



Mafalda Almeida Varela Candeias

Licenciatura em Ciências da Engenharia Química e Bioquímica

Tratamento de Lamas Oleosas e Biodegradação de Efluentes da Refinaria de Sines

Dissertação para obtenção do Grau de Mestre em
Engenharia Química e Bioquímica

Orientador: Maria António Santos, Responsável da Área de Ambiente, Refinaria de Sines - Galp

Co-orientador: Mário José Fernando Eusébio, Doutor, FCT-Nova

Júri:

Presidente: Doutor Pedro Miguel Calado Simões

Arguente: Doutora Mónica Isabel Gonçalves Carvalheira

Vogal: Engenheira Maria António dos Santos



FACULDADE DE
CIÊNCIAS E TECNOLOGIA
UNIVERSIDADE NOVA DE LISBOA

Setembro, 2019

Mafalda Almeida Varela Candeias

Licenciatura em Ciências de Engenharia Química e Bioquímica

**Tratamento de Lamas Oleosas e
Biodegradação de Efluentes da Refinaria de Sines**

Dissertação para obtenção do Grau de Mestre em
Engenharia Química e Bioquímica

Orientador: Maria António Santos, Responsável da Área de Ambiente, Refinaria de Sines - Galp

Co-orientador: Mário José Fernando Eusébio, Doutor, FCT-Nova

Setembro 2019

Tratamento de Lamas Oleosas e Biodegradação de Efluentes da Refinaria de Sines

Copyright © Mafalda Almeida Varela Candeias, Faculdade de Ciências e Tecnologia, Universidade Nova de Lisboa.

A Faculdade de Ciências e Tecnologia e a Universidade Nova de Lisboa têm o direito, perpétuo e sem limites geográficos, de arquivar e publicar esta dissertação através de exemplares impressos reproduzidos em papel ou de forma digital, ou por qualquer outro meio conhecido ou que venha a ser inventado, e de a divulgar através de repositórios científicos e de admitir a sua cópia e distribuição com objetivos educacionais ou de investigação, não comerciais, desde que seja dado crédito ao autor e editor.

Dedico esta dissertação à minha família, amigos e namorado.

AGRADECIMENTOS

A realização da dissertação não seria possível sem a oportunidade dada pela Galp para realizar o estágio nas suas instalações na Refinaria de Sines. Um muito obrigado por tudo o que disponibilizaram para poder realizar o meu trabalho, por me darem a oportunidade de experienciar e vivenciar o ambiente industrial de uma refinaria.

Agradeço a todos os que, na Refinaria de Sines, contribuíram direta ou indiretamente para a minha experiência nesta empresa.

Agradeço à minha faculdade, FCT-UNL, por ter sido a minha segunda casa durante 5 anos, e ser tão boa para os seus alunos.

Agradeço à minha orientadora, Engenheira Maria António Santos, por todo o apoio dado durante o estágio, em especial por toda a confiança depositada em mim.

Ao Professor Mário Eusébio agradeço toda a sua disponibilidade, mesmo fora das horas de expediente, ajuda interminável e incentivo incansável dados durante esta etapa da nossa vida.

Um obrigado especial à doutoranda Ana Rita, por tudo o que fez por mim ao longo deste estágio, pela amizade, pela ajuda infundável, pela confiança no meu trabalho, por todos os conselhos dados e pelos conhecimentos passados. Obrigada Ana.

À área do ambiente, à Eng. Sandra Dias pela sua prontidão a ajudar-me, pela sua disponibilidade e também confiança depositada em mim. Ao laboratório da Refinaria de Sines, em especial à Carla Costa e à Filipa João, à Movimentação de Produtos, em especial à Susete Valente, e à equipa do Parque de Resíduos Sólidos, em especial à Raquel Chainho, agradeço por toda a ajuda ao longo deste estágio, pela disponibilidade por me ajudarem e pela amabilidade comigo.

A todos os meus amigos e namorado que me acompanharam ao longo destes 5 anos, obrigada pela amizade, por tornarem tudo muito melhor. Obrigada por estarem sempre aqui comigo.

Aos meus pais, Fátima Almeida e Paulo Candeias, por me darem a oportunidade de poder estagiar fora de casa e me darem total apoio durante todo o meu percurso académico. Sem eles não estaria onde estou hoje. Ao meu irmão, Ricardo Candeias, por todo o apoio e compreensão durante toda a minha vida.

Obrigada a todos!

“Anybody who has been seriously engaged in scientific work of any kind realizes that over the entrance to the gates of the temple science are written the words: Ye must have faith. It is a quality which the scientist cannot dispense it. “

Max Planck

RESUMO

Este trabalho pretende estudar o desempenho de uma centrífuga de separação trifásica de lamas oleosas com o objetivo de reintroduzir um dos seus componentes no processo e reduzir o volume de lamas descartadas, reduzindo os custos que a Refinaria de Sines tem com o seu descarte.

Foi desenvolvido um método para quantificar a composição das lamas oleosas em água, óleo e sedimentos. Resultados laboratoriais mostraram que as condições ótimas para o funcionamento da centrífuga do laboratório são: 30 min, 76.5°C e 3000 rpm. Foram caracterizadas 12 amostras de pontos diferentes da bacia de lamas em laboratório, em que se obteve uma composição média de 38% em água, 40% em óleo e 23% em sedimentos.

Sendo a variabilidade das lamas a processar elevada, não é possível concluir sobre condições ótimas de operação para a unidade industrial, sendo necessário ajustar os parâmetros do decantador trifásico conforme as características das lamas a processar. O desempenho do polímero, uma poliacrilamida catiónica, é superior quando se tem um maior teor em água. Estima-se que a poupança anual da Refinaria de Sines com a utilização deste pré-tratamento para as lamas é de 164 mil euros.

De modo a analisar a capacidade de biodegradação de Óleos e Gorduras polares e da Carência Química de Oxigénio de um consórcio biológico no efluente após-oxidação e no efluente da bacia de tempestades, realizaram-se três ensaios à escala piloto. Os resultados obtidos nos ensaios para o efluente após-oxidação, no primeiro ensaio, mostram-se promissores, mas, no segundo ensaio o mesmo já não se verifica, sendo que para o 1º ensaio obteve-se uma biodegradação de O&G polares de 69%, mas para o 2º ensaio apenas se obteve uma biodegradação de 30%. Valores de biodegradação tão baixos e com tempos elevados de biodegradação não são viáveis, uma vez que o tempo de residência do efluente na bacia da Refinaria de Sines antes de ser enviado para a ETRM é de 48h.

Palavras-chave: Refinaria, Lamas oleosas, Desidratação de Lamas, Efluentes Aquosos, Biodegradação

ABSTRACT

The present work intends to study the performance of a triphasic decanter of oily sludge with the objective of reintroducing one of its components in the process and reducing the volume of sludge, reducing the costs that the Sines Refinery has with its disposal.

An experimental method was developed to quantify the composition of oily sludge in water, oil and sediments. Laboratory results have shown that the optimal conditions for the laboratory centrifuge operation are: 30 min, 76.5 ° C and 3000 rpm. Twelve samples from different points of the sludge basin were characterized in a laboratory, which obtained an average composition of 38% in water, 40% in oil and 23% in sediment.

As the variability of the sludge to be processed is high, it is not possible to conclude about optimal operating conditions for the industrial unit, being necessary to adjust the parameters of the triphasic decanter according to the characteristics of the sludge to be processed. The performance of the polymer, a cationic polyacrylamide, is superior when the sludge has a higher water content. The average annual savings for the Sines Refinery is estimated at 164 thousand euros, with this sludge pre-treatment.

In order to analyze the biodegradation capacity of Polar Oils and Fat and Chemical Oxygen Deficiency of a biological consortium in the post-oxidation effluent and storm basin effluent, three pilot studies were performed. The results obtained in the post-oxidation effluent tests in the 1st test are promising, but in the 2nd test the same is no longer true, and for the 1st test a polar O&G biodegradation was obtained. 69%, but for the 2nd test only 30% biodegradation was obtained. Biodegradation values so low and with high biodegradation times are not feasible since the residence time of the effluent in the Sines Refinery basin before being sent to the ETRM is 48h.

Keywords: Refinery, Oily sludge, Sludge Dewatering, Wastewater, Biodegradation

ÍNDICE

1	ENQUADRAMENTO E MOTIVAÇÃO	1
1.1	CASO DE ESTUDO – REFINARIA DE SINES	4
1.1.1	<i>Tratamento dos efluentes na Refinaria</i>	4
1.2	OBJETIVOS	7
2	INTRODUÇÃO	9
2.1	EFLUENTES DE REFINARIAS	9
2.1	ÓLEOS E GORDURAS (O&G)	10
2.2	TRATAMENTO FÍSICO	12
2.2.1	<i>Flotação</i>	12
2.2.2	<i>Processo de Coagulação e Flocculação</i>	14
2.2.3	<i>Polímeros: a sua Natureza e Aplicações</i>	16
2.2.4	<i>Carga Superficial de Partículas</i>	17
2.3	LAMAS OLEOSAS DE REFINARIA	18
2.4	PRÉ-TRATAMENTO E TRATAMENTO DE LAMAS OLEOSAS	20
2.4.1	<i>Parâmetros que comprometem a desidratação das lamas</i>	22
2.5	MÉTODOS DE CARACTERIZAÇÃO DE LAMAS OLEOSAS	22
2.6	CENTRIFUGAÇÃO	24
2.6.1	<i>Centrífuga Decantadora</i>	26
2.7	TRATAMENTO BIOLÓGICO - BIOAUMENTAÇÃO	27
2.7.1	<i>Fatores Limitantes</i>	29
2.8	VALIDAÇÃO DE MÉTODOS EXPERIMENTAIS: ERROS EXPERIMENTAIS E ERROS DE MEDIÇÃO	31

3	METODOLOGIA, MATERIAIS E MÉTODOS.....	33
3.1	METODOLOGIA.....	33
3.1.1	<i>Desenvolvimento do Método de Caracterização de Lamas Oleosas.....</i>	<i>34</i>
3.1.2	<i>Estudo do Tratamento de Lamas Oleosas</i>	<i>35</i>
3.1.3	<i>Unidade de Pré-tratamento de Lamas Oleosas da Refinaria de Sines... 36</i>	
3.1.4	<i>Ensaio de Biodegradação de Efluentes Aquosos</i>	<i>39</i>
3.2	MATERIAIS E MÉTODOS	40
3.2.1	<i>Desenvolvimento do Procedimento Experimental</i>	<i>40</i>
3.2.2	<i>Ensaio Piloto</i>	<i>42</i>
3.3	MÉTODOS ANALÍTICOS.....	43
	<i>pH</i>	<i>43</i>
	<i>Carência Química de Oxigénio (CQO)</i>	<i>44</i>
	<i>Sólidos Totais Suspensos (TSS)</i>	<i>45</i>
	<i>Óleos e Gorduras (O&G)</i>	<i>45</i>
	<i>Compostos fenólicos</i>	<i>46</i>
	<i>Sulfuretos</i>	<i>46</i>
	<i>Sicidade</i>	<i>46</i>
	<i>Determinação de densidades</i>	<i>47</i>
	<i>Determinação de erros de medição</i>	<i>47</i>
4	DISCUSSÃO DE RESULTADOS	49
4.1	DESENVOLVIMENTO DO PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL PARA CARACTERIZAÇÃO DE LAMAS OLEOSAS.....	49
4.1.1	<i>Otimização das condições de centrifugação</i>	<i>49</i>
4.1.2	<i>Caracterização e Quantificação das Fases Aquosa e Oleosa</i>	<i>52</i>
4.1.3	<i>Caracterização e Quantificação da Fase Sólida</i>	<i>54</i>
4.1.4	<i>Escolha de Solventes.....</i>	<i>54</i>
4.1.5	<i>Validação do Procedimento Experimental</i>	<i>55</i>
4.2	CARACTERIZAÇÃO MÉDIA DA BACIA DE LAMAS DA REFINARIA DE SINES	60
4.3	CASE STUDY DA REFINARIA DE SINES – UNIDADE REAL.....	66
4.3.1	<i>Amostras recolhidas nos dias 23 e diariamente de 27 a 30 de Maio.....</i>	<i>66</i>
4.3.2	<i>Amostras recolhidas no dia 26 de Julho</i>	<i>69</i>
4.4	DETERMINAÇÃO DE DENSIDADES	73
4.5	ANÁLISE DE CUSTO-BENEFÍCIO	74
4.6	ENSAIOS DE BIODEGRADAÇÃO	75
4.6.1	<i>Efluente após-oxidação</i>	<i>76</i>

