies são utilizadas em bioensaios para verificar a presença ou a ausência de efeitos aparentes dos contaminantes sobre os organismos vivos.

Minhocas

As minhocas são classificadas como vermes anelídeos pelo fato de terem o corpo segmentado em anéis. As minhocas ingerem diariamente o equivalente ao seu próprio peso, entretanto utilizam como nutriente apenas cerca de 3,5 % da matéria orgânica retida do solo, sendo o dejetos expelido sob a forma de húmus. A ação das minhocas sobre a matéria orgânica é mais mecânica que biológica. O revolvimento e a aeração do material do seu habitat, bem como a trituração da matéria orgânica que passa pelo trato digestivo destes organismos, é um processo puramente mecânico. O efeito bioquímico na decomposição da matéria orgânica é exercido pelos microrganismos existentes no intestino das mesmas, de onde os resíduos saem enriquecidos em nutrientes e mais facilmente assimiláveis pelas plantas (Reichert & Bidone, 2000).

O oligoqueto *Eisenia fetida* (minhoca vermelha californiana) tem se mostrado muito eficaz na avaliação da qualidade do solo, pois possui várias características desejáveis para organismo-teste: tempo de geração curto, alta taxa reprodutiva, facilmente coletada em fontes naturais, de ótimo cultivo em laboratório, ingerem grande quantidade de solo, possuem estreita relação com outros compartimentos do solo, são importantes na cadeia trófica, por ser uma fonte de recurso para diversos

organismos. Além disso, os dados de crescimento, sobrevivência e reprodução podem ser facilmente obtidos nos bioensaios de toxicidade aguda e crônica (ASTM E1676/2004).

Outro teste muito utilizado é o ensaio de comportamento, também conhecido como fuga de minhocas, que permite a avaliação de sítios contaminados com menor nível de estresse para os organismos que os testes de toxicidade aguda e pode ser aplicado facilmente para verificar compostos tóxicos no solo. O ensaio de comportamento pode, em muitos casos, ser um indicador mais sensível do que os testes de toxicidade aguda. Esse teste é rápido com tempo de exposição à amostra de 24 ou 48 h (Yeardley *et al.*, 1996).

As minhocas são um importante elo na cadeia trófica terrestre, constituindo uma fonte de recurso para uma grande variedade de organismos, incluindo aves, mamíferos, répteis, anfíbios e insetos (Hinton, 2002), bem como na cadeia aquática, podendo ser alimento para peixes e outros organismos.

Algas

As algas são produtores primários componentes do fitoplâncton e ou bentos. Existem muitas razões convincentes para incluir alga como indicadores de programas de monitoramento ambiental. Um dos mais importantes é que a alga constitui o elemento básico da cadeia alimentar na maioria dos ambientes aquáticos. Devido ao curto tempo de resposta, as algas frequentemente fornecem um dos primeiros sinais de impacto ambiental, consequentemente ações corretivas e de monitoramento podem ser feitas, evitando que outros impactos indesejáveis ocorram. Testes de toxicidade com algas são geralmente sensíveis, rápidos e de baixo custo (Walsh, 1988; Nalewajko & Olaveson, 1998). Por essas razões, ela tem sido frequentemente usada em estudos de monitoramento e impacto ambiental, sendo aplicadas em diferentes contextos. Para avaliação da toxicidade de produtos químicos, os testes de toxicidade também são a base obrigatória dos testes estabelecidos nos países da União Européia. As espécies mais comumente usadas são a alga *Pseudokirchneriella subcapitata* (anteriormente conhecida como *Selenastrum capricornutum*), algumas espécies de alga verde (ex. *Chlorella vulgaris*, *Scenedesmus subspicatus*, *Scenedesmus quadricauda*), diatomácea (ex. *Cyclotella* spp., *Nitzschia* spp.) e crisópodes (ex. *Synura petersonii*) (Blanck *et al.*, 1984; Wangberg & Blanck, 1988; Arensberg *et al.*, 1995). Recentemente, tentativas tem sido feitas para selecionar

grupos de espécies de microalgas que possuam grande sensibilidade para amplas variedades de substâncias tóxicas.

Vegetais

A germinação é um fenômeno biológico que pode ser considerado pelos botânicos como a retomada do crescimento do embrião, com o subsequente rompimento do tegumento pela radícula. Entretanto, para os tecnologistas de sementes, a germinação é definida como a emergência e o desenvolvimento das estruturas essenciais do embrião, manifestando a sua capacidade para dar origem a uma planta normal, sob condições ambientais favoráveis (Nassif *et al.*, 1998).

O processo de germinação depende de uma sequência de eventos fisiológicos influenciada por fatores externos (ambientais) e internos (dormência, inibidores e promotores da germinação) às sementes. Em síntese, tendo-se uma semente viável em repouso (por quiescência ou dormência) e quando são satisfeitas uma série de condições externas (do ambiente) e internas (intrínsecas do indivíduo), ocorrerá o crescimento do embrião, o qual conduzirá à germinação. Por isso, do ponto de vista fisiológico, germinar é simplesmente sair do repouso e entrar em atividade metabólica (Nassif *et al.*, 1998).

Machado *et al.* (2002) destaca que no processo de germinação ocorre uma série de atividades metabólicas, baseadas em reações químicas e que cada uma delas apresenta determinadas exigências quanto à temperatura, principalmente porque dependem da atividade de sistemas enzimáticos complexos, cuja eficiência é diretamente relacionada à temperatura e à disponibilidade de oxigênio. Sendo que, para a maioria das espécies tropicais, a temperatura ótima de germinação encontra-se entre 15 °C e 30 °C e a máxima varia entre 35 °C e 40 °C.

Entre os fatores do ambiente, a água é o que mais influencia o processo de germinação. Com a absorção de água, por embebição, ocorre a reidratação dos tecidos e, conseqüentemente, a intensificação da respiração e de todas as outras atividades metabólicas, que resultam com o fornecimento de energia e nutrientes necessários para a retomada de crescimento por parte do eixo embrionário (Nassif *et al.*, 1998).

Os problemas de toxicidade em uma planta surgem quando certos constituintes (íons tóxicos) do solo ou da água são absorvidos e acumulados em seus tecidos em concentrações suficientemente altas para provocar danos e reduzir seus rendimentos (Ayers & Westcot, 1993).

Leis Federais e Estaduais Para Avaliação da Toxicidade

Está fundamentado para águas de classe 2 e 3 que a Resolução CONAMA n. 357 permite como uso preponderante, a preservação de peixes em geral e outros elementos da fauna e flora, bem como a proteção de comunidades aquáticas. Nos artigos 18 e 23 da mesma resolução se estabelece que os efluentes, não obstante atenderem aos limites fixados para substâncias específicas, não poderão conferir ao corpo receptor características em desacordo com o enquadramento do mesmo na classificação das águas.

No artigo 12 foi estabelecido que as eventuais ações sinérgicas entre substâncias específicas de um efluente, citadas ou não na legislação, não poderão conferir às águas características capazes de causar efeitos letais ou alterações de comportamento, reprodução ou filosofia de vida. Verifica-se, portanto que os ensaios de toxicidade não são exatamente mencionados, mas não deixam de ser contemplados.

Para efeito de enquadramento de um lançamento, que causa efeito tóxico em um corpo receptor, deve-se considerar as legislações estaduais.

Estado de São Paulo

A Legislação Ambiental do Estado de São Paulo (Regulamentada da Lei n. 997, 31/5/76, aprovado pelo Decreto n. 8468, de 8/9/76) é similar à Lei Federal (Resolução CONAMA n. 357), na qual os ensaios de toxicidade não são citados textualmente. Desta forma, a Companhia de Tecnologia de Saneamento Ambiental (CETESB) continua a controlar os agentes tóxicos nos efluentes líquidos, através dos padrões de emissão e de qualidade das águas, como também, através do controle da toxicidade mesmo sem exigência legal (Silva, 2002). Ziolli e Jardim apud Dezotti (2008) o Estado de São Paulo iniciou em 1996 uma revisão na Lei nº 997 de 1976, objetivando contemplar os testes de toxicidade no controle dos poluentes, a qual

entraria em vigor em junho de 1998. A revisão desta lei significa um ganho importante na preservação do meio ambiente.

Estado do Rio de Janeiro

A NT 202 R10, Critérios e Padrões para Lançamento de Efluentes Líquidos, da Fundação Estadual de Engenharia do Meio Ambiente (FEEMA), publicada em 12/12/86, indica no Item 3.6: “A FEEMA poderá estabelecer exigências quanto à redução de toxicidade dos efluentes líquidos, ainda que os mesmos estejam dentro dos padrões preconizados por esta Norma Técnica”. Na NT 213 R4, publicada em 18/10/90, o órgão ainda estabelece Critérios e Padrões para Controle da Toxicidade em Efluentes Líquidos Industriais, utilizando testes de toxicidade com organismos vivos, de modo a proteger os corpos d’água da ocorrência de toxicidade aguda ou crônica. A NT 213 estabelece um limite máximo de toxicidade para efluentes industriais e considera ainda que esse valor pode ser restrito, conforme o potencial de diluição do efluente no corpo receptor.

CAPÍTULO 3 - MATERIAIS E MÉTODOS

Foram realizados testes para dessalinização da água produzida em dois evaporadores: evaporador de simples efeito tipo “Robert” ou calandra, em escala de bancada; e evaporador com compressão mecânica de vapor em escala piloto.

Foi construído um sistema evaporativo de simples efeito para realização de testes em escala de bancada de forma a avaliar o funcionamento de um sistema evaporativo para dessalinização de água produzida. Esse sistema foi instalado e testado na Célula de Tratamento e Reúso de Águas (Clara) do Centro de Pesquisa Leopoldo Américo Miguez de Mello (CENPES/Petrobras).

Os testes de dessalinização, no sistema evaporativo piloto, foram realizados na empresa Brasquip Ambiental localizada no Polo Industrial de Jandira no estado de São Paulo.

Os testes de toxicidade, da água destilada gerada no sistema de evaporação, foram realizados no Laboratório de Controle de Poluição de Águas (Labpol) localizado no Departamento de Engenharia Química da Universidade Federal do Rio de Janeiro.

3.1. Sistema evaporativo em escala de bancada

3.1.1. Água produzida utilizada no sistema em escala de bancada

Os ensaios realizados com o sistema evaporativo em escala de bancada foram realizados com água produzida sintética e, posteriormente, com água produzida real coletada no Terminal da Petrobras localizado em São Sebastião, no estado de São Paulo.

As soluções sintéticas de água produzida foram preparadas com água destilada e cloreto de sódio, com concentrações baseadas em concentrações salinas encontradas nas águas produzidas de campos da Petrobras. As soluções de água de alimentação foram estocadas em tanque de alimentação e agitada antes de iniciar o processo para garantir a homogeneidade do sistema.

3.1.2. Funcionamento do sistema evaporativo em escala de bancada

O sistema evaporativo utilizado, para os ensaios em escala de bancada, apresentado na Figura 14, é um sistema evaporativo de simples efeito que consiste basicamente de uma caldeira; uma bomba magnética; um tanque com capacidade de 15.000 mL com bóia de segurança; um desumidificador; um corpo de vapor com 21 tubos com diâmetro externo de 9,5 mm e comprimento de troca de 165 mm; um tubo de troca térmica central com diâmetro externo de 29,2 mm e comprimento de 165 mm (área de troca térmica de $0,1186 \text{ m}^2$ e capacidade de 1.200 mL); um manovacuômetro (escala entre -760 mmHg e +760 mmHg); um termômetro de mercúrio (escala de 0 até 110°C) que registra temperatura no corpo do evaporador; duas bombas peristálticas: sendo uma bomba de alimentação com vazão entre 22 mL/min e 350 mL/min e uma bomba de vácuo modelo 131, fabricante Prismatec indústria e comércio Ltda; um pré-aquecedor elétrico 220 V e um tanque de armazenamento da alimentação com capacidade de 13.000 mL.



Figura 14. Figura do evaporador de simples efeito utilizado nos ensaios em escala de bancada.

O evaporador de simples efeito de tubos verticais, representado esquematicamente na Figura 15, funciona com a energia fornecida pelo vapor de baixa pressão gerado em uma mini-caldeira. O vapor gerado na caldeira passa por um desumidificador para retirada das gotículas de água não condensáveis e em seguida por dentro do corpo de vapor percorrendo a parte externa dos tubos. A água de alimentação armazenada em um tanque, sob agitação, é bombeada para um pré-aquecedor elétrico, percorrendo a parte interna dos tubos de troca térmica verticais. Dessa forma, o vapor que está na parte externa dos tubos condensa, transferindo calor latente para a água salina que flui em contra-fluxo pela parte interna dos tubos. Enquanto a condensação acontece no exterior dos tubos, uma parte correspondente evapora do lado interno dos tubos, de acordo com a energia envolvida na troca térmica. O evaporador opera sob vácuo, visando obter a melhor eficiência energética do sistema.

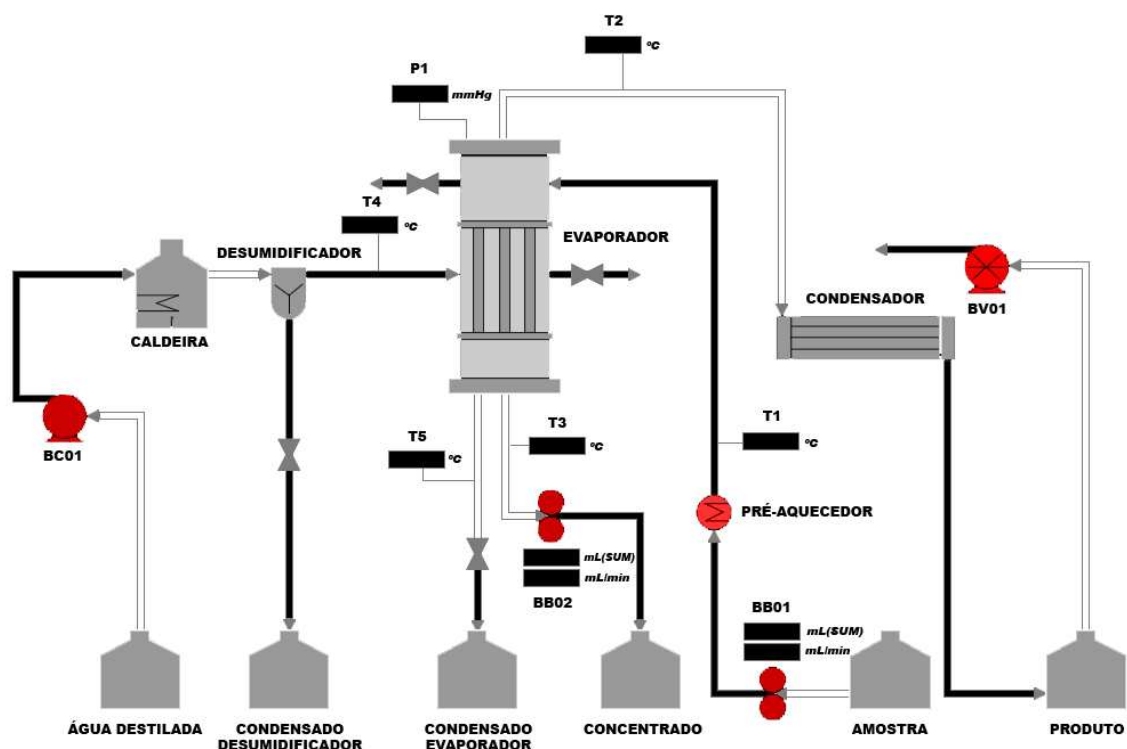


Figura 15. Esquema representativo do evaporador de simples efeito utilizado nos ensaios em escala de bancada.

O concentrado é coletado na parte inferior do corpo de vapor. As vazões do concentrado e destilado são controladas por bombas peristálticas e o vácuo gerado no sistema é produzido por meio de uma bomba centrífuga, acompanhado e controlado por meio de um manômetro.

A mini-caldeira funciona da seguinte forma: a água destilada é succionada por uma bomba através de uma mangueira e passa por uma resistência elétrica que aquece a água a uma temperatura em torno de 100 °C, que vaporiza. O vapor gerado passa então por um desumidificador para remoção das gotículas de água não condensáveis.

3.1.3. Avaliação das condições operacionais do processo evaporativo de bancada

Avaliou-se a relação entre pressão e temperatura de evaporação da solução sintética de cloreto de sódio. O sistema evaporativo, em escala de bancada, possui um

termômetro e um manômetro, acoplado ao tanque onde ocorre a evaporação a vácuo, que indica a temperatura e pressão de operação.

As concentrações teóricas de cloreto de sódio (2.000 mg/L a 80.000 mg/L) foram baseadas em concentrações reais, encontradas em diversas águas de formação dos campos da Petrobras. Os testes foram realizados em triplicata, totalizando 26 testes.

Inicialmente, o sistema evaporativo foi operado sob diversas pressões de vapor, variando entre 510 mmHg e 210 mmHg. Posteriormente, utilizou-se apenas a pressão de 510 mmHg devido as dificuldades operacionais do sistema para manter pressões menores.

Após o sistema entrar em regime permanente foram monitoradas as vazões do concentrado, condensado e do destilado. A vazão de alimentação foi considerada teoricamente como a soma das vazões do destilado e do concentrado. Foram monitoradas as temperaturas ambiente, de evaporação, de pré-aquecimento, do condensado, do destilado e do concentrado. A pressão de ebulição foi controlada por um manômetro. O sistema foi considerado em equilíbrio quando as temperaturas e a pressão de vapor do sistema permaneciam constantes.

Após o sistema entrar em regime permanente, foram monitoradas as vazões do concentrado, do vapor condensado e do destilado. Com as concentrações de cloreto de sódio medida experimentalmente para cada corrente foi possível calcular o balanço de massa real do sistema. Teoricamente, é possível fazer o balanço de massa utilizando as vazões de alimentação, destilado e concentrado e a concentração dos componentes em cada fluxo, utilizando a equação (1).

$$Q_a \times C_a = Q_c \times C_c + Q_d \times C_d \quad (1)$$

Onde:

Q_a ; Q_c , Q_d = vazão alimentação, concentrado e destilado respectivamente.

C_a ; C_c , C_d = concentração alimentação, concentrado e destilado respectivamente.

A economia de vapor do sistema foi calculada de acordo com a equação (2)

$$E_v = \frac{Q_d}{Q_s} \quad (2)$$

Onde:

Q_d ; Q_s = vazão do destilado e vapor, respectivamente.

3.2. Sistema evaporativo em escala piloto

3.2.1. Água produzida utilizada no sistema

A água produzida foi coletada no Terminal de São Sebastião localizado no estado de São Paulo (TEBAR). A amostra (1.000 litros) foi coletada a jusante do flotor de um sistema de tratamento de água produzida. As amostras foram armazenadas em bombonas de plástico de 200 litros e transportadas para a empresa Brasquip Ambiental, localizada no Pólo Industrial de Jandira no estado de São Paulo. As amostras foram transportadas a temperatura ambiente e sem a adição de produtos químicos.

Nos testes de dessalinização realizados na Brasquip, o sistema foi operado em regime de batelada até que se atingisse a concentração de 50.000 mg/L de cloreto no concentrado, fator operacional limitado à resistência do material do equipamento.

3.2.2. Funcionamento do evaporador em escala piloto

O sistema evaporativo com compressão mecânica a vapor (MVC) está representado na Figura 16. O processo foi realizado através da evaporação e posterior condensação da fase aquosa do efluente, obtendo água destilada e concentrado oleoso. Nenhum pré-tratamento foi aplicado na água produzida.

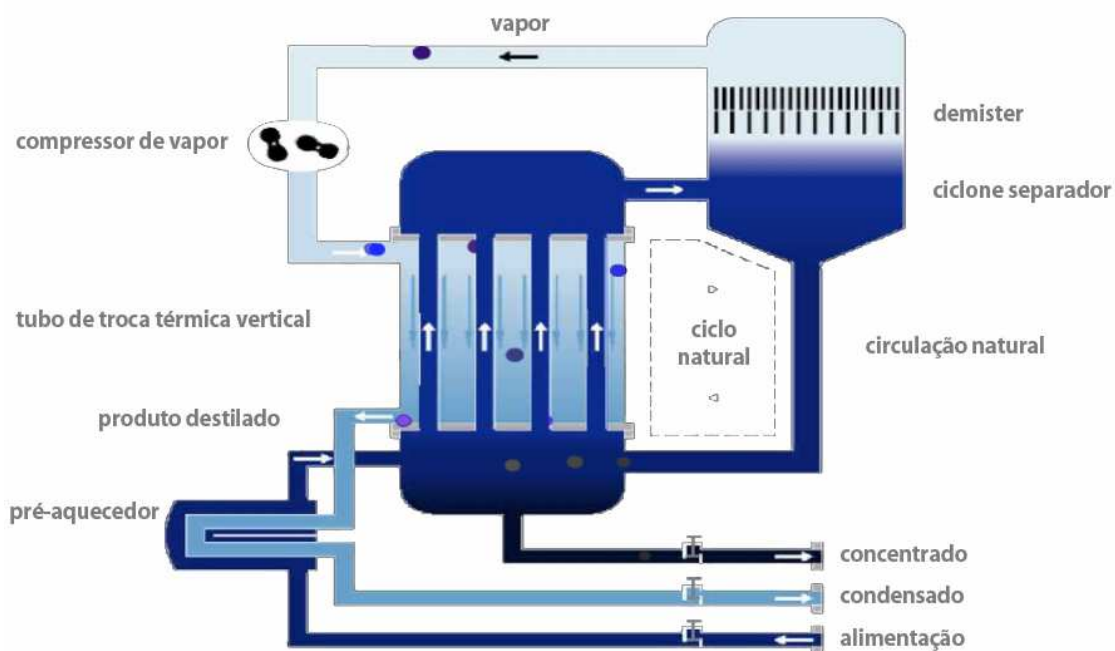


Figura 16. Fluxograma do fluxo de vapor do evaporador piloto da Loft.

A água produzida foi pré-aquecida em um trocador de calor de tubo-U, em contracorrente com a água destilada, seguindo para o outro trocador de calor. A água produzida troca calor com o vapor, e sob a forma de vapor segue para o ciclone separador, que promove a separação de gotículas de água presente no vapor mediante aplicação de força centrífuga adequada.

O compressor de vapor mecânico é responsável pelo aumento da temperatura e pressão do vapor do sistema. O vapor com alta temperatura entra para o trocador de calor e ao entrar em contato com os tubos verticais por onde passa a alimentação, condensa fornecendo calor para evaporação da alimentação. A Figura 17 representa a foto do sistema de destilação térmica testado.



Figura 17. Sistema evaporativo piloto por destilação térmica da marca Loft.

3.2.3. Avaliação dos parâmetros do processo evaporativo piloto

Durante a evaporação da água produzida no evaporador piloto foram monitorados de forma contínua o consumo energético, o volume de água destilada, a pressão de vapor aplicada ao sistema (mmHg) e a temperatura de ebulição ($^{\circ}\text{C}$). O equipamento funciona de forma contínua e o controle operacional é realizado de forma automática.

3.3. Simulação do equilíbrio de fases

Para realizada a simulação do processo evaporativo no equilíbrio de fases foi utilizado o software *Aspen Hysys* 2006 utilizando o módulo eletrólito. Foi utilizada a composição real da água produzida avaliada por ensaios laboratoriais com três diferentes concentrações de dodecano (20; 1000 e 10.000 mg/L), dessa forma a composição da fração molar variou para todos os componentes das soluções.

Foi realizada a simulação da água produzida com o hidrocarboneto dodecano representando o óleo. Foram utilizados três tipos de óleos com diferentes propriedades físico-químicas, entretanto como a fração de óleo encontrada na água produzida é ínfima, alterações das propriedades físico-químicas do óleo não fizeram diferença significativa no equilíbrio de fases. Dessa forma, a fração oleosa foi representada pelo dodecano na simulação do equilíbrio de fases.

Para simulação do equilíbrio de fases da água produzida, utilizou-se as relações de pressão de vapor e temperatura encontradas na literatura para água destilada e água salina (Sparrow, 2003; Khademi *et al.*, 2008). Foram utilizadas seis relações de pressão e temperatura para três composições de água produzida, totalizando dezoito planilhas de simulação.

3.4. Caracterização da água produzida

3.4.1. Coleta e preservação das amostras

Foram seguidos os protocolos analíticos internacionais de cada parâmetro para a limpeza da vidraria e frascos de coleta. As amostras foram coletadas em frascos de plástico, acomodadas em um isopor com gelo e transportadas para os respectivos laboratórios de análises.

As amostras foram coletadas de forma a não causar alterações das características das mesmas. Nenhum tipo de produto químico foi utilizado na preservação das amostras destinadas aos ensaios de toxicidade. As amostras para análises físico-químicas foram mantidas refrigeradas até o momento da análise.

As amostras para os bioensaios de toxicidade foram mantidas em temperatura inferior a 10°C, sem congelamento, no máximo por 48 h após coleta da amostra. Nos casos em que não foi possível realizar as análises em 48 h como nos ensaios com oligoquetos realizados em regime semi-estático, as amostras eram congeladas a -18°C por até 60 dias, segundo descrito nos métodos padronizados para cada bioensaio.

Foram realizadas as seguintes análises físico-químicas, nas amostras de água produzida bruta e água dessalinizada: Metais (Ca, Mg, Na, K, As, Ba, B, Cd, Pb, Cu, Cr, Sn, Fe, Mn, Hg, Ni, Ag, Se, Zn, Be, Li, V, Al, P); Cl^- ; Alcalinidade (CO_3^{2-} , HCO_3^- , OH^-); CN^- ; Nitrato; Sulfato; Nitrito; Fluoreto; Cromo VI; Fenóis; Sólidos Totais, Sólidos Totais Dissolvidos, Sólidos Suspensos Totais, Sólidos Sedimentáveis; DBO; DQO; BTEX; HPA; Carbono Orgânico Total - COT; Teor de Óleos e Graxas - TOG; Nitrogênio amoniacal (N-NH_4^+); Mercúrio. A Figura 18 apresenta um fluxograma com as análises realizadas neste estudo e a Tabela 6 mostra as técnicas empregadas nos ensaios químicos, físico-químicos e de toxicidade, bem como os locais de execução.

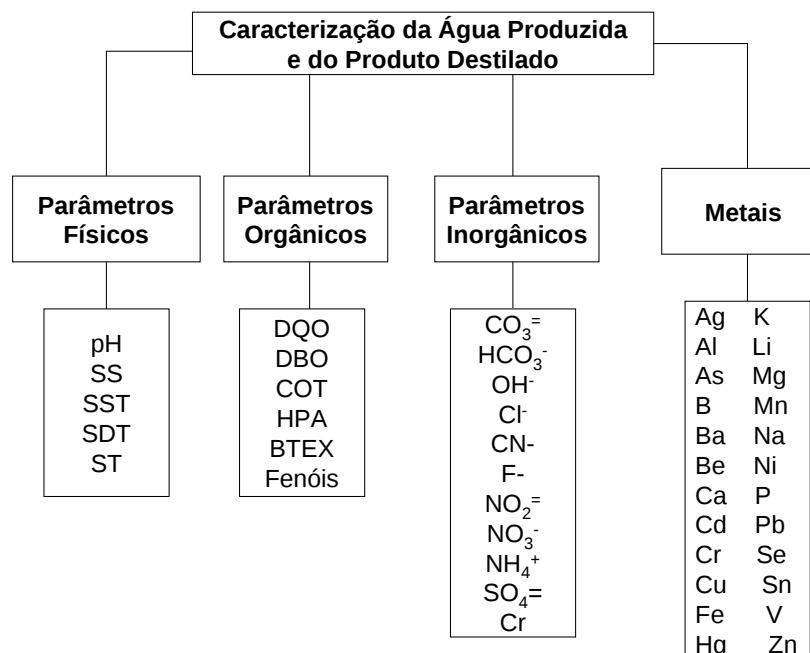


Figura 18. Fluxograma das análises realizadas na água produzida e no produto destilado

Tabela 6. Ensaios químicos, físico-químicos e bioensaios de toxicidade e locais de execução.

Análise	Técnicas	Laboratório
Alcalinidade ($\text{CO}_3^{=}$, HCO_3^{-} , OH^{-})	APHA 2320B (2005)	Bioagri Ambiental
Amônia	EPA 245.7	Bioagri Ambiental
BTEX	EPA 502.2	PUC/Labmam
Cianeto	APHA 4.500 C, B, C e F (2005)	Bioagri Ambiental
Cloreto	ASTM D 512 (2004)	UFRJ/COPPE/PEQ/Labpol
COT	ABNT (1989)	UFRJ/COPPE/PEQ/Labpol
Cromo VI	SMEWW 3.500 (2005)	Bioagri Ambiental
DBO	APHA 5210 B (2005)	UFRJ/COPPE/PEQ/Labpol
DQO	APHA 5220 D (2005)	UFRJ/COPPE/PEQ/Labpol
Fenóis	ISO 8165-2	Bioagri Ambiental
Fluoreto	ASTM (2004)	Bioagri Ambiental
HPA	EPA 3510 (1986)	PUC/Labmam
Mercúrio	EPA 245.7	Bioagri Ambiental
Metais	EPA 3010A (1992); EPA 3005A (1992), USEPA, 6010B	Bioagri Ambiental
Nitrato	ASTM (2004)	Bioagri Ambiental
Nitrito	ASTM (2004)	Bioagri Ambiental
Nitrogênio amoniacal	SMEWW 4.500	UFRJ/COPPE/PEQ/Labpol
pH	ASTM (2004)	UFRJ/COPPE/PEQ/Labpol
Sólidos sedimentáveis		
Sólidos totais suspensos	APHA A, B, C, D, 2540 (2005)	UFRJ/COPPE/PEQ/Labpol
Sólidos totais dissolvidos		
Sólidos totais		
Sulfato	ASTM (2004)	Bioagri Ambiental
TOG	Standard Methods 5520	Petrobras/Cenpes
Bioensaios de Toxicidade	<i>Lactuca sativa</i> <i>Pseudokirchneriella subcapitata</i> <i>Lumbricid Earthworm Eisenia fetida</i> <i>Danio rerio</i>	UFRJ/COPPE/PEQ/Labpol

Em seguida são descritas as metodologias de forma resumida.

a) Determinação de óleos e graxas

A determinação do teor de óleos e graxas em águas oleosas foi realizada utilizando o instrumento Horiba OCMA – 350 que opera segundo o princípio de absorção na faixa do infravermelho, na faixa de 3,4 a 3,5 μm conforme APHA 5520 (1998).

Óleos e graxas são extraídos da amostra com o uso de um solvente adequado. Os solventes usados podem ser tetracloreto de carbono (CCl_4) ou um solvente a base de cloro-fluor-carbono (CFC), S-316. Foi utilizado o S-316, por ser menos volátil e por apresentar menor toxidez.

No seu extrato, isento de umidade, determina-se a concentração de óleos e graxas, em um espectrofotômetro de absorção de infravermelho. Este procedimento é aplicado a amostras com concentrações de óleos e graxas acima de 0,2 mg/L (limite de detecção do instrumento).

b) Determinação do teor de cloreto de sódio

A análise de cloreto seguiu o método argentométrico que determina o íon cloreto através de titulação volumétrica com nitrato de prata, segundo métodos ASTM (2004) e ABNT (1975).

c) Determinação do teor de carbono orgânico total (COT)

O teor de carbono orgânico total foi medido pelo método da combustão, utilizando o analisador de carbono SHIMADZU TOC 5000 A (ABNT, 1989). Os carbonos orgânico e inorgânico são oxidados a CO_2 e H_2O nas condições da análise, sendo o CO_2 medido por meio de um analisador infravermelho não dispersivo.

d) Determinação da concentração de BTEX

A análise de BTEX em água foi realizada de acordo com o método EPA 502.2, no qual a amostra, previamente conservada com ácido clorídrico, é adicionada (15 mL) no concentrador de amostra tipo “purge and trap” (TEKMAR DOHRMANN 3100 Sample Concentration), e então analisada por cromatografia gasosa com detector de fotoionização (PID). As condições cromatográficas utilizadas nas análises de BTEX são apresentadas na Tabela 7.

Tabela 7. Condições cromatográficas para determinação de BTEX.

Equipamento	GC – Finnigan modelo TraceGC Ultra
Coluna	J&W DB-VRX (75 m, 0,45 mm de di e 2,55 µm de filme)
Programa de temperatura	35 °C durante 12 min 5 °C min ⁻¹ até 60 °C 60 °C durante 1 min 17 °C min ⁻¹ de 60 °C a 200 °C 200 °C durante 50 min

O equipamento foi calibrado com 6 soluções-padrão (2, 10, 20, 50, 100 e 200 µg L⁻¹) contendo benzeno, tolueno, etilbenzeno, m/p-xileno e o-xileno. As curvas de calibração obtidas apresentaram coeficientes de correlação sempre superiores a 0,990 para todos os compostos. O limite de detecção obtido na análise de BTEX foi de 0,4 µg L⁻¹.

e) Determinação de hidrocarbonetos policíclicos aromáticos (HPA)

Extração

O protocolo analítico usado nesta etapa baseia-se no método EPA 3510. Às amostras de água (1 L) transferidas para funis de separação (de 2 L de capacidade), previamente descontaminados, contendo 30 mL de diclorometano (grau pesticida ou equivalente). A extração foi realizada por agitação vigorosa e constante da mistura por cerca de 3 min, seguida de repouso por 10 min. A fase orgânica foi recolhida em frasco de vidro e todo o procedimento foi repetido por mais duas vezes, totalizando um volume de 90 mL de solvente. Antes de iniciar a extração, foi adicionado padrão: pterfenil-D14 (fração aromática, 100 ng).

Fracionamento Água

A fração aromática foi obtida por cromatografia líquida em coluna de sílica/alumina (7 g de alumina desativada a 2 % e 10 g de sílica desativada a 5% e em coluna de vidro de 30 cm de comprimento com 1,3 cm de diâmetro interno). Inicialmente a coluna foi eluída com 50 mL de hexano para a remoção dos hidrocarbonetos saturados. A fração contendo os HPA foi eluída em seguida com a adição de 100 mL de mistura hexano: diclorometano (1:1). O extrato, foi concentrado

em TurboVap. Concentradas, as amostras foram avolumadas a 1 mL , com padrão interno de quantificação adicionado previamente.

Quantificação

A metodologia utilizada para a determinação dos HPA, por cromatografia gasosa acoplada a espectrômetro de massas, seguiu, com algumas modificações, o método EPA-8270D. O equipamento foi calibrado utilizando-se seis soluções (2, 5, 10, 20, 50, 100, ng mL⁻¹) contendo os 16 HPA analisados pelo método (naftaleno, acenaftileno, acenafteno, fluoreno, fenantreno, antraceno, fluoranteno, pireno, benzo(a)antraceno, criseno, benzo(b) fluoranteno, benzo(k)fluoranteno, benzo(a)pireno, indeno(1,2,3-c,d)pireno, dibenzo(a,h) antraceno, benzo(ghi) perileno), e os padrões internos deuterados (naftaleno-d8, acenafteno-d10, fenantreno-d10, criseno-d12 e perileno-d12) em concentração igual a 100 ng mL⁻¹. O limite de quantificação para cada composto foi de 2,0 ng/L.

A Tabela 8, abaixo, resume as condições instrumentais utilizadas na determinação dos HPA individuais.

Tabela 8. Condições instrumentais para determinação de HPA individuais.

Equipamento	EM - Finnigan modelo Polaris Q GC – Finnigan modelo TraceGC
Coluna	J&W DB-5ms (30 m, 0,25 mm de di e 0,25 µm de filme)
Programa de temperatura	50 °C durante 5 min 50 °C·min ⁻¹ até 80 °C 6 °C·min ⁻¹ de 80 °C a 280 °C 280 °C durante 25 min
Gás de arraste	hélio 1,2 mL·min ⁻¹
Volume de Injeção	2 µL

Nas amostras de água produzida e do destilado, as análises de HPA tiveram 38 compostos investigados, apresentados na Tabela 9. Os HPA em negrito representam os 16 HPA prioritários.

Tabela 9. HPA analisados na água produzida e no produto destilado.

HPA	Símbolo	Limite de detecção (ng/L)
Naftaleno	N	0,160
2Metilnaftaleno	2MN	0,25
1Metilnaftaleno	1MN	0,18
C2Naftaleno	C2N	0,23
C3Naftaleno	C3N	0,160
C4Naftaleno	C4N	0,16
Acenafteno	Aceft	0,27
Acenaftileno	Ace	0,14
Fluoreno	Flu	0,24
C1Fluoreno	C1Flu	0,24
C2Fluoreno	C2Flu	0,24
C3Fluoreno	C3Flu	0,24
Dibenzotiofeno	DBT	0,42
C1Dibenzotiofeno	C1DBT	0,42
C2Dibenzotiofeno	C2DBT	0,42
C3Dibenzotiofeno	C3DBT	0,42
Fenantreno	Fen	0,38
C1Fenantrenos	C1Fen	0,38
C2Fenantrenos	C2Fen	0,38
C3Fenantrenos	C3Fen	0,38
C4Fenantrenos	C4Fen	0,38
Antraceno	Ant	0,27
Fluoranteno	Ft	0,15
Pireno	Pi	0,43
C1Pireno	C1Pi	0,43
C2Pireno	C2Pi	0,43
Benzo(a)antraceno	BaA	0,62
Criseno	Cri	0,64
C1Crisenos	C1Cri	0,64
C2Crisenos	C2Cri	0,64
Benzo(b)fluoranteno	BbFt	0,43
Benzo(k)fluoranteno	BkFt	0,52
Benzo(e)pireno	BePi	0,29
Benzo(a)pireno	BaPi	0,34
Perileno	Per	0,53
Indeno(1,2,3-cd)pireno	I-Pi	0,43
Dibenzo(a,h)antraceno	DBahA	0,36
Benzo(ghi)perileno	BghiPe	0,31

f) Determinação de fenóis

Para determinação de fenóis seguiu-se a norma ISO 8165-2 (Water Quality - Determination of selected monovalent phenols. Part 2: Method by derivatization and gas chromatography). Utilizou-se um cromatógrafo de fase gasosa (CP 3800 de alta resolução com sistema de injeção automático CP8400) com detector de massa (Saturno 2200 – Varian Coluna capilar, Factor Four VF-5MS, 30m x 0,25mm (CP SIL 8CB DF=0,25µm)).

g) Determinação de Nitrogênio amoniacal

Para determinação do nitrogênio amoniacal foi empregado o método colorimétrico em que se utilizou o reagente de Nessler e um espectrofotômetro visível HACH modelo DR/2010, a 425nm.

h) Determinação de Metais

Para determinação dos metais, as amostras foram previamente mineralizadas por digestão ácida e medidas por espectrometria de absorção atômica, com fonte de plasma. Foram utilizados os métodos EPA 3010 A (2205), EPA 3005 (2005) e APHA 3120 B (2005).

i) Determinação de Mercúrio

O método de determinação de mercúrio foi baseado na geração de vapor frio e na Espectrometria de Fluorescência Atômica (EPA 245.7, 2005; EPA 1631, 2005).

j) Determinação de Cromo VI

Na determinação de cromo hexavalente foi utilizado o método da Difenil Carbazida segundo APHA 3.500 (2005), onde a amostra é acidificada e então misturada a difenil carbazida. Após o desenvolvimento da reação é realizada a leitura por espectrofotometria por absorção molecular.

k) Determinação de Alcalinidade

A determinação de alcalinidade foi realizada através de titulometria ácida pelo método potenciométrico até pH pré-determinado segundo APHA 2320B (2005).

l) Determinação de Cianeto

A determinação de cianeto foi realizada pelo método da destilação com leitura potenciométrica do destilado usando eletrodo de íon seletivo segundo APHA 4.500 C, B, C e F (2005).

m) Determinação de Ânions

A determinação de ânions (nitrato, sulfato, nitrito e fluoreto) foi realizada pela técnica de cromatografia de Íons com detector de condutividade, segundo USEPA 300.1 (1997) e USEPA 9056 (1994).

n) Determinação de Sólidos

A determinação do teor de sólidos totais, dissolvidos, suspensos, fixos e voláteis foi realizada seguindo a metodologia da APHA 2540 A, B, C, D (2005).

o) Determinação de Demanda Bioquímica de Oxigênio (DBO)

A demanda bioquímica de oxigênio (DBO) foi determinada pelo método de diluição e incubação a 20°C por 5 dias (APHA 5210 B, 2005).

p) Determinação de Demanda Química de Oxigênio (DQO)

A determinação da Demanda Química de Oxigênio – (DQO) foi realizada em sistema fechado e a determinação espectrofotométrica em amostras líquidas foi feita pelo método (APHA 5220 D, 2005).

3.5. Testes de toxicidade

Foram realizados testes de toxicidade com organismos naturalmente presentes no solo, pois pretende-se o reúso do efluente tratado no solo com fins de irrigação. Foram utilizados quatro organismos diferentes: minhoca (*Lumbricid Earthworm Eisenia fetida*), semente de alface (*Lactuca sativa*), microalga *Pseudokirchneriella subcapitata* e um organismo do meio aquático *Danio rerio*, por serem organismos fáceis de se cultivar e muito utilizados em testes de toxicidade, com vasta disponibilidade de dados para comparação.

3.5.1. Semente de Alface (*Lactuca sativa*)

Os procedimentos aplicados para este teste foram baseados nas recomendações feitas pela ASTM E 1963-02 (2003), com adaptações necessárias para se otimizar o procedimento de execução do ensaio, baseado em observações experimentais.

O método é denominado teste de alongamento das raízes, e leva em consideração não só o comprimento das raízes após um determinado tempo de exposição ao agente tóxico ou efluente líquido, como também o número de sementes que germinaram durante o período de acompanhamento do teste.

3.5.1.1. Seleção das sementes

Reis (2003) realizou um levantamento dos dois principais fornecedores de sementes de alface no município do Rio de Janeiro e obteve-se 29 variedades disponíveis de sementes de alface, comercializadas segundo as denominações: Americana, Aurélia, Aurora, Baba de verão, Bom de bola, Boston Branca, Cindy, Cerbiatta, Crespa, Crespa Grand Rapids, Donna, Elba, Grandes Lagos Americanos, Hanson, Itapuã 401, Lívia, Lollo Rossa, Maravilha de Inverno, Maravilha de Verão, Maravilha Quatro Estações, Mimosa Salad Bowl, Mimosa Vermelha (Roxa), Rainha do Mato, Red Star, Regina de Verão, Romana, Simpson, Vitória de Santo Antão, Vitória de Verão. A variedade mais comercializada é a Baba de verão (>50% das recomendações), seguida pela Crespa Grand Rapids, Regina de Verão e Boston Branca. Adotou-se nesse trabalho a mesma variedade de semente utilizada no trabalho de Reis (2003): Baba de Verão.

3.5.1.2. Procedimento de teste

O teste de germinação das sementes e alongamento das raízes consiste de um ensaio em regime estático, sem renovação das soluções-teste. Porém, foi adotada uma pequena alteração em relação ao método oficial e foi adicionado 0,5 mL de solução teste, no terceiro dia de incubação, de forma a manter a umidade do papel.

As soluções testes foram preparadas em local apropriado à temperatura de $22 \pm 1^{\circ}\text{C}$. As amostras foram diluídas em cinco concentrações testes com água destilada.

Foram preparados 100 mL de cada solução teste, diluindo as amostras de acordo com uma série geométrica, 100%; 75%, 50%, 25% e 12,5%, para os testes preliminares. Após os testes de toxicidade preliminares foi determinada outra série de diluição 100%; 83,3%; 66,7%; 50% e 0% (controle) para as amostras com baixo índice de toxicidade ou determinadas como não tóxicas.

Para controle negativo foi utilizada solução de água destilada e como controle positivo solução de ácido bórico, adotando-se uma concentração de 320 mg/L como padrão de referência para todos os testes.

Para acompanhamento das propriedades das soluções-teste e do controle positivo e negativo foram monitorados os valores de pH e condutividade. O pH das amostras foram ajustados para $7,0 \pm 0,5$.

As sementes foram separadas mecanicamente usando peneiras de diferentes *mesh*: 1/6 x 1/28 in; 1/6 x 1/30 in; 1/6 x 1/32 in e 1/6 x 1/34 in de forma a separar as sementes quebradas ou danificadas. As sementes foram mantidas em dessecador à temperatura de $4 \pm 2^{\circ}\text{C}$. Nenhum agente desinfetante foi utilizado.

Sobre a placa de Petri, em vidro borossilicato, com diâmetro de 100 mm e altura de 15 mm, colocou-se o papel de filtro, Whatman N.1 ou similar. Adicionou-se 2,0 mL de cada solução-teste, a fim de manter o papel umedecido. Imediatamente após colocar a solução sobre o papel de filtro, foram distribuídas 10 sementes, espaçadas igualmente por todo papel filtro. Um total de 50 sementes foi utilizado por concentração da solução-teste, e 50 sementes usadas para cada um dos controles negativo e positivo. As placas foram colocadas em câmara de germinação, na ausência de luz, com temperatura controlada na faixa de $22 \pm 1^{\circ}\text{C}$. Após 72 h de incubação foi adicionado 0,5 mL de solução teste a fim de manter o papel de filtro úmido. O tempo total de duração do teste foi de 120 h.

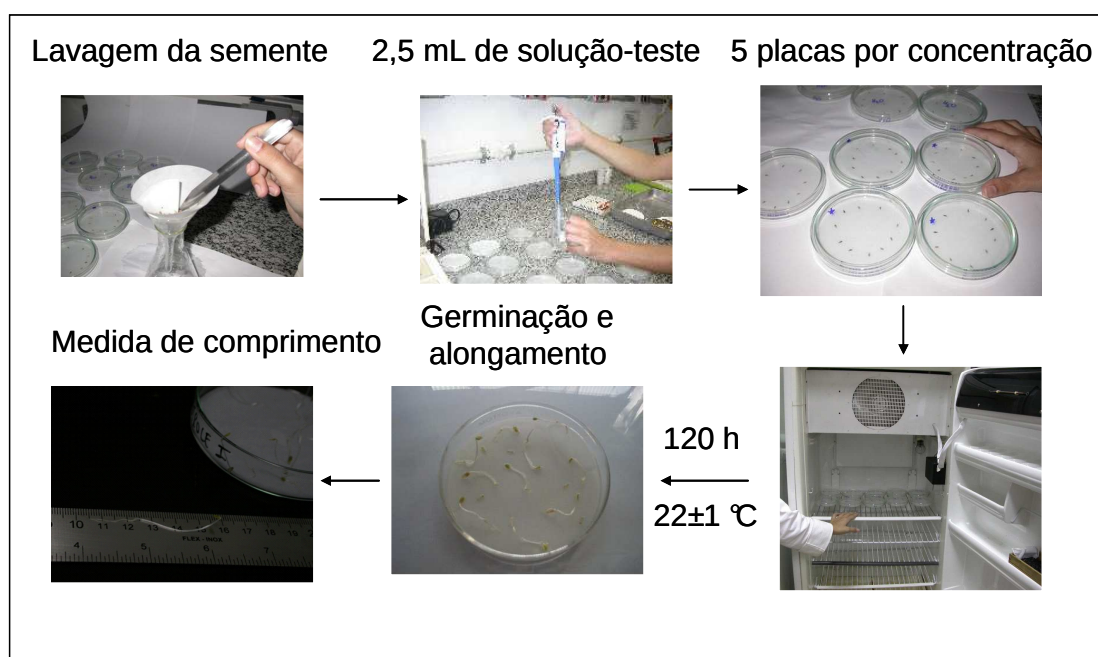


Figura 19. Esquema do teste de toxicidade aguda por meio do índice de germinação e alongamento das raízes de alface *Lactuca sativa*.

3.5.1.3. Determinação do resultado do teste

Contou-se o número de sementes que germinaram após o período de incubação e mediu-se o comprimento das raízes utilizando uma régua graduada em 1 mm, apoiando as sementes sobre uma placa de vidro lisa. As medidas foram realizadas do ponto de transição entre o hipocórito e a raiz, até a extremidade da raiz.

Combinando o percentual de germinação das sementes e as medidas do alongamento das raízes, pôde-se calcular o Índice de Germinação (IG), expresso em mm x % (milímetros vezes percentagem), calculado principalmente para avaliação do controle positivo (água destilada) e negativo (ácido bórico). Ao se avaliar cada uma das soluções-teste utiliza-se o mesmo conceito, comparando-se o resultado obtido para a solução-teste em estudo, com o valor obtido para o controle positivo, conforme a equação (3).

$$IG\% = \frac{(G_a \times L_a)}{(G_c \times L_c)} \times 100 \quad \text{equação (3)}$$

Onde:

G_a = Número de sementes que germinaram na amostra, adimensional

L_a = Comprimento do alongamento das raízes nas amostras, em mm

G_c = Número de sementes que germinaram na água destilada (controle), adimensional

L_c = Comprimento do alongamento das raízes na água destilada (controle), em mm

A partir dos dados do IG para cada uma das soluções-teste, quando possível foi avaliada a toxicidade aguda das amostras em termos de CE50 (120 h), pelo programa *Linear Interpolation Method for Sublethal*. Onde:

❖ CE 50 (120 h) é a concentração efetiva do agente tóxico (ou efluente líquido) que causa efeito agudo, expresso como a concentração que reduz em 50% o IG das sementes em 120 h de exposição, nas condições do ensaio, expressa em porcentagem.

3.5.2. Algas (*Pseudokirchneriella subcapitata*)

Os procedimentos seguiram a NBR 12.648 (1992) que avalia a toxicidade crônica de amostras de efluentes líquidos, águas continentais superficiais ou

subterrâneas e de substâncias químicas solúveis ou dispersas em água para as microalgas. Este método também permite determinar se a amostra exerce um efeito algicida ou algistático.

Foram utilizadas algas verdes unicelulares, provenientes de culturas axênicas, mantidas em condições controladas de temperatura e luminosidade.

3.5.2.1. Preparo da pré-cultura e do inóculo do ensaio

A pré-cultura de *Pseudokirchneriella subcapitata* era iniciada 5 dias antes do teste, em meio asséptico. A pré-cultura retirada de um meio sólido era inoculada em meio oligo. O inóculo de algas foi adicionado à solução-teste de forma que a concentração inicial fosse entre 10^4 e 10^5 células/mL.

3.5.2.2. Princípios do ensaio

Esse método consistiu na exposição de organismos-teste a várias diluições da amostra (água produzida após processo evaporativo), por um período de 96 h. O efeito tóxico é determinado pela inibição do crescimento da biomassa algácea nos recipientes-teste comparado ao controle, sob as mesmas condições de ensaio. A Figura 20 apresenta um esquema resumido do teste de toxicidade crônica por meio da avaliação da porcentagem de inibição do crescimento da biomassa algácea de *Pseudokirchneriella subcapitata*.

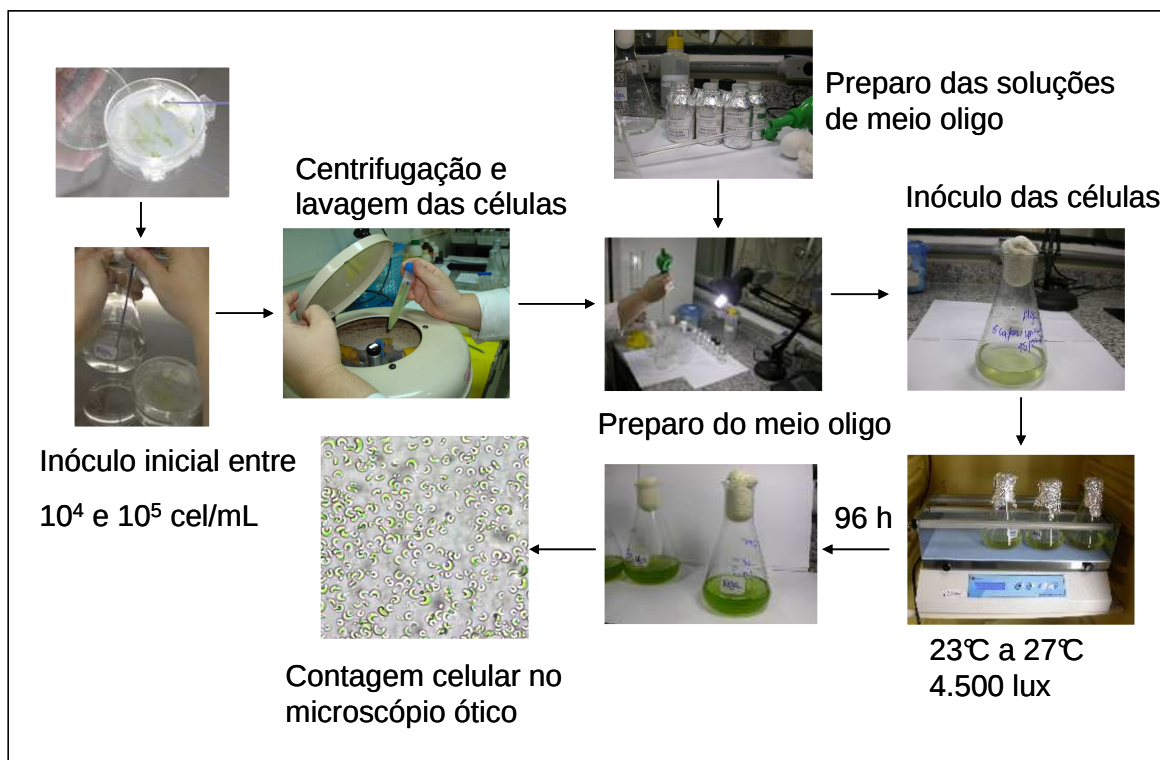


Figura 20. Esquema do teste de toxicidade crônica por meio da avaliação da porcentagem de inibição do crescimento da biomassa algácea de *P. subcapitata*.

Um ensaio preliminar foi realizado para estabelecer um intervalo de soluções-teste a ser utilizado no ensaio definitivo. Ao final do ensaio, foi determinada a menor concentração da solução-teste que causa inibição do crescimento da biomassa algácea e a maior concentração da solução-teste na qual não foi observado efeito desta inibição.

Foram preparadas uma série de soluções-teste com razão de diluição definidos em testes preliminares, em triplicatas para cada solução-teste. Os recipientes-teste foram distribuídos ao acaso no sistema de agitação e a posição deles alterada todos os dias, de modo a minimizar possíveis diferenças espaciais de luminosidade e temperatura no crescimento algáceo.

O pH da solução teste foi inicialmente ajustado próximo à neutralidade, entre 6,5 e 7,5, com ácido clorídrico. O ensaio foi mantido entre 23°C e 27°C por 96 h, com iluminação contínua (lâmpada fluorescente) acima de 4500 lux e velocidade de agitação entre 100 e 175 rpm. A luminosidade foi medida com luxímetro (Instrutemp modelo LX801 Digital lux meter) e a agitação promovida continuamente pela mesa agitadora microprocessada (QUIMIS® modelo: Q225M).

3.5.2.3. Determinação dos resultados do teste

Foi determinada a biomassa algácea no controle, no início do ensaio e em todos os recipientes-teste no final do ensaio pelo método de contagem celular ao microscópio óptico (Hund Wetzlar, modelo H500).

Para determinação do FT, a porcentagem de inibição do crescimento da biomassa algácea foi calculada para cada concentração, pela comparação da taxa de crescimento médio obtido entre as replicatas das soluções-teste com a média obtida no controle, conforme a equação 4:

$$IC = \frac{M_c - M_a}{M_c} \times 100 \quad (4)$$

Onde:

IC = porcentagem de inibição do crescimento algáceo ou porcentagem de inibição da fluorescência da clorofila

M_a = Média do número de células das soluções-teste ou, para fluorescência, média da fluorescência obtida nas soluções-teste

M_c = Média do número de células do controle ou, para fluorescência, média da fluorescência obtida no controle

3.5.3. Minhocas (*Lumbricid Earthworm Eisenia fetida*)

Os testes de toxicidade com *Lumbricid Earthworm Eisenia fetida*, também conhecidas como minhocas vermelhas da Califórnia, seguiram o procedimento da *Organization for Economic Co-operation and Development* OECD (1984) e *International Organization for Standardization*. Foi avaliada a toxicidade das soluções-teste utilizando-se ensaios de toxicidade aguda, ensaios de bioacumulação e ensaios de comportamento com o oligoqueto *Eisenia fetida*.

3.5.3.1. Preparo das amostras do solo

Os ensaios foram realizados com solo artificial seguindo o protocolo da ISO (1993). O solo foi preparado utilizando 70% de areia peneirada em peneira em malha de 10 mesh, 20% de caulim e 10% de fibra de coco (Amafibra). Após o preparo do

lote, fração representativa do solo foi retirada para análise da umidade e do pH. A umidade foi ajustada entre 35 - 45 % com adição de água destilada e o pH ajustado a neutralidade, $7,0 \pm 0,5$, com carbonato de cálcio (CaCO_3).

3.5.3.2. Cultura das minhocas

Na cultura, as minhocas foram separadas por idade (jovens - até 150 mg, sub-adultas - entre 150 e 300 mg e adultas - acima de 300 mg) e mantidas em bandejas plásticas, com aproximadamente 10.000 cm^3 de esterco curtido, como mostra a Figura 21.



Figura 21. Cultivo dos organismos em bandejas plásticas.

A quantidade de minhocas por bandeja varia de acordo com o volume desse recipiente e com o peso das minhocas, no máximo 300 g, ou seja, $0,03 \text{ g}$ de minhocas/ cm^3 . As minhocas foram depositadas na superfície do esterco úmido e deixadas para escavar. Em todos os testes, foram selecionadas as minhocas adultas, com clitelo desenvolvido com peso entre 300 e 600 mg.

As culturas foram mantidas no LABPOL/PEQ/COPPE/UFRJ, na temperatura ambiente de $22 \pm 2^\circ\text{C}$, pH do solo ajustado para $7,0 \pm 0,5$, umidade ajustada entre 35-45 % e iluminação constante (400 a 800 lux).

A troca do solo foi realizada de 3 em 3 semanas, de forma a garantir a disponibilidade de nutrientes para os oligoquetas. Borrifou-se diariamente água destilada a fim de manter a umidade do solo constante. Durante a troca, os

organismos eram separados, cuidadosamente, um a um, e depositados na superfície do novo esterco e deixadas para escavar, de forma a evitar o stress dos organismos.

3.5.3.3. Teste de sensibilidade

O teste de sensibilidade foi realizado para avaliar a qualidade da cultura do laboratório, garantindo que os resultados obtidos em testes de toxicidade fossem exclusivamente ocasionados pela substância testada.

Os testes de sensibilidade foram realizados com solo artificial, uma vez por mês, utilizando a substância de referência 2-cloroacetamida em cinco (5) diferentes concentrações (20, 40, 60, 80 e 100 mg/kg) e um controle (solo artificial sem a substância de referência). A CL (I)50 da cloroacetamida deve estar entre 20 mg/kg e 80 mg/kg (ISO 11268-1).