4.6.2	<i>Efluente da bacia de tempestades.....</i>	<i>89</i>
5	CONCLUSÕES E PROPOSTAS DE TRABALHOS FUTUROS.....	97
	REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS.....	101
I.	ANEXO.....	111
	PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL PARA CARACTERIZAÇÃO DE LAMAS OLEOSAS.....	111
	COMPOSIÇÃO DA BACIA DE LAMAS.....	113
	CONDIÇÕES DE OPERAÇÃO DA UNIDADE DE CENTRIFUGAÇÃO DA REFINARIA DE SINES.....	115
	DENSIDADES OBTIDAS.....	116
II.	ANEXO.....	117
	RESULTADOS DE BIODEGRADAÇÃO.....	117

LISTA DE FIGURAS

FIGURA 1.1 - CIRCUITO DE EFLUENTES DA REFINARIA DE SINES	6
FIGURA 2.1 - MECANISMOS DE FORMAÇÃO DE AGLOMERADOS SÓLIDO-BOLHA.	14
FIGURA 2.2 – PROCESSO DE COAGULAÇÃO/FLOCULAÇÃO.....	15
FIGURA 2.3 - TIPOS DE ERROS DE MEDIÇÃO.	32
FIGURA 2.4 - ESQUEMA REPRESENTATIVO PARA A UNIDADE DE CENTRIFUGAÇÃO DA REFINARIA DE SINES.....	25
FIGURA 2.5 - PREPARAÇÃO DO FLOCULANTE.	25
FIGURA 2.6 - FUNCIONAMENTO DE UMA CENTRÍFUGA TRIFÁSICA.	26
FIGURA 3.1 - TRABALHO REALIZADO.	33
FIGURA 3.2 –IMAGEM SATÉLITE DA REFINARIA DE SINES.....	35
FIGURA 3.3 - RECOLHA DE AMOSTRAS DA BACIA DE LAMAS NO DIA 3 DE MAIO DE 2019.	35
FIGURA 3.4 – UNIDADE DE CENTRIFUGAÇÃO TRIFÁSICA - REFINARIA DE SINES.	36
FIGURA 3.5 - TANQUE PULMÃO DA UNIDADE REAL DA REFINARIA DE SINES.	37
FIGURA 3.6 - TANQUE DE PREPARAÇÃO DE FLOCULANTE.	38
FIGURA 3.7 - CENTRÍFUGA TRIFÁSICA DA REFINARIA DE SINES.	38
FIGURA 3.8 - ZONA DE SAÍDA DAS LAMAS DESIDRATADAS.....	39
FIGURA 3.9 - CENTRÍFUGA ORTO ALRESA, MODELO DIGTOR 21 C.	41
FIGURA 3.10 - TUBO USADO NA CENTRÍFUGA DE LABORATÓRIO.....	42
FIGURA 3.11 - MONTAGEM DOS ENSAIOS PILOTO.	43
FIGURA 3.12 - DIGESTOR HACH LANGE.....	44
FIGURA 3.13 - ESPETROFOTÓMETRO HACH LANGE.	45
FIGURA 4.1 – RESULTADO DA CENTRIFUGAÇÃO.	50
FIGURA 4.2 - RESULTADO DA CENTRIFUGAÇÃO.	50
FIGURA 4.3 - RESULTADOS DE CENTRIFUGAÇÕES.....	51

FIGURA 4.4 - BANHO DE GELO APÓS CENTRIFUGAÇÃO.	52
FIGURA 4.5 - FASE DE DECANTAÇÃO DA FASE LÍQUIDA OBTIDA.....	53
FIGURA 4.6 - FILTRAÇÃO DE SÓLIDOS DA FASE OLEOSA.	53
FIGURA 4.7 - A) AMPOLA DE CENTRIFUGAÇÃO APÓS EXTRAÇÃO DAS FASES AQUOSA E OLEOSA. B) AMPOLA DE CENTRIFUGAÇÃO APÓS EXTRAÇÃO DE FASES.	54
FIGURA 4.8 - CARACTERIZAÇÃO DAS LAMAS RECOLHIDAS NO DIA 26 DE MARÇO DA BACIA DE LAMAS -	57
FIGURA 4.9 - PERDAS DE MASSA POR ETAPAS.	58
FIGURA 4.10 - FILTRO DE SÓLIDOS COM SÓLIDOS E ÓLEO.....	59
FIGURA 4.11 - A) SÓLIDOS COM ETANOL, B) SÓLIDOS APÓS FASE DE SECAGEM.	60
FIGURA 4.12 - CQO DA FASE AQUOSA OBTIDA EM CADA AMOSTRA.	61
FIGURA 4.13 - O&G TOTAIS E O&G APOLARES DA FASE AQUOSA OBTIDA POR AMOSTRA.....	61
FIGURA 4.14 - COMPOSIÇÃO DAS AMOSTRAS RECUPERADAS E TAXAS DE PERDA DE MASSA.	62
FIGURA 4.15 - CARACTERIZAÇÃO NORMALIZADA DAS AMOSTRAS RECOLHIDAS DA BACIA DE LAMAS.....	63
FIGURA 4.16 - DIAGRAMA <i>ISHIKAWA</i> PARA ERROS DE MEDIÇÃO.	65
FIGURA 4.17 - CARACTERIZAÇÃO DO <i>INPUT</i> DA UNIDADE REAL DOS DIAS 23, 27, 28, 29 E 30 DE MAIO.....	67
FIGURA 4.18 - CQO NA FASE AQUOSA À SAÍDA DA CENTRÍFUGA.	68
FIGURA 4.19 - O&G DA FASE AQUOSA À SAÍDA DA CENTRÍFUGA.	68
FIGURA 4.20 - VELOCIDADE RELATIVA E TEOR DE HUMIDADE NAS LAMAS DESIDRATADAS RECOLHIDAS EM MAIO.....	69
FIGURA 4.21 - CARACTERIZAÇÃO DO <i>INPUT</i> DA UNIDADE REAL DO DIA 26/07/2019.....	70
FIGURA 4.22 - HUMIDADE E SICIDADE VS. VELOCIDADE RELATIVA.	71
FIGURA 4.23 - TSS VS. VELOCIDADE RELATIVA.....	72
FIGURA 4.24 - CUSTO DE DESCARTE COM LAMAS OLEOSAS.	75
FIGURA 4.25 - BIODEGRADAÇÃO DE O&G TOTAIS NO 1º ENSAIO.....	77
FIGURA 4.26 - BIODEGRADAÇÃO DE O&G POLARES NO 1º ENSAIO.....	78
FIGURA 4.27 - BIODEGRADAÇÃO DE O&G APOLARES NO 1º ENSAIO.	79
FIGURA 4.28 - BIODEGRADAÇÃO DE O&G TOTAIS NO 2º ENSAIO.....	79
FIGURA 4.29 - BIODEGRADAÇÃO DE O&G POLARES NO 2º ENSAIO.....	80
FIGURA 4.30 - BIODEGRADAÇÃO DE O&G APOLARES NO 2º ENSAIO.	81
FIGURA 4.31 - BIODEGRADAÇÃO DE CQO NO 1º ENSAIO.	82
FIGURA 4.32 - BIODEGRADAÇÃO DE CQO NO 2º ENSAIO.	82
FIGURA 4.33 - BIODEGRADAÇÃO DE COMPOSTOS FENÓLICOS (1º ENSAIO).....	84
FIGURA 4.34 - BIODEGRADAÇÃO DE COMPOSTOS FENÓLICOS (2º ENSAIO).....	84
FIGURA 4.35 - ASPETO DO EFLUENTE APÓS-OXIDAÇÃO (1º ENSAIO).....	86
FIGURA 4.36 - AMOSTRA DE EFLUENTE APÓS-OXIDAÇÃO (1º ENSAIO).	87
FIGURA 4.37 - ASPETO DO EFLUENTE APÓS-OXIDAÇÃO (2º ENSAIO).....	87
FIGURA 4.38 - AMOSTRAS DO EFLUENTE APÓS-OXIDAÇÃO (2º ENSAIO).	88
FIGURA 4.39 - BIODEGRADAÇÃO DE O&G TOTAIS NO EFLUENTE DA BACIA DE TEMPESTADES.....	90
FIGURA 4.40 - BIODEGRADAÇÃO DE O&G POLARES NO EFLUENTE DA BACIA DE TEMPESTADES.	91

FIGURA 4.41 – BIODEGRADAÇÃO DE O&G APOLARES NO EFLUENTE DA BACIA DE TEMPESTADES.	92
FIGURA 4.42 – BIODEGRADAÇÃO DE CQO NO EFLUENTE DA BACIA DE TEMPESTADES.....	92
FIGURA 4.43 – BIODEGRADAÇÃO DE COMPOSTOS FENÓLICOS NO EFLUENTE DA BACIA DE TEMPESTADES.....	93
FIGURA 4.44 – BIODEGRADAÇÃO DE SULFURETOS NO EFLUENTE DA BACIA DE TEMPESTADES.	94
FIGURA 4.45 - ASPETO DO EFLUENTE DA BACIA DE TEMPESTADES (TODAS AS AMOSTRAS)	95
FIGURA 4.46 - AMOSTRAS DO EFLUENTE DA BACIA DE TEMPESTADES.....	96

LISTA DE TABELAS

TABELA 2.1 - TIPOS DE EFLUENTES E RESPECTIVOS PESOS NO VOLUME TOTAL DE EFLUENTES GERADOS.	10
TABELA 2.2 - TIPOS DE PRÉ-TRATAMENTO E TRATAMENTO DE LAMAS OLEOSAS.	20
TABELA 2.3 - PRÉ-TRATAMENTO ÀS LAMAS OLEOSAS.....	21
TABELA 2.4 - COMPOSIÇÃO DE LAMAS OLEOSAS ENCONTRADAS NA LITERATURA.....	23
TABELA 2.5 - GÊNEROS DE BACTÉRIAS E FUNGOS COM CAPACIDADE DE BIODEGRADAÇÃO DE HIDROCARBONETOS ...	28
TABELA 3.1 - ENSAIOS REALIZADOS NO LABORATÓRIO PARA AS CONDIÇÕES DA CENTRÍFUGA.	34
TABELA 3.2 - RECOLHA DE AMOSTRAS PARA ENSAIOS DE BIODEGRADAÇÃO.....	40
TABELA 4.1 - RESULTADOS OBTIDOS PARA A REPETIBILIDADE E REPRODUTIBILIDADE.....	56
TABELA 4.2 - CARACTERIZAÇÃO DAS LAMAS RECOLHIDAS COM BASE NAS EXPERIÊNCIAS LABORATORIAIS.....	57
TABELA 4.3 - COMPOSIÇÃO NORMALIZADA MÉDIA DA BACIA DE LAMAS DA REFINARIA DE SINES.	63
TABELA 4.4 - COMPOSIÇÃO MÉDIA, CONTABILIZANDO A MASSA PERDIDA, DA BACIA DE LAMAS.....	63
TABELA 4.5 - COMPOSIÇÃO BACIA DE LAMAS, MÁXIMO E MÍNIMO.....	64
TABELA 4.6 - IDENTIFICAÇÃO DAS AMOSTRAS DOS DIAS 23, 27, 28, 29 E 30.....	66
TABELA 4.7 - DENSIDADES DE LAMAS E FASE OLEOSA OBTIDAS.	73
TABELA 4.8 - CARACTERIZAÇÃO INICIAL DO EFLUENTE APÓS OXIDAÇÃO, 1º E 2º ENSAIOS.....	76
TABELA 4.9 - RESULTADOS DE BIODEGRADAÇÃO PARA O EFLUENTE APÓS-OXIDAÇÃO.....	89
TABELA 4.10 - CARACTERIZAÇÃO INICIAL DO EFLUENTE DA BACIA DE TEMPESTADES.	90
TABELA I.1 - COMPOSIÇÃO DAS AMOSTRAS DA BACIA DE LAMAS.....	113
TABELA I.2 - COMPOSIÇÃO NORMALIZADA DAS AMOSTRAS DA BACIA DE LAMAS E RESPECTIVOS ERROS.....	114
TABELA I.3 - CONDIÇÕES DE OPERAÇÃO DA CENTRÍFUGA DA REFINARIA DE SINES.....	115
TABELA I.4 - DENSIDADES OBTIDAS PARA AS LAMAS DA BACIA DE LAMAS.	116
TABELA I.5 - DENSIDADES OBTIDAS PARA AMOSTRAS DE FASE OLEOSA OBTIDA EM LABORATÓRIO DE AMOSTRAS DO DIA 26/07/2019.	116