O solo artificial foi preparado em lotes de 600 g quantidade necessária para as triplicatas de 200 g distribuídas em potes de plástico. As réplicas foram cobertas com papel filme perfurado e colocadas na sala de teste, distribuídas de modo aleatório, com as mesmas condições da sala de cultura (temperatura de $22 \pm 2^\circ\text{C}$ e iluminação constante) por 24 h. As minhocas utilizadas para o teste, 10 para cada réplica, foram lavadas com água destilada e colocadas para purgar o conteúdo intestinal em recipiente coberto com papel filtro e cobertas com gaze umedecida com água destilada. Após este período, em cada réplica foram colocadas 10 minhocas adultas, previamente purgadas, lavadas e secas. Foram pesados em grupos de 10 organismos antes de serem colocados no solo teste. Posteriormente, as minhocas foram depositadas sobre o solo teste e deixadas para escavar. Durante os 14 dias do ensaio, as minhocas foram mantidas sem alimentação. Após 7 e 14 dias os organismos foram separados e através de um estímulo mecânico foi verificado a mortalidade ou não dos organismos. O teste foi aceito se a mortalidade no solo controle fosse inferior a 10%. Após 14 dias, os 10 organismos foram pesados em grupos para avaliação mássica, após 24 h de purga, lavagem e secagem.

3.5.3.4. Testes de Ecotoxicidade Aguda

Os testes de toxicidade aguda seguiram o protocolo da ISO 11268-1 (1993). Para o ensaio, o solo foi preparado em lotes de 600 g por concentração, quantidade necessária para as triplicatas. As réplicas foram cobertas com papel filme perfurado e

colocadas na sala de teste, distribuídas de modo aleatório, com as mesmas condições da sala de cultura (temperatura de 20 ± 2 °C e iluminação constante) por 24 h, para equilíbrio. Para cada réplica, foram utilizadas 10 minhocas adultas previamente lavadas, secas e colocadas para purgar o conteúdo intestinal durante 24 h. Esse procedimento foi utilizado já que a perda de massa corporal é um dos parâmetros de avaliação.

Após as 24 h, as minhocas foram novamente lavadas, secas e pesadas em grupos de 10 organismos. Durante os 14 dias do ensaio, as minhocas foram mantidas sem alimentação. Ao final dos 14 dias, as minhocas foram retiradas do recipiente-teste e colocadas novamente para purgar o conteúdo intestinal, durante 24 h, e novamente pesadas para avaliação da diferença de massa corporal. O teste só era aceito se a mortalidade no controle fosse inferior a 10%.

3.5.3.5. Teste de Toxicidade Aguda com Papel de Contato

O teste de toxicidade aguda com papel de contato foi realizado para testar substâncias, conforme descrito na norma da *Organization for Economic Co-operation and Development* (OECD 207/1984), utilizando como substrato papel filtro umedecido com a solução teste.

Cada concentração foi testada em 10 réplicas, com uma minhoca adulta em cada. Béqueres de 50 mL foram utilizados como recipiente-teste e a lateral foi recoberta pelo papel filtro umedecido com 1,5 mL de solução-teste e 1,5 mL de água deionizada (controle).

Durante o teste, os béqueres foram colocados apoiados nas laterais, tampados com papel filme perfurado e mantido no escuro à temperatura de 20 ± 2 °C, conforme mostra a Figura 22. A primeira verificação foi realizada após 48 h e os efeitos observados foram anotados. Uma segunda verificação foi realizada após 24 h, completando 72 h, quando o teste foi encerrado.



Figura 22. Ensaios de toxicidade aguda com oligoqueta *Eisenia fetida* em papel de contato.

3.5.3.6. Teste de Fuga ou Ensaio de Comportamento

O teste de “fuga” ou comportamento foi realizado tendo como base o documento preliminar disponível da norma da *Internacional Organization for Standardization* (ISO, 2006). O teste teve como principal objetivo expor as minhocas simultaneamente a uma amostra de solo teste e um solo controle, avaliando assim o comportamento das minhocas. Para tal, foram utilizadas amostras de solo irrigado com o produto destilado e com o solo controle, ou seja, irrigado com água destilada. Para o ensaio, os solos-teste e o controle foram distribuídos em lotes com a quantidade necessária para as triplicatas (aproximadamente 1.200g de solo para cada triplicata). O solo artificial após adição da solução teste (35% de umidade) foi deixado em repouso por 24 h para equilíbrio.

Após o ajuste dos parâmetros físicos, os solos-teste e o solo controle foram colocados no mesmo recipiente, em seções distintas, separadas por um divisor, formando dois compartimentos. Em um dos compartimentos foi colocado o solo-teste e na outra seção o solo controle (200 gramas em cada lado). As minhocas adultas purgadas foram colocadas na linha divisória central, uma por uma, esperando escavarem o solo, dessa forma, evitando o stress. Na Figura 23 foi representado um esquema simplificado do ensaio de comportamento.



Figura 23. Esquema simplificado do bioensaio de comportamento dos oligoquetos adicionados na linha central de recipientes com um lado com solo irrigado com água destilada e o outro com solo irrigado com o produto destilado.

O teste teve duração de 48h e foi mantido a temperatura de 20 ± 2 °C, com iluminação constante (400 a 800 lux) da mesma forma que o cultivo.

Nos casos das minhocas, testes de comportamento são muito importantes, pois comportamentos adversos dos oligoquetos teriam sérios impactos ecológicos, pois esses são os principais organismos em muitos solos e ajudam a aumentar o revolvimento dos nutrientes e a aeração do solo Owojori & Reinecke (2009).

3.5.4. Peixes (*Danio rerio*)

Os testes de toxicidade para determinação do efeito agudo letal em peixes da espécie *Danio rerio*, comumente conhecida como “Paulistinha” ou “Peixe Zebra”, conforme mostrado na Figura 24, com meio estático, seguiram a metodologia proposta pela FEEMA (1994), atualmente INEA (Instituto Estadual do Ambiente).



Figura 24. Peixes da espécie *Danio rerio*, comumente conhecida como “Paulistinha” ou “Peixe Zebra” (retirado de Dezotti, 2008).

Os peixes utilizados nos testes apresentavam comprimento de 30 ± 5 mm e peso de $0,3 \pm 0,1$ g. Os peixes adultos (obtidos de piscicultura referenciada no Rio de Janeiro, RJ) foram aclimatados por 120 h na água reconstituída, e alimentados diariamente com ração (Alcon Basic). A alimentação foi suspensa nas 24 h anteriores ao teste. Todos os testes foram considerados válidos se o controle de mortalidade fosse menor que 10%.

Os peixes foram utilizados em lotes, e após realização dos testes novos lotes foram adquiridos para os testes seguintes.

A solução sintética, ou seja, a água reconstituída foi preparada com NaHCO_3 (48 mg), $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (30 mg), $\text{MgSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ (614 mg) e KCl (2 mg) dissolvidos em 1.000 mL de água destilada, resultando em dureza entre 40-48 mg/L CaCO_3 e pH de 7,2 a 7,6. O pH da água sintética foi ajustado entre 7,2 a 7,6, dureza e alcalinidades entre 20 a 48 mg/L em CaCO_3 , e, 8 a 35 mg/L em CaCO_3 , respectivamente, a concentração de oxigênio dissolvido (OD) esteve entre 90 e 100% da saturação, por meio da pré-aeração, tal como padronizado pelo FEEMA (1994) para testes de toxicidade com organismos aquáticos. A temperatura ambiente (24 ± 1 °C) e a luminosidade (400 lux) foram mantidas constantes durante a aclimação.

As soluções teste de água produzida dessalinizadas por processos evaporativos após remineralização, conforme metodologia de produção de água sintética. Foram transferidos 10 peixes, utilizando redes macias de aquariofilia, para cada béquer de vidro de 4.000 mL, contendo 2.000 mL da solução-teste. A cada 24 h do teste, foi medido o pH, o OD, a temperatura e a condutividade da solução-teste e do controle. Após 48 h de teste foi verificado o número de peixes sobreviventes e determinado o CENO. As condições de temperatura e luminosidade foram as mesmas utilizadas durante a aclimação. As faixas de pH, dureza, alcalinidade e oxigênio dissolvido foram as mesmas definidas para os testes de aclimação.

3.6. Análise estatística dos dados

Para análise estatística dos dados, foram comparadas as médias amostrais entre dois ensaios e para testar a hipótese nula de que as médias observadas não diferem entre si (H_0), contra a hipótese alternativa de que as médias diferem entre si (H_1), admitindo implicitamente medida experimental distribuída de forma **normal** e que todas as medidas de fato representam o mesmo fenômeno, adotou-se o teste *t-student*.

Para comparação das variâncias amostrais foi utilizada a distribuição χ^2 e a distribuição F de Fisher admitindo medida experimental distribuída de forma normal e que as médias de fato representam o mesmo fenômeno. A distribuição χ^2 permite impor limites precisos sobre a região de confiança onde deve estar a variância verdadeira, a partir de valores amostrados, porém a distribuição Fisher permite estabelecer comparações muito mais eficientes, entre diferentes variâncias amostrais, que aquelas obtidas com a distribuição χ^2 .

Quando a probabilidade (p-valor) da hipótese de igualdade entre as médias e variâncias for menor que 0,05, rejeita-se a hipótese nula e aceita-se a hipótese alternativa que permite afirmar, com no mínimo 95% de confiança, de que as médias diferem entre si.

Foi utilizado o pacote do software *Statistica 7.0*, para realização dos testes *t-student*, χ^2 e Fisher para análise de comparação das médias e variâncias amostrais dos efeitos sobre os organismos expostos ao produto destilado e ao produto controle. Valores de CE50 (CL50) e seu nível de significância, quando necessários, foram calculados pelo uso do software *Linear Interpolation Method* (USEPA, 1993) para os bioensaios com *Lactuca sativa* e *P. subcapitata*. Valores de CL50 (CE50) e seu nível de confiança ($p=0,05$) para *Danio rerio* e *Eisenia fetida* foram determinados, quando necessário, usando o programa *Trimmed Spearman–Karber* versão 1.5 (USEPA, 1990; Hamilton et al., 1977), sendo possível verificar o nível de toxicidade do produto destilado para os organismos teste.

CAPÍTULO 4 - RESULTADOS E DISCUSSÕES

4.1. Sistema Evaporativo de Bancada – Simples Efeito

Foram realizados testes com as concentrações teóricas de 2.000 mg/L e 80.000 mg/L de NaCl. Os testes foram realizados em três diferentes pressões de vácuo (510; 360 e 210 mmHg). A pressão máxima utilizada foi determinada pela limitação operacional da bomba de vácuo. O sistema operou satisfatoriamente nas duas primeiras pressões selecionadas, entretanto, com a utilização de 210 mmHg, o sistema começou a apresentar dificuldades operacionais para produção de concentrado, tais como: estrangulamento das mangueiras e dificuldade de sucção do concentrado pela bomba peristáltica. Desse modo, a pressão de 210 mmHg foi utilizada somente nos testes iniciais.

As pressões de vapor oscilavam em ± 20 mmHg, considerado uma variação satisfatória para o objetivo desse estudo. O controle de pressão e temperatura esteve sujeito a menos oscilações quando se adotava pressões baixas (maior vácuo) para os ensaios. Contudo quando se operava sob alto vácuo, as mangueiras de silicone apresentavam estrangulamento, dificultando a continuidade da operação.

As temperaturas foram monitoradas em cinco pontos do evaporador durante o processo: temperatura de ebulição da solução, temperatura do vapor produzido, temperatura do vapor condensado, temperatura do produto concentrado antes de passar pelo resfriamento e temperatura de pré-aquecimento da solução de alimentação. Quando as temperaturas das correntes variaram em até $\pm 1^\circ\text{C}$, o sistema era considerado em regime estacionário. A partir desse ponto de equilíbrio dava-se início a coleta de amostras de condensado e concentrado para caracterização de suas propriedades físico-químicas.

Na Figura 25 é representada a variação da temperatura versus pressão durante a concentração da solução de NaCl (2.164 mg/L). Pode se constatar que quanto menor a pressão de ebulição da solução, menor foi a temperatura de ebulição da solução, ou seja, a solução precisou de menos energia para as moléculas de água se desprenderem da solução e passarem para a fase vapor.

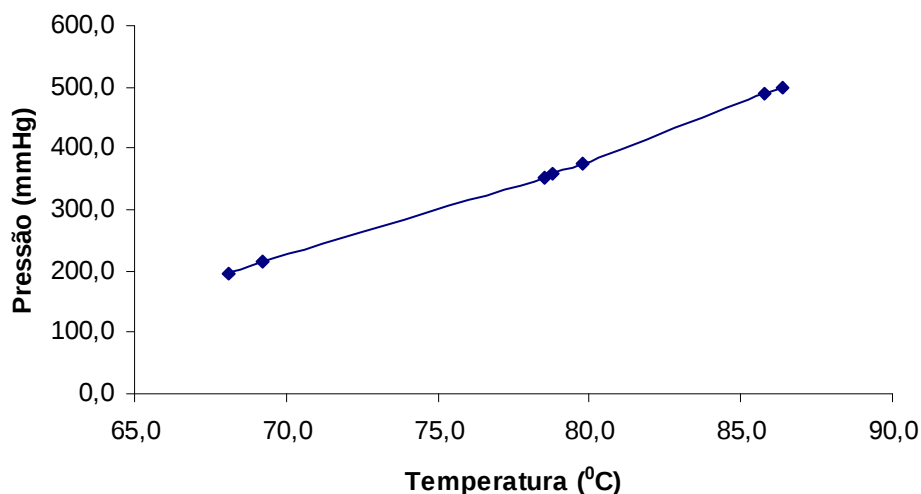


Figura 25. Relação da pressão versus temperatura de ebulição de uma solução de cloreto sódio em evaporador de bancada. $[\text{NaCl}]_0 = 2.164 \text{ mg/L}$.

Inicialmente a salmoura presente no corpo de vapor era pré-aquecida até 60°C , antes de aplicar o vácuo ao sistema. Essa temperatura de pré-aquecimento da solução foi escolhida por ser ligeiramente inferior ao ponto de ebulição da amostra sob as condições de pressão adotada nos ensaios, evitando-se assim o arraste de gotículas de água para o destilado.

Os dados apresentados nas Tabelas 9, 10 e 11 representam uma média dos valores de pressão e temperatura de ebulição durante o regime permanente de operação, monitorados em intervalos de 3 min, assim com os valores médios das demais temperaturas monitoradas. São apresentados também outros parâmetros como a vazão da corrente de concentrado (Q_C), vazão do fluxo destilado (Q_D), vazão de alimentação do sistema (Q_A), economia de vapor (E_v), temperatura ambiente e da solução de alimentação, concentração de NaCl na corrente do concentrado $[\text{NaCl}]$, vazão do vapor (Q_s), calor fornecido pelo vapor (q) e coeficiente global de troca de calor (U). A concentração de NaCl no condensado foi analisada em todos os testes indicando concentrações menores que 10 mg/L .

Como se pode notar na Tabela 10, a vazão da corrente concentrada diminui com o aumento do vácuo, mesmo sem alteração das vazões teóricas da bomba peristáltica do concentrado e da alimentação. Nesses testes iniciais foi utilizada a

marcação indicativa de vazão das bombas peristálticas acopladas ao concentrado e à alimentação, permanecendo a mesma durante todo o teste.

Os dados apresentados não podem ser considerados réplicas, pois devido a impossibilidade de controle automático das vazões de operação do sistema não era possível reproduzi-las fidedignamente durante os ensaios.

Para cálculo da C_c , segundo a equação (1) apresentada anteriormente, a concentração de NaCl na corrente de destilado (C_D) foi considerada desprezível. Pelo balanço de componentes, tem-se que a vazão da corrente de concentrado, Q_c , e a concentração de NaCl na corrente concentrada são inversamente proporcionais.

Tabela 10. Resultados dos testes de evaporação da solução salina em evaporador de bancada. $[NaCl]_0 = 2.164 \text{ mg/L}$.

Pressão (mmHg)	T (°C) Ebul.	Q_c (g/s)	Q_D (g/s)	Q_A (g/s)	E_v	[NaCl] (mg/L)	Q_s (g/s)	T (°C) Vapor	q (kJ/s)	U (W/m ² .°C)
510	87	0,08	0,21	0,29	0,85	7500	0,25	99	0,57	0,40
510	87	0,08	0,21	0,29	0,85	7500	0,25	99	0,56	0,39
510	87	0,07	0,20	0,28	0,85	8214	0,24	99	0,54	0,38
365	80	0,06	0,21	0,27	0,86	9163	0,24	96	0,54	0,29
360	78	0,06	0,21	0,27	0,87	10286	0,24	96	0,55	0,26
358	79	0,06	0,21	0,27	0,86	9981	0,24	95	0,55	0,28
336	76	0,05	0,21	0,27	0,87	10622	0,24	96	0,55	0,24
218	70	0,04	0,21	0,25	0,87	12338	0,24	96	0,54	0,18
218	70	0,04	0,21	0,25	0,87	12418	0,24	96	0,53	0,17
218	70	0,04	0,21	0,25	0,87	12632	0,24	96	0,53	0,18

Pela Tabela 10, verifica-se que a economia de vapor (E_v) variou de 85 a 87% para uma amplitude de 292 mmHg de pressão e que o teor de NaCl no concentrado aumentou com a diminuição da vazão dessa corrente, Figura 26, que como dito anteriormente são inversamente proporcionais. Foi verificado que a vazão de vapor de saída no desumidificador foi maior que a vazão de vapor condensado, o que pode ser explicado pela falta de isolamento térmico do sistema ou pela conversão incompleta de vapor dentro do trocador de calor.

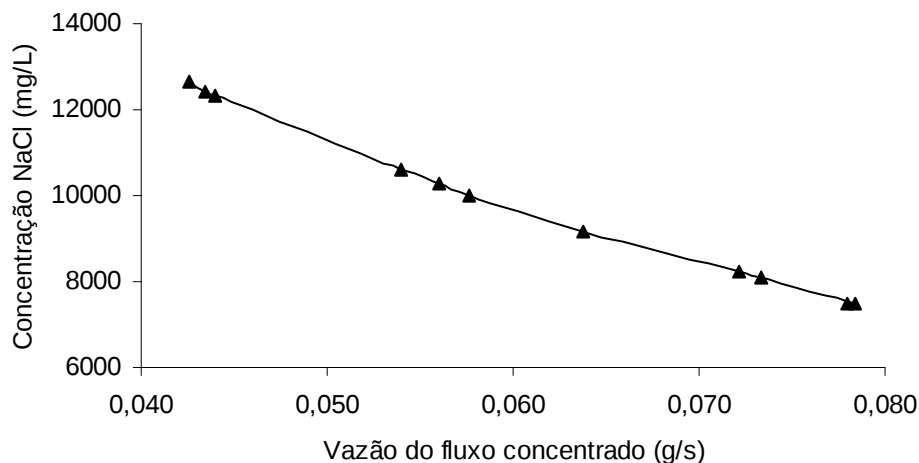


Figura 26. Concentração de NaCl (mg/L) no fluxo concentrado versus vazão do fluxo concentrado (g/s) no teste em evaporador de bancada. $[\text{NaCl}]_0 = 2.164 \text{ mg/L}$.

Nos experimentos apresentados nas Tabelas 10 e 11, foi observado que a concentração de NaCl não atingiu a saturação nas condições de pressão e temperatura utilizadas (27,7% de NaCl em água a 80°C, por exemplo, segundo Sparrow-2003). A concentração da solução depende da área de troca térmica, do coeficiente de transferência de calor, do tempo de retenção, dentre outros fatores operacionais. Em sistemas industriais, níveis próximos à saturação salina são alcançados pelo reciclo do concentrado, e/ou em função de múltiplos estágios, onde ocorre a recuperação do vapor gerado nos estágios anteriores, e com efeito o aumento da concentração da solução nos estágios subsequentes. No entanto, esse não é o caso do evaporador de bancada utilizado nesses ensaios, daí as concentrações encontradas estarem distantes da saturação.

Tabela 11. Resultados dos testes de evaporação em evaporador de bancada de solução salina contendo 50.263 e 55.756 mg/L de NaCl.

[NaCl] _a (mg/L)	Pressão (mmHg)	T (°C) Ebul.	Q _c (g/s)	Q _D (g/s)	Q _A (g/s)	E _v	T (°C) Alim.	[NaCl] (mg/L)	Q _s (g/s)	T (°C) Vapor	q (kJ/s)	U (W/m ² .°C)
50263	510	86	0,06	0,21	0,28	0,86	23	61601	0,25	96	0,56	0,49
50263	510	86	0,07	0,21	0,28	0,86	24	61835	0,25	95	0,56	0,54
50263	506	86	0,07	0,21	0,28	0,86	24	62887	0,25	94	0,56	0,60
55756	360	79	0,04	0,20	0,24	0,87	25	71069	0,23	96	0,52	0,26
50263	354	79	0,05	0,27	0,32	0,87	26	61718	0,31	95	0,70	0,36
55756	354	79	0,04	0,23	0,27	0,87	25	79251	0,26	96	0,59	0,29
50263	354	79	0,04	0,23	0,27	0,87	24	66744	0,26	96	0,60	0,30
50263	214	69	0,05	0,23	0,28	0,87	25	60120	0,26	95	0,60	0,20
50263	195	68	0,05	0,23	0,28	0,87	25	59029	0,26	96	0,59	0,18

Com o indicador de vazão de concentrado constante para todos os testes, observou-se que a vazão do concentrado (0,305 g/s) foi maior que a vazão do destilado (0,196 g/s) para uma solução contendo inicialmente 71.185 mg/L de NaCl. O concentrado apresentou um teor de 84.050 mg/L desse sal, o que representa uma concentração de 18,1% em relação à alimentação. Isso permite concluir, que o aumento da concentração de soluto no efluente sintético, pode ter influenciado na taxa de circulação, diminuindo o coeficiente de transferência de calor, conduzindo a uma menor taxa de evaporação.

A Tabela 12 apresenta os resultados dos testes de evaporação de uma solução salina de 87.000 mg/L de NaCl. Nessa tabela foram apresentados os parâmetros monitorados durante os ensaios: temperaturas, pressão de vácuo (mmHg), vazão de concentrado (g/s) e destilado (g/s), concentração de NaCl no concentrado (mg/L) e os parâmetros calculados de vazão de vapor (g/s), economia de vapor (E_v), quantidade de energia q (kJ/s) e coeficiente de transferência de calor U (W/m².°C). A economia de vapor se manteve entre 0,86 e 0,87.

Tabela 12. Resultados dos testes de evaporação em evaporador de bancada de uma solução salina contendo 87.000 mg/L de NaCl.

Pressão (mmHg)	T (°C) Ebul.	Q _c (g/s)	Q _D (g/s)	Q _A (g/s)	E _v	T (°C) Alim.	T (°C) Amb.	[NaCl] (mg/L)	Q _s (g/s)	T (°C) Vapor	q (kJ/s)	U (W/m ² .°C)
510	87	0,04	0,19	0,23	0,86	24	26	97018	0,22	95	0,49	0,48
510	87	0,04	0,17	0,21	0,86	21	20	104100	0,20	96	0,45	0,42
510	87	0,04	0,18	0,22	0,86	24	23	105200	0,20	96	0,46	0,44
358	79	0,03	0,15	0,18	0,87	24	23	109876	0,17	95	0,39	0,21
353	79	0,03	0,16	0,19	0,87	24	24	114552	0,18	96	0,41	0,21
343	78	0,03	0,20	0,23	0,87	24	24	104032	0,23	96	0,52	0,25

Teoricamente, assumindo nenhuma perda de energia, um evaporador de simples efeito produz 2,085 kg de destilado por MJ (Watson *et al.*, 2003). Pelos dados apresentados nas Tabelas 9, 10 e 11 verificamos que o evaporador de bancada produziu entre 0,38 e 0,39 kg de destilado por MJ.

O sistema evaporativo torna-se mais eficiente energeticamente quando operado em múltiplos estágios, onde o concentrado de um estágio passa para o estágio subsequente e o vapor de fonte externa é injetado apenas no primeiro estágio, gerando vapor em todos módulos que se condensam no último estágio. Outra forma para melhorar a eficiência energética seria reutilizar o vapor gerado para trocar calor com a alimentação. Dessa forma, a alimentação entraria pré-aquecida, sem necessidade da energia elétrica para pré-aquecer a alimentação e com menor gasto de água de resfriamento para condensação do vapor.

Plantas do tipo MED geralmente produzem entre 1,7 e 6,4 kg de destilado por MJ, dependendo do número de estágios e da configuração dos tubos de transferência de calor, entretanto há modelos de evaporadores verticais que podem alcançar altas razões de performance de até 9,9 kg de destilado por MJ (Watson *et al.*, 2003).

Foram realizados testes com a água produzida proveniente do Terminal de São Sebastião/SP, utilizando pressões entre 660 e 610 mmHg. Verificou-se que ocorreu arraste significativo de gotículas de água de alimentação (não condensáveis não é apropriado, pois somente vapor se condensa), uma vez que o destilado apresentou salinidade não nula, conforme Tabela 13. Nessa condição, as características físico-químicas do destilado não atendiam os parâmetros de monitoramento para água das Classes 1 e 3 do Conama 357/2005. Por esse motivo foi construído um coalescedor (*demister*) para evitar o arraste de água para o vapor. Entretanto, mesmo com o *demister* verificou-se ainda arraste dos componentes presentes na água de alimentação. A classe 1 do Conama 357 é a classe mais restritiva encontrada nessa resolução, por isso tendo licença para uso em irrigação de hortaliças que são consumidas cruas e de frutas que se desenvolvam rentes ao solo e que sejam ingeridas cruas sem remoção de película. Dentre os parâmetros legislados foram testados o teor de cloreto, BTEX e pH. A norma vigente estabelece limites para esses compostos em até 250 mg/L, 5 µm/L, 2,0 µg/L, 90 µg/L, 300 µg/L, respectivamente e pH entre 6 e 9. Os teores de benzeno, tolueno e o pH do destilado não se enquadraram na legislação tomada como referência, mesmo após instalação do *demister*.

Tabela 13. Características físico-químicas da água produzida e da água destilada obtida no teste utilizando o evaporador de bancada.

	Água Produzida	Água Destilada
TOC (mg/L)	150	10 -16
Cloreto (mg/L)	41.000	76 - 150
TOG (mg/L)	8,8	0,42 - 1,6
Benzeno (µg/L)	883,73	13,71-49,44
Tolueno (µg/L)	349,73	5-17,07
Etilbenzeno (µg/L)	15,93	0,32-0,92
m/p-Xileno (µg/L)	25,52	0,79-1,9
o-Xileno (µg/L)	32,19	0,64-2,74
HPA`s 16 (ng/L)	-	2013-2386
HPA total (ng/L)	-	8200-10500
pH	6,6 - 6,9	9,5 - 9,6

Não foi possível obter altas vazões de destilado com o evaporador de bancada, o que dificultava a obtenção de condensado em quantidade adequada para caracterização química e para os bioensaios de toxicidade. Outro ponto importante é que o evaporador de bancada produzia um condensado com alta concentração de COT, O&G e hidrocarbonetos, e que, portanto não estava operando em condições adequadas de processo. Dessa forma, os bioensaios de toxicidade poderiam gerar respostas de toxicidade elevada para o condensado, mas que não necessariamente representaria a realidade do processo em escala industrial. Por esse motivo, optou-se por obter amostras de destilado provenientes de um evaporador industrial.

4.2. Sistema evaporativo escala industrial - MVC

4.2.1. Consumo Energético

Para se obter maiores volumes de destilado para a caracterização físico-química e para os bioensaios, foram realizados testes em escala industrial utilizando um evaporador com compressão mecânica de vapor da empresa Brasquip Ambiental. O processo evaporativo operou com pressão e temperatura de vapor de 335 a 344 mmHg e de 84,5 a 85,1⁰C, respectivamente, conforme apresentado na Figura 27.

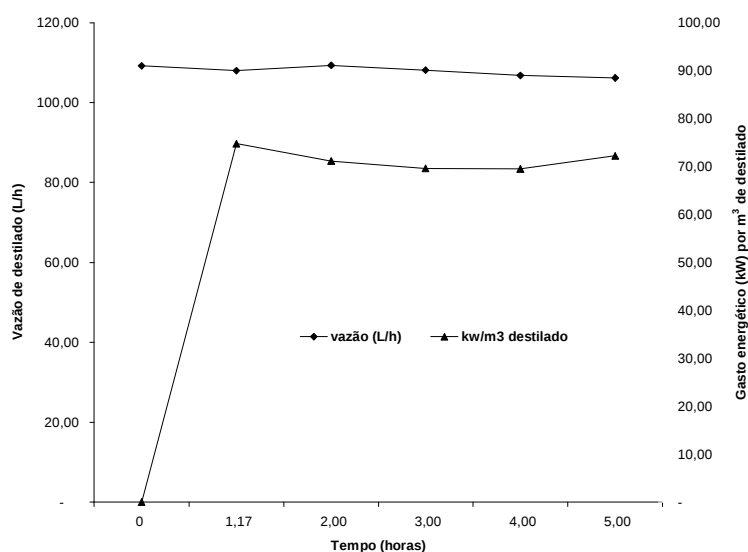


Figura 27. Consumo energético (kW) por m³ de destilado e vazão de destilado produzido (L/h) em função do tempo operacional (h) utilizando o evaporador industrial.

O sistema de destilação operou com uma vazão de aproximadamente 0,1 m³/h de água de alimentação. Durante a primeira hora de operação ocorreu o crescimento linear do consumo energético até atingir o equilíbrio, em cerca de 70 kW/m³ de água destilada. Esse valor está de acordo com as previsões indicadas no manual de operação do equipamento, fornecido pela empresa Brasquip Ambiental. Também pode-se observar que a vazão de água destilada manteve-se aproximadamente constante durante o período de operação.

Segundo dados da literatura, um sistema MVC convencional opera com um consumo de energia entre 7 e 12 kWh/m³ (Buros, 2000). Uma planta MVC do tipo *falling film* com tubos de transferência de calor horizontal projetados pela empresa IDE, requer 16,9 - 18,5 kWh/m³ (Koren & Nadav, 1994; Hoffman, 1981). Dessalinizadoras de placas, fornecidas pela empresa Alfa Laval para dessalinização de água do mar, instaladas em algumas plataformas da Petrobras, apresentam consumo energético de 18 kW/m³ de destilado. Comparando o sistema de evaporação fornecido pela empresa Brasquip com dados de literatura e de outros fornecedores, conclui-se que o sistema testado apresenta uma eficiência térmica muito baixa, conseqüentemente alto consumo energético. Um equipamento de maior capacidade 100 L/h do mesmo fabricante apresenta um consumo energético nominal de 50 kW/m³, o que continua sendo alto comparado aos dados de literatura. No entanto, a despeito

da baixa eficiência energética encontrada, o objetivo principal desse trabalho foi avaliar a possibilidade de reúso do destilado em irrigação.

4.3. Simulação do equilíbrio de fases

Para simulação do equilíbrio de fases da água produzida, utilizou-se as relações de pressão de vapor e temperatura encontradas na literatura para água destilada e água salina (Sparrow, 2003; Khademi *et al.*, 2008). Schuli (2007) avaliou a curva de equilíbrio líquido-vapor do sistema ternário água-benzeno-NaCl, com uso do modelo UNIFAC para eletrólitos, tentando simular a curva de equilíbrio da água produzida, onde constatou que a influência do sal na pressão de vapor do sistema não é relevante. Dessa forma, a pressão de vapor de uma solução contendo água-benzeno-NaCl pode ser aproximada pela pressão de vapor de uma mistura binária água-benzeno, importante simplificação no cálculo e otimização do processo de evaporação da água produzida.

Foram utilizadas as relações de pressão de vapor (mmHg) e temperatura ($^{\circ}\text{C}$) apresentadas na Tabela 14 para avaliar a composição das fases líquida e vapor da água produzida em diferentes condições. O objetivo da simulação foi identificar as condições operacionais para obter a menor concentração de compostos orgânicos e outras substâncias na fase vapor.

Tabela 14. Relação de pressão de vapor (mmHg) x temperatura ($^{\circ}\text{C}$) (Benjamin, 2003; Khademi *et al.*, 2008).

T ($^{\circ}\text{C}$)	Pressão (mmHg)
101	760
92	552
81	360
77	300
67	200
52	100

As composições das águas produzidas utilizadas para simulação estão representadas por fração molar na Tabela 15. Utilizaram-se três concentrações distintas de dodecano (20, 1.000 e 10.000 mg/L). Embora teores de óleo da ordem de 10.000 mg/L não sejam encontrados na água produzida (após tratamento em ETA), essa concentração foi utilizada apenas para fins de simulação.

Tabela 15. Composições da água produzida (1, 2 e 3) utilizadas na simulação termodinâmica do equilíbrio de fases. Os componentes da água produzida são apresentados em concentração (mg/L) e em fração molar.

Componentes	mg/L	Fração molar da água de produção		
		1	2	3
H ₂ O		9,9896E-01	9,9886E-01	9,9791E-01
Benzeno	0,0013413	3,0896E-10	3,0900E-10	5,5452E-12
Tolueno	0,0009308	1,8178E-10	1,8200E-10	3,2626E-12
Etilbenzeno	0,00006385	9,5599E-12	9,5600E-12	1,7158E-13
Xileno	0,0002204	3,7358E-11	3,7400E-11	6,7049E-13
CaCl ₂	786	1,2723E-04	1,2700E-04	2,2834E-06
BaCl ₂	12,6	1,0884E-06	1,0900E-06	1,9534E-08
Fenol	0,257	4,9122E-08	4,9100E-08	8,8165E-10
MgCl ₂	528	9,9858E-05	9,9800E-05	1,7923E-06
NH ₄ Cl	99	3,1482E-05	3,1500E-05	5,6504E-07
KCl	243	5,8603E-05	5,8600E-05	1,0518E-06
NaCl	2048	6,2899E-04	6,2900E-04	1,1289E-06
NaOH	203	9,1182E-05	9,1200E-05	1,6365E-06
Dodecano	20 a 10.000	2,1138E-06	1,0600E-04	3,7938E-08

A simulação do processo de destilação variando os parâmetros de temperatura, pressão e composição da água produzida com uso do *Aspen Hysys* gerou 18 composições diferentes de destilado e concentrado.

Foram encontrados no condensado C₁₂H₂₆, C₆H₅OH e NH₃ e no concentrado BaCl₂, MgCl₂, NaCl, NaOH, C₆H₅OH, Ca₂Cl₂O, HCl, KOH e NH₃.

Observou-se que para as três composições de água produzida testadas, a diferentes temperaturas (°C) e pressões (mmHg), o dodecano se encontra predominantemente na fase vapor. Dessa forma, não importa a concentração dos componentes orgânicos, uma vez que o óleo irá se transferir para a fase vapor. Esses resultados são de extrema importância, pois indicam que a remoção de óleo no tratamento primário da água produzida (flotação, separação gravitacional, centrifuga etc) deve ser realizado com a maior eficiência possível, para não comprometer o reúso da água produzida em irrigação.

Segundo as condições estabelecidas para as simulações, benzeno, tolueno, etilbenzeno e xileno migram para a fase vapor, dessa forma o condensado ficaria rico nessas frações. Verificou-se também que a fração de voláteis no destilado diminuiu com a redução da temperatura de ebulição da solução salina, diferente das conclusões de Schuli (2007) que verificou que a presença de benzeno no destilado diminuía com o aumento da temperatura de ebulição da água de alimentação, atribuindo o efeito ao aumento da solubilidade do benzeno na solução salina com o

aumento da temperatura de operação. Os modelos apresentaram conclusões diferentes. Nesse trabalho foi utilizada a composição real da água produzida, ao contrário de Schuli (2007) que utilizou um efluente sintético a fins de simulação. Além disso, os modelos, por considerarem apenas parâmetros termodinâmicos, não são capazes de avaliar influências químicas ou físico-químicas importantes na solubilização do benzeno pela água e as interações do benzeno com os demais compostos químicos presentes na água produzida. Interações entre elétrons “Pi” do benzeno podem produzir interações similares entre as ligações de hidrogênio encontradas na água. Esses efeitos podem mais pronunciados com o aumento da temperatura.

Usando como ferramenta o modelo UNIFAC para eletrólitos, Schuhli (2007) também afirmou que quanto maior a salinidade, menor a solubilidade do benzeno e maior sua fração na fase vapor, exigindo, portanto um pós-tratamento para a sua remoção. Foi observado que o NaCl produz efeito *salting-out* no benzeno, mas outros sais, como, por exemplo, $(\text{CH}_3)_4\text{NBr}$, HClO_4 e $\text{KO}_2\text{C}_7\text{H}_5$, produzem efeito *salting-in*. O mesmo efeito foi observado por Jing-Ying *et al.* (2005), que estudaram o efeito da concentração de sal na volatilização do fenol em água, concluindo que quanto maior a concentração de sal no efluente maior a concentração de fenol na fase vapor. No presente trabalho não foi avaliado a influência da concentração salina na água de produção, entretanto a água produzida testada no processo industrial apresentava alta concentração salina (26.473 e 32.137 mg/L de cloreto). Esses dados podem ratificar o estudo de Jing-Ying *et al.* (2005) pela presença de fenóis no condensado.

As concentrações de NH_3 e $\text{C}_6\text{H}_5\text{OH}$ no destilado e no concentrado, assim como as condições operacionais de temperatura ($^\circ\text{C}$), e pressão (mmHg) são apresentadas na Tabela 15. As composições em 1, 2 e 3 são as frações molares desses compostos nos destilados da água de produção correspondente, representadas por 1, 2 e 3, na Tabela 14. $[\text{NH}_3]_A$, $[\text{NH}_3]_D$, $[\text{NH}_3]_C$, $[\text{C}_6\text{H}_5\text{OH}]_A$, $[\text{C}_6\text{H}_5\text{OH}]_D$, $[\text{C}_6\text{H}_5\text{OH}]_C$ representam as concentrações de NH_3 e $\text{C}_6\text{H}_5\text{OH}$ na alimentação, destilado e concentrado, respectivamente, em mg/L. Q_d , Q_c e Q_s representam as vazões mássicas (kg/h) do destilado, concentrado e sólido (precipitação), em kg/h.

Pela Tabela 16 pode-se verificar que haverá alta concentração de nitrogênio amoniacal e fenol no concentrado, entretanto concentrações significativas de nitrogênio amoniacal e fenol foram encontradas no destilado, para altas recuperações

de destilado (92,88 a 94,71 kg/h), tendo como base uma vazão de alimentação de 100 kg/h. A presença de nitrogênio amoniacal e fenóis no destilado podem ser responsável pela toxicidade aos organismos presentes no solo.

Experimentalmente podemos observar a presença de nitrogênio amoniacal, fenóis, benzeno, tolueno, xileno e etilbenzeno nos produtos destilados e em alguns casos com concentração superior à estabelecida nas classes 3 de água doce ou na classe 1 de água salobra, Art. 16 e 21 da Resolução 357 de 2005, do Conselho Nacional do Meio Ambiente - Conama.

Tabela 16. Simulação da destilação da água produzida com três diferentes frações mássicas (1, 2 e 3) em diferentes relações de temperatura ($^{\circ}\text{C}$) e pressão (mmHg). $[\text{NH}_3]_{\text{A}}$, $[\text{NH}_3]_{\text{D}}$, $[\text{NH}_3]_{\text{C}}$, $[\text{C}_6\text{H}_5\text{OH}]_{\text{A}}$, $[\text{C}_6\text{H}_5\text{OH}]_{\text{D}}$, $[\text{C}_6\text{H}_5\text{OH}]_{\text{C}}$ representam as concentrações de NH_3 e $\text{C}_6\text{H}_5\text{OH}$, em mg/L, na alimentação, destilado e concentrado, respectivamente. Q_{d} , Q_{c} e Q_{s} representam as vazões mássicas (kg/h) do destilado, concentrado e sólido (precipitação), em kg/h.

Composição	Temperatura ($^{\circ}\text{C}$)	Pressão (mmHg)	Q_{d} (kg/h)	Q_{c} (kg/h)	Q_{s} (kg/h)	$[\text{NH}_3]_{\text{A}}$	$[\text{NH}_3]_{\text{D}}$	$[\text{NH}_3]_{\text{C}}$	$[\text{C}_6\text{H}_5\text{OH}]_{\text{A}}$	$[\text{C}_6\text{H}_5\text{OH}]_{\text{D}}$	$[\text{C}_6\text{H}_5\text{OH}]_{\text{C}}$
1	101	760	92,8834	7,1069	0,0097	0,0189	0,0186	6,2238	1,63E-04	1,55E-04	0,168
1	92	552	93,3434	6,6469	0,0097	0,0140	0,0138	5,9844	1,20E-04	1,14E-04	0,193
1	81	360	93,7656	6,2247	0,0097	0,0093	0,0092	5,6170	8,04E-05	7,62E-05	0,216
1	77	300	93,9036	6,0867	0,0097	0,0079	0,0078	5,4506	6,77E-05	6,42E-05	0,222
1	67	200	94,1872	5,8032	0,0097	0,0054	0,0053	5,0832	4,62E-05	4,39E-05	0,223
1	52	100	94,5383	5,4520	0,0096	0,0028	0,0028	4,4496	2,40E-05	2,31E-05	0,200
2	101	760	93,7611	6,2307	0,0083	0,0188	0,0187	1,7385	1,62E-04	1,32E-04	0,755
2	92	552	94,1713	5,8204	0,0084	0,0139	0,0138	1,5990	1,19E-04	8,71E-05	1,190
2	81	360	94,5469	5,4447	0,0084	0,0093	0,0092	1,4397	7,98E-05	4,77E-05	1,912
2	77	300	94,6694	5,3221	0,0085	0,0078	0,0078	1,3790	6,72E-05	3,64E-05	2,238
2	67	200	94,9215	5,0700	0,0085	0,0053	0,0053	1,2538	4,59E-05	1,98E-05	2,936
2	52	100	95,2333	4,7581	0,0086	0,0028	0,0028	1,0726	2,39E-05	7,14E-06	3,895
3	101	760	93,1802	6,8102	0,0096	0,0188	0,0185	6,2781	0	0	0
3	92	552	93,6025	6,3879	0,0096	0,0139	0,0137	6,0341	0	0	0
3	81	360	93,9923	5,9981	0,0096	0,0098	0,0092	5,6611	0	0	0
3	77	300	94,1202	5,8703	0,0096	0,0078	0,0077	5,0826	0	0	0
3	67	200	94,3837	5,6067	0,0096	0,0053	0,0053	5,1207	0	0	0
3	52	100	94,7113	5,2791	0,0096	0,0028	0,0028	4,4802	0	0	0

4.4. Caracterização físico-química da água produzida antes e após tratamento.

No processo de dessalinização de água produzida utilizando o destilador Destimat LE 1400 (evaporador piloto), verificou-se que do volume inicial da água de alimentação, 99% se transformou em condensado com qualidade aceitável para os fins desse trabalho (<1 mg/L de cloreto), isto é, reúso na irrigação de culturas não comestíveis. As amostras de água produzida e do destilado foram caracterizadas por meio da caracterização de 84 parâmetros: alcalinidade de bicarbonatos, alcalinidade de hidróxidos, cloreto, DQO, DBO, nitrato, nitrito, NH_4^+ , pH, sólidos dissolvidos totais, sólidos dissolvidos sedimentáveis, sólidos totais, COT, O&G, sulfato, pH, metais,

fenóis, BTEX (benzeno, tolueno, etilbenzeno e xileno) e HPA, sendo os últimos três os mais preocupantes em termo de toxicidade.

Os hidrocarbonetos são provavelmente os principais responsáveis pela toxicidade da água produzida. A toxidade desses compostos são aditivas, isto é, embora individualmente possam não estar em concentrações que gerem toxidade, quando combinados, podem causar toxicidade pelo efeito aditivo das concentrações individuais. Hidrocarbonetos aromáticos e fenóis são talvez os mais importantes agentes causadores de toxicidade (Frost *et al.*, 1998).

Devido ao fato de ainda não existir, no Brasil, uma legislação específica para reúso na irrigação de água produzida ou de efluente industrial tratado, adotou-se a fins de monitoramento, uma legislação restrita para uso de água potável na irrigação.

Na Tabela 17 foi apresentada a caracterização físico-química das amostras de água produzida e do produto destilado do primeiro teste com o evaporador piloto. As concentrações das substâncias químicas encontradas no produto destilado se enquadram nos requerimentos estabelecidos pela Classe 3 e artigo 16 do Conama 357 para metais, bicarbonato, cloreto, fluoreto, nitrato, nitrito, pH, fenóis, sulfato, sólidos totais dissolvidos, benzeno, etilbenzeno, m/p-xileno e o-xileno. As duas substâncias que não foram enquadradas nessa resolução foram o tolueno ($49,49 \pm 1,16 \mu\text{g/L}$) e o nitrogênio amoniacal (20 mg/L), que foram encontrados em concentrações acima da estabelecida (menor que $2 \mu\text{g/L}$ para tolueno e menor que $1,0 \text{ mg/L}$ para nitrogênio amoniacal para $\text{pH} \geq 8,5$). Em relação ao Conama 396/2008, que estabelece os requisitos para enquadramento de águas subterrâneas, apenas o tolueno não se enquadrou dentro do limite de concentração que é $24,0 \mu\text{g/L}$. No Conama 396 não há especificações para nitrogênio amoniacal.

Tabela 17. Caracterização físico-química das amostras de água produzida e do produto destilado do primeiro teste no evaporador protótipo usado nos diferentes bioensaios.

Parâmetros	unid.	Água Produzida	Destilado	Conama 396 (mg/L)	Conama 357 classe 3 (mg/L)	Parâmetros	unid.	Água Produzida	Destilado	Conama 396 (mg/L)	Conama 357 classe 3
Alumínio	mg/L	0,11	<0,01	5	0,2	Níquel	mg/L	<0,01	<0,01	0,2	0,025
Alcalinidade Bicarbonatos	mg/L	150	<5			Nitrato	mg/L	<5	<0,1	10	10
Alcalinidade hidróxidos	mg/L	0	9			Nitrito	mg/L	19,6	0,06	1,0	1
Arsênio	mg/L	0,006	<0,01		0,033	Nitrogênio amoniacal	mg/L	119	20		1,0 p/ pH≥8,5
Bário	mg/L	7,7	<0,01		1,0	pH		7,1±0,1	8,7±0,1		6 a 9
Berílio	mg/L	<0,01	<0,01	0,1	0,1	Potássio	mg/L	242,2	<0,5		
Boro	mg/L	11,9	0,07	0,5	0,75	Prata	mg/L	0,042	<0,005		0,05
Cádmio	mg/L	<0,001	<0,001	0,01	0,01	Selênio	mg/L	<0,008	<0,008	0,02	0,05
Cálcio	mg/L	199,5	<0,5		<0,5	Sódio	mg/L	1414	<0,5		
Chumbo	mg/L	<0,01	<0,01	5	0,033	Sólidos Dissolvidos Totais	mg/L	24.125	37	1000	500
Cianeto	mg/L	0,05	<0,005		0,022	Sólidos Sedimentáveis	mL/L.h	<0,3	<0,3		
Cloreto	mg/L	32.137	0,96±0,01	100-700	<250	Sólidos Suspensos Totais	mg/L	56	<2		
Cobre	mg/L	<0,005	<0,005	0,2	0,013	Sólidos Totais	mg/L	24.205	37		
Cromo hexavalente	mg/L	0,01	<0,01			Sulfato	mg/L	<50	2,4		250
Cromo total	mg/L	<0,010	<0,010	0,1 (Cr III + Cr VI)	0,05	COD	mg/L	60,94±0,37	8,09±0,81		
DBO	mg/L	350	9,2			TOG	mg/L	17,5	0,6±0,01		
DQO	mg/L	1155	33			Vanádio	mg/L	<0,01	<0,01	0,01	0,1
Estanho	mg/L	<0,01	<0,01			Zinco	mg/L	154	0,025	2,0	5
Fenol	mg/L	0,3612	0,00045		0,01	Benzeno	µg/L	247,41 ± 1,36	4,70 ± 0,16	0,005	0,005
Ferro	mg/L	1,18	<0,01	5,0	5	Tolueno	µg/L	777,49 ± 0,16	49,49 ± 1,16	0,024	<0,002
Fluoreto	mg/L	<5	<0,1	1,0	1,4	Etilbenzeno	µg/L	24,32 ± 1,23	5,40 ± 0,08	0,20	<0,090
Fósforo	mg/L	3,51	0,02			m/p-Xileno	µg/L	37,41 ± 0,16	5,74 ± 0,41		
Lítio	mg/L	0,67	<0,01	2,5	2,5	o-Xileno	µg/L	28,37 ± 1,64	3,21 ± 0,01	0,30	<0,300
Magnésio	mg/L	2,24	<0,5			HPA (16)	ng/L	12.800,9±38,2	399,9±19,1		
Manganês dissolvido	mg/L	0,32	<0,01	0,2		HPA (Total)	ng/L	70.767,2±57,5	2.088,6±54,0		
Mercurio	mg/L	0,0001	<0,00005	0,002	<0,05						

A Figura 28 apresenta a concentração média±erro padrão dos HPA presentes no produto destilado do segundo teste com o evaporador piloto: C3-Fluoreno, C2-Pirene, Benzo[a]antraceno, Criseno, C1-Criseno, C2-Criseno e Perileno foram detectados como abaixo de 2,00 ng/L (limite de quantificação) e Benzo(b)Fluoranteno, Benzo(k)Fluoranteno, Benzo(e)Fluoranteno, Benzo(a)pirene, Indeno(1,2,3-cd)pirene, Dibenzeno(a,h)antraceno e Benzo(ghi)pirene não foram detectados nessa amostra (limite de detecção = 0,6 ng. L⁻¹). Não há legislação limitando a concentração máxima de HPA em água para irrigação, entretanto eles são muito tóxicos para os organismos aquáticos e podem ser carcinogênicos para homens e animais. Todos são mutagênicos e perigosos para a reprodução (Danish EPA, 2003). Observa-se que houve uma grande redução da concentração de HPA no produto destilado em relação à água produzida.

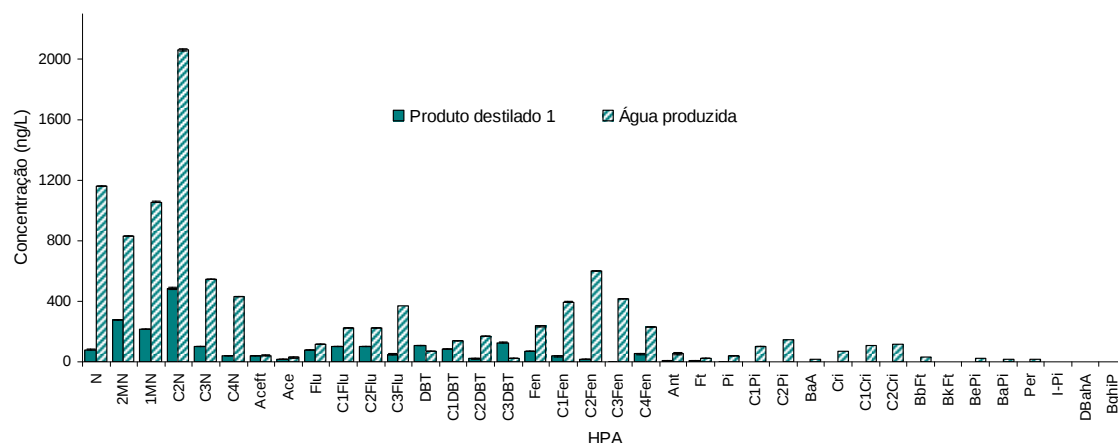


Figura 28. Concentração de HPA (ng/L) na água produzida e no produto destilado do primeiro teste no evaporador piloto. Os resultados são expressos como média±erro padrão ($p < 0.05$).

Legenda:

N: Naftaleno; **2MN:** 2Metilnaftaleno; **1MN:** 1Metilnaftaleno; **C2N:** C2 Naftalenos; **C3N:** C3 Naftalenos; **C4N:** C4 Naftalenos; **Ace:** Acenafteno; **Aceft:** Acenaftileno; **Flu:** Fluoreno; **C1Flu:** C1 Fluorenos; **C2Flu:** C2 Fluorenos; **C3Flu:** C3 Fluorenos; **DBT:** Dibenzo(a,h)antraceno; **C1DBT:** C1 Dibenzo(a,h)antracenos; **C2DBT:** C2 Dibenzo(a,h)antracenos; **C3DBT:** C3 Dibenzo(a,h)antracenos; **Fen:** Fenantreno; **C1Fen:** C1 Fenantrenos; **C2Fen:** C2 Fenantrenos; **C3Fen:** C3 Fenantrenos; **C4Fen:** C4 Fenantrenos; **Ant:** Antraceno; **Pi:** Pireno; **C1Pi:** C1 Pirenos; **C2Pi:** C2 Pirenos; **BaA:** Benzo(a)antraceno; **Cri:** Criseno; **C1Cri:** C1 Crisenos; **C2Cri:** C2 Crisenos; **BbFt:** Benzo(b)fluoranteno; **BkFt:** Benzo(k)fluoranteno; **BaPi:** Benzo(a)pireno; **Per:** Perileno; **I-Pi:** Indeno(1,2,3-cd)pireno; **DbahA:** Dibenzo(a,h)antraceno; **BghiPe:** Benzo(ghi)perileno.

A Figura 29 representa a fração de HPA prioritário em relação ao HPA total no produto destilado do primeiro ensaio.

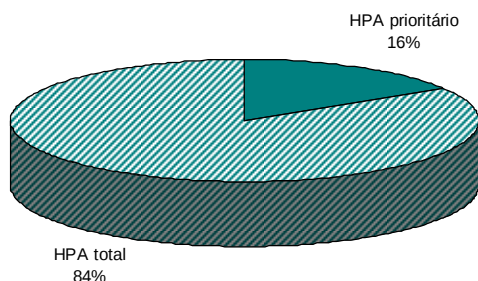


Figura 29. HPA prioritário em relação ao HPA total no produto destilado do primeiro ensaio utilizando o evaporador piloto.

As concentrações das substâncias químicas encontradas no produto destilado do segundo ensaio estão apresentadas na Tabela 18. Pode-se observar que estão enquadradas nos requerimentos estabelecidos pela Classe 3 e artigo 16 do Conama 357 para metais, bicarbonato, cloreto, fluoreto, nitrato, nitrito, pH, fenóis, sulfato, sólidos totais dissolvidos, benzeno, etilbenzeno, m/p-xileno e o-xileno. O produto da destilação do segundo teste não se enquadrou nos parâmetros relativos à concentração de benzeno ($7,8 \pm 0,05 \mu\text{g/L}$) e nitrogênio amoniacal (45 mg/L) que segundo estabelecido pela classe 3 do Conama 357 deve estar menor que $5 \mu\text{g/L}$ e menor que $1,0 \text{ mg/L}$ para $\text{pH} \geq 8,5$, respectivamente. Em relação ao Conama 396/2008, que estabelece os requisitos para enquadramento de águas subterrâneas, apenas o benzeno não foi enquadrado dentro do limite de concentração que é $5,0 \mu\text{g/L}$.

Tabela 18. Caracterização físico-química das amostras de água produzida e do produto destilado do segundo ensaio com evaporador piloto usadas nos diferentes bioensaios.

Parâmetros	Unid.	Água Produzida	Destilado	Conama 396 (mg/L)	Conama 357 classe 3 (mg/L)	Parâmetros	Unid.	Água Produzida	Destilado	Conama 396 (mg/L)	Conama 357 classe 3 (mg/L)
Alumínio	mg/L	0,203	<0,01	5	0,2	Níquel	mg/L	<0,01	<0,01	0,2	0,025
Alcalinidade Bicarbonatos	mg/L	1232	<5			Nitrato	mg/L	<50	<0,1	10	10
Alcalinidade hidróxidos	mg/L	<5	<5			Nitrito	mg/L	<10	<0,02	1,0	1
Arsênio	mg/L	<0,01	<0,01		0,033	Nitrogênio amoniacal	mg/L	99	45		1,0 p/ pH≥8,5
Bário	mg/L	12,6	<0,01		1,0	pH		6,9	8,4		6 a 9
Berílio	mg/L	<0,01	<0,01	0,1	0,1	Potássio	mg/L	243	<0,5		
Boro	mg/L	20,8	0,081	0,5	0,75	Prata	mg/L	<0,005	<0,005		0,05
Cádmio	mg/L	<0,001	<0,001	0,01	0,01	Selênio	mg/L	<0,008	<0,008	0,02	0,05
Cálcio	mg/L	786	<0,5		<0,5	Sódio	mg/L	2251	<0,5		
Chumbo	mg/L	<0,01	<0,01	5	0,033	Sólidos Dissolvidos Totais	mg/L	52145	40	1000	500
Cianeto	mg/L	<0,1	<0,1		0,022	Sólidos Sedimentáveis	mL/L.h	<0,3	<0,3		
Cloreto	mg/L	26473	<1	100-700	<250	Sólidos Suspensos Totais	mg/L	426	<2		
Cobre	mg/L	0,0264	<0,005	0,2	0,013	Sólidos Totais	mg/L	52437	40		
Cromo hexavalente	mg/L	<0,01	<0,01			Sulfato	mg/L	<500	12		250
Cromo total	mg/L	<0,010	<0,010	0,1 (Cr III + Cr VI)	0,05	COD	mg/L	97,87±2,53	10,87±0,06		
DBO	mg/L	1435	<2			TOG	mg/L	13,2±2,1	0,9±0,1		
DQO	mg/L	2820	17			Vanádio	mg/L	<0,01	<0,01	0,01	0,1
Estanho	mg/L	0,016	<0,01			Zinco	mg/L	0,153	<0,01	2,0	5
Fenol	mg/L	0,257	0,0928		0,01	Benzeno	µg/L	1341,3±52,3	7,8±0,05	0,005	0,005
Ferro	mg/L	1,1	<0,01	5,0	5	Tolueno	µg/L	930,8±36,6	13,8±0,05	0,024	<0,002
Fluoreto	mg/L	1,0	<0,1	1,0	1,4	Etilbenzeno	µg/L	63,9±0,6	1,5±0,3	0,20	<0,090
Fósforo	mg/L	8,2	0,032			m/p-Xileno	µg/L	97,3±4,1	2,1±0,2		
Lítio	mg/L	0,498	<0,01	2,5	2,5	o-Xileno	µg/L	123,1±4,1	1,7±0,3	0,30	<0,300
Magnésio	mg/L	528	<0,5			HPA (16)	ng/L	6508,5	1266,8		
Manganês dissolvido	mg/L	0,493	<0,01	0,2		HPA (Total)	ng/L	70751,3	7548,0		
Mercúrio	mg/L	<0,00006	0,00009	0,002	<0,05						

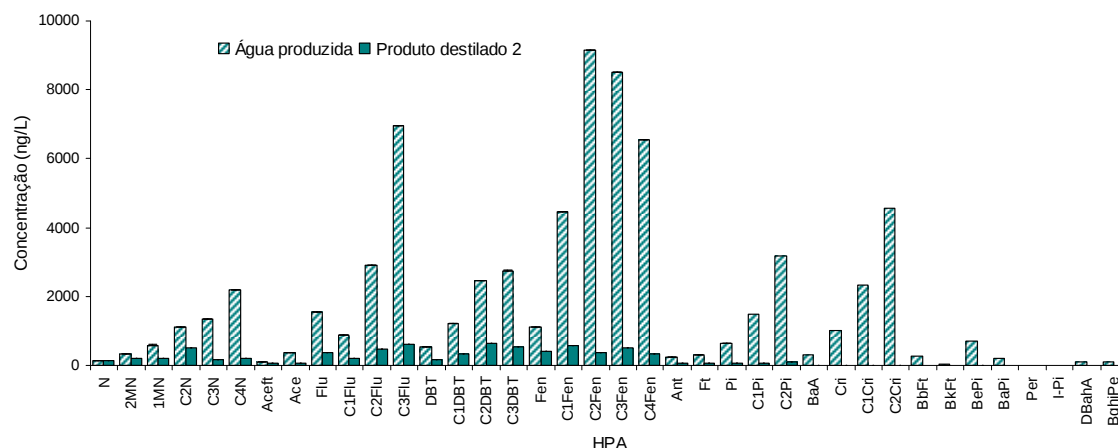


Figura 30. Concentração de HPA (ng/L) na água produzida e no produto destilado do segundo teste obtido utilizando-se o evaporar piloto. Os resultados são expressos como média±erro padrão ($p < 0.05$).