TABELA II.1 - RESULTADOS OBTIDOS PARA A BIODEGRADAÇÃO DO EFLUENTE APÓS-OXIDAÇÃO (1º ENSAIO).	117
TABELA II.2 - RESULTADOS OBTIDOS PARA A BIODEGRADAÇÃO DO EFLUENTE APÓS-OXIDAÇÃO (2º ENSAIO).	118
TABELA II.3 - RESULTADOS OBTIDOS PARA A BIODEGRADAÇÃO DO EFLUENTE DA BACIA DE TEMPESTADES.	118

SIGLAS

RS Refinaria de Sines

AdSA Águas de Santo André

ETAR Estação de Tratamento de Águas Residuais

ETRM Estação de Tratamento de Águas Residuais de Ribeira de Moinhos

mbpd mil barris por dia

DP Descarga Penalizante

CQO Carência Química de Oxigénio

TSS Sólidos Totais Suspensos

O&G Óleos e Gorduras

FCC *Fluid Catalytic Cracker*

IBC *Intermediate Bulk Container*

CBO Carência Bioquímica de Oxigénio

COT Carbono Orgânico Total

SMEWW *Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater*

APA Agência Portuguesa do Ambiente

COV Compostos Orgânicos Voláteis

BAL Bacia de Águas Limpas

BAAC Bacia de Águas Acidentalmente Contaminadas

PAH *Polycyclic Aromatic Hydrocarbons*

IFT *Interfacial tension* (Tensão interfacial)

1 ENQUADRAMENTO E MOTIVAÇÃO

Com o crescimento populacional a aumentar há um conseqüente aumento da necessidade de consumo de água por todo o mundo. Sendo a água potável um recurso natural escasso e não estando acessível uniformemente a toda a população mundial, há cada vez mais uma preocupação pela qualidade da água e pela descontaminação da mesma comum a toda a humanidade e às indústrias consumidoras deste recurso. É, então, importante ter em consideração a contaminação das águas e investir no tratamento de águas residuais tendo em vista a legislação ambiental (Decreto-Lei nº 236/98 de 1 de agosto).

A Galp é uma empresa com segmento de mercado na geração de energia que possui duas refinarias em Portugal. Uma das refinarias é situada em Sines, sendo que esta é a maior produtora de combustível, com uma capacidade de destilação de 220 mbpd. A outra refinaria situa-se em Matosinhos e tem uma capacidade de processar 110 mbpd. A Refinaria de Sines (RS) detém 70% do total da refinação em Portugal [1].

As operações de exploração e de refinação do crude podem gerar grandes quantidades de efluentes oleosos e lamas oleosas [2]. Cerca de 80% das lamas e resíduos sólidos produzidos nas refinarias é considerado perigoso devido à presença de compostos orgânicos tóxicos e metais pesados [3]. Estima-se que a quantidade de água residual gerada no processamento de crude equivale a entre 0,4 e 1,6 vezes o volume de crude processado [4].

Havendo um contacto direto entre a água e o óleo processado há contaminação água por hidrocarbonetos, sulfuretos, amónia, compostos fenólicos e entre outros, que são solúveis em água [5].

Na Refinaria de Sines, em 2017, foram gerados 5 697 mil m³ de efluentes, em que 89% provêm da produção [2]. A dessalinização do crude na Refinaria de Sines gera entre 85-100 m³/h de efluente, representando cerca de 1/3 do efluente gerado.

Na RS existe um pré-tratamento dos efluentes gerados, sendo que, posteriormente, os efluentes são enviados para a ETAR de Ribeira dos Moinhos (ETRM) da empresa AdSA (Águas de Santo André), onde se procede ao tratamento final do efluente industrial.

Existe uma tarifa associada à descarga de efluentes na ETRM. A Refinaria deve proceder para que os seus efluentes estejam dentro dos limites de descarga, impostos pela AdSA de acordo com o estipulado no RARISA (2007). Caso a concentração de um dos contaminantes ultrapasse a sua concentração máxima implementada aplica-se o pagamento de uma penalização.

Com base na classe de descarga, que varia com a qualidade e quantidade do efluente, são definidos diferentes limites para cada parâmetro, é possível observar na Tabela 1.1. as concentrações limites de concentração de cada contaminante e as diferentes classes. A monitorização destes parâmetros é realizada à saída para a ETRM e a classe do efluente é calculada com base na classe definida pelo contaminante em maior concentração. No caso de se exceder os limites da classe V, o efluente é classificado como descarga penalizante e é imputada à RS uma penalização, referente a um acréscimo da tarifa aplicada em 15% [6]. O acréscimo máximo à tarifa aplicada é cumulativo até 75%. A tarifa é proporcional ao volume de efluente enviado para tratamento na ETRM.

Os contaminantes que mais contribuem para a atribuição de descarga penalizante ao efluente são, essencialmente, óleos e gorduras (O&G) [5].

Surge como hipótese recorrer a um consórcio biológico da empresa BioTask cujo objetivo será tratar o efluente final enviado para a ETRM, composto por efluente proveniente da bacia de oxidação (OP-P212) e efluente proveniente da bacia de tempestades (TE-V60).

A necessidade de tratar estes dois efluentes surge em duas situações em particular: quando o cruído *mix* a ser processado é ácido, provocando um aumento de concentração de óleos e gorduras polares no efluente final [7], e quando o nível da bacia de tempestades é elevado, correndo o risco de causar um *overflow*. Por vezes, a água que está nesta bacia é enviada diretamente para a ETRM o que, normalmente, leva a que sejam impostas tarifas mais elevadas pois este efluente não é pré-tratado nem controlado de outras formas.

Tabela 1.1. Classificação da Água Residual Industrial de acordo com o RA-RISA [6].

Parâmetro	Classe					Descarga penalizante
	I	II	III	IV	V	
pH	6-9	6-9	6-9	6-9	4,5-10	>10
CQO (mg/L)	<150	150-300	300-600	600-1000	1000-2000	>2000
SST (mg/L)	<100	100-200	200-300	300-500	500-1000	>1000
O&G (mg/L)	<5	5-20	20-35	35-50	50-100	>100
Sulfuretos (mg/L)	<2	2-4	4-7	7-10	10-20	>20
Fenóis (mg/L)	<5	5-10	10-15	15-20	20-40	>40
Amónia (mg/L)	<125					>125

Um dos constrangimentos do pré-tratamento de efluentes na indústria da refinação é precisamente a quantidade de lamas produzidas [8].

Na Refinaria de Sines, as lamas provenientes de todos os processos de limpeza são descarregadas na bacia de lamas. O descarte destas lamas sem a existência de um pré-tratamento às mesmas leva a que a RS tenha custos elevados com o descarte devido à sua composição rica em água e óleo.

Torna-se necessário tratar estas lamas de modo a recuperar o óleo e a água presentes de forma a que possam ser reintroduzidos no processo. Desta forma é reduzida a quantidade de resíduo sólido e, conseqüentemente, o custo para descartar este resíduo.

Para pré-tratar as lamas da Refinaria de Sines foi feito um estudo de melhoria de operação de um decantador trifásico, que irá entrar em funcionamento no decorrer deste trabalho. Este processo de pré-tratamento de lamas é constituído por um caudal de alimentação de lamas e três correntes de saída, as lamas desidratadas, com menor teor de água possível, o óleo, que pode ser recuperado para *slops* e a água.

1.1 Caso de estudo – Refinaria de Sines

1.1.1 Tratamento dos efluentes na Refinaria

Na Refinaria de Sines os efluentes seguem diferentes destinos conforme o seu tipo: águas de tempestade, efluentes salinos, águas oleosas, águas acidentalmente contaminadas, efluentes químicos e efluentes sanitários [5].

As águas de tempestade provenientes de zonas em que o risco de contaminação com hidrocarbonetos, ou produtos químicos, é negligenciável são encaminhadas para a Bacia de Águas Limpas (BAL). Esta água pode ser descarregada para rio após ser analisada e verificada a sua qualidade, que corresponde à qualidade imposta pela legislação ambiental e pela Agência Portuguesa do Ambiente (APA). Caso haja contaminação da água, esta é encaminhada para a ETRM. A água de tempestade é usada também como água de *make-up* para a Bacia de Serviço de Incêndio (BSI).

Os efluentes salinos gerados nas torres de refrigeração e aquando da desmineralização de água bruta, são recolhidos na Bacia de Águas Salinas, denominada de OP-V70. Os efluentes salinos são descarregados por via de emissário submarino, como tal, é necessário monitorizar a qualidade da água antes de a descarregar. Em caso de contaminação desta água, é interrompida a descarga no meio aquático e o efluente é encaminhado para a Bacia de Águas Acidentalmente Contaminadas (BAAC).

A BAAC recebe águas recolhidas nas zonas de processo, águas de limpeza de pavimento e efluentes salinos contaminados. Visto que esta água pode conter vestígios de óleos e outros produtos químicos é um risco enviá-la para o meio aquático. Nesta bacia ocorre a decantação de sólidos suspensos e óleos. Os óleos são removidos com um *skimmer* de óleos e enviados para *slops* para serem reprocessados na unidade de destilação, misturado com crude. O efluente com poucos óleos é enviado para a Bacia de Equalização, denominada por OP-V61C.

Efluentes oleosos contemplam a água de processo que esteve em contacto direto com o crude na unidade de dessalinização ou noutras unidades de refinação. Parte deste efluente é gerado aquando do armazenamento. Os tanques de armazenamento de crude, após decantação, contêm água no fundo e sedimentos. Produtos da destilação também contêm água de processo e os fundos dos tanques de armazenamento destes produtos são drenados continuamente para garantir que os produtos estão dentro das especificações como matéria-prima ou produto acabado.

Os óleos e sedimentos drenados desses tanques são encaminhados para separadores gravíticos primários, denominados por separadores API (*American Petroleum Institute*) e CPI (*Coalescence Plate Interceptor*), para recuperação de óleos não-emulsionados, por uma separação física. Os óleos recuperados são enviados para *slops*, enquanto a água com óleo emulsionado e gotículas é bombeada para a Bacia de Equalização.

Os efluentes oleosos provenientes da utilização de água nas unidades de refinação são, normalmente, denominados por águas de processos ou águas ácidas. Águas ácidas são tratadas nas unidades de *strippagem* de águas ácidas (SWS), em que vapor é injetado em contracorrente com as águas ácidas para remover amónia solúvel (NH_3), ácido sulfídrico (H_2S) e compostos voláteis [9]. O gás ácido resultante desta operação é enviado para unidades *Claus*, enquanto o efluente desta operação e águas de processos são enviados para os separadores API/CPI e posteriormente para a Bacia de Equalização.