Legenda:

N: Naftaleno; **2MN:** 2Metilnaftaleno; **1MN:** 1Metilnaftaleno; **C2N:** C2 Naftalenos; **C3N:** C3 Naftalenos; **C4N:** C4 Naftalenos; **Ace:** Acenafteno; **Aceft:** Acenaftileno; **Flu:** Fluoreno; **C1Flu:** C1 Fluorenos; **C2Flu:** C2 Fluorenos; **C3Flu:** C3 Fluorenos; **DBT:** Dibenzotiofeno; **C1DBT:** C1 Dibenzotiofenos; **C2DBT:** C2 Dibenzotiofenos; **C3DBT:** C3 Dibenzotiofenos; **Fen:** Fenantreno; **C1Fen:** C1 Fenantrenos; **C2Fen:** C2 Fenantrenos; **C3Fen:** C3 Fenantrenos; **C4Fen:** C4 Fenantrenos; **Ant:** Antraceno; **Ft:** Fluoranteno; **Pi:** Pireno; **C1Pi:** C1 Pirenos; **C2Pi:** C2 Pirenos; **BaA:** Benzo(a)antraceno; **Cri:** Criseno; **C1Cri:** C1 Crisenos; **C2Cri:** C2 Crisenos; **BbFt:** Benzo(b)fluoranteno; **BkFt:** Benzo(k)fluoranteno; **BaPi:** Benzo(a)pireno; **Per:** Perileno **I-Pi:** Indeno(1,2,3-cd)pireno; **DBahA:** Dibenzo(a,h)antraceno; **BghiPe:** Benzo(ghi)perileno.

A Figura 30 apresenta a concentração média±erro padrão dos HPA presentes no produto destilado do segundo teste com o evaporador piloto. Benzo(b)Fluoranteno, Benzo(k)Fluoranteno, Benzo(a)pirene, Perileno, Indeno (1,2,3-cd)pireno, Dibenzo(a,h)antraceno e Benzo(ghi)perileno não foram detectados nessa amostra. A Figura 31 representa a fração de HPA prioritário em relação ao HPA total no produto destilado do segundo ensaio.

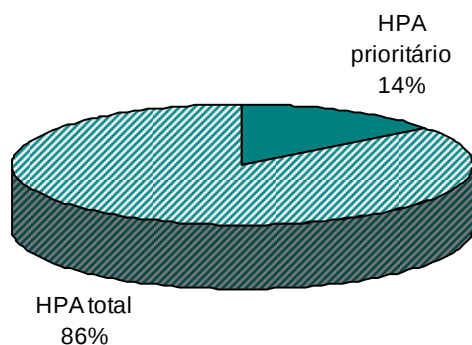


Figura 31. HPA prioritário em relação ao HPA total no produto destilado do segundo ensaio utilizando o evaporador piloto.

As concentrações das substâncias químicas no produto destilado do terceiro ensaio no sistema evaporativo piloto, apresentadas na Tabela 19, se enquadram nos requerimentos estabelecidos pela Classe 3 e artigo 16 do Conama 357/2005 para metais, bicarbonato, cloreto, fluoreto, nitrato, nitrito, pH, fenóis, sulfato, sólidos totais dissolvidos, etilbenzeno, m/p-xileno e o-xileno. Os parâmetros químicos que não se enquadraram no destilado do terceiro ensaio foram o benzeno ($7,9 \pm 0,05 \mu\text{g/L}$), tolueno ($12,8 \pm 0,05 \mu\text{g/L}$) e o nitrogênio amoniacal (52 mg/L) que foram encontrados em concentrações acima do estabelecido, ou seja, menor que $5 \mu\text{g/L}$, menor que $2 \mu\text{g/L}$ e menor que 1,0 mg/L para pH $\geq 8,5$, respectivamente. Em relação ao Conama 396/2008, que estabelece os requisitos para enquadramento de águas subterrâneas, apenas o benzeno e o tolueno não se enquadraram dentro do limite de concentração $5,0 \mu\text{g/L}$ e $2,4 \mu\text{g/L}$, respectivamente.

Tabela 19. Caracterização físico-química das amostras de água produzida e do produto destilado do terceiro teste usadas nos diferentes bioensaios.

Parâmetros	unid.	Água Produzida	Destilado	Conama 396 (mg/L)	Conama 357 classe 3 (mg/L)	Parâmetros	unid.	Água Produzida	Destilado	Conama 396 (mg/L)	Conama 357 classe 3 (mg/L)
Alumínio	mg/L	0,203	<0,01	5	0,2	Níquel	mg/L	<0,01	<0,01	0,2	0,025
Alcalinidade Bicarbonatos	mg/L	1232	<5			Nitrato	mg/L	<50	<0,1	10	10
Alcalinidade hidróxidos	mg/L	<5	<5			Nitrito	mg/L	<10	<0,02	1,0	1
Arsênio	mg/L	<0,01	<0,01		0,033	Nitrogênio amoniacal	mg/L	99	52		1,0 p/ pH≥8,5
Bário	mg/L	12,6	<0,01		1,0	pH		6,9	8,4		6 a 9
Berílio	mg/L	<0,01	<0,01	0,1	0,1	Potássio	mg/L	243	<0,5		
Boro	mg/L	20,8	0,057	0,5	0,75	Prata	mg/L	<0,005	<0,005		0,05
Cádmio	mg/L	<0,001	<0,001	0,01	0,01	Selênio	mg/L	<0,008	<0,008	0,02	0,05
Cálcio	mg/L	786	<0,5		<0,5	Sódio	mg/L	2251	<0,5		
Chumbo	mg/L	<0,01	<0,01	5	0,033	Sólidos Dissolvidos Totais	mg/L	52145	40	1000	500
Cianeto	mg/L	<0,1	<0,1		0,022	Sólidos Sedimentáveis	mL/L.h	<0,3	<0,3		
Cloreto	mg/L	26473	<1	100-700	<250	Sólidos Suspensos Totais	mg/L	426	<2		
Cobre	mg/L	0,0264	<0,005	0,2	0,013	Sólidos Totais	mg/L	52437	40		
Cromo hexavalente	mg/L	<0,01	<0,01			Sulfato	mg/L	<500	12		250
Cromo total	mg/L	<0,010	<0,010	0,1 (Cr III + Cr VI)	0,05	COD	mg/L	97,87±2,53	10,87±0,06		
DBO	mg/L	1435	<2			TOG	mg/L	13,2±2,1	0,9±0,1		
DQO	mg/L	2820	27			Vanádio	mg/L	<0,01	<0,01	0,01	0,1
Estanho	mg/L	0,016	<0,01			Zinco	mg/L	0,153	<0,01	2,0	5
Fenol	mg/L	0,257	0,075		0,01	Benzeno	µg/L	1341,3±52,3	7,9±0,05	0,005	0,005
Ferro	mg/L	1,1	0,049	5,0	5	Tolueno	µg/L	930,8±36,6	12,8±0,05	0,024	<0,002
Fluoreto	mg/L	1,0	<0,1	1,0	1,4	Etilbenzeno	µg/L	63,85±0,55	1,5±0,3	0,20	<0,090
Fósforo	mg/L	8,2	0,032			m/p-Xileno	µg/L	97,3±4,1	2,1±0,2		
Lítio	mg/L	0,498	<0,01	2,5	2,5	o-Xileno	µg/L	123,1±4,1	1,7±0,3	0,30	<0,300
Magnésio	mg/L	528	<0,5			HPA (16)	ng/L	6508,5	1343,6		
Manganês dissolvido	mg/L	0,493	<0,01	0,2		HPA (Total)	ng/L	70751,3	6019,2		
Mercúrio	mg/L	<0,00006	0,00011	0,002	<0,05						

A Figura 32 apresenta a concentração média±erro padrão dos HPA presentes no produto destilado do terceiro ensaio no evaporador piloto. Benzo(b)Fluoranteno, Benzo(k)Fluoranteno, Benzo(a)pirene, Perileno, Indeno (1,2,3-cd)pireno, Dibenzo(a,h)antraceno e Benzo(ghi)perileno não foram detectados nessa amostra (limite de detecção = 0,6 ng . L⁻¹).

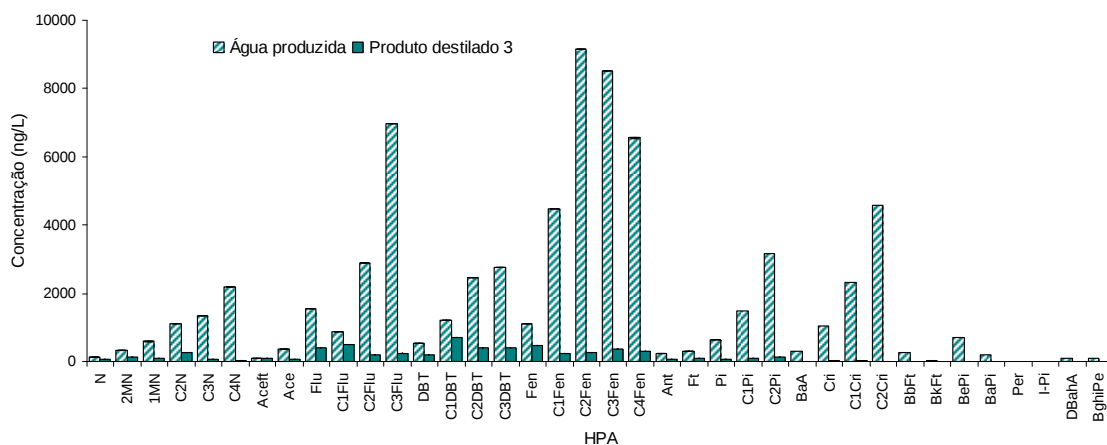


Figura 32. Concentração de HPA expresso como ng/L na água produzida e no produto destilado do terceiro ensaio no evaporador piloto. Os resultados são expressos como média±erro padrão (p < 0.05).

Legenda:

N: Naftaleno; **2MN:** 2Metilnaftaleno; **1MN:** 1Metilnaftaleno; **C2N:** C2 Naftalenos; **C3N:** C3 Naftalenos; **C4N:** C4 Naftalenos; **Ace:** Acenafteno; **Aceft:** Acenaftileno; **Flu:** Fluoreno; **C1Flu:** C1 Fluorenos; **C2Flu:** C2 Fluorenos; **C3Flu:** C3 Fluorenos; **DBT:** Dibenzotiofeno; **C1DBT:** C1 Dibenzotiofenos; **C2DBT:** C2 Dibenzotiofenos; **C3DBT:** C3 Dibenzotiofenos; **Fen:** Fenantreno; **C1Fen:** C1 Fenantrenos; **C2Fen:** C2 Fenantrenos; **C3Fen:** C3 Fenantrenos; **C4Fen:** C4 Fenantrenos; **Ant:** Antraceno; **Ft:** Fluoranteno; **Pi:** Pireno; **C1Pi:** C1 Pirenos; **C2Pi:** C2 Pirenos; **BaA:** Benzo(a)antraceno; **Cri:** Criseno; **C1Cri:** C1 Crisenos; **C2Cri:** C2 Crisenos; **BbFt:** Benzo(b)fluoranteno; **BkFt:** Benzo(k)fluoranteno; **BaPi:** Benzo(a)pireno; **Per:** Perileno **I-Pi:** Indeno(1,2,3-cd)pireno; **DbahA:** Dibenzo(a,h)antraceno; **BghiPe:** Benzo(ghi)perileno.

A Figura 33 representa a fração dos HPA prioritário em relação ao HPA total no produto destilado do terceiro ensaio no evaporador piloto.

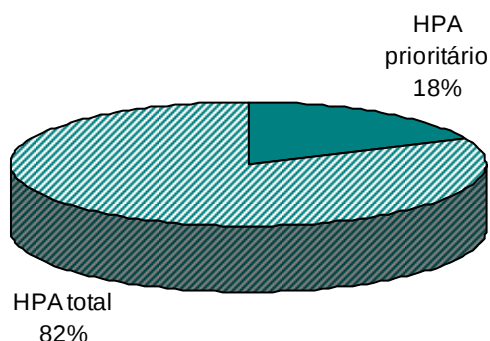


Figura 33. HPA prioritário em relação ao HPA total no produto destilado do terceiro ensaio utilizando o evaporador piloto.

As Figuras 29, 31 e 33 apresentam os gráficos das relações de HPA prioritário em relação ao HPA total para todos os produtos destilados. Verifica-se que o perfil gráfico é bastante semelhante entre os produtos destilados, apresentando concentração de HPA prioritário em relação ao HPA total entre 14 a 18%.

4.5. Bioensaios de toxicidade

Foram realizados bioensaios de toxicidade para avaliação de toxicidade das amostras da água obtida no processo evaporativo. Os testes de toxicidade podem avaliar a interação entre as substâncias químicas presentes, complementando, dessa forma, a caracterização do produto de destilação.

O comportamento de uma substância tóxica não pode ser completamente conhecido sem uma caracterização de suas propriedades físicas e bioquímicas, pois essas podem variar com o tempo ou devido à interação com outras substâncias (Pokarzhevskii & Van Straalen, 1996). Dessa forma, os testes de toxicidade auxiliaram para confirmar a viabilidade do uso da água produzida após dessalinização por processos evaporativos, quando para fins mais nobres, como a irrigação.

4.5.1. Sementes de alface (*Lactuca sativa*)

4.5.1.1. Validação dos resultados baseado na análise do controle

As vantagens do teste de germinação são devido ao seu baixo custo e pela sua simplicidade, contribuindo para que estes sejam muito utilizados em bioensaios de toxicidade. Nas últimas décadas, dezenas de publicações têm sido dedicadas à explicação das razões por que as sementes de alface não germinam em determinadas condições e, ou, quais tratamentos permitem a germinação.

Na Tabela 20, foram representados os dados relativos à média e aos limites inferiores e superiores do alongamento (cm) e do índice de germinação (%) das sementes de alface *Lactuca sativa* expostas ao controle negativo (água destilada), durante 120 h, ao nível de 95 % de probabilidade.

Tabela 20. Alongamento médio das raízes (cm) e o Índice de Germinação médio (%) com limites superiores e inferiores do crescimento das raízes de sementes de alface *Lactuca sativa* após exposição, por 120 h, ao controle negativo (água destilada), ao nível de 95% de probabilidade.

Grupo	Nº sementes	Alongamento da raiz (cm)	Índice de germinação (%)
1	60	4,3 (4,1-4,5)	96,0 (91,4-100,7)
2	60	4,7 (4,4-5,0)	104,5 (98,6-110,4)
3	60	4,5 (4,2-4,7)	99,3 (93,7-104,8)
4	60	4,7 (4,5-4,9)	104,7 (100,0-109,4)
5	60	5,0 (4,7-5,3)	111,2 (104,9-117,6)
6	60	3,7 (3,6-3,9)	83,1 (80,3-86,0)
7	60	4,6 (4,5-4,8)	102,8 (99,2-106,4)
8	60	4,4 (4,3-4,6)	98,4 (94,7-102,1)
Total	480	4,5 (4,2-4,8)	100,0 (93,1-107,0)

A média do alongamento das raízes de *Lactuca sativa* foi igual a 4,5 cm, com limite de confiança ao nível de 95 % de probabilidade entre 4,2 e 4,8 cm. O índice de germinação médio das sementes foi igual a 100% com limite inferior e superior igual a 93,1 e 107,0, respectivamente. Estes resultados indicam altas taxas de germinação das sementes, dessa foram sendo consideradas com ótimo índice de germinação, conforme definido pela ASTM (2003) que indica como valor padrão a taxa de germinação acima de 55%.

Nas Figuras 34 (A) e (B) são apresentados os fluxogramas de distribuição normal e de distribuição acumulada, respectivamente, no teste de alongamento das raízes de semente de alface (*Lactuca sativa*) após 120 h de exposição à amostra controle (água destilada).

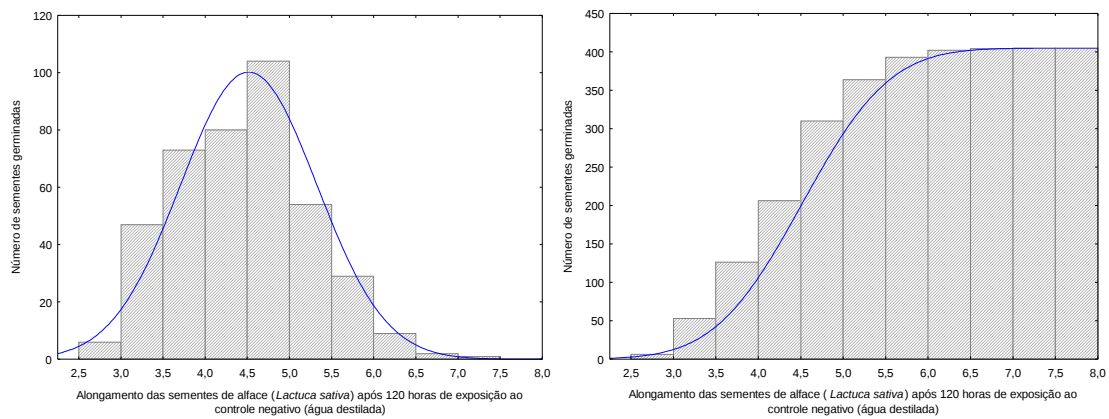


Figura 34 (A) e (B). Distribuição Normal e Normal Acumulada do alongamento das raízes de semente de alface (*Lactuca sativa*) após 120 h de exposição ao controle negativo (água destilada).

As curvas de distribuição normal e distribuição normal acumulada do alongamento das raízes, apresentadas nas Figuras 35 (A) e (B) ilustram que, considerando-se todas as amostras testadas, os resultados obtidos nos testes com controle negativo (água destilada) cobrem a maioria dos dados experimentais.

Nas Figuras 35 (A) e (B) são apresentados os fluxogramas de distribuição normal e de distribuição normal acumulada, respectivamente, do índice de germinação (%) das sementes de alface (*Lactuca sativa*) após 120 h de exposição à amostra controle (água destilada).

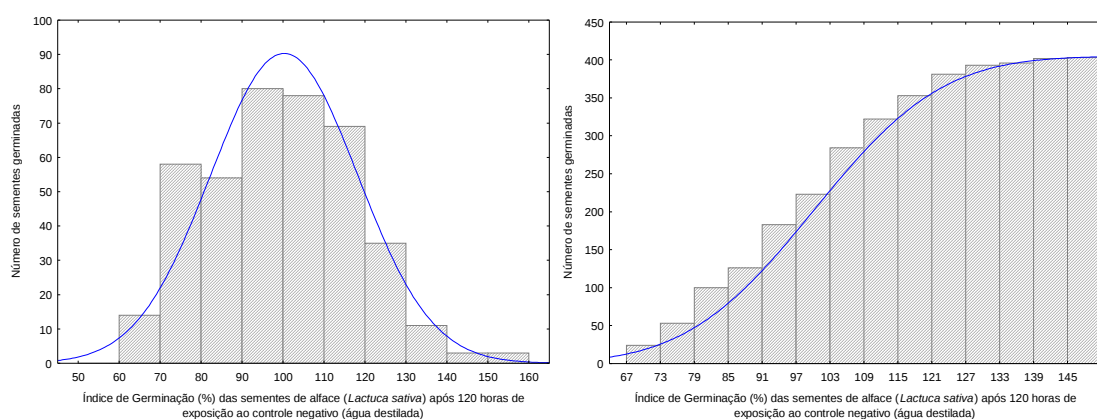


Figura 35 (A) e (B). Distribuição Normal e Normal Acumulada do índice de germinação (%) das sementes de alface (*Lactuca sativa*) após 120 h de exposição ao controle negativo (água destilada).

A curva de distribuição normal e da distribuição normal acumulada apresentada nas Figuras 35 (A) e (B) ilustram que para o Índice de Germinação das raízes de *Lactuca sativa* considerando todas as amostras testadas. Os resultados obtidos nos testes com a solução controle (água destilada) cobrem a maioria dos dados experimentais, ficando uma pequena parte dos dados fora da cobertura da curva normal esperada.

Dessa forma, pode-se concluir que tanto o teste de alongamento das raízes, como o de índice de germinação das amostras apresentaram grande reprodutibilidade dos dados experimentais. Portanto, pode-se afirmar que a semente de *Lactuca sativa* escolhida foi uma espécie apropriada para os testes de toxicidade aguda.

4.5.1.2. Ensaios com as amostras do produto destilado

Na Figura 36 foi apresentado o alongamento médio $\pm$ erro padrão das raízes de *Lactuca sativa* (cm) durante 120 h de exposição ao produto destilado, em diferentes níveis de concentração (50,0; 66,7; 83,3 e 100% v/v). No teste de germinação de sementes não foi detectado efeito tóxico em nenhum nível de concentração testado. Pelo teste Tukey e teste Fisher, a um nível de 95% de probabilidade, foi verificado que as médias e as variâncias, das amostras diluídas entre 83,3 e 100,0% (v/v) não diferem estatisticamente, portanto pode ser considerado que o produto de destilação a 100% (v/v) não apresentou influência negativa no índice de germinação da alface. Ao nível de 5,0 e 66,7 (%) de diluição das amostras, estatisticamente, a 95% de probabilidade, o alongamento das raízes de *Lactuca sativa* (cm) foram maiores que na amostra controle, talvez devido à maior quantidade de nutrientes na solução-teste em relação à solução controle (água destilada).

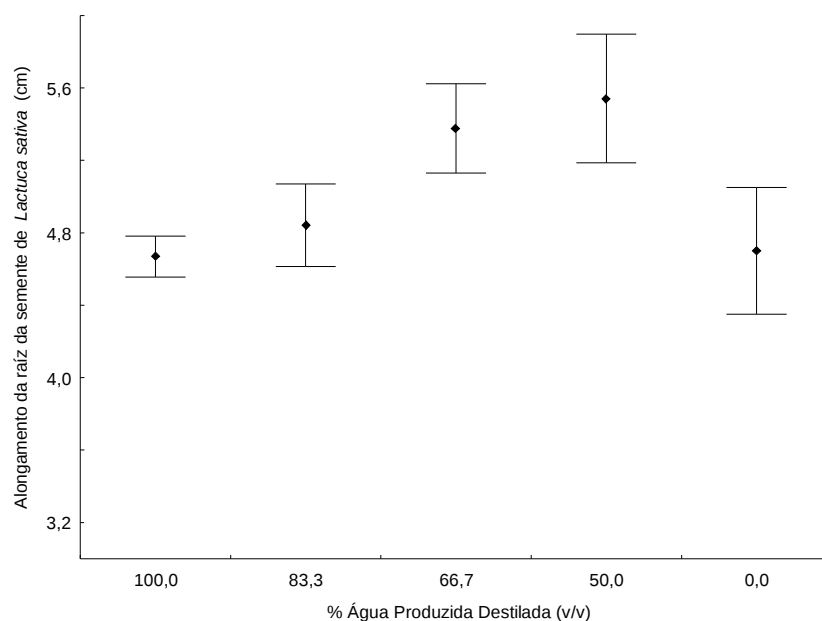


Figura 36. Alongamento da raiz de *Lactuca sativa* (cm) durante 120 h de exposição ao produto destilado do primeiro ensaio no evaporador piloto, em diferentes níveis de concentração. Cada valor foi uma média $\pm$ erro padrão da quadruplicata; (*) significativamente nenhuma das diluições foi tóxica em relação ao controle no mesmo dia ($p < 0.05$).

Na Tabela 21 foi apresentada a média do alongamento das raízes de *Lactuca sativa* em cada diluição, o limite de confiança da média, variância, limite de confiança da variância. Admitindo implicitamente que a medida experimental está distribuída de forma normal e que todas as medidas de fato representam o mesmo fenômeno, o limite de confiança da média real a partir dos valores amostrais foi determinado pela distribuição t de *Student*, e o limite de confiança da variância amostral foi determinado pela distribuição χ^2 a um nível de 95% de confiança.

Tabela 21. Alongamento médio das raízes (cm) com limites superiores e inferiores e variância média do crescimento das raízes de sementes de alface *Lactuca sativa* após exposição, por 120 h, ao produto destilado em diferentes níveis de concentração (100, 83,3, 66,7 e 50% v/v) e ao controle negativo (água destilada), ao nível de 95% de probabilidade.

Concentração (%v/v)	Alongamento médio da raiz (cm)	Variância média
100	4,7 (4,6-4,8)	0,72
83,3	4,8 (4,6-5,1)	0,39
66,7	5,4 (5,1-5,6)	0,45
50,0	5,5 (5,2-5,9)	0,94
0,0	4,7 (5,1-4,5)	0,35

Na Figura 37 foi apresentado o alongamento médio $\pm$ erro padrão das raízes de *Lactuca sativa* (cm) durante 120 h de exposição ao produto destilado sem diluição do segundo ensaio com o evaporador piloto em comparação ao alongamento médio $\pm$ erro padrão das raízes de *Lactuca sativa* exposta à solução controle (água destilada). Como no primeiro ensaio, a água produzida não apresentou toxicidade ao nível de 100% de concentração (v/v), partiu-se direto para o teste com água produzida sem diluição, caso houvesse toxicidade, seria feito uma série de diluições para o cálculo do CE50, entretanto não foi necessário, pois no segundo ensaio a água produzida também não apresentou toxicidade ao nível de 100% de concentração.

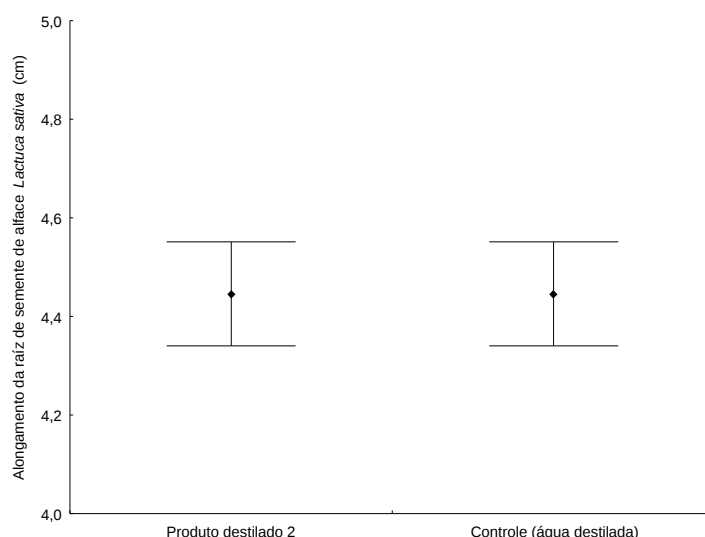


Figura 37. Alongamento da raiz de *Lactuca sativa* (cm) durante 120 h de exposição ao produto destilado do segundo teste, sem diluição, em relação à água destilada. Os valores são uma média±erro padrão da quadruplicata; (*) significativamente o produto destilado do segundo ensaio não foi tóxico em relação ao controle no mesmo dia ($p < 0.05$).

Na Figura 38 foi apresentado o alongamento médio±erro padrão das raízes de *Lactuca sativa* (cm) durante 120 h de exposição ao produto destilado do terceiro teste, sem diluição, em comparação ao alongamento médio±erro padrão das raízes de *Lactuca sativa* exposta à solução controle (água destilada). Por meio do teste *t* de *student* e pela distribuição χ^2 foi possível verificar que as médias e as variâncias amostrais não diferem estatisticamente. Dessa forma, pode-se afirmar com 95% de confiança, que o produto destilado do terceiro teste não apresentou influência no alongamento das sementes de *Lactuca sativa*, dessa forma podendo ser usado na irrigação do solo.

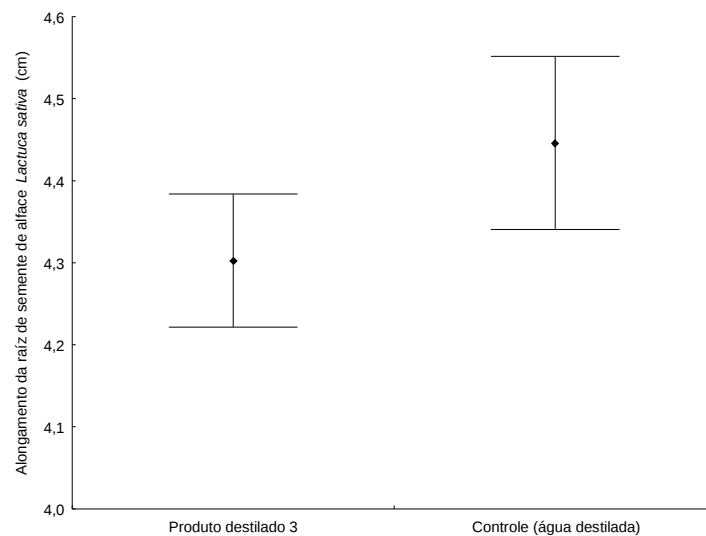


Figura 38. Alongamento da raiz de *Lactuca sativa* (cm) durante 120 h de exposição ao produto destilado do terceiro teste, sem diluição, em relação à água destilada. Os valores são uma média±erro padrão da quadruplicata; (*) significativamente o produto destilado do terceiro teste não foi tóxico em relação ao controle no mesmo dia ($p < 0.05$).