Na Bacia de Equalização dá-se a homogeneização do caudal, da temperatura e da carga poluente dos efluentes das Fábricas I e II, Figura 1.1.

Em caso de contingência, os efluentes podem ser redirecionados para a Bacia de Tempestade, denominada internamente como TE-V60, onde podem ser retidos até três dias. Após esta homogeneização o efluente é enviado para uma unidade de flotação por ar dissolvido, em que ar e coagulante/floculante químico são adicionados para promover a agregação dos óleos emulsionados e a sua acumulação à superfície do efluente, para que esta camada superficial seja raspada e enviada para um tanque de *slops*. A água clarificada com valores de óleo livre abaixo dos 5-10 ppm circula para uma bacia arejada com injeção de oxigênio para oxidar e tratar os sulfuretos, compostos fenólicos e compostos orgânicos dissolvidos. É na BAAC que é feita a correção de pH ao efluente, para valores entre 7 e 9, com dióxido de carbono. Após todas as correções física químicas ao efluente, este é descarregado para a ETRM.

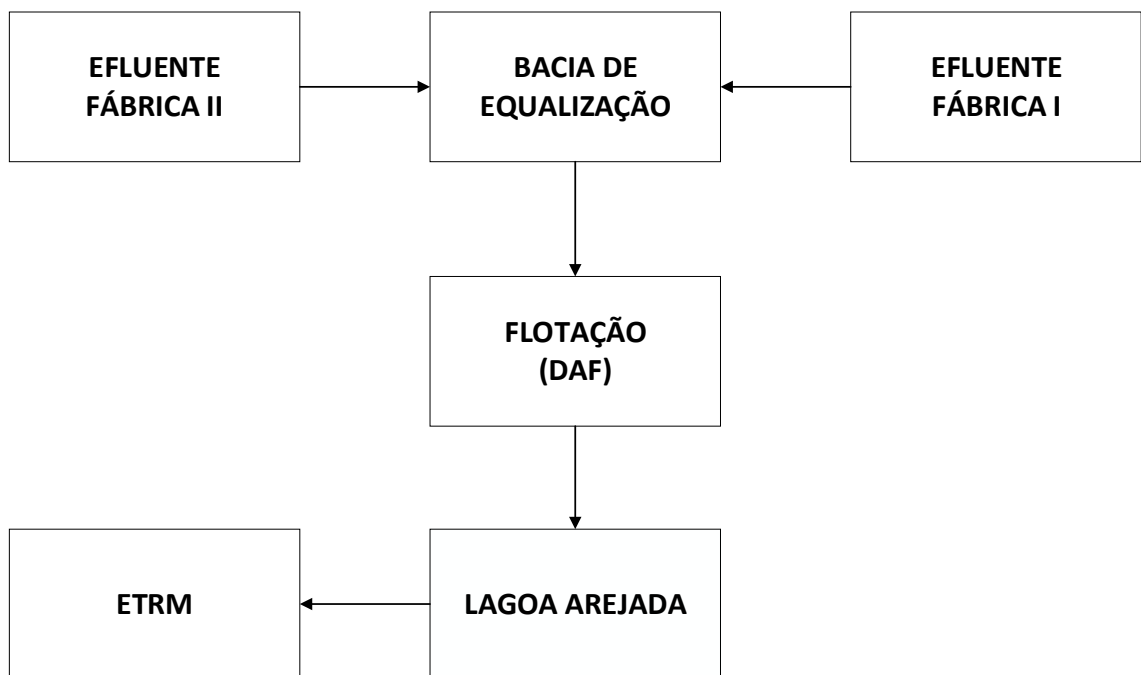


Figura 1.1 - Circuito de efluentes da Refinaria de Sines

Os efluentes sanitários e efluentes químicos provenientes do laboratório são enviados diretamente para uma lagoa arejada.

1.2 Objetivos

Os objetivos deste trabalho são:

- Desenvolvimento de um método experimental de caracterização de lamas oleosas;
- Caracterização da alimentação à centrífuga trifásica e da variabilidade das lamas;
- Avaliação do custo-benefício da nova unidade de tratamento de lamas oleosas da Refinaria de Sines, usando os cenários da variabilidade estudados no ponto anterior;
- Avaliar o desempenho do consórcio biológico no tratamento dos efluentes após oxidação (OP-P212) e bacia de tempestades (TE-V60) da Refinaria de Sines.

2

2 INTRODUÇÃO

2.1 Efluentes de Refinarias

A refinaria é uma unidade fabril que requer o consumo de elevadas quantidades de água para as diversas operações de refinação do crude.

A água é utilizada para diversas operações, tais como [10]:

- Água para refrigeração;
- Água de processo, tem contacto direto com hidrocarbonetos;
- Água para caldeira, para a produção de vapor;
- Rede de Incêndios;
- Água para utilidades.

A água que é gerada no processo tem várias categorias [11]:

- Efluente de desalters;
- Água ácidas;
- Drenagens de tanque;
- Soda exausta.

Os processos de refinação que mais contribuem para a geração de efluentes são a destilação atmosférica e o *cracking* catalítico. Na Tabela 2.1 é possível observar os processos de refinação, a caracterização de cada efluente gerado por cada um desses processos e o seu peso no total de efluentes gerados [12].

Tabela 2.1 - Tipos de efluentes e respectivos pesos no volume total de efluentes gerados [12].

	<i>Descrição do efluente</i>	<i>Percentagem do total de efluente gerado</i>
<i>Destilação</i>	Água Ácida (sulfureto de hidrogénio, amónia, sólidos suspensos, cloretos, mercaptanos e fenol)	44%
<i>FCC</i>	Água Ácida (sulfureto de hidrogénio, amónia, sólidos suspensos, óleo, fenol e cianetos)	26%
<i>Reforming Catalítico</i>	Água Ácida (sulfureto de hidrogénio, amónia, sólidos suspensos, mercaptanos, óleo)	10%
<i>Alquilação</i>	Corrente de hidróxido de potássio gasto (ácido sulfídrico)	4%
<i>Dessalinização</i>	Água de lavagem do crude (sais, metais, sólidos, sulfureto de hidrogénio, amónia e fenol)	4%
<i>Visbreaking</i>	Água ácida (sulfureto de hidrogénio, amónia, sólidos suspensos, sólidos dissolvidos e fenol)	3%
<i>Catalytic Hydrocracking</i>	Água ácida (sulfureto de hidrogénio, amónia e sólidos suspensos)	3%
<i>Coking</i>	Água ácida (sulfureto de hidrogénio, amónia e sólidos suspensos)	2%
<i>Isomerização</i>	Água ácida (sulfureto de hidrogénio e amónia) e Água de lavagem cáustica (cloreto de cálcio e sais cloreto)	2%
<i>Hidrotratamento catalítico</i>	Água ácida (sulfureto de hidrogénio, amónia, sólidos suspensos e fenol)	2%

2.1 Óleos e Gorduras (O&G)

Entre os diferentes contaminantes de efluentes, os O&G são o contaminante em maior concentração nos efluentes da indústria de refinação, em que a sua concentração pode variar entre 10 a 3200 mg/L de efluente [13].

Estes podem ser de origem polar ou apolar. Os óleos apolares contêm hidrocarbonetos que são insolúveis em água, com cadeias ramificadas de hidrocarbonetos ou lineares). Os óleos polares contêm compostos orgânicos na água residual como compostos fenólicos, aromáticos, heterocíclicos, bem como substâncias não saturadas que são substâncias importantes polares [14].

O&G pode existir sob três formas no efluente: livre, disperso ou emulsionado [13], [15]. A diferença entre os três tipos prende-se no seu tamanho. Numa mistura de óleo e água, pode-se ter:

- Óleo livre, caracterizado por ter um tamanho de gotículas superior a 150 μm , podendo ser removido por separação gravítica ou por raspagem.
- Óleo disperso é caracterizado por apresentar um diâmetro de gotículas entre 20 a 150 μm .
- Óleo emulsionado é caracterizado pelas suas gotículas terem um diâmetro inferior a 20 μm . Para óleos emulsionados, a separação gravítica não é eficaz. *Yokogawa Corporation of America* sugere uma separação química, diminuindo o pH e adição de oxigénio ou azoto dissolvido, como flotação [16].

A distribuição do tamanho das gotículas de óleo é importante para a determinação do sistema de separação água-óleo e sua eficiência [15].

Para o tratamento dos O&G apolares são efetuadas vários passos físico-químicos que funcionam por ação da gravidade, decantação, centrifugação, coagulação e flotação.

Na separação por gravidade usam-se separadores API (*American Petroleum Industry*), que são decantadores. Para a remoção de óleos, quanto maior for a concentração, maior é a sua eficácia [17]. No entanto, não são eficazes na remoção de partículas de óleo e emulsões com dimensões menores, tendo de recorrer a processos químicos para remoção de partículas de óleos de menores dimensões [3], [18]. As partículas de óleo que aderem à superfície de partículas sólidas são facilmente removidas num processo de sedimentação.

Os óleos que permanecem à superfície da água impedem a penetração da luz natural e oxigenação, provocando o atrofio dos animais marinhos [19]. A descarga deste tipo de contaminante no sistema aquático provoca problemas a nível ambiental de tal ordem que foram criadas legislações de modo a restringir a concentração deste contaminante nas descargas submarinas [19].

2.2 Tratamento Físico

Os tratamentos primário e secundário de efluentes são baseados em processos físicos. As operações unitárias importantes, que derivam de processos físicos são a equalização, sedimentação, flotação, filtração, *stripping*, adsorção, entre outras [20].

2.2.1 Flotação

A flotação é o processo físico que tem como objetivo separar as partículas sólidas da fase líquida [21]. É um processo que começou a ser utilizado no tratamento de efluentes no ano 1970 [22]. Pode ser descrito como um processo de separação gravítica no qual bolhas de gás se agregam às partículas sólidas, causando uma densidade aparente do aglomerado bolha-sólido, menor que a densidade da água, flutuando à superfície [23].

Existem diferentes métodos de flotação, entre eles a flotação eletrolítica, a flotação de ar disperso e a flotação de ar dissolvido (DAF).

No processo de flotação eletrolítica a geração de bolhas de hidrogénio e oxigénio na solução aquosa é realizada pela passagem de uma corrente elétrica direta (DC) entre dois elétrodos. Uma vez que os tamanhos de bolha gerados são pequenos, a carga superficial é restringida aos 4 m/h. Este tipo de flotação é restringido a estações de tratamento de efluentes com capacidade de tratamento menor, suportando caudais de tratamento de efluentes entre 10 m³/h e 20 m³/h [23].

No processo de flotação por ar disperso, as bolhas de ar são formadas com a introdução do ar diretamente na fase aquosa. As bolhas são produzidas por agitadores que

giram a alta velocidade, criando assim bolhas de grande magnitude (cerca de 1000 μm de diâmetro), este tipo de flotação não é adequado ao tratamento de efluentes [23], [24].

No processo de flotação por ar dissolvido, as bolhas são produzidas pela redução de pressão da corrente de água saturada com ar. Os três tipos de flotação por ar dissolvido principais são: flotação a vácuo, micro-flotação e flotação pressurizada, sendo esta última a mais utilizada. Os aglomerados de bolha-sólido podem formar-se através de três mecanismos distintos: aprisionamento das bolhas entre uma rede de condensação de partículas sólidas, crescimento das bolhas dentro do floco e agregação das bolhas e dos sólidos durante a colisão entre os mesmos [23].

Na flotação por ar dissolvido a vácuo o efluente é saturado com ar à pressão atmosférica, sendo posteriormente aplicado vácuo, libertando o ar como pequenas bolhas. As grandes desvantagens deste tipo de flotação são o facto de ser em regime descontínuo (*batch*), requiere equipamento sofisticado para manter o vácuo e a quantidade de ar disponível depende da pressão de vácuo conseguida [25]. O mecanismo de agregação de bolhas pode ser observado na Figura 2.1.

Na micro-flotação o efluente é submetido a um aumento de pressão, o que é conseguido por fazer a água passar para um tanque com, aproximadamente, 10 metros de profundidade. Quando a água está a fazer o caminho para baixo é arejada e a quantidade de ar dissolvido na água aumenta devido ao aumento da pressão hidrostática. Quando a água está no caminho inverso a pressão hidrostática diminui e o ar dissolvido é libertado na forma de bolhas finas. A quantidade de ar disponível neste tipo de flotação por ar dissolvido depende somente da profundidade do tanque [25].

Na flotação pressurizada o ar é dissolvido na água sob pressão. Este é o processo de flotação por ar dissolvido mais utilizado [25].

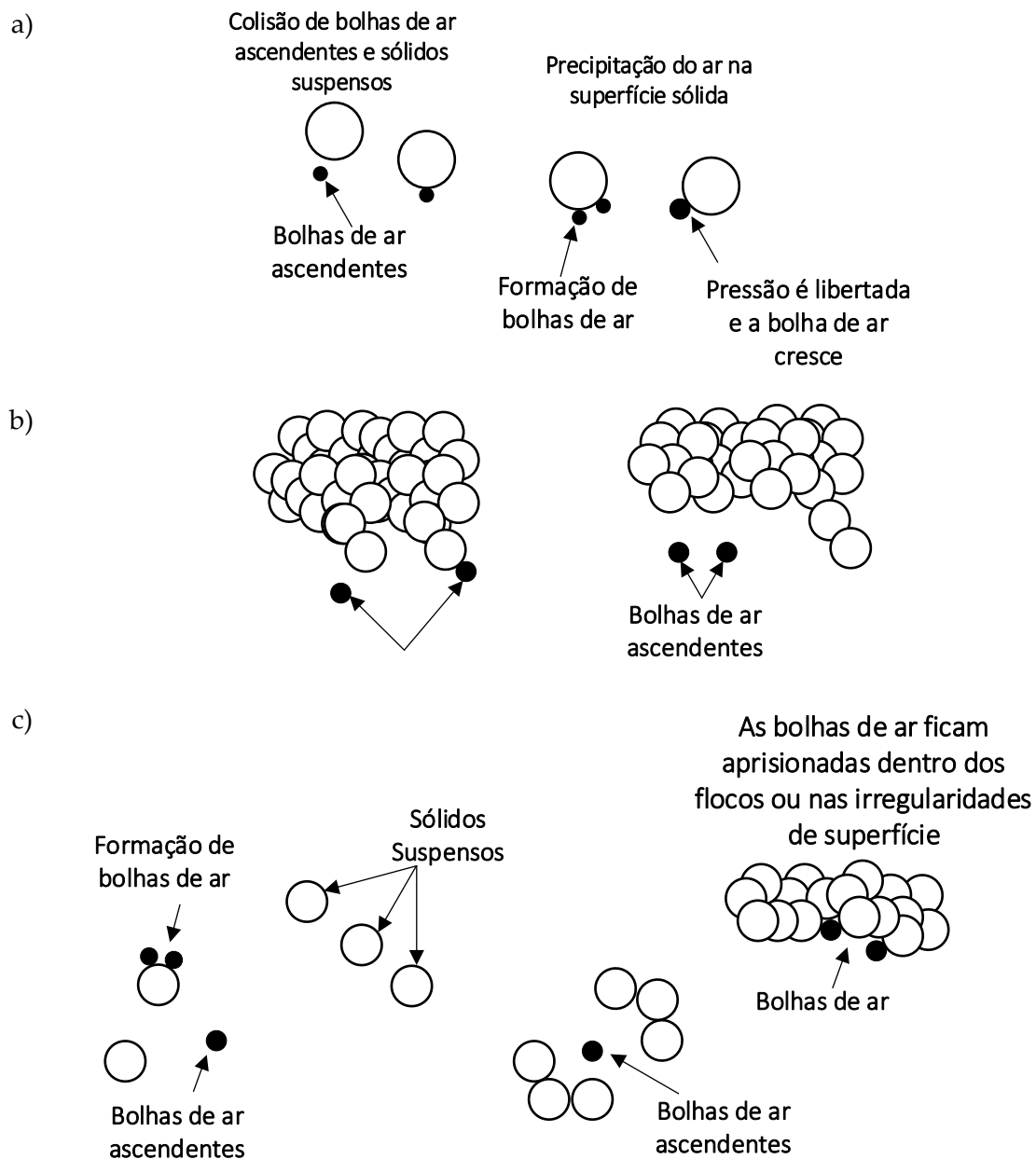


Figura 2.1 - Mecanismos de formação de aglomerados sólido-bolha. a) Adesão das bolhas de ar, b) adesão das bolhas de ar às estruturas de flocos e c) aprisionamento das bolhas de ar dentro dos flocos enquanto estes se formam. Adaptado de [26].

2.2.2 Processo de Coagulação e Flocculação

A coagulação é um processo complexo, envolvendo várias reações e processos de transferência de massa. No tratamento de efluentes é essencialmente usado na seguinte

seqüência: formação de coagulantes, destabilização de partículas e colisões interpartículas [23], [27]. Segundo Gregory [28] o processo de coagulação/floculação pode ser esquematizado pela Figura 2.2.

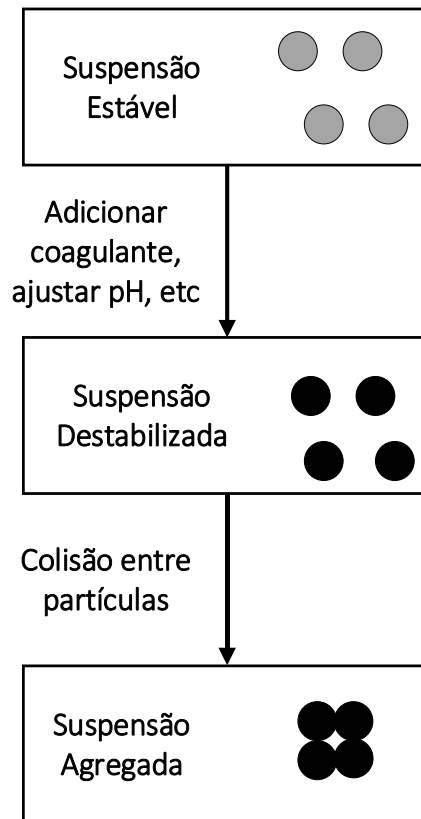


Figura 2.2 – Processo de coagulação/floculação adaptado de [28].

Estes passos ocorrem aquando da adição de químicos, como coagulantes, e agitação rápida, pois as colisões interpartículas que formam a agregação das mesmas, formando flocos, começam com a agitação, mas usualmente ocorrem predominantemente no processo de floculação. O processo físico de produzir contacto interparticular é designado de floculação. Os coagulantes são químicos utilizados para inicialmente destabilizar a suspensão e são adicionados, normalmente, num processo de agitação rápida e floculantes são usados para melhorar a formação de flocos e aumentar a força da estrutura dos flocos [23], [28]. Os coagulantes têm cargas opostas às dos sólidos suspensos na água e são adicionados para neutralizar cargas negativas, podendo as partículas agregarem-se [29].

Os floculantes são usados para aumentar a eficiência de filtros e para aumentar a eficiência de processos de secagem de lamas [23]. A escolha do coagulante/floculante depende do tipo de sólidos suspensos a serem removidos, condições da água bruta, *design* da instalação e custo do mesmo [29].

Os coagulantes inorgânicos são os mais utilizados, sendo que são os mais baratos e oferecem uma boa eficiência na remoção de maior parte dos sólidos suspensos. Quando são adicionados à água, os íons altamente carregados neutralizam as partículas suspensas. Os hidróxidos inorgânicos que se formam produzem cadeias de polímeros que aumentam a formação de micro flocos. Podem alterar o pH da água devido aos produtos que se formam das reações entre os coagulantes e substâncias presentes na água [23].

2.2.3 Polímeros: a sua Natureza e Aplicações

Os polímeros são macromoléculas orgânicas com elevado peso molecular, podendo ser fabricados a partir de um ou mais monómeros, sendo que usualmente são fabricados a partir de dois. Os polímeros são coagulantes/floculantes que produzem uma menor quantidade de lamas e reduzem os custos operacionais, pois estes reduzem a necessidade de regular o pH do efluente, volume de lamas e custos de descarte de lamas [29].

Na escolha do polímero que melhor se adequa às características do efluente a tratar é importante realizar *jar-tests* para esta seleção. O fabricante do polímero deve publicar as características dos polímeros como o tipo (aniônico, catiónico ou não iônico), o peso molecular, a sua estrutura básica molecular e densidade de carga [29].

Os polímeros são classificados como não iônicos, aniônicos ou catiónicos dependendo da carga residual do polímero em solução [28], [29]:

- Polímeros não iônicos são polímeros com muito baixa densidade de carga e são usados na floculação de sólidos através da criação de pontes.

- Polímeros aniônicos são polímeros carregados negativamente e podem ser fabricados com uma grande variedade de densidade de cargas. São usualmente utilizados com coagulantes metálicos.
- Polímeros catiónicos são polímeros carregados positivamente e apresentam grande variedade de densidades de carga e peso molecular. Podem ser utilizados sozinhos ou em combinação com coagulantes alume férricos para atrair os sólidos suspensos e neutralizar as suas cargas.

Os polímeros podem ser comprados na forma de pó, solução ou emulsão. Apresentando as suas vantagens e desvantagens [30]:

- Em pó têm tendência a absorver a humidade do ar e de colarem aos parafusos da alimentação, contentores e o uso de tamisadores pode não ser o mais prático. Este tipo de polímero é difícil de molhar e dissolvem-se na água lentamente.
- Em solução são os, geralmente, mais utilizados devido à sua convencionalidade, necessitando apenas de uma pequena agitação para diluir os polímeros líquidos.
- Em emulsão são mais recentes. Permite a compra de polímeros com baixo peso molecular em forma de líquido, podendo ser necessária a preparação do polímero.

O peso molecular do polímero escolhido, que se traduz no comprimento da cadeia de polímero, depende do equipamento utilizado no tratamento das lamas, sendo que no caso da centrifugação, é recomendado utilizar um polímero com grande peso molecular devido ao alto estiramento das partículas dentro do equipamento dada à grande força centrípeta dentro da centrífuga [31].

2.2.4 Carga Superficial de Partículas

As reações de destabilização de coloides em dispersões aquosas são complexas e compreendem diferentes mecanismos. O mecanismo predominante depende fortemente de dois fatores [32]:

1. A natureza da dispersão coloidal: hidrofóbica ou hidrofílica, a natureza da superfície, os grupos funcionais da superfície e a intensidade da carga superficial.
2. O tipo de coagulante utilizado: se tem carga ou não, a intensidade da carga (caso tenha), a capacidade de adsorção e a capacidade de formar pontes entre os coloides adjacentes.

É importante averiguar o que pode originar a carga superficial das partículas. Existem três conceitos principais [32]:

1. Se na superfície das partículas existirem grupos funcionais facilmente ionizáveis, como grupos -OH, -COOH e -OPO₃H₂.
2. Imperfeição na superfície sólida.
3. Adsorção de íons que pode surgir de forças *van der Waals* ou ligações com hidrogénio.

A carga superficial das partículas tem impacto na distribuição dos íons, íons com carga igual são repulsos e íons com carga oposta são atraídos, naturalmente. A atração e repulsão iónica juntamente com a tendência de mistura pelas correntes de convecção leva à formação da dupla camada eléctrica, constituída pela superfície carregada e excesso de íons e co-íons neutralizantes distribuídos de maneira difusa no líquido adjacente [32].