Na Tabela 22 foi apresentada a média do alongamento das raízes de *Lactuca sativa* (cm), com limites inferiores e superiores, a 95% de confiança, após exposição por 120 h às amostras dos produtos destilados do primeiro, segundo e terceiro ensaio em comparação à amostra controle. Foi verificado que o alongamento médio das raízes irrigadas com os destilados dos três ensaios e com a amostra controle (água destilada) não diferem estatisticamente pelo teste t de *Student* ao nível de 95% de probabilidade.

Tabela 22. Alongamento médio das raízes (cm), com limites inferiores e superiores, variância, desvio padrão e erro padrão, de alface *Lactuca sativa* após exposição, por 120 h, ao produto destilado nos três diferentes ensaios em comparação a solução controle, ao nível de 95% de probabilidade.

Grupo	N ^o sementes	Média do alongamento (cm)	Variância (cm ²)	Desvio padrão (cm)	Erro padrão (cm)
Controle	480	4,5 (4,2-4,8)	0,73	0,81	0,0466
Destilado 1	200	4,7 (4,6-4,8)	0,72	0,85	0,0571
Destilado 2	200	4,4 (4,3-4,6)	0,53	0,73	0,0535
Destilado 3	200	4,3 (4,2-4,4)	0,33	0,57	0,0412

4.5.2. Minhocas (*Lumbricid Earthworm Eisenia fetida*)

4.5.2.1. Testes de Ecotoxicidade Aguda

Os testes de sensibilidade foram realizados para avaliar a qualidade da cultura cultivada no laboratório, de forma a garantir que a sensibilidade é causada exclusivamente devido à substância em análise. Após verificação da sensibilidade dos oligoquetos no solo com CL(I) 50 de 2-cloroacetamida entre 20 e 80 mg/kg (ISO 11268-1), foi feito o teste de toxicidade aguda.

Nos ensaios de toxicidade, as minhocas expostas por um período de 14 dias apresentaram 100% de sobrevivência no solo irrigado com o produto da destilação da água produzida proveniente do primeiro teste no sistema evaporativo piloto. A Figura 39 apresenta um gráfico com a variação mássica (%) média $\pm$ erro padrão referente à quadruplicata (95% de significância), dos grupos de oligoquetos expostos ao solo irrigado com o produto da destilação do primeiro ensaio no evaporador piloto e com a água destilada de $97,5 \pm 0,8$ e $97,2 \pm 0,6$ ($p < 0,05$), respectivamente. Dessa forma, pela análise estatística (ANOVA) com uso do pacote *Statistica 7.0*, verificou-se que o produto da destilação não apresentou efeito na média da variação mássica dos grupos de minhocas (*Eisenia fetida*).

Uma vez que não houve necessidade de ajustes nas características da água para garantir a sobrevivência dos organismos durante os ensaios (apenas a umidade foi ajustada para aproximadamente 45%, conforme exigência das condições para os

ensaios), entende-se que os resultados obtidos estejam expressando de forma realista o impacto da contaminação para um importante organismo do solo, como é o caso da minhoca.

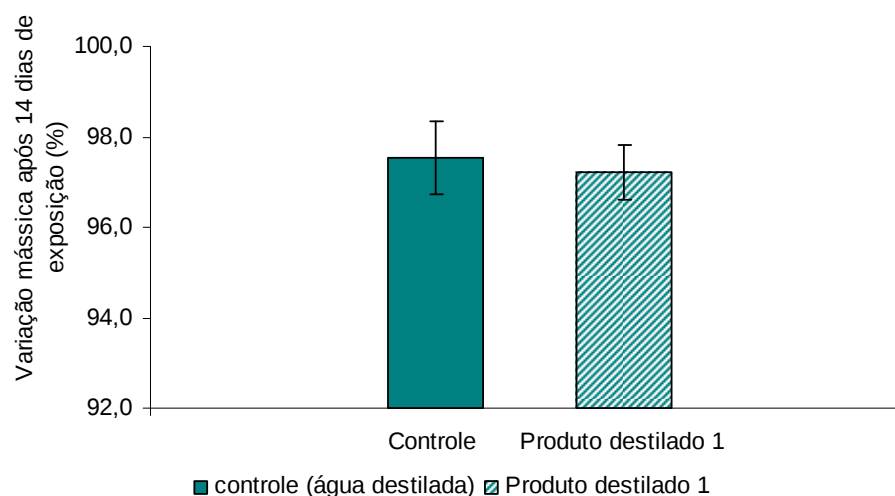


Figura 39. Variação mássica dos grupos de oligoquetos *Eisenia fetida* depois de 14 dias de exposição ao produto destilado do primeiro ensaio e à água deionizada (controle). Significância estatística versus grupo controle: **p < 0.05.

A Figura 40 apresenta a percentagem mássica final (%) dos oligoquetos após 14 dias de exposição ao produto de destilação do segundo ensaio e à amostra controle (água destilada), $87,8 \pm 2,4$ e $87,7 \pm 2,2$ (p<0,05), respectivamente.

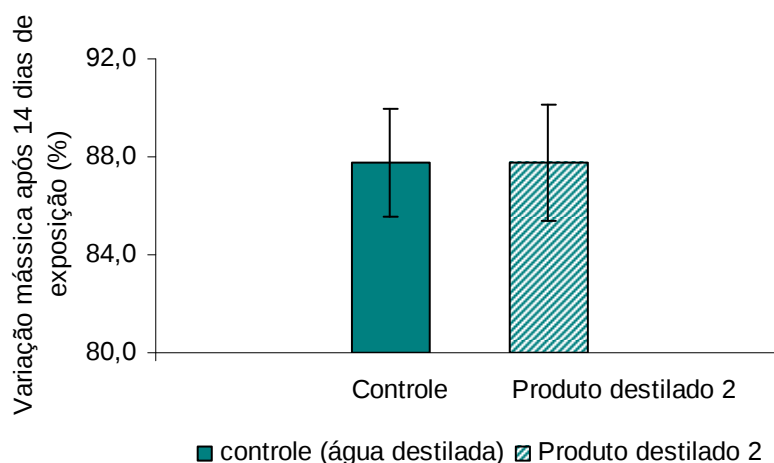


Figura 40. Variação mássica (%) dos grupos de oligoquetos *Lumbricid Earthworm Eisenia fetida* depois de 14 dias de exposição ao produto destilado do segundo ensaio e à água destilada (controle). Cada valor é uma média±erro padrão da quadruplicata. Significância estatística versus grupo controle: **p < 0,05.

A Figura 41 apresenta a percentagem mássica final (%) dos oligoquetos após 14 dias de exposição ao produto de destilação do terceiro ensaio e à amostra controle (água destilada), $90,0 \pm 1,9$ e $87,7 \pm 2,2$ ($p < 0,05$), respectivamente. Cada valor é uma média $\pm$ erro padrão da quadruplicata.

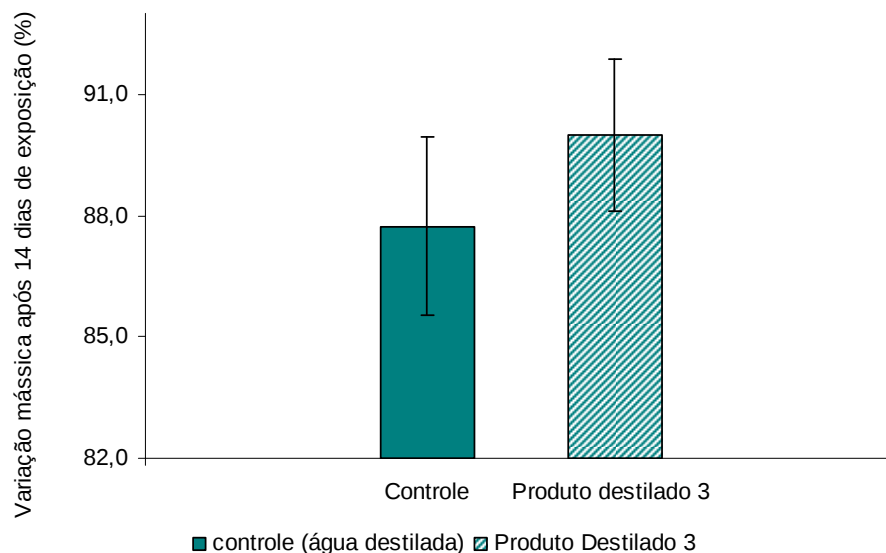


Figura 41. Variação mássica (%) dos grupos de oligoquetos *Lumbricid Earthworm Eisenia fetida* depois de 14 dias de exposição ao produto destilado do terceiro ensaio e à água destilada (controle). Cada valor é uma média $\pm$ erro padrão da quadruplicata. Significância estatística versus grupo controle: $**p < 0.05$.

Dessa forma, pode-se concluir que os três produtos destilados não conferiram toxicidade para os oligoquetos *Eisenia fetida* durante 14 dias de exposição, ao nível de 95% de probabilidade.

4.5.2.2. Teste de Fuga ou Ensaio de Comportamento

Na Figura 42 foi representada a média $\pm$ erro padrão da percentagem da população de minhocas encontrada no solo irrigado com água destilada e no solo irrigado com o produto destilado do primeiro teste. A linha demarcada representa o limite delimitado pela ISO (2006) para garantir significância da toxicidade do solo irrigado com a solução-teste. Nenhuma minhoca morreu ou escapou durante o período de exposição ao produto da destilação.

O solo apresenta toxicidade quando menos de 20% dos organismos são encontrados no solo irrigado com água destilada (ISO 17512-1, 2006), dessa forma os

critérios de validade dos testes foram obedecidos, pois em todas as réplicas a quantidade de organismos no solo irrigado com água produzida foi maior que 40%, após 48 h de exposição. Com essa distribuição, podemos detectar que o solo irrigado com água produzida após tratamento não apresentou toxicidade para os organismos teste em 48 h de exposição. As minhocas foram encontradas em alta proporção no solo irrigado com água produzida após tratamento, talvez devido ao fato dessa solução teste ter mais nutriente e, portanto, ser mais propício ao desenvolvimento dos organismos.

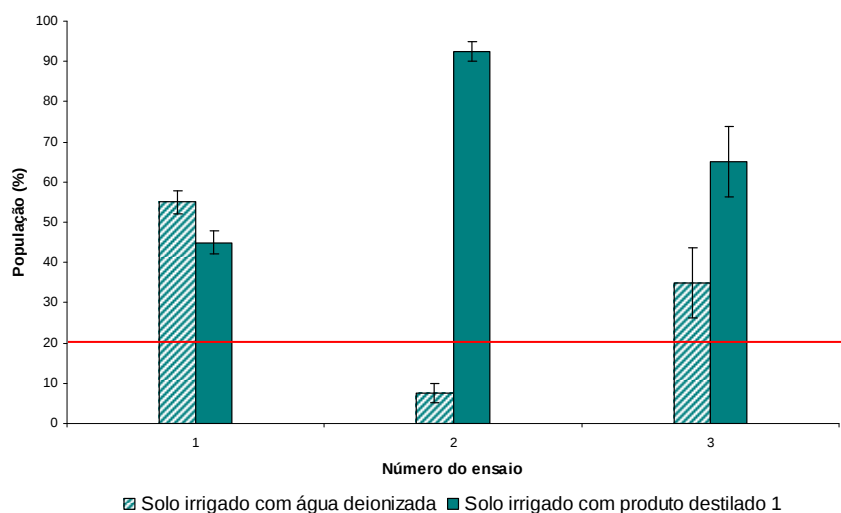


Figura 42. Comportamento dos oligoquetos *Lumbricid Earthworm Eisenia fetida*, representado pela população $\pm$ erro padrão (%) presente no solo irrigado com água destilada e no solo irrigado com o produto destilado, após 48 h de exposição. Os ensaios foram realizados em quadruplicata.

Nas Figuras 43 e 44 está apresentado o comportamento dos oligoquetos, representado pela porcentagem da população $\pm$ erro padrão, em contato com o solo irrigado com água destilada (controle negativo) e com o produto destilado no segundo e terceiro teste, respectivamente, após 48 e 120 h de exposição. Conforme especificado na ISO 17512-1 (2006) o resultado desse ensaio é obtido após um período contínuo de 48 h de exposição, entretanto o ensaio foi prolongado até 120 h, para verificar se haveria alguma diferença de comportamento em um tempo de contato com o produto de destilação mais prolongado.

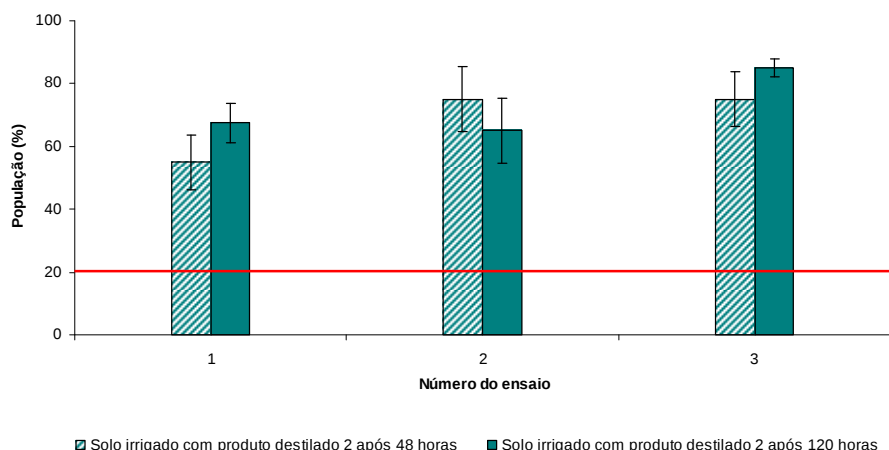


Figura 43. Comportamento dos oligoquetos *Lumbricid Earthworm Eisenia fetida*, representado pela população $\pm$ erro padrão (%) presente no solo irrigado com o produto destilado do segundo ensaio, após 48 h e 120 h de exposição. Os ensaios foram realizados em quadruplicata.

Pela Figura 43 podemos observar o comportamento dos organismos com o solo irrigado com água destilada e com o solo irrigado com produto destilado do segundo ensaio. Após 48 h e 120 h de exposição ao solo irrigado com o produto destilado, a proporção média de oligoquetos foi de $68,33 \pm 5,62\%$ e $72,50 \pm 4,63\%$, respectivamente.

Os organismos tenderam a se estabelecerem no solo irrigado com o produto destilado. Em todos os ensaios, os oligoquetos apresentaram uma porcentagem da população do lado irrigado com o produto destilado maior ou igual a 50%. Esse comportamento pode ser justificado pela presença de sais minerais no produto destilado.

Na Figura 44 podemos observar o comportamento dos oligoquetos no recipiente com metade do solo irrigado com água destilada e a outra metade com solo irrigado com o produto destilado do terceiro ensaio. A proporção média de organismos do lado do solo irrigado com o produto destilado foi $64,17 \pm 3,98\%$ e $80,83 \pm 3,98\%$, após 48 e 120 h de exposição, respectivamente, como especificado no guideline ISO (2006). Entretanto o critério de validação foi alcançado no teste.

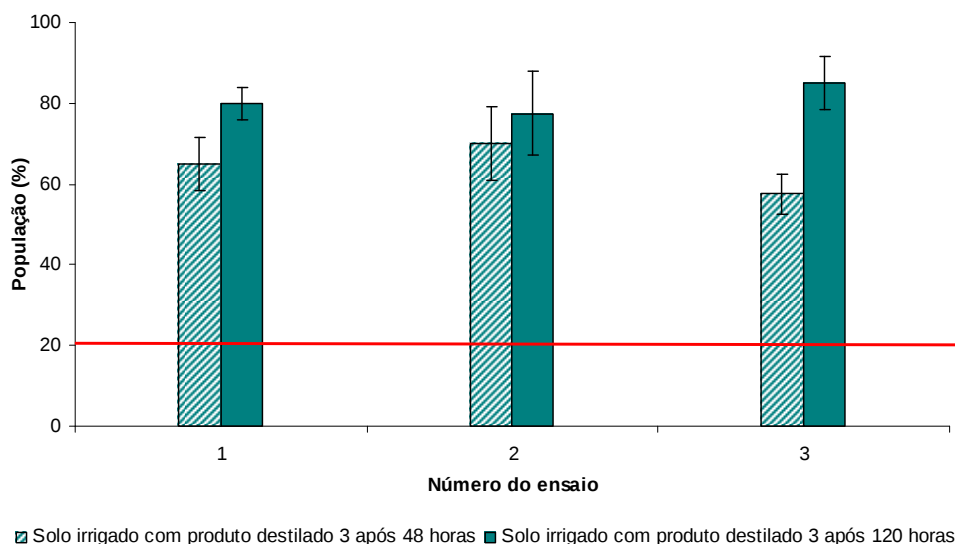


Figura 44. Comportamento dos oligoquetos *Lumbricid Earthworm Eisenia fetida*, representado pela população $\pm$ erro padrão (%) presente no solo irrigado com o produto destilado no terceiro teste, após 48 h e 120 h de exposição. Os ensaios foram realizados em quadruplicata.

Em todos os ensaios, comparando o comportamento dos oligoquetos no solo irrigado com a amostra controle (água destilada) e com o solo irrigado com o produto da destilação, pelos testes *Tukey*, *Fisher* e *Qui-quadrado*, temos que houve diferença significativa no comportamento dos organismos ($p < 0,05$). Como a média da porcentagem de organismos no lado do solo irrigado com o produto destilado foi significativamente maior que no solo irrigado com água destilada, podemos afirmar com 95% de confiança que os organismos escaparam para o lado irrigado com o produto de destilação, talvez devido à presença de substâncias favoráveis à sua sobrevivência. Dessa forma, podemos afirmar que os produtos destilados do primeiro, segundo e terceiro ensaio não foram tóxicos para os oligoquetos.

Owojori & Reinecke (2009) comparou a sensibilidade da *E. fetida* em solos artificial OECD com diferentes salinidades e verificou que a resposta ao ensaio de comportamento foi claramente mais sensível que a resposta ao ensaio de crescimento e sobrevivência. O ensaio de comportamento apresentou CE50 para salinidade de 1164 mg/kg. Quando comparado à reprodução, foi mais sensível ou da mesma ordem de sensibilidade. Esse resultado foi similar ao obtido por Garcia (2004) para o ensaio de comportamento avaliado para três diferentes pesticidas (benomil, carbendazime,

lambda-cihalotrin). Esses dados mostram que o teste de comportamento é um teste rápido, mas altamente sensível, sendo de grande valia monitoramento da toxicidade do solo. O produto de destilação avaliado apresentou salinidade quase nula em todos os ensaios, não sendo determinante da toxicidade.

Sisinno (2006) avaliou uma amostra de solo contaminado com hidrocarbonetos e verificou que o ensaio de comportamento com a *E. fetida* foi um indicador rápido da toxicidade, uma vez que tanto o ensaio de letalidade como o de reprodução mostraram, após maior período de exposição, a alta toxicidade da amostra. Dessa forma, concluiu-se que os ensaios adaptados com o uso de solos de áreas contaminadas podem ser aplicados na complementação da avaliação de áreas contaminadas por hidrocarbonetos.

4.5.2.3. Teste de Toxicidade Aguda com Papel de Contato

Nas Tabelas 23, 24 e 25 estão apresentados os número de letalidade e imobilidade encontrados nos testes de papel de contato irrigado com o produto da destilação do primeiro, segundo e terceiro ensaio, respectivamente, e com água desmineralizada (controle). Os testes foram realizados em triplicata, com 10 oligoquetos por réplica, totalizando 30 oligoquetos por teste. Os organismos apresentaram 100% de sobrevivência após 72 h de exposição ao condensado, indicando que a água produzida destilada não apresentou toxicidade aguda para os organismos teste. A presença de até 10% de imobilidade ou letalidade apresentada pelos organismos empregados no teste está dentro do limite de aceitação do teste.

Tabela 23. Número de organismos mortos ou imóveis no controle (água desmineralizada) e no produto de dessalinização do primeiro ensaio utilizando 30 oligoquetos para cada solução teste.

	Controle		Produto destilado	
	48 h	72 h	48 h	72 h
Letalidade	0	1	0	1
Letalidade Total (48 h e 72 h)	1		1	

Tabela 24. Número de organismos mortos ou imóveis no controle (água desmineralizada) e no produto de dessalinização do segundo ensaio utilizando 30 oligoquetos para cada solução teste.

	Controle		Produto destilado	
	48 h	72 h	48 h	72 h
Letalidade	0	0	0	0
Letalidade Total (48 h e 72 h)	0		0	

Tabela 25. Número de organismos mortos ou imóveis no controle (água desmineralizada) e no produto de dessalinização do terceiro teste utilizando 30 oligoquetos para cada solução teste.

	Controle		Produto destilado	
	48 h	72 h	48 h	72 h
Letalidade	0	0	0	0
Letalidade Total (48 h e 72 h)	0		0	

Não houve indicativo de toxicidade nos testes de toxicidade aguda e no ensaio de comportamento das amostras dos produtos de destilação dos três ensaios. Entretanto, a associação dos testes com organismos de diferentes níveis tróficos é de suma importância para uma análise efetiva de toxicidade. Nos testes de toxicidade aguda, os organismos, *Eisenia fetida*, são obrigados a viver num solo ou papel de contato contaminado homogeneamente durante todo o período do teste, não tendo a possibilidade de exercer uma escolha, em contraste com o ensaio de comportamento, onde o organismo pode optar pelo ambiente mais propício ao seu desenvolvimento. Dessa forma, a investigação por meio de diferentes testes para avaliação da toxicidade pode trazer conclusões importantes.

4.5.3. Peixes (*Danio rerio*)

Os testes com *Danio rerio* foram realizados com soluções-teste a 100% de concentração, simultaneamente com um controle negativo (água reconstituída). A água produzida após dessalinização por processos evaporativos foi remineralizada

conforme procedimento descrito pela FEEMA (1994) para constituição da água reconstituída. O pH do produto destilado foi corrigido para $7,4 \pm 0,2$. O pH da água produzida e da água reconstituída foi monitorado durante o teste e o período de aclimação variando entre 7,2 a 7,6. Durante as 120 h de aclimação em água reconstituída, os peixes apresentaram um total de mortalidade igual a zero.

Os resultados mostraram que o *Danio rerio* não apresentou sensibilidade aos produtos da destilação, após remineralização com os sais essenciais em 48, 72, 96, 120 e 144 h de exposição. Assim, a concentração de efeito não observado (CENO) foi igual a 100% para as amostras dos três testes. A UT (unidade tóxica), para as três soluções-teste analisadas, foi igual a um, o que significa que sem diluição das amostras não se observou mortalidade em 48, 72, 96, 120 e 144 h de exposição. Também não houve morte dos peixes expostos à água reconstituída (controle negativo).

Tabela 26. Concentração de algumas substâncias que causam efeitos tóxicos agudos a organismos aquáticos e a comparação com valores encontrados nos três ensaios de destilação (Bassoi *et al.*, 1990).

Substâncias	Concentração que causa efeito agudo (mg/L)	Destilado 1 (mg/L)	Destilado 2 (mg/L)	Destilado 3 (mg/L)
Alumínio	3,9	<0,01	<0,01	<0,01
Bário	410	<0,01	<0,01	<0,01
Boro	133	0,07	0,081	0,057
Cádmio	0,065	<0,001	<0,001	<0,001
Chumbo	0,45	<0,01	<0,01	<0,01
Cianeto	0,1	<0,005	<0,1	<0,1
Cloreto	1.470	0,96	<1	<1
Cobalto	1,1	n.a.	n.a.	n.a.
Cobre	0,009	<0,005	<0,005	<0,005
Cromo VI	0,037	<0,01	<0,01	<0,01
Estanho	55	<0,01	<0,01	<0,01
Fenol	62	0,0045	0,0928	0,075
Ferro	9,6	<0,01	<0,01	0,049
Fluoreto	128	<0,1	<0,1	<0,1
Manganês	9,8	<0,01	<0,01	<0,01
Mercúrio	0,01	<0,00005	0,00009	0,00011
Níquel	2,6	<0,01	<0,01	<0,01
Nitrogênio Amoniacal	85,1	20,1	27,3	30,1
Prata	0,0009	<0,005	<0,005	<0,005
Selênio	0,43	<0,008	<0,008	<0,008
Sulfeto	0,02	n.a.	n.a.	n.a.
Surfactantes	3	n.a.	n.a.	n.a.
Zinco	0,5	0,025	<0,01	<0,01
Compostos Orgânicos Clorados	0,01	n.a.	n.a.	n.a.
Compostos Orgânicos não Especificados	1	n.a.	n.a.	n.a.

Na Tabela 26, foi apresentada a concentração de algumas substâncias que causam efeitos tóxicos agudos a organismos aquáticos (Bassoi *et al.*, 1990) e foi feita a comparação com as concentrações encontradas nos produtos destilados 1, 2 e 3. Dessa forma, pode-se observar que os produtos destilados não apresentaram concentrações das substâncias químicas acima das concentrações que causam efeito tóxico agudo a organismos aquáticos. Dessa forma, os resultados estão correlacionados ao ensaio de toxicidade com o *Danio rerio*, que não apresentou toxicidade ao organismo teste.

4.5.4. Algas (*Pseudokirchneriella subcapitata*)

Na Figura 45, está apresentado um gráfico com a contagem celular de algas *P. subcapitata*, após 120 h de exposição ao produto destilado obtido no primeiro teste evaporativo com evaporador piloto em diferentes diluições ($p < 0.05$). A exposição ao produto destilado sem diluição e após remineralização causou inibição do crescimento celular da alga *P. subcapitata* em relação à amostra controle. Nas demais concentrações testadas (50,0; 75,0 e 87,5 %v/v), estatisticamente não houve diferença em relação ao crescimento celular na amostra controle, ou seja, as amostra diluídas não apresentaram toxicidade para a alga *P. subcapitata*, ao nível de 95% de significância. Dessa forma, pode-se concluir que a alga *P. subcapitata* foi mais sensível que os outros organismos testados (*D. rerio*, *Eisenia fetida* e *L. sativa*). Comparando esses dados com os parâmetros físico-químicos, concluiu-se que dentre os parâmetros analisados enquadrados na Classe 3 e artigo 6 do Conama 357, apenas o nitrogênio amoniacal e o benzeno encontravam-se fora das especificações.

Os hidrocarbonetos voláteis encontrados na água produzida destilada certamente não contribuíram para a baixa toxicidade encontrada na amostra, pois como a amostra passa por um processo de autoclavagem, os compostos voláteis certamente foram carregados. Ainda, segundo Patin (1999), os compostos voláteis, como o BTEX (benzeno, tolueno, etilbenzeno e xileno), têm alta solubilidade, mas pequeno tempo de residência na água devido à sua rápida transferência para a atmosfera. As observações desse autor colaboram com a premissa de que essas substâncias foram arrastadas da amostra durante a autoclavagem.

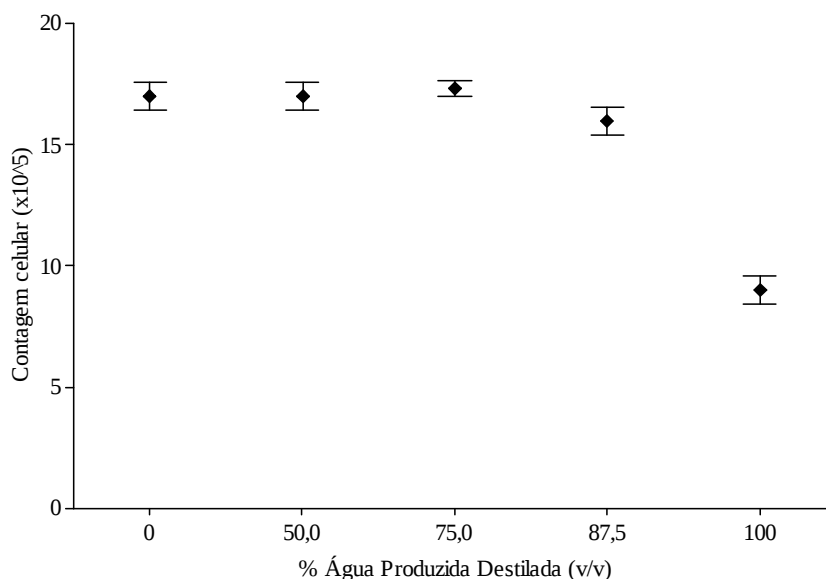


Figura 45. Contagem celular da alga *P. subcapitata* após 120 h de exposição ao produto destilado obtido no primeiro teste evaporativo com evaporador piloto em diferentes diluições. Resultados apresentados como média $\pm$ erro padrão. (*) estatisticamente o produto destilado sem diluição apresentou diferença significativa no crescimento celular das algas em relação à amostra controle ($p < 0,05$).