2.3 Lamas Oleosas de Refinaria

Quantidades consideráveis de lamas oleosas são produzidas pela indústria do petróleo, durante a sua exploração, produção, transporte, armazenamento e processos de refinação [33]. As lamas são uma emulsão formada por óleo, água e sólidos [34]-[36]. Esta emulsão formada é drenada e descartada como lama oleosa [33].

Anualmente são produzidas cerca de 160 milhões m³ de lamas oleosas e 60 milhões de toneladas de lamas pelo mundo inteiro [35], [37]. Estima-se que por cada 500 toneladas de crude processada é formada 1 tonelada de lamas oleosas [38]. As lamas oleosas são um dos resíduos mais perigosos gerados pela indústria da refinação e são

constituídas por uma mistura complexa de hidrocarbonetos, água, sedimentos, metais pesados e aditivos do processo de refinação do crude [38], [39].

Antes de ser introduzido nas unidades processuais de refinação, o crude é armazenado em tanques onde há separação por decantação dos hidrocarbonetos de petróleo leves dos hidrocarbonetos de petróleo pesados. Os hidrocarbonetos pesados tendem a sedimentar com partículas sólidas e água.

São produzidas em tanques de armazenamento de crude, em tanques de armazenamento de produtos refinados, nos *desalters* e noutras unidades processuais. Quando apresentam uma percentagem inferior a 40% de óleos recuperáveis são consideradas lamas com pouco teor em óleo [40]. Podem resultar de emulsões sólidas de *slops* de óleos, fundos de tanques de armazenamento, dos separadores API, da flotação por ar dissolvido e da limpeza de permutadores de calor [41].

Representam um problema recorrente pois podem levar a efeitos de corrosão e diminuição de capacidade de armazenamento de crude [42]. O seu descarte e remoção tem custos elevados por ser considerado um resíduo perigoso em termos ambientais [42].

O seu manuseamento impróprio e descarte representa um risco para a contaminação do solo e lençóis de água, bem como a poluição do ar pela libertação de compostos orgânicos voláteis (COV's) [43]. Mutairi et al. [44] mostra que os solos contaminados apresentam deficiência em nutrientes e um crescimento atrofiado da vegetação em redor. Apresentam grandes concentrações em metais pesados, como zinco, ferro, cobre, crómio, níquel e chumbo [42]. De acordo com um relatório do *American Petroleum Institute*, as concentrações de metais nas lamas oleosas de refinaria geralmente estão compreendidas entre 7-80 mg/kg em zinco (Zn), 0.001-0.12 mg/kg em chumbo (Pb), 32-120 mg/kg em cobre (Cu), 17-25 mg/kg em níquel (Ni) e 27-80 mg/kg em crómio (Cr) [45]. Muitos dos componentes das lamas oleosas são considerados tóxicos, mutagénicos e cancerígenos [34], [46].

As propriedades das lamas variam conforme a fonte, dia ou até localização de onde é retirada a amostra, conseqüentemente, as suas propriedades físico-químicas também vão variar, como a densidade, viscosidade e calor específico [33], [35].

2.4 Pré-tratamento e Tratamento de Lamas Oleosas

As lamas oleosas podem sofrer um pré-tratamento, recuperando o óleo, ou podem ser descartadas [33], [40]. Para o pré-tratamento de lamas e descarte de óleos existem vários processos térmicos, mecânicos, biológicos e químicos [33].

Os processos para recuperação de óleo das lamas e descarte das mesmas não são os mesmos. Na Tabela 2.2 é possível observar que tipos de pré-tratamentos e tratamentos são realizados e estudados para as lamas oleosas.

Tabela 2.2 - Tipos de pré-tratamento e tratamento de lamas oleosas [33].

Recuperação de Óleo	Descarte
Extração por solventes	Biodegradação
Centrifugação	Oxidação
Extração por surfactantes	Estabilização/Solidificação
Pirólise	Incineração
Radiação Microondas	
Método eletrocinético	
Radição ultrasonica	
Flotação	

Vários estudos têm vindo a ser desenvolvidos para recuperação do óleo, na Tabela 2.3 podem ser observados os autores de estudos feitos relativamente a tipos de pré-tratamentos realizados a lamas oleosas.

Hu et al. [47] estudou a combinação dos métodos de extração por solventes e de congelamento/descongelamento, obtendo uma percentagem de recuperação de óleo de 40% após 30 minutos de extração por solventes, com um rácio de solvente/lamas de 4:1,

cerca de 80% do solvente utilizado foi reciclado. Um estudo envolvendo somente o método de pré-tratamento de congelamento/descongelamento sugere que a temperatura ótima de congelamento é a -40°C , que a melhor temperatura para descongelar será a 20°C , e que quanto maior for o teor em água inicial nas lamas, maior é a taxa de recuperação da água, atingindo quase os 90% de recuperação de água inicial [48].

Tabela 2.3 - Pré-tratamento às lamas oleosas.

Autores	Pré-tratamento
Hu et al. (2015) [47] Chen e He (2003) [48]	Congelamento/Descongelamento
J. Hu et al. (2017) [49] Nezhdbahadori et al. (2018) [50]	Extração com solventes
Tsodikov et al. (2016) [51] C.S. Fang e P.M.C. Lai (1995) [52]	Radiação Micro-ondas
Duan et al. (2018) [53] Liu et al. (2018) [54]	Recuperação de óleo com tensoactivos (EOR)
Cambiella et al. (2006) [18] Gopang et al. (2016) [36]	Centrifugação

Um estudo sobre extração por solventes mostrou que a taxa de recuperação de óleo é diretamente proporcional ao rácio de solvente/lamas, ainda que o teor de óleo na fase residual é superior com a diminuição deste rácio, observou-se que a taxa de recuperação aumentava com a diminuição do peso molecular do solvente [49]. Outro estudo refere que o tolueno é um bom solvente para ser usado individualmente, com uma taxa de recuperação de 75,94%, mas é difícil de extrair do óleo recuperado [55]. Obtendo uma recuperação de óleo superior a 97% com nafta e querosene [55]. Gazineu et al. [56] obteve uma recuperação de óleo de lamas oleosas entre os 13-53% com terebintina.

O pré-tratamento às lamas oleosas com radiação micro-ondas permite a conversão de resíduo de petróleo em hidrogênio, *syngas* e outros hidrocarbonetos com valor econômico [51]. Fang e Lai [52] com recurso a radiação micro-ondas obtiveram uma recuperação até 80% da água presente inicialmente na emulsão água-óleo.

Um estudo [53] provou que surfactantes com tensões interfaciais (IFT) mais baixas apresentam uma maior capacidade de limpeza das lamas oleosas, podendo ainda misturar-se dois surfactantes de modo a baixar o IFT. Um outro estudo [54] utilizando um bio surfactante obtido de *Pseudomonas aeruginosa* concluiu que uma concentração de 2% de bio surfactante é o ideal para obter o menor resíduo orgânico possível.

Um estudo com recurso à centrifugação de lamas oleosas obteve taxas de recuperação de óleo entre 92-96%, com adição de um agente coagulante [18].

2.4.1 Parâmetros que comprometem a desidratação das lamas

Existem vários parâmetros que comprometem a desidratação das lamas e dificultam o seu processo. Entre eles estão [31]:

- Concentração das lamas;
Quanto maior for a concentração de lamas, mais difícil é a mistura do floculante/coagulante com as lamas, portanto, quanto maior for o seu teor em água, melhor e mais fácil é a separação. Uma solução para a alta concentração de lamas é a injeção do floculante/coagulante a montante do processo.
- O conteúdo de matéria orgânica;
- A natureza coloidal das lamas.

2.5 Métodos de Caracterização de Lamas Oleosas

Atualmente os tratamentos a serem desenvolvidos para as lamas oleosas visam a redução de custo com o descarte das mesmas e a recuperação de óleo [34], [35]. Para tal, é necessário conhecer a sua composição, bem como as suas propriedades físicas. Como a composição e propriedades físico-químicas são tão variáveis, vários métodos de

caracterização e procedimentos têm vindo a ser desenvolvidos para estudar os diferentes tipos de lamas [35].

As lamas oleosas podem apresentar uma composição muito variada [35], muitos estudos apontam para intervalos de composição em água, óleo e sedimentos diferentes. Wang et al. [34] utiliza uma centrifugação a 3000 rpm durante 10 minutos para obter a composição das lamas oleosas, obtidas a partir de fundos de tanques de armazenamento na China, em teor de óleo, água e sólidos. Posteriormente, faz uma análise SARA (compostos saturados, aromáticos, resinas e asfaltenos) e uma análise aos metais pesados. Existem vários métodos de caracterização de lamas, mas, normalmente, são medidos os teores em sólidos, água, e óleo, concentração de metais pesados e densidade das lamas [35], [57]. O potencial zeta também pode ser medido, de modo a verificar a estabilização das partículas das lamas [57]. Kumar e Mohan [46] mostram que as partículas das lamas oleosas são carregadas negativamente.

Na Tabela 2.4 estão descritas algumas das composições referenciadas na literatura. A caracterização das lamas pode ser estudada com recurso a um dos métodos de recuperação de óleo referidos anteriormente, ou a uma conjugação de métodos.

Tabela 2.4 - Composição de lamas oleosas encontradas na literatura.

	<i>% Água</i>	<i>% Óleo</i>	<i>% Sedimentos</i>
Wang J. et al. [34]	23,25	34,67	41,93
Yang et. Al e Long et al. [35]	30-70	30-90	2-15
Gopang et al. [36]	65,9	10,2	23,6
J. Zhang et al. [58]	30-50	30-50	10-12
da Silva et al. [59]	30-90	5-60	4-7

A composição das lamas pode ser muito variada, dependendo do local onde são originárias e até mesmo do dia em que são recolhidas.

2.6 Centrifugação

O tratamento por centrifugação de lamas é um processo físico-químico que consiste numa separação das fases por ação da força centrífuga permitindo separar as fases oleosas e aquosa das lamas. Este processo de desidratação das lamas leva a uma diminuição de volume das mesmas e a uma redução do custo de descarte.

Alguns métodos de pré-tratamento de lamas incluem a adição de solventes orgânicos, agentes demulsificantes e surfactantes, aquecimento por injeção de vapor ou aquecimento direto. Estudos relatam que a adição de pequenas quantidades de CaCl_2 pode melhorar a separação água/óleo por centrifugação, melhorando a eficiência de separação até 92-96% [18].

As lamas oleosas entram no equipamento, que gira a alta velocidade, normalmente a velocidades acima de 2000 rpm [57], com grande força centrífuga para separar as fases por densidade. Antes de darem entrada na centrífuga, as lamas sofrem um pré-tratamento por aquecimento, para reduzir a sua viscosidade, melhorar o desempenho da centrífuga e, conseqüentemente, poupar energia [57]. Estudos mostram que o pré-aquecimento das lamas leva a que a viscosidade das mesmas seja diminuída [63].

Estudos referem a influência da temperatura de centrifugação, do tempo de centrifugação e influência da velocidade de rotação da centrífuga na recuperação de água e óleo após a centrifugação de lamas, concluindo que com o aumento da temperatura a viscosidade das lamas diminui e a resistência ao fluxo também, por isso, a remoção da fase líquida é mais eficiente com o aquecimento das lamas [57].

O aumento da velocidade de rotação da centrífuga aumenta o teor em óleo e diminui o teor em água. O tempo de centrifugação está relacionado intrinsecamente com a velocidade de rotação, pelo que, estes dois parâmetros devem ser escolhidos de forma a não comprometer o gasto de energia face aos ganhos com a separação [57].

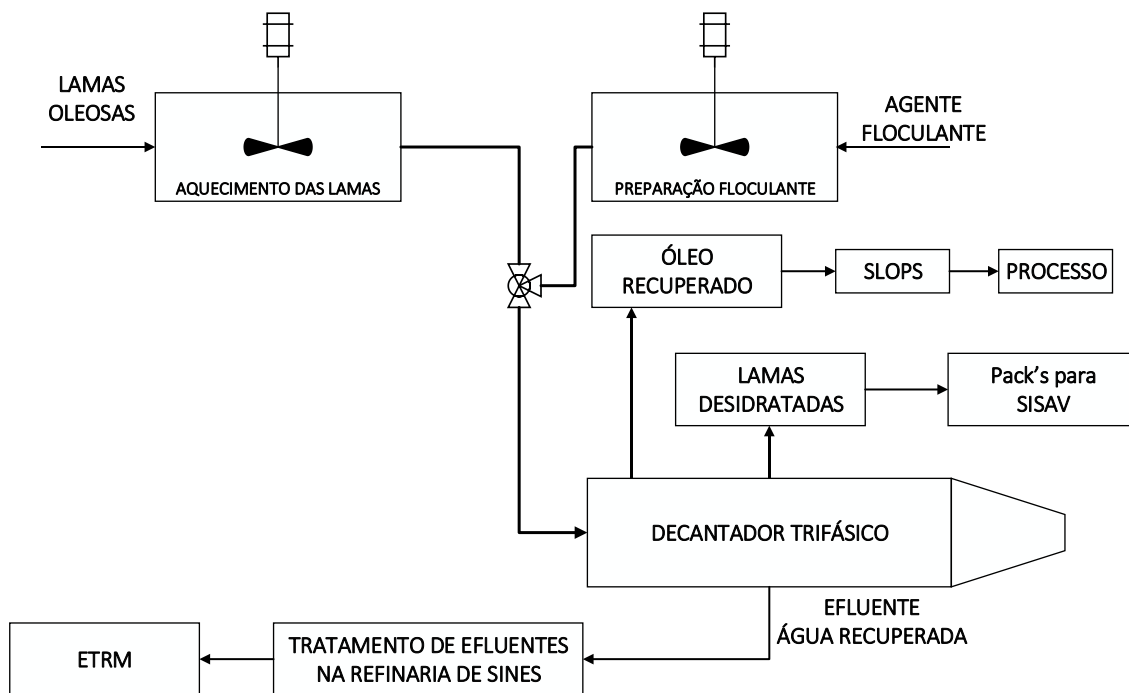


Figura 2.3 - Esquema representativo da unidade de centrifugação da Refinaria de Sines.

A adição de agentes floculantes/coagulantes torna-se vantajoso no processo de centrifugação, pois torna a separação água/óleo mais eficiente. Na Figura 2.4 pode-se observar um exemplo de um tanque de preparação de floculante [64].

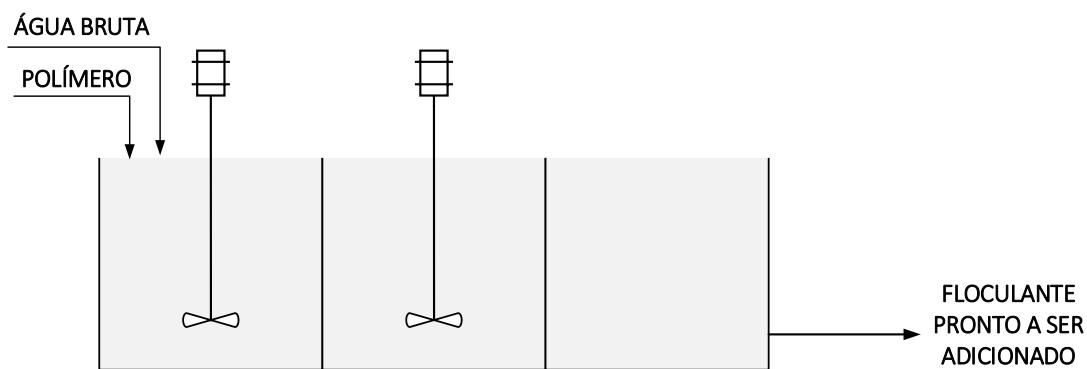


Figura 2.4 - Preparação do floculante, adaptado de um manual de instruções de uma centrífuga decantadora [64].

2.6.1 Centrífuga Decantadora

As centrífugas decantadoras no processo de secagem de lamas são a ferramenta mais valiosa no que concerne à poluição ambiental, o que as torna num equipamento bastante conhecido e reconhecido. A separação trifásica envolve, geralmente, a separação de dois líquidos imiscíveis de um sólido [65]. No caso de lamas oleosas, tem-se a separação de óleo e água de sólidos.

O princípio de funcionamento da centrífuga decantadora é simples. A centrífuga é composta por uma caixa (*bowl*) cilíndrica sólida, a girar a alta velocidade e dentro dessa caixa está um parafuso a girar a uma velocidade ligeiramente diferente da velocidade da caixa. A diferença de velocidades entre a caixa e o parafuso é o que faz com que os sólidos se acumulem na parede da *caixa* e sejam transportados para o coletor de sólidos [65].

As lamas são alimentadas por uma tubagem no centro da centrífuga, são aceleradas e forçadas a acumularem-se junto da parede da caixa devido à força centrífuga. Esta mesma força faz com que os sólidos suspensos nas lamas sedimentem e acumulem. Os fluídos líquidos, água e óleo, fluem através da centrífuga e são recolhidos.

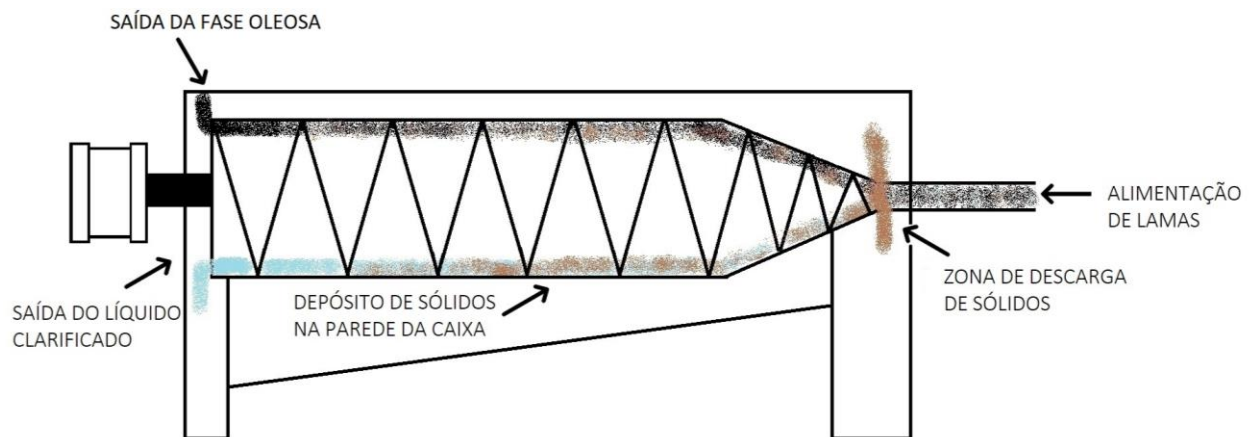


Figura 2.5 - Exemplo de funcionamento de uma centrífuga trifásica modificado e adaptado de [66].

Existem parâmetros que podem ser mudados ou avaliados pelo operador da centrífuga, entre os quais estão [31]:

- Caudal de floculante;

- Caudal de lamas;
- Ponto de injeção de floculante, mais próximo do ponto de injeção na centrífuga ou mais longe, aumentando o tempo de contacto com as lamas;
- Parâmetros do equipamento: torque, velocidade relativa;
- Secura (%), o operador pode medir a secura das lamas desidratadas obtidas;
- Qualidade da água recuperada.

2.7 Tratamento Biológico - Bioaugmentação

O tratamento biológico é o método mais utilizado para remoção, bem como estabilização de substâncias biodegradáveis presentes nos efluentes. A maior parte dos processos de tratamento de águas residuais biológicos são baseados no fenómeno biológico que acontece naturalmente, mas a taxas mais aceleradas [67].

No entanto, os efluentes de refinaria são constituídos por contaminantes que são recalcitrantes devido à sua natureza, como hidrocarbonetos aromáticos policíclicos (*polycyclic aromatic hydrocarbons* - PAH) e compostos heterocíclicos [67]. PAH's com quatro, cinco ou seis anéis tendem a degradar mais lentamente [69]. A biodegradação aeróbica ocorre mais rapidamente que a biodegradação anaeróbica, tendo os microrganismos aeróbicos maior capacidade de biodegradação de hidrocarbonetos em comparação com microrganismos anaeróbicos [70].

O uso de bioaugmentação pode melhorar o tratamento de efluentes, com a adição de um *mix* de culturas externas com capacidade de biodegradação de determinados componentes [71].

Nos últimos anos, têm vindo a ser desenvolvidas culturas para tratamentos biológicos de resíduos orgânicos difíceis de degradar [67]. As culturas são compostas por um *mix* de espécies porque os produtos metabólicos de uma cultura podem ser biodegradados por outra cultura presente e assim sucessivamente, levando à biodegradação completa do substrato, que é o composto a eliminar [72]. A biodegradação de um composto

nem sempre ocorre, as moléculas intermediárias podem ser tóxicas para os microrganismos e por isso é necessária a intervenção de outros microrganismos para degradar essas moléculas [73].

Existem no mercado vários tipos de inóculos comerciais, em que a maioria consiste numa mistura de espécies microbianas que incluem componentes como enzimas ou nutrientes [71]. Estudos reportam que bactérias e fungos têm capacidade para biodegradar hidrocarbonetos [72]. Na Tabela 2.5 pode-se observar exemplos de géneros de bactérias e fungos [72]. Varjani J. S. [69] afirma que as bactérias são os degradadores primários e os agentes mais ativos na degradação de poluentes de petróleo.

Tabela 2.5 - Géneros de bactérias e fungos com capacidade de biodegradação de hidrocarbonetos [72].

<i>Bactérias</i>	<i>Fungos</i>
<i>Pseudomonas, Brevundimonas, Sphingomonas, Acinetobacter, Rhodococcus, Arthrobacter, Corynebacterium, Bacillus, Ochrobactrum, Stenotrophomonas, Burkholderia, Xanthomonas, e Hyphomicrobium</i>	<i>Aspergillus, Penicillium, Beauveria, Acremonium, Cladosporium, Fusarium, Trichoderma, Amorphoteca, Neosartorya, Paecilomyces, Talaromyces e Graphium</i>

O consórcio biológico testado na RS é uma mistura de *Pseudomonas* e *Bacillus*, com um total de 6 espécies diferentes de modo a abranger o maior número de compostos possível. Este consórcio é aeróbio facultativo, ou seja, utiliza oxigénio para biodegradar os contaminantes presentes no efluente, mas, se não estiver na presença de oxigénio, utiliza caminhos metabólicos alternativos.

Vários estudos mostram que a aplicação da bioaugmentação tem resultados significativos e promissores, com uma grande taxa de biodegradação dos contaminantes *targets* [71].

Nzila et al. [74] obtém uma biodegradação de O&G superior a 80%. Rava et al. [76] obtém uma biodegradação de fenóis de 78%. Brooksbank et al. [75] testa a capacidade

de biodegradação de O&G de consórcios biológicos com uma só espécie e com várias espécies de bactérias e mostra que o consórcio com apenas uma espécie não foi capaz de biodegradar este componente e obtém uma taxa de biodegradação de O&G entre 37% e 62%. Musa et al. [77] obtém resultados de biodegradação promissores com uma biodegradação de O&G de 67%, de CQO de 51,27% e de BOD de 62,79%. Purohit H. [78] obteve uma biodegradação de CQO de 52,2%.

No entanto, Nzila et al. [74] afirma aquando do *scale-up* foram reportadas falhas. Estas falhas estão associadas a fatores abióticos e bióticos do local onde são adicionados microrganismos [68]. As flutuações de temperatura, pH, presença de outros microrganismos, etc. pode causar a diminuição da eficiência da biodegradação [68]. No entanto, existem estudos com soluções para estes problemas, como a bioaugmentação com imobilização de bactérias, que tem a desvantagem de ser dispendiosa [68], [79].