Eon *et al.* (2007) avaliaram a toxicidade de amostras de solo contaminadas com HPA utilizando a alga *P. subcapitata*. A concentração total dos 16 HPA listados como poluentes prioritários pela EPA foi 2.634 ± 241 mg/kg de peso seco na amostra de solo contaminado. Os valores da concentração efetiva (CE) foram expressos como percentagem média de HPA na água extraída (v/v). O crescimento algal médio na água extraída foi severamente afetado ($CE_{50-3d} = 2,4 \pm 0,2\%$). A toxicidade das amostras de solo foi avaliada pela sobrevivência e reprodução de minhocas (*Eisenia fetida*) e pela germinação e crescimento de alfaces (*Lactuca sativa*). Os valores de CE_{50} foram expressos como percentagem do solo contaminado (p/p %) e indicaram vários efeitos na reprodução de minhocas *E. fetida* ($CE_{50-28d} = 18\%$ e $EC_{50-56d} = 8\%$, baseados na reprodução dos casulos e indivíduos adultos, respectivamente). No bioensaio com sementes de alface foi observada inibição apenas do índice de crescimento da *L. sativa* ($CE_{50-17d} = 26\%$) enquanto o índice de germinação das sementes não foi afetado. A alga *P. subcapitata* foi o organismo mais severamente afetado entre os expostos ao solo contaminado com HPA. Segundo Eon *et al.* (2007), a concentração efetiva dos HPA que causou efeito agudo, expresso como a concentração que reduziu em 50% o crescimento celular das células de *P.*

subcapitata, em 120 h de exposição, foi 63,2 mg/kg. A concentração de HPA encontrada no produto destilado do primeiro ensaio no evaporador protótipo foi extremamente pequena (0,0128 mg/kg) quando comparada à concentração encontrada no solo contaminado.

Bispo *et al.* (1999) avaliou a toxicidade crônica para *Pseudokirchneriella subcapitata* de três amostras de solo contaminado com HPA. A concentração total de HPA nos solos 1, 2 e 3 foram respectivamente 1.836, 2.897 e 1.251 mg/kg de solo seco. As amostras apresentaram unidade tóxicas (UT) de <1 (não tóxica), 13 e 10 (moderada), para as amostras 1, 2 e 3, respectivamente, para 72 h de exposição à água lixiviada das amostras de solo. Entretanto, as concentrações de HPA encontradas nos solos foram muito superiores às concentrações verificadas nos produtos da destilação dos testes 1, 2 e 3, no evaporador piloto, que foram, respectivamente, igual a 2,088, 7,548 e 6,019 µg/L. Dessa forma, a toxicidade da água produzida após o processo evaporativo para a alga *P. subcapitata* provavelmente não foi devido à presença dos HPA.

Na Figura 46, está mostrado um gráfico com a contagem celular de algas *P. subcapitata* após 120 h de exposição ao produto destilado obtido no segundo teste evaporativo com evaporador piloto em diferentes diluições. A exposição ao produto destilado sem diluição e após remineralização causou inibição do crescimento celular da alga *P. subcapitata* em relação à amostra controle. As demais concentrações testadas (75,0 e 87,5 %v/v) estatisticamente não apresentaram diferença em relação ao crescimento celular na amostra controle. Esses resultados concordam com os obtidos para o destilado, ou seja, novamente o produto destilado bruto (sem diluição) apresentou toxicidade à alga *P. subcapitata*.

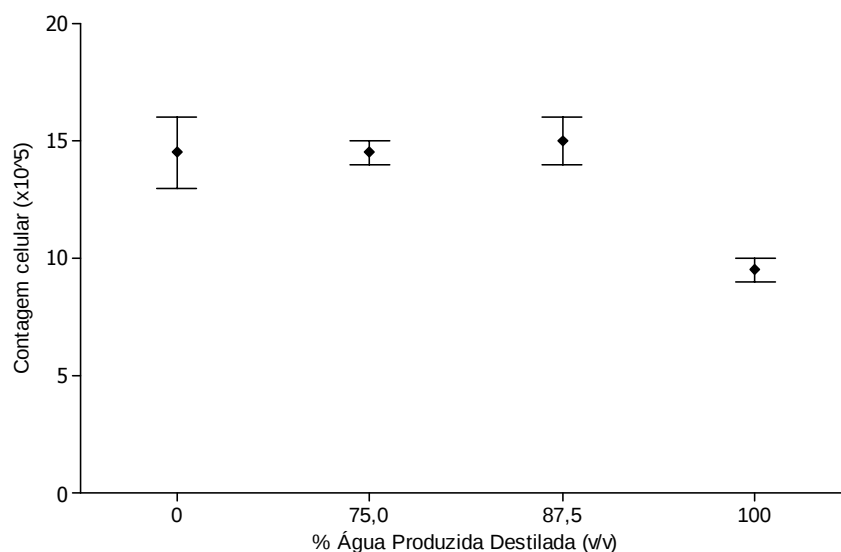


Figura 46. Contagem celular da alga *P. subcapitata* após 120 h de exposição ao obtido no segundo teste evaporativo com evaporador piloto em diferentes diluições (0; 75,0; 87,5 e 100 %v/v). Resultados apresentados como média $\pm$ erro padrão. (*) estatisticamente ao nível de 100% de concentração houve diferença significativa no crescimento celular das algas em relação à amostra controle ($p < 0,05$).

A composição da água produzida obtida após o segundo teste evaporativo com evaporador piloto mostrou que a concentração de nitrogênio amoniacal (45 mg/L) estava acima do limite estabelecido pelo CONAMA 357/2005, além dos compostos voláteis benzeno e tolueno que estavam presentes nas concentrações $7,8 \pm 0,05$ e $13,8 \pm 0,05$ $\mu\text{g/L}$, respectivamente. Dessa forma, o nitrogênio amoniacal foi suspeito ser o composto responsável pela inibição do crescimento da alga *P. subcapitata*.

A Figura 47 apresenta os resultados da contagem celular da alga *P. subcapitata* após 120 h de exposição ao produto destilado obtido no terceiro teste com o evaporador piloto em diferentes diluições (0; 75,0; 87,5 e 100 %v/v). Estatisticamente, com uso do teste t de *student* e da distribuição χ^2 , para comparação das médias e variâncias amostrais, o produto destilado sem diluição apresentou diferença significativa no crescimento celular das algas em relação à amostra controle. Nas diluições de 75,0 e 87,5 %v/v não houve diferença estatística em relação à solução controle negativo. Dessa forma, pode-se concluir que o produto destilado do terceiro teste também apresentou baixa toxicidade para a alga *P. subcapitata*,

mostrando a confirmação da qualidade do destilado final e sua relação com a toxicidade a esse organismo teste.

Ao avaliar a composição do destilado obtido no terceiro teste evaporativo com evaporador piloto foi verificado novamente que as substâncias químicas que não se enquadram nas legislações vigentes foram o nitrogênio amoniacal (52 mg/L) e os compostos voláteis, benzeno e tolueno, encontrados nas concentrações iguais a $7,9 \pm 0,05$ e $12,8 \pm 0,05$ $\mu\text{g/L}$, respectivamente. As concentrações dos HPA prioritários e HPA totais foram, respectivamente, iguais a 1.343,6 e 6.019,2 ng/L. Essas concentrações são extremamente inferiores às encontradas nos trabalhos de Eon *et al.* (2007) e Bispo *et al.* (1999) referenciados acima.

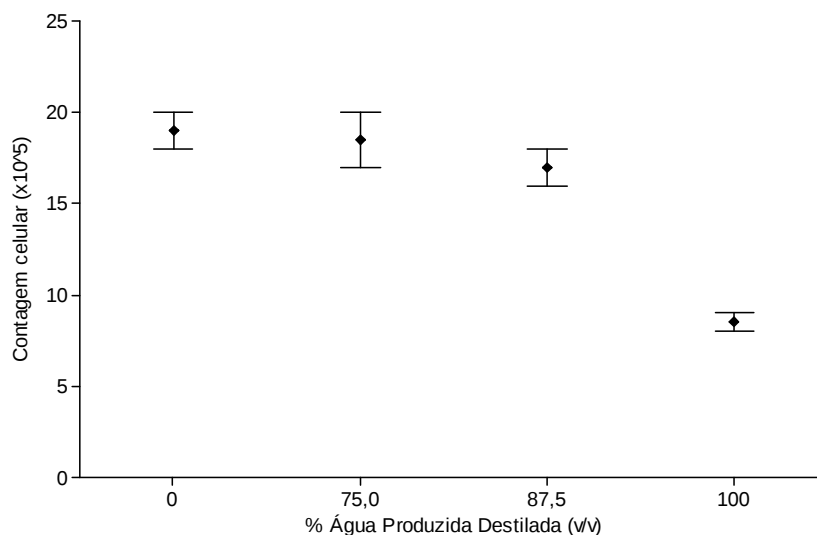


Figura 47. Contagem celular da alga *P. subcapitata* após 120 h de exposição ao produto destilado obtido no terceiro teste evaporativo com evaporador piloto em diferentes diluições. Resultados apresentados como média $\pm$ erro padrão. (*) estatisticamente somente ao nível de 100% de concentração houve diferença significativa no crescimento celular das algas em relação à amostra controle ($p < 0,05$).

4.5.4.1. Bioensaios de toxicidade utilizando a alga *Pseudokirchneriella subcapitata* para verificação da toxicidade do nitrogênio amoniacal

Ao se analisar o resultado das análises químicas dos produtos de destilação obtidos nos três testes evaporativos no evaporador piloto verificou-se que o nitrogênio amoniacal, sempre presente em alta concentração, foi o composto suspeito de ser o causador da toxicidade aguda para a *P. subcapitata*. A Tabela 27 mostra as

concentrações de nitrogênio amoniacal, benzeno e tolueno para as 3 amostras de destilado obtidas nos testes evaporativos utilizando o evaporador piloto.

Tabela 27. Concentrações de nitrogênio amoniacal (mg/L), benzeno (µg/L) e tolueno (µg/L) nos produtos destilados obtidos nos três ensaios com uso do evaporador piloto.

	Nitrogênio amoniacal (mg/L)	Benzeno (µg/L)	Tolueno (µg/L)
Destilado 1	20	4,7	49,5
Destilado 2	45	7,8	13,8
Destilado 3	52	7,9	12,8

Para avaliar se a toxicidade para a alga *P. subcapitata* era devida à presença do nitrogênio amoniacal, foram feitos dois testes para confirmação. No primeiro teste, o teor de nitrogênio amoniacal do produto destilado obtido no terceiro teste evaporativo com evaporador piloto foi reduzido para níveis menores que 1 mg/L. No segundo teste, foram feitas amostras sintéticas em água destilada contendo nitrogênio amoniacal em 3 diferentes concentrações (5; 10 e 20 mg/L). Não foi possível realizar o arraste da amônia dos produtos destilados obtidos no primeiro e segundo teste evaporativo com evaporador piloto, pois as amostras congeladas já estavam com o prazo de validade vencido para realização do teste de toxicidade aguda com a alga *P. subcapitata*.

A redução do teor de nitrogênio amoniacal foi feita pelo arraste da amônia por aeração em pH maior que 11 por 20 h. O arraste de amônia é um processo físico de remoção da fase gasosa do líquido, principalmente devido à elevação da superfície total de contato da fase líquida com o meio (atmosférico) circundante, de modo que efeitos de arraste e difusão molecular promovam a sua passagem para este último (Metcalf & Eddy, 1991). O processo de remoção da amônia livre do meio líquido ocasiona o deslocamento do equilíbrio no sentido de sua formação. A amônia, em fase aquosa, encontra-se em um equilíbrio de duas formas, que são a iônica (NH_4^+) e a molecular gasosa (NH_3), conforme apresentado na equação (5). Em pH maior que 11 a amônia se encontra como NH_3 e é arrastada na sua forma gasosa.



Após processo de arraste da amônia foi refeito o teste de toxicidade aguda com a alga *P. subcapitata*. Na Figura 48, está apresentado o gráfico com a percentagem de

inibição do crescimento algáceo para *P. subcapitata* após 120 h de exposição ao produto destilado do terceiro ensaio após remoção do nitrogênio amoniacal.

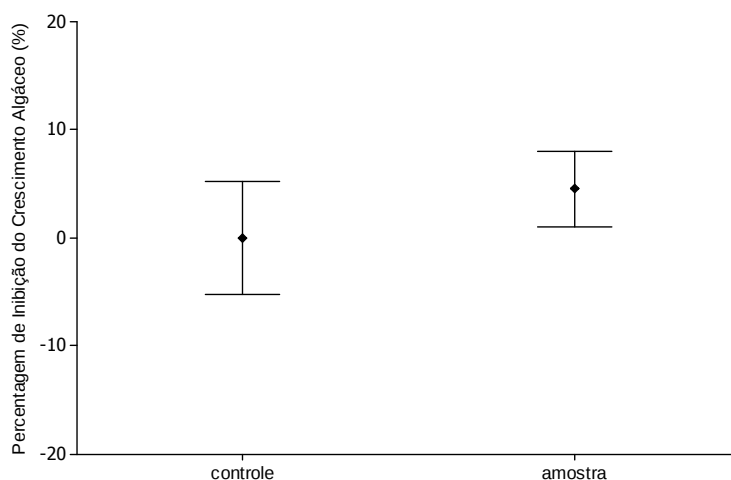


Figura 48. Percentagem de inibição do crescimento da alga *P. subcapitata* após 120 h de exposição ao produto destilado após redução do nitrogênio amoniacal e ao controle negativo. Resultados apresentados como média $\pm$ erro padrão. (*) estatisticamente não houve inibição do crescimento das algas expostas ao produto da destilação em relação ao controle negativo ($p < 0.05$).

Pela Figura 48 pode-se verificar que não houve diferença estatística entre o produto de destilação com concentração de nitrogênio amoniacal <1 mg/L e a amostra controle (água destilada), ao nível de 95% de probabilidade. Portanto, a remoção de nitrogênio amoniacal levou a uma redução da toxicidade da amostra. No entanto, deve-se considerar que durante o processo de arraste outras substâncias orgânicas podem ter sido arrastadas e também estariam colaborando para a redução da toxicidade. Com o objetivo de se verificar se o nitrogênio amoniacal era realmente o principal responsável pela toxicidade, foi realizado testes com soluções sintéticas. As soluções sintéticas foram produzidas com adição de nitrogênio amoniacal ao meio oligo (amostra controle).

Na Figura 49 está apresentado um gráfico com a porcentagem de inibição do crescimento algáceo (%) da *P. subcapitata* após 120 h de exposição a soluções sintéticas contendo diferentes concentrações de nitrogênio amoniacal (5, 10 e 20 mg/L) e também do controle negativo. Pelos resultados apresentados pode-se verificar que houve diferença estatística entre a média da inibição do crescimento das algas

expostas às amostras sintéticas em relação ao controle. No entanto, fica claro que a percentagem de inibição, maiores que 80%, observada para as amostras sintéticas confirmam a toxicidade do nitrogênio amoniacal para a alga *P. subcapitata*. Portanto, pode-se concluir que a toxicidade observada para os produtos de destilação é devido à alta concentração de nitrogênio amoniacal presente.

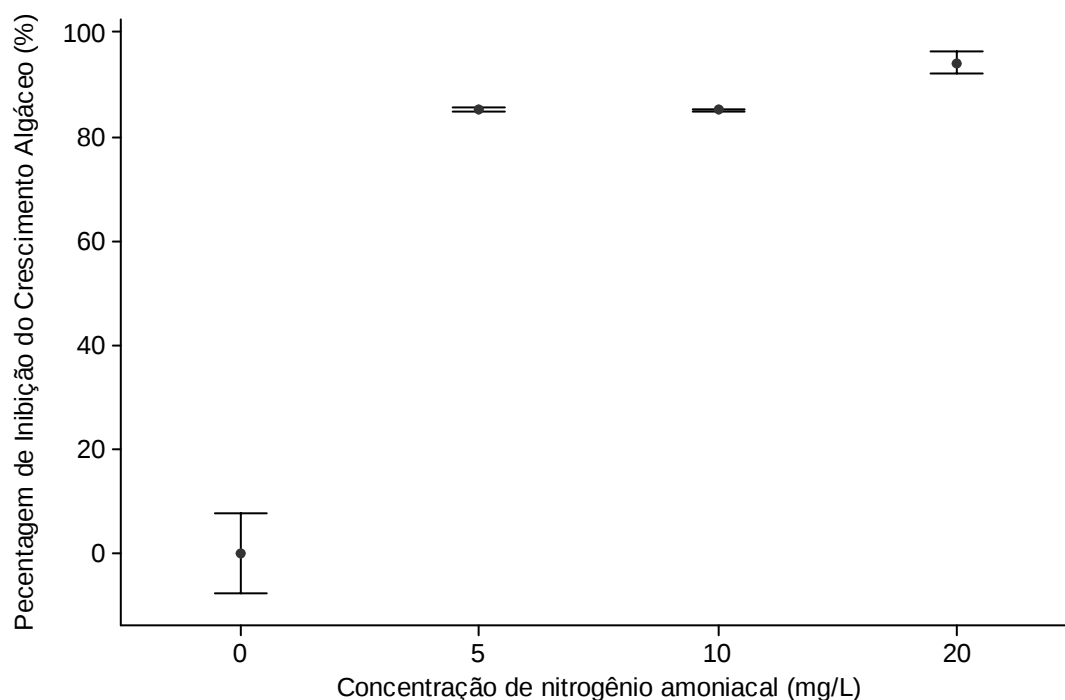


Figura 49. Percentagem de inibição do crescimento algáceo *P. subcapitata* após 120 h de exposição a soluções sintéticas contendo nitrogênio amoniacal em diferentes concentrações (5, 10 e 20 mg/L) em relação ao controle negativo. Resultados apresentados como média $\pm$ erro padrão. (*) estatisticamente houve inibição do crescimento das algas expostas à amostra sintética em relação ao controle negativo ($p < 0.05$).

Com esses dois testes complementares, foi possível verificar que o nitrogênio amoniacal foi o responsável pela toxicidade para a alga *P. subcapitata*. Pela Figura 49 pode-se observar que a concentração de 5 mg/L de nitrogênio amoniacal causou inibição do crescimento algáceo. Os produtos destilados do primeiro, segundo e terceiro testes apresentaram concentrações de nitrogênio amoniacal superiores a esse valor e ao permitido pela Classe 3 do Conama 357/2005, 20, 45 e 52 mg/L, respectivamente.

Embora o íon amônio seja uma fonte de nitrogênio, algumas espécies que vivem em meio ambiente com baixo nível de amônio podem reagir adversamente a altas concentrações de amônia. Informações sobre concentrações inibitórias do crescimento de espécies de alga são limitadas.

Como o produto destilado será destinado ao reúso na irrigação, podemos afirmar que não é necessário retirar o nitrogênio amoniacal da água para irrigação, pois o nitrogênio é essencial para o crescimento das plantas e é aplicado no solo como fertilizante. O nitrogênio apresenta uma dinâmica complexa, traduzida por grande mobilidade no solo e por diversas transformações em reações mediadas por microrganismos. Inclusive, além da movimentação em profundidade, principalmente na forma nítrica, o N pode transformar-se em formas gasosas, resultando em perdas por volatilização (Epstein & Bloom, 2006). Em função desse dinamismo, o N, quando comparado aos demais nutrientes, é muito difícil de ser mantido no solo ao alcance das raízes, dessa forma é necessária a sua adição ao solo. O nitrogênio disponível na forma de nitrogênio amoniacal será fixado pelos minerais argilosos e muito lentamente disponibilizado para as plantas.

4.6. Comparação da caracterização físico-química com os bioensaios de toxicidade

A concentração de compostos orgânicos e inorgânicos na água produzida é muito alta, sendo responsável por sua toxicidade. Para reúso para fins mais nobres da água de produção são necessários uma série de tratamentos de forma a enquadrar os parâmetros da água nas legislações vigentes.

O nível de toxicidade da água produzida após tratamento irá determinar a sua possibilidade de reúso. No presente trabalho, foi investigada a possibilidade de reúso da água na irrigação de culturas não comestíveis. O reúso da água produzida na irrigação de culturas comestíveis exigiria um trabalho mais profundo com testes de genotoxicidade, e mesmo assim, não seria possível confirmar que não haveria bioacumulação de compostos na cadeia alimentar ao longo dos anos.

Um grande ecologista (Elton, 1927) instituiu o "princípio do tamanho trófico" que define o conceito da pirâmide dos números, onde os organismos se dispõem em quantidade e classes, estando os animais maiores próximos do fim da cadeia. A cadeia alimentar ou cadeia trófica é formada por uma sequência de organismos desde

os produtores até os consumidores finais (Silva, 2002). Portanto, pode ocorrer a concentração de substâncias tóxicas ao longo da cadeia, fenômeno denominado bioacumulação.

Comparando os resultados da caracterização química com ensaios de toxicidade, verificou-se que o composto químico com maior indicativo de ser o causador da toxicidade para a alga *P. subcapitata* foi o nitrogênio amoniacal. O teor de nitrogênio amoniacal nos produtos destilados dos três testes no evaporador piloto apresentou uma concentração acima do indicado pela Conama 357 para água doce de classe 3 e artigo 16. Compostos orgânicos voláteis que, por ventura, estivessem acima do indicado pela legislação, certamente não foram responsáveis pela toxicidade, pois pelo método de determinação do índice de crescimento algáceo, único organismo ao qual a água destilada apresentou leve toxicidade, a amostra de água passou pelo processo de autoclavagem.

Esse trabalho foi conclusivo na determinação do agente causador da toxicidade do efluente, após a retirada do nitrogênio amoniacal por meio do arraste da amônia, onde foi verificado que após o arraste do nitrogênio amoniacal, o produto destilado, após remineralização não apresentou toxicidade para a alga *P. subcapitata*. Para confirmação da suspeita, foi avaliada a toxicidade da amostra controle com adição de diferentes concentrações de nitrogênio amoniacal, onde foi possível verificar que concentrações ao nível de 5 mg/L já causaram toxicidade aguda para a *P. subcapitata*.

O nitrogênio amoniacal pode ocorrer no ambiente aquático na forma ionizada ou íon amônio (NH_4^+) e na forma não ionizada ou amônia (NH_3). Esta última representa a principal forma tóxica no ambiente. Conforme as organizações *Environment Canada* e *Health Canada* (2001), a amônia não ionizável apresenta efeito letal para algumas espécies de peixes canadenses, quando presentes em concentrações entre 0,28 e 1,86 mg/L.

Kallqvist & Svenson (2003) determinaram a toxicidade da amônia para alga unicelular *Nephroselmis pyriformis* e identificaram a amônia como sendo a substância tóxica dominante em um efluente industrial. A CE50 do nitrogênio amoniacal para a alga foi de 32.8 µg/L. Essa alga mostrou-se mais sensível que outras algas do plâncton marinho.

Nos ensaios realizados, apenas a *P. subcapitata* apresentou leve toxicidade aos produtos destilados testados, mostrando ser mais sensível que os outros organismos testados, *L. sativa*, *Danio rerio* e *Eisenia fetida*. Outros trabalhos da literatura comprovam a alta sensibilidade da alga *P. subcapitata* e esse foi um dos motivos por ter realizado bioensaios com a alga *P. subcapitata*. Arenzon (2004) quando analisou a aplicabilidade de ensaios de toxicidade na avaliação da qualidade de águas subterrâneas potencialmente impactadas, também observou uma maior sensibilidade da *P. subcapitata*.

Rodrigues (2002) também concluiu que a alga *P. subcapitata* pode ser considerada um bom organismo-teste indicador de impactos ambientais, podendo ser inclusive mais sensível que outros organismos da biota aquática, quando expostos a um mesmo agente.

Geis *et al.* (2000) afirmam que geralmente as algas apresentam-se mais sensíveis que os invertebrados e peixes em 50% dos casos, mas podem ser menos sensíveis em 30% dos casos. Por exemplo, em ensaios de toxicidade realizados com amostras de efluentes oriundos de 18 estações de tratamento de esgotos. Bailey *et al.* (2000) detectaram que as amostras de 15 estações de tratamento conferiram toxicidade para *C. dubia*, enquanto que apenas duas causaram efeito tóxico para *P. subcapitata*.

Hartmann (2004) avaliou um efluente industrial de refinaria de petróleo por meio de ensaios ecotoxicológicos e físico-químicos. Dentre os parâmetros analisados, a maioria (85,7%) estava de acordo com a legislação vigente, exceto o fósforo total, o nitrogênio total e o nitrogênio amoniacal. Apenas o nitrogênio total apresentou relação com a toxicidade para *C. dubia* e *P. promelas*. Entretanto, para a alga *P. subcapitata* não foi possível estabelecer uma diferença estatisticamente significativa entre as concentrações dos parâmetros analisados e a presença/ausência de toxicidade. Mas, segundo dados apresentados, para uma concentração de nitrogênio total e nitrogênio amoniacal de 19 e 16 mg/L respectivamente, não foi observado efeito (CENO) para a alga a uma concentração de 100%.

Arenzon (2004) verificou que a variabilidade dos efeitos tóxicos pode estar relacionada com as diferenças nas sensibilidades dos organismos, a complexidade dos compostos presentes nas amostras, a biodisponibilidade de certas substâncias ou pode ser decorrente da presença de substâncias que não foram analisadas.

CAPÍTULO 5 – CONCLUSÕES E SUGESTÕES

5.1. CONCLUSÕES

O tratamento de água produzida com concentração de sólidos totais dissolvidos (>40.000 mg/L) por meio de sistemas evaporativos pode ser uma alternativa viável aos tratamentos convencionais. Sistemas evaporativos com compressão mecânica de vapor consomem aproximadamente 18 kW/m³ de água destilada. Caso haja vapor disponível a baixo custo, ou possibilidade de reaproveitamento energético, como a recuperação de gases de exaustão de turbinas, pode ser interessante a implantação do evaporador de múltiplos estágios – MED.

O destilado apresentou redução acima de 97% na maioria dos parâmetros analisados. Como no Brasil não há uma legislação específica para reúso de água produzida ou de efluentes após tratamento para irrigação, este trabalho se baseou na classe 3 da Conama 357/2005 que estabelece padrões para uso de água doce na irrigação de culturas arbóreas, cerealíferas e forrageiras. Entre os parâmetros analisados, apenas o nitrogênio amoniacal e os voláteis (benzeno e tolueno) apresentaram concentrações acima dos níveis estabelecidos nessa legislação. Entretanto, deve ficar claro que foi utilizada uma legislação muito restrita.

Bioensaios de toxicidade foram realizados com *Danio rerio*, *Lactuca sativa*, *Eisenia fetida* e *P. subcapitata*. Os produtos de destilação (sem diluição) apresentaram baixa toxicidade para a *P. subcapitata* e nenhuma toxicidade para os demais organismos. Dessa forma, a realização de ensaios de toxicidade foi indispensável na caracterização e controle da qualidade biológica da água produzida após o processo evaporativo para irrigação, sobretudo pela complexidade das mesmas e possíveis interações entre seus componentes.

Na investigação da correlação entre a caracterização química e os bioensaios de toxicidade foi possível verificar que o agente causador da toxicidade para a *P. subcapitata* foi o nitrogênio amoniacal. Essa investigação foi confirmada por meio da redução da concentração de nitrogênio amoniacal de 52 mg/L para menos de 1 mg/L por meio do arraste da amônia. Após remoção do nitrogênio amoniacal, a amostra não apresentou toxicidade para a alga *P. subcapitata*. Como durante o arraste do nitrogênio amoniacal, poderia ter havido alterações no produto de destilação, como por exemplo, o arraste de outras substâncias químicas, foi avaliada a toxicidade de uma

amostra sintética contendo apenas nitrogênio amoniacal em concentrações de 5, 10 e 20 mg/L. Foi possível verificar que a amostra sintética contendo 5 mg/L de nitrogênio amoniacal já causou toxicidade para a alga *P. subcapitata*. Dessa forma, foi conclusiva a correlação da toxicidade com a presença de nitrogênio amoniacal.

Entretanto, é de fundamental importância a adição de nitrogênio durante o processo de adubação de solos para a maioria dos tipos de produção agrícola, consequentemente a presença dessa quantidade de nitrogênio no produto destilado não prejudica a sua aplicação no solo e podendo, inclusive, agir como um nutriente para as culturas. Dessa forma, os processos evaporativos podem ser utilizados no tratamento de água produzida para obtenção de água para fins de reúso na irrigação, sem a necessidade de um pós-tratamento para remoção do nitrogênio amoniacal. Apenas, deverá ser feita uma composição detalhada do solo para verificar a necessidade de adição de alguns sais essenciais, como cálcio e magnésio.

O uso da simulação por meio do programa *Hysys* foi de suma importância, pois permitiu prever a partir da caracterização da água de produção, a composição química do produto destilado a ser usado em fins mais nobres como na irrigação de culturas não comestíveis.

5.2. SUGESTÕES

Para avanços no domínio da tecnologia de processos evaporativos para tratamento de água produzida sugere-se o desenvolvimento de uma unidade protótipo de tratamento de água de formação de petróleo aplicando Destilação a Múltiplos Efeitos (MED) com escoamento do tipo filme descendente e o respectivo modelo virtual do processo, com uso de modelos computacionais, e estudos de otimização do processo. As simulações e modelagens são de suma importância para o *scale-up* do sistema.

Os bioensaios de toxicidade devem continuar a ser realizados e se estabelecer alguns organismos para controle no solo por longo período de tempo de irrigação.