2.7.1 Fatores Limitantes

Muitos contaminantes, devido à sua complexidade, não são eficientemente biodegradados pelos microrganismos [67], [68]. Os consórcios de microrganismos têm vindo a ser utilizados pela sua capacidade de biodegradar os contaminantes mais facilmente [69].

Os microrganismos são sensíveis ao seu meio de crescimento, sendo as suas taxas de biodegradabilidade afetadas por múltiplos fatores como [68], [69], [80], [81]:

- Características do contaminante, como a alta toxicidade e a sua complexidade. Varjani afirma que várias bactérias são conhecidas por terem a capacidade de biodegradar compostos de crude simples. Afirma também que bactérias com capacidade de biodegradar compostos mais complexos, como PAH, resinas e asfaltenos, são muito poucas [68]. A biodegradabilidade de hidrocarbonetos pode ser classificada por ordem decrescente: alcanos lineares, alcanos ramificados, aromáticos alquil de baixo peso molecular, monoaromáticos, alcanos cíclicos, poliaromáticos e asfaltenos, devido à complexidade crescente destes compostos [68].

- Baixa biodisponibilidade, é a quantidade físico-química que uma substância está acessível para os microrganismos. Chandra et al. [80] afirma que a biodisponibilidade é um fator importante para a biodegradação dos contaminantes e que bactérias produtoras de bio surfactantes são conhecidas por aumentarem a sua biodisponibilidade.
- Microrganismos e as suas vias celulares metabólicas. A biodegradação aeróbia é a mais comum entre as bactérias com capacidade de biodegradar hidrocarbonetos, mas também já há estudos que comprovam a capacidade de biodegradação anaeróbica por parte de certos organismos. Abbasian et al. [82] afirma que a biodegradação de hidrocarbonetos em situações anaeróbicas é mais lenta, pela necessidade de oxigénio como recetor final de eletrões, mas que foram isolados microrganismos anaeróbios obrigatórios com a capacidade de biodegradar moléculas de hidrocarbonetos.
- Condições do meio, como pH, temperatura, teor em água, salinidade. Disponibilidade de oxigénio e disponibilidades de nutrientes. Crutescu et al. [83] estudou a influência do pH, concentração de biomassa e concentração de nutrientes na biodegradação de compostos fenólicos, em que se chegou à conclusão que o pH ótimo para a biodegradação deste contaminante é entre 7,4 e 7,7, a concentração de biomassa entre 9 e 9,5 mg/L e concentração de nutrientes entre 11 e 13 mg/L. Chandra et al. [80] afirma que, dependendo do tipo de contaminantes e microrganismos, o rácio C:N:P pode baixar significativamente, para evitar a sobredosagem de fósforo e azoto, é necessário saber a quantidade de carbono biodegradável. Chaillan et al. [84] mostra que concentração excessiva de nutrientes também pode ser inibitória da biodegradação.

2.8 Validação de Métodos Experimentais: Erros Experimentais e Erros de Medição

As experiências em laboratório estão sujeitas a erros de experimentais. Estes erros podem ser sistemáticos ou aleatórios. Sendo que os erros sistemáticos são resultado de má calibração, ou falta desta, dos equipamentos utilizados, originando uma discrepância entre o valor real e o valor medido e flutuações nas medições feitas. Os erros aleatórios são derivados de flutuações no ambiente de medição e são imprevisíveis e não quantificáveis [60].

A precisão do método experimental pode ser medida por três partes: repetibilidade, reprodutibilidade e precisão intermédia [62]. A repetibilidade do método experimental permite averiguar qual é a variabilidade do sistema de medição, a reprodutibilidade permite averiguar sobre a variabilidade entre diferentes operadores e a precisão intermédia permite averiguar a robustez do método [61], [62]. Na Figura 2.6 pode-se observar esquematicamente os tipos de erros de medição e como podem ser medidos.

Não foi possível durante a realização do presente estudo, realizar ensaios nouro ambiente, como outro laboratório, sendo que apenas se realizaram experiências de repetibilidade e reprodutibilidade.



Figura 2.6 - Tipos de erros de medição baseado em [60], [61].

3

3 METODOLOGIA, MATERIAIS E MÉTODOS

No presente capítulo serão descritos a metodologia utilizada durante o trabalho realizado, materiais e reagentes utilizados bem como os métodos de caracterização e análises.

3.1 Metodologia

O presente trabalho divide-se em duas partes. A primeira parte foi desenvolvida ao longo de três meses e a segunda parte foi desenvolvida ao longo de um mês, Figura 3.1.

Lamas Oleosas	Efluentes Aquosos
<ul style="list-style-type: none">• Desenvolvimento do procedimento experimental para caracterização das lamas• Recolha de amostras da bacia de lamas e sua caracterização• Comissionamento do arranque da centrífuga e recolha de amostras• Análise custo-benefício	<ul style="list-style-type: none">• Recolha de efluente após oxidação e da bacia de tempestades• Caracterização inicial dos efluentes• Ensaio piloto

Figura 3.1 - Trabalho realizado.

3.1.1 Desenvolvimento do Método de Caracterização de Lamas Oleosas

Com o objetivo de se desenvolver um procedimento experimental para a caracterização das lamas, recolheu-se uma amostra de lamas da bacia de lamas, no dia 26 de Março, e procedeu-se a ensaios experimentais em laboratório, com a duração de um mês, com o objetivo de desenvolver e validar o método experimental.

Em laboratório realizaram-se ensaios, contemplando métodos de extração líquido-líquido e extração de sólidos. Posteriormente ao procedimento experimental estar concluído, procedeu-se a ensaios de reprodutibilidade e de repetibilidade, de modo a averiguar a incerteza do método.

Tabela 3.1 - Ensaios realizados no laboratório para as condições da centrífuga.

	Temperatura (°C)	Tempo de centrifugação (min)	Velocidade de rotação (rpm)
Ensaio 1	Ambiente	30	3000
Ensaio 2	76.5	10	3000
Ensaio 3	76.5	20	3000
Ensaio 4	76.5	30	3000

As temperaturas escolhidas para os ensaios, foram a ambiente e a 76.5°C, a temperatura de banho termostatizado que se encontrava no laboratório mais próxima da temperatura de aquecimento das lamas na unidade real, velocidade de centrifugação foi escolhida a velocidade máxima da centrífuga do laboratório, coincidente com a velocidade máxima da unidade real, e o tempo de centrifugação foi escolhido conforme tempos utilizados na literatura [36], [85].

O procedimento experimental pode ser observado em I. Anexo.

3.1.2 Estudo do Tratamento de Lamas Oleosas

Existem vários pontos onde são produzidas lamas oleosas na Refinaria de Sines, no entanto, apenas foi possível recolher amostras de lamas oleosas da bacia de lamas. Esta bacia serve de bacia decantadora, drenada a água, estas são descartadas para o SI-SAV, aterro para resíduos perigosos.

Para a caracterização média da bacia de lamas da RS, seguiu-se a recolha de amostras em 12 pontos da bacia, Figura 3.3. As dimensões da bacia são 40 metros de comprimento, 10 metros de largura e cerca de 0,6 metros de altura. A capacidade da bacia de lamas é superior a 240 m³.

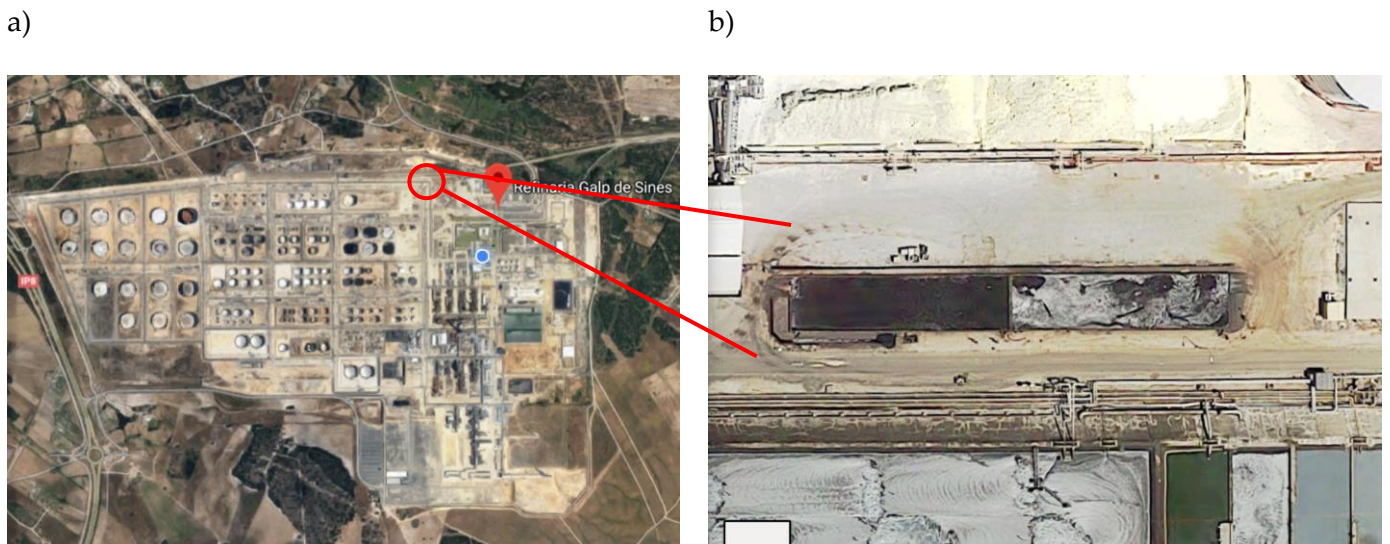


Figura 3.2 – a) Imagem satélite da Refinaria de Sines, b) Imagem satélite da Bacia de Lamas da Refinaria de Sines.

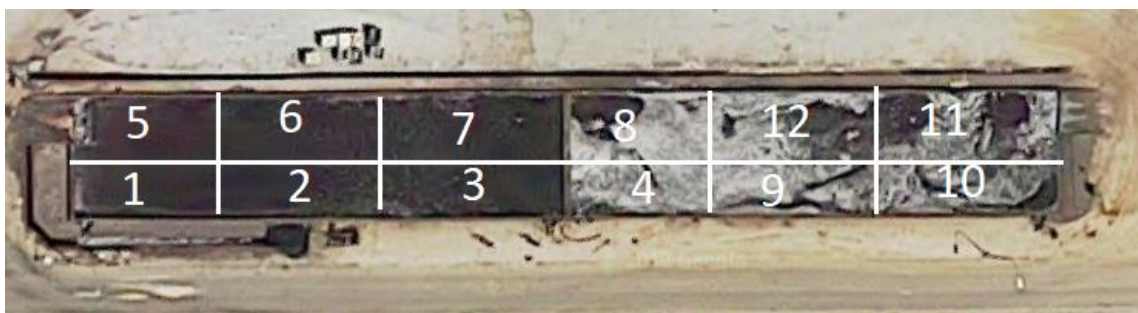


Figura 3.3 - Esquema da recolha de amostras da Bacia de Lamas no dia 3 de maio de 2019.

É importante salientar as limitações da recolha das amostras, dada à dimensão da bacia de lamas e consistência da matéria, pois não sendo assim possível recolher amostras do centro da zona definida, recolheram-se mais perto das paredes da bacia. No momento da recolha de amostra, tentou-se homogeneizar o local de onde era retirada a amostra.

Numa fase seguinte recolheram-se amostras durante vários dias dos produtos da unidade real. Recolheram-se amostras da água recuperada, das lamas iniciais e das lamas desidratadas. Em laboratório procedeu-se às caracterizações das lamas iniciais e às análises à água recuperada e à sicidade das lamas desidratadas.

A última parte consistiu na análise custo-benefício da unidade real.

3.1.3 Unidade de Pré-tratamento de Lamas Oleosas