Sugere-se testes em canteiros de mudas com as plantas a serem cultivadas, irrigando-se com a água obtida após passar pelo evaporador e com água natural, com o objetivo de se avaliar seu impacto no crescimento e tombamento das mudas.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- ABNT. NBR 10741 – Water quality – Determination of total organic carbon (TOC) – Combustion – infrared analysis – Method of test, 1989.
- ABNT. NBR 12648 Aquatic ecotoxicology – Chronic toxicity - Test with green algae (*Chlorophyceae*), 1992.
- ABNT. NBR 5759. Método de determinação volumétrica do íon-cloreto pelo nitrato de prata, 1975.
- AL-BAHOU, M., AL-RAKAF, Z., ZAKI, H., ETTOUNEY, H., 2007, “Desalination experience in Kuwait”, *Desalination*, n. 204, v. 403-415.
- ALFA LAVAL. Evaporador de placas. Desalt DPU-2-36-C Series. Disponível em http://www.alfalaval.com/digitalassets/2/file37031_0_EMD00063EN_0412_Desalt_DPU.pdf. Acesso em: 20 março 2008.
- ALLEN, R.M.; ROBINSON, K., 1993, Environmental aspects of produced water disposal. Bahrain: Middle East Oil. Disponível em: http://www.spe.org/elibinfo/eLibrary_Papers/spe/1993/93MEOS/00025549/00025549.htm. Acesso em: 31 maio 2008.
- AL-SUBAIE, K. Z., 2007, “Precise way to select a desalination technology”. *Desalination*, v. 206, pp. 29 - 35.
- ANDRADE, V. T.; ANDRADE, B. G.; COSTA, B. R.; DEZOTTI, M. C., JÚNIOR, O. A., 2009, Toxicity Assessment of Oil Field Produced Water Treated by Evaporative Processes to Produce Water to Irrigation. In: *7th IWA World Congress on Water Reclamation and Reuse*, IWA-1658R1, Brisbane, 20-24 september.
- APHA, 2005, Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater, 21st. Edition, APHA, AWWA, WEF.
- ARENSBERG, P., HEMMINGSEN, V. H., NYHOLM, N., 1995, “A miniscale algal toxicity test”, *Chemosphere*, v. 30, pp. 2103-2115.
- ARENZON, A., 2004, *Ensaio ecotoxicológicos no monitoramento da qualidade de águas subterrâneas potencialmente impactadas*. Tese de D.Sc., UFRGS, Porto Alegre, RS, Brasil.

- ASTM E 1963-02 (American Society for Testing and Materials), 2003, Standard Guide for Conducting Terrestrial Plant Toxicity Tests.
- AYERS, R. S.; WESTCOT, D. W. A qualidade da água na agricultura. Campina Grande: UFPB, 1999, 218 pp. (Estudos FAO Irrigação e Drenagem, 29 revisado).
- BADER, M. S. H., 2007, "Seawater versus produced water in oil-fields water injection operations", *Desalination*, v. 208, pp. 159–168.
- BAHAR, R.; HAWLADER, M. N. A.; WOEL, L. S., 2004, "Performance evaluation of a mechanical vapor compression desalination system". *Desalination*, v.166, pp.123–127.
- BAILEY, H. C.; KRASSOI, R.; ELPHICK, J. R.; MULHALL, A. M.; HUNT, P.; TEDMANSON, L.; LOVELL, A., 2000. Whole effluent toxicity of sewage treatment plants in the Hawkesbury-Nepean watershed, New South Wales, Australia, to *Ceriodaphnia dubia* and *Selenastrum capricornutum*. *Environmental Toxicology and Chemistry*, v. 19(1), pp. 72-81.
- BARBIERI, E.; ARAGÃO, K. A. S.; GARCIA, C. A. B; ALVES, J. P. H.; BISPO, J. R. L; DÓREA, H. S., 2004, "Utilização do camarão sete-barbas (*Xiphopenaeus Kroyeri*) na determinação da toxicidade da água de produção de petróleo caracterizada no Estado de Sergipe", *Mundo saúde*; v.28(4), pp. 421-430.
- BARBIERI, E., 2004, "Emprego de *Poecilia Vivipara* (cyprinodontiformes) e *Artemia Salina* (crustacea) para determinar a toxicidade aguda da água de produção de petróleo em Sergipe", *Brasil. Biol. Geral Exper*, v.5 (1), pp. 26-29.
- BASSOI, L. J., NIETO, R., E TREMAROLI, D.,1990. Implementação de Testes de Toxicidade no Controle de Efluentes Líquidos, CETESB/PROCOP Série Manuais 8, São Paulo.
- BISPO, A., JOURDAIN, M.J., JAUZEIN, M., 1999, "Toxicity and genotoxicity of industrial soils polluted by polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs)", *Org. Geochem.*, v. 30, pp. 947–952.
- BLANCK, H., WALLIN, G., WANGBERG, S., 1984, "Species-dependent variation in algal sensitivity to chemical compounds", *Ecotoxicological Environmental Safety*, v. 8, pp. 339–351.

- BROOKMAN, G. T., FLANAGAN, M., KEBE, J. O., 1985. Literature survey: Hydrocarbon solubility and attenuation mechanisms. American Petroleum Institute. Publication n. 4414, Washington, D.C.
- BUROS, O. K., 2000, The ABCs of Desalting. International Desalination Association (IDA), USA, 30 pp.
- CARVALHO, B. Ecologia Aplicada ao Saneamento Ambiental. ABES, Rio de Janeiro, 1980.
- CASTILHOS, Z. C., BIDONE, E. D., HARTZ, S. M., 2001, "Bioaccumulation of Mercury by Tucunará (*Cichla ocellaris*) from Tapajós River Regions, Brazilian Amazon: A Field Dose-Response Approach, Bull", *Environmental Contamination and Toxicology*. v. 66, pp. 631-637.
- CLINE, J.T., 1998, Treatment and discharge of produced water for deep offshore disposal, presented at the API Produced Water Management Technical Forum and Exhibition, Lafayette, LA, nov. 17-18.
- COELHO, D. K., 2006. *Crescimento e desenvolvimento da mamoeira em função da irrigação com águas salinas e matéria orgânica*. Tese de M.Sc., UFPB, Campina Grande, PB, Brasil.
- COLLIER, J. G. "Evaporators" in Two Phase Flow Heat Exchangers, S. Kakac, A. Bergles, E. Oliveira Fernandes, Kluwer Academic Publishers, London, 1988.
- COLLINS, A. G., 1975. Geochemistry of Oilfield Waters, Elsevier Scientific Publ., New York, 496 p.
- CONAMA. Resolução N.º 357 – 17 de março 2005. Dispõe sobre a classificação dos corpos de água e diretrizes ambientais para seu enquadramento, bem como estabelece as condições e padrões de lançamento de efluentes, e dá outras providências. Diário Oficial da União, Brasília, 2005.
- CONAMA. Resolução N.º 396 – 03 de abril de 2008. Dispõe sobre a classificação e diretrizes ambientais para o enquadramento das águas subterrâneas e dá outras providências. Diário Oficial da União, Brasília, 2008.

- DANISH EPA, 2003. PAH in the marine environmental and energy, Danish Environmental Protection Agency, Faktuelt. Disponível em: http://www.mim.dk/faktuelt/artikler/fak35_eng.htm. Acesso em: 10 jun. de 2009.
- DEZOTTI, M. C., 2008, Processos e técnicas para o controle ambiental de efluentes líquidos, Série Escola Piloto de Engenharia Química, v. 5, p. 360.
- DIAMOND ALKALI COMPANY. Electro Chemicals Division. In: Research Report n. 659, 12 jun. de 1956.
- EKINS, P.; VANNER, R.; FIREBRACE, J. Management of Produced Water on Offshore Oil Installations: A Comparative Assessment Using Flow Analysis. Policy Studies Institute (PSI), Final Report, march 2005.
- EL-DESSOUKY, B.H.; ALATIQUI, I.; BINGULAC S.; ETTOUNEY, H., 1998, "Steady-State analysis of the multiple effect evaporation desalination process", *Chemical Engineering Technology*, v. 21, pp. 437-451.
- EL-DESSOUKY, B.H.; ETTOUNEY, H.; AL-FULAIJ, H.; MANDANI, F., 2000. "Multistage flash desalination combined with thermal vapor compression", *Chemical Engineering and Processing*, v. 39, pp. 343-356.
- ENVIRONMENT CANADA AND HEALTH CANADA. Canadian Environmental Protection Act. Ammonia in the aquatic environment. Priority Substances List Assessment Report. En40-215/55E. Ottawa, 2001.
- EOM, I.C.; RAST, C.; VEBER, A. M.; VASSEUR, P., 2007, "Ecotoxicity of a polycyclic aromatic hydrocarbon (PAH)-contaminated soil", *Ecotoxicology and Environmental Safety*, v. 67, pp. 19-205.
- EPA (United States Environmental Protection Agency) 2002. Methods for measuring the acute toxicity of effluents and receiving waters to freshwater and marine organisms. ed. 5. Disponível em: <<http://www.epa.gov/oilspill/index.htm>>. Acesso em: 20 out. de 2003.
- EPSTEIN, E.; BLOOM, A. J., 2006, Nutrição Mineral de Plantas: Princípios e Perspectivas, 2 ed. Londrina, Ed. Planta.

- E&P FORUM, 1994. Oil Industry International Exploration and Production Forum. North Sea Produced Water: Fate and Effects in the Marine Environment. London, 50p. In: Report N°. 262/204.
- ETTOUNEY, H. M., EL-DESOUKY, H. T. E ALATIQUI, I., 1999, "Understand Thermal Desalination", *Chemical Engineering Progress*, pp. 43-54.
- FEEMA. MF-456, 1994. RO Método de determinação do efeito agudo letal causado por agentes tóxicos da espécie *Danio rerio* – Método Estático.
- FERREIRA, EDUARDO MANFREDINI; ZANARDI, MAURÍCIO ARAÚJO; BALESTIERI, J. A. P.; MARTINEZ, C. B., 2005, A dessalinização como alternativa de longo prazo no planejamento de recursos hídricos no Brasil. In: XVI Simpósio Brasileiro de Recursos Hídricos, 2005, João Pessoa / PB, v. cd. pp. 1-14.
- FROST, T.K., JOHENSEN, S., UTVIK, T. R., 1998, Produced water discharges to the North Sea: Fate and effects in the water column. Summary Report. The Norwegian Oil Industry Association. OLF, Hydro, Statoil. 39p.
- FUNSTON, R.; GANESH, R. E LEONG, L.Y. Evaluation of Technical and Economic Feasibility of Treating Oilfield Produced Water to Create a "New" Water Resource. Disponível em: http://www.gwpc.org/meetings/special/PW%202002/Papers/Roger_Funston_PWC2002.pdf. Acesso em 18 out. 2009.
- GABARDO, I. T., 2007. *Caracterização química e toxicológica da água produzida descartada em plataformas de óleo e gás na costa brasileira e seu comportamento dispersivo no mar*, Tese de D.Sc., UFRN, Natal, RN, Brasil.
- GAMO, M.; OKA, T. & NAKANISHI, J., 2003, "Ranking the risk of 12 major environmental pollutants that occur in Japan", *Chemos.*, v. 53, pp. 277-284.
- GEIS, S. W.; FLEMING, K.; KORTHALS, E.; SEARLE, G.; REYNOLDS, L.; KARNER, D., 2000, "Modifications to the algal growth inhibition test for use as a regulatory assay", *Environmental Toxicology and Chemistry*, v. 19(1), pp. 36-41.
- GHERARDI-GOLDSTEIN, E.; BERTOLETTI, E.; ZAGATTO, P. A.; ARAÚJO, P. R. A.; RAMOS, M. L. L. C., 1990, Procedimentos para a utilização de testes de toxicidade no controle de efluentes líquidos. São Paulo: CETESB, 17p.

- HAMILTON, M. A.; RUSSO, R. C.; THURTON, R. V., 1977, "Trimed Sperman-Karber method for estimating median lethal concentration in toxicity bioassays", *Environmental Science Technology*, v. 11(7), pp. 714-719.
- HANSEN, B. H., ALTIN, D., VANG, SIV-HEGE, NORDTUG, T., OLSEN, A. J., 2008, "Effects of naphthalene on gene transcription in *Calanus finmarchicus* (Crustacea: Copepoda)", *Aquatic Toxicology*, v.86, pp. 157–165.
- HARTMANN, C. C., 2004, *Avaliação de um efluente industrial através de ensaios ecotoxicológicos e análises físicas e químicas*. Dissertação de M.Sc., UFRGS, Porto Alegre, RS, Brasil.
- HEINS, W. & PETERSON, D., 2005, "Use of Evaporation for Heavy Oil Produced Water Treatment", *Journal of Canadian Petroleum Technology*, n. 44, pp. 26-30.
- HEINS, W. & SCHOOLEY, K., 2006, Achieving Zero Liquid Discharge in SAGD Heavy Oil Recovery, General Electric Company, Water & Process Technologies, Technical Paper.
- HEINS, W; MCNEILL, R.; ALBION, S., 2005, World's First SAGD Facility Using Evaporators, Drum Boilers, and Zero Discharge Crystallizers to Treat Produced Water. In: 6° Canadian International Petroleum Conference, Calgary, Alberta, Canada, June 7-9.
- HENDERSON, S. B.; GRISON, S. J. W.; JOHNSON, P.; RODDIE, B. D., 1999, "Potential impact of production chemicals on the toxicity of produced water discharges from North Sea oil platforms", *Marine Pollution*, v. 38 (12), pp. 1141-1151.
- HERMAN, D.C.; INNISS, W.E.; MAYFIELD, C.I., 1990, "Impact of volatile aromatic hydrocarbons, alone and in combination, on growth of the freshwater alga *Selenastrum capricornutum*", *Aquatic Toxicology*, v. 18, pp. 87-100.
- HESPANHOL, I., 2003, Potencial de reúso de água no Brasil: agricultura, indústria, município e recarga de aquíferos. In: Mancuso, C. S. A; Santos, H. F. (ed.). Reúso de água. Barueri, SP: Manole, p. 37.
- HESS, G.; MORIN, O. J., 1992, "Seawater desalting for Southern California: Technical and economic considerations", *Desalination*, v. 87, pp. 55-68.

- HINTON, J., 2002, *Earthworms as a bioindicator of mercury pollution in an artisanal gold mining community Cachoeira do Piriá, Brazil*, Master dissertation, Institute of Mining Engineering, University of British Columbia, Vancouver, Canada.
- HIRAYAMA, A.; MAEGAITO, M.; KAWAGUCHI, M.; ISHIKAWA, A.; SUEYOSHI, M.; AL-BEMANI, A.S.; AHMED, M.; ESECHIE, H.; AL-MAZRUI, S.A.; AL-KHANJARI, S.S., 2002, Omani oil fields produced water: treatment and utilization. In: International Petroleum Conference and Exhibition in México, Villa Hermosa, pp. 4.
- Hoffman, D., 1981, "Low-Temperature Evaporation Plants", *Chemical Engineering Progress*, pp. 59 - 62.
- ISO 11268-1 (International Organization for Standardization), 1993, Soil quality – Effects of pollutants on earthworms (*Eisenia fetida*) – Part 1: determination of acute toxicity using artificial soil substrate. Geneva, ISO.
- ISO 11268-2 (International Organization for Standardization), 1998, Soil quality – Effects of pollutants on earthworms (*Eisenia fetida*) – Part 2: determination of effects on reproduction, Geneva, ISO.
- ISO 17512-1 (International Organization for Standardization), 2006, Soil quality – avoidance test for testing the quality of soils and of chemicals – test with earthworms (*Eisenia fetida*).
- JING-YING, M. A. et al., 2005, "Development of an evaporation crystallizer for desalination of alkaline organic wastewater before incineration", *Journal of Zhejiang University Science*, v. 6A, n.10, pp. 1100-1106.
- KALLQVIST, T.; SVENSON, A., 2003, "Assessment of ammonia toxicity in tests with the microalga, *Nephroselmis pyriformis*, chlorophyta", *Water Research*, v. 37(3), pp. 477-484.
- KIM, J. K.; SHIN, H. S.; LEE, J. H.; LEE, J. J., LEE, J. H., 2003, "Genotoxic effects of volatile organic compounds in a chemical factory as evaluated by the *Tradescantia* micronucleus assay and by chemical analysis", *Mutation Research*, v. 541, pp. 55-61.

- KHADEMI, M.H.; RAHIMPOUR, M.R.; JAHANMIRI, A., 2008, "Simulation and optimization of a six-effect evaporator in a desalination process", *Chemical Engineering and Processing: Process Intensification*, v. 48, pp. 339-347.
- KOREN A.; NADAV, N., 1994. "Mechanical vapor compression to treat oil field produced water", *Desalination*, v.98, pp. 41-48.
- LAWRENCE, A. W.; MILLER, J. A.; MILLER, D. L.; HAYES, T.D., 1995, "Regional Assessment of Produced Water Treatment and Disposal Practices and Research Needs", *Society of Petroleum Engineers (SPE) 029729*, pp. 373- 392.
- LEI N.º 9.433 – 8 jan. 1997. Institui a Política Nacional de Recursos Hídricos, cria o Sistema Nacional de Gerenciamento de Recursos Hídricos, regulamenta o inciso XIX do art. 21 da Constituição Federal, e altera o art. 1º da Lei nº 8.001, de 13 de março de 1990, que modificou a Lei nº 7.990, de 28 de dezembro de 1989. Diário Oficial da União, Brasília, Seção 1, p.470, 9 de janeiro de 1997.
- MACHADO, C. F.; OLIVEIRA, J. A.; DAVIDE, A.C.; GUIMARÃES, R. M., 2002, "Metodologia para a condução do teste de germinação em sementes de ipê-amarelo", *Cerne*, v. 8, n. 2, pp. 17-25.
- METCALF & EDDY, 1991, *Wastewater engineering: treatment, disposal and reuse*. 3 ed., New York: McGraw-Hill.
- MICHELS, T., 1993, "Recent achievements of low temperature multiple effect desalination in the western areas of Abu Dhabi, UAE", *Desalination*, v. 93, pp. 111-118.
- MILLER, J. E., 2003, Review of water resources and desalination technologies. SAND, p. 55. Disponível em: http://www.sandia.gov/water/docs/MillerSAND2003_0800.pdf. Acesso em: 20 de nov. 2009.
- MINTON, P. E., 1986, *Handbook of Evaporation Technology*. Park Ridge, N.J., United States, 390 p.
- MORIN, O. J., 1993, "Design and operating comparison of MSF and MED systems", *Desalination*, v. 93, pp. 69-109.

- NALEWAJKO, C., OLAVESON, M. M., 1998, Ecophysiological considerations in microalgal toxicity tests. In: Wells, P.G., Lee, K., Blaise, Ch. (Eds.), *Microscale Testing in Aquatic Toxicology*. CRC Press LLC, Boca Raton, FL, pp. 289–309.
- NASSIF, S. M. L.; VIEIRA, I. G.; FERNANDES, G. D. Fatores externos ambientais que influenciam na germinação de sementes. In: *Informativo Sementes do Instituto de 104. Pesquisas e Estudos Florestais*. Escola Superior de Agricultura Luís de Queiroz (ESALQ), Universidade de São Paulo (USP), 1998.
- NEFF, J. M., 2002. *Bioaccumulation in marine organisms. Effect of contaminants from oil well produced water*, 1 ed., Elsevier, London, 452 p.
- OECD, Organization for Economic Cooperation and Development, 1984. Guideline for testing of chemicals: Terrestrial plants, growth test, nº 208.
- OECD, Organization for Economic Co-operation and Development, 1984. Earthworm acute toxicity tests. Guideline for the Testing of Chemicals 207, Paris, France.
- OGP, 2005, The International Association of Oil & Gas Producers. Fate and effects of naturally occurring substances in produced water on marine environment, In: Report 364 (fev.), 36 pp.
- OMOREGIE, E.; ESEYIN, T. G.; OFOJEKWU, P. C., 1994, "Chronic effects of formalin on erythrocyte counts and plasma glucose of Nile Tilapia, *Oreochromis niloticus*", *Asian Fish. Science*, v.7, pp.1-6.
- OWOJORI, O. J., REINECKE, A. J., 2009, "Avoidance behavior of two ecophysiolegically different earthworms (*Eisenia fetida* and *Aporrectodea caliginosa*) in natural and artificial saline soils", *Chemosphere*, v. 75, pp. 279-283.
- PATIN, S., 1999, Environmental impact of the offshore oil and gas industry, EcoMonitor Publishing, New York, 425p.
- PEAK, W. E., 1980, "Desalting seawater by flash evaporation", *Chemical Engineering Progress*, pp. 50-53.
- PERRY, R. H.; GREEN, D. W., 1999, "Heat transfer equipment" in Perry's Chemical Engineers" Handbook. New York: McGraw-Hill Book Company.

- PETERS, K. E., WALTERS, C. C. E MOLDOWAN, J. M., 2005. The Biomarker Guide. v. I: Biomarkers and Isotopes in the Environment and Human History. Cambridge University Press. 2 ed., Cambridge, UK, 471p.
- PETROBRAS, 2008. Missão técnica. Relatório Executivo Final, Ed. Centro de Pesquisas e Desenvolvimento Leopoldo Miguez de Mello (CENPES), da PETROBRAS, 27p.
- RAMBEAU, O.; DE LAFOND, R. M.; BALDONI, P. A.; GOSSELIN, J. P. A.; BACCOU, J. C., 2004, "Low salt petroleum produced water reuse: A farming alternative outside the food chain", *Water Science Technology*, v. 50 (2), pp. 139-147.
- RAND, G. M.; PETROCELLI, J. R., 1985, Fundamentals of aquatic toxicity, Washington, McGraw Hill International Book Company, 666 p.
- RAND, G. M; WELLS, P. G. E., MCCARTY, L. S., 1995, Introduction to aquatic toxicology. In: Fundamentals of aquatic toxicology: effects, environment fate, and risk assessment, 2 ed. London, Taylor & Francis, pp. 3-66.
- RAYA-RODRIGUES, M. T., 2000, O uso de bioindicadores para avaliação da qualidade do ar de Porto Alegre. In: Zurita, M.L.L. (Org.), Tolfo, A.M. (Org.) A qualidade do ar em Porto Alegre. Porto Alegre: Secretaria Municipal de Meio Ambiente, pp. 68-76.
- RAY, J. P. & ENGELHARDT, F. R., 1992, Produced Water: Technological Environmental Issues and Solutions, James P. Ray & F. Rainer Engelhardt Eds., Plenum Press, New York, 616 p.
- REICHERT, G. A. E., BIDONE, F. R. A., 2000, Dinâmica de uma população de minhocas, durante o processo de vermicompostagem, quando submetida à rega com lixiviado de aterro sanitário. XXVII Congresso Interamericano de Engenharia Sanitária e Ambiental.
- REIS, J. L. R., 2003, *Estudo dos Efluentes Líquidos da Indústria de Borracha Sintética com Objetivo de Avaliação da Toxicidade*, Tese de D.Sc., PEQ/COPPE/UFRJ, Rio de Janeiro, RJ, Brasil.
- RESOLUÇÃO Nº. 54, de 28 de novembro de 2005 do Conselho Nacional de Recursos Hídricos - CNRH. Estabelece modalidades, diretrizes e critérios gerais 128 para a

prática de reuso direito não potável de água, e dá outras providências. Diário Oficial da União, Brasília, 09 março 2006.

RODRIGUES, L. H. R., 2002, *Avaliação da sensibilidade de Raphidocelis subcapitata (Chlorococcales, Chlorophyta) ao sulfato de cobre e sulfato de zinco através de testes de toxicidade crônica e determinação da densidade algal por espectrofotometria*. Dissertação de M.Sc., UFRGS, Porto Alegre, Brasil.

SALGADO, P. E. T. & PEZZAGNO, G., 1991, "Indicadores biológicos de exposição ao benzeno", *Rev. Bras. Saúde Ocup.*, v. 19, pp. 25-31.

SCHULI, J. B., 2007, *Previsão de equilíbrio líquido-vapor de misturas contendo água-hidrocarboneto-sal*, Dissertação de M.Sc., PEQ/COPPE/UFRJ, Rio de Janeiro, RJ, Brasil.

SCHULUNDER, E. U., 1983, *Heat Exchange Design Handbook*, v. 3, Section 3. New York: Hemisphere Publishing Corporation.

SILVA, A. C., 2002, *Tratamento do percolado de aterro sanitário e avaliação da toxicidade do efluente bruto e tratado*. Tese de D.Sc., PEQ/COPPE/UFRJ, Rio de Janeiro, RJ, Brasil.

SISINNO, C. L. S, BULUS, M. R. M., RIZZO, A. C., MOREIRA, J. C. 2006, "Ensaio de comportamento com minhocas (*Eisenia fetida*) para avaliação de áreas contaminadas: resultados preliminares para contaminação por hidrocarbonetos", *J. Braz. Soc. Ecotoxicol.*, v. 1, n. 2, pp. 137-140.

SOARES, F. A., 2001, *Comportamento do maracujazeiro amarelo (Passiflora edulis Sims.f. flavicarpa Deg.) sob condições de estresse salino*, Tese de M.Sc., UFPB, Campina grande, PB, Brasil.

SOMMARIVA, C., 2004, *Desalination Management and Economics*. Faversham House Group, Cairo, United Kingdom.

SOUZA, L. F., 2006, "Dessalinização como Fonte Alternativa de Água Potável", *Norte Científico*, v.1, n.1 (dez.).

SPARROW, B. S., 2003, "Empirical equations for the thermodynamic properties of aqueous sodium chloride", *Desalination*, v.159, pp. 161-170.

- STEPHENSON, M. T., 1992, "Components of produced water: a compilation of industry studies". *Journal of Petroleum Technology*, pp. 548-603.
- SWAN, J. M.; NEFF, J. M. & YOUNG, P. C. (eds.), 1994. Environmental Implications of Offshore Oil and Gas Development in Australia – The Findings of an Independent Scientific Review. Australian Petroleum Exploration Association, Sydney. 696 p.
- THOMAS, J. E., 2001, Fundamentos de Engenharia de Petróleo, 2 ed. Rio de Janeiro, Interciência: Petrobras.
- UNEP (United Nations Environment Programme), 1991, Determinations of petroleum hydrocarbons in sediments. Reference methods for marine pollution studies, n.20, 97 p.
- USEPA, 1990. Trimmed spearman-karber (TSK) program version 1.5 ecological monitoring research division. Environmental Monitoring Systems Laboratory, USEPA, Cincinnati, OH.
- USEPA, 1993, A Linear Interpolation Method for Sub-Lethal Toxicity: The Inhibition Concentration (ICp) Approach (Version 2.0), National Effluent Toxicity Assessment Center Technical Report 03-93.
- VEIL, J. A., PUDER, M. G., ELCOCK, D., REDWEIK JÚNIOR, R. J., 2004, "A white paper describing produced water from production of crude oil, natural gas, and coal bed methane". *Report prepared by Argonne National Laboratory for U.S. Department of Energy*. National Energy Technology Laboratory, 87 pp. Disponível em:
http://www.fossil.energy.gov/programs/oilgas/publications/environment_otherpubs/prodwaterpaper.pdf. Acesso em: 19 fev. 2009.
- VIEIRA, F. C. S., 2004, *Toxicidade de Hidrocarbonetos Monoaromáticos do Petróleo sobre Metamysidopsis elongata atlantica (Crustacea: Mysidacea)*. Dissertação de M.Sc., UFSC, Florianópolis, SC, Brasil.
- WALSH, G. E., 1988, "Principles of toxicity testing with marine unicellular algae", *Environmental Toxicology and Chemistry*, v. 7, pp. 979-987.
- WANGBERG, S., BLANCK, H., 1988, "Multivariate patterns in algal sensitivity to chemical compounds", *Ecotoxicol. Environ. Safety*, v.6, pp. 72-82.

WATSON, I. C.; MORIN, O. J.; HENTHORNE, L., 2003, Desalting Handbook for Planners, 3 ed., Desalination and Water Purification Report, n. 72. Disponível em: <http://www.usbr.gov/pmts/water/media/pdfs/report072.pdf>. Acesso em: 10 out. 2009.

YEARDLEY, R. B.; LAZORCHAK, J. M.; GAST, L. C., 1996, "The potential of an earthworm avoidance test for evaluation of hazardous waste sites", *Environmental Toxicology and Chemistry*, v. 15, pp. 1532-1537.

Livros Grátis

(<http://www.livrosgratis.com.br>)

Milhares de Livros para Download:

[Baixar livros de Administração](#)

[Baixar livros de Agronomia](#)

[Baixar livros de Arquitetura](#)

[Baixar livros de Artes](#)

[Baixar livros de Astronomia](#)

[Baixar livros de Biologia Geral](#)

[Baixar livros de Ciência da Computação](#)

[Baixar livros de Ciência da Informação](#)

[Baixar livros de Ciência Política](#)

[Baixar livros de Ciências da Saúde](#)

[Baixar livros de Comunicação](#)

[Baixar livros do Conselho Nacional de Educação - CNE](#)

[Baixar livros de Defesa civil](#)

[Baixar livros de Direito](#)

[Baixar livros de Direitos humanos](#)

[Baixar livros de Economia](#)

[Baixar livros de Economia Doméstica](#)

[Baixar livros de Educação](#)

[Baixar livros de Educação - Trânsito](#)

[Baixar livros de Educação Física](#)

[Baixar livros de Engenharia Aeroespacial](#)

[Baixar livros de Farmácia](#)

[Baixar livros de Filosofia](#)

[Baixar livros de Física](#)

[Baixar livros de Geociências](#)

[Baixar livros de Geografia](#)

[Baixar livros de História](#)

[Baixar livros de Línguas](#)

[Baixar livros de Literatura](#)
[Baixar livros de Literatura de Cordel](#)
[Baixar livros de Literatura Infantil](#)
[Baixar livros de Matemática](#)
[Baixar livros de Medicina](#)
[Baixar livros de Medicina Veterinária](#)
[Baixar livros de Meio Ambiente](#)
[Baixar livros de Meteorologia](#)
[Baixar Monografias e TCC](#)
[Baixar livros Multidisciplinar](#)
[Baixar livros de Música](#)
[Baixar livros de Psicologia](#)
[Baixar livros de Química](#)
[Baixar livros de Saúde Coletiva](#)
[Baixar livros de Serviço Social](#)
[Baixar livros de Sociologia](#)
[Baixar livros de Teologia](#)
[Baixar livros de Trabalho](#)
[Baixar livros de Turismo](#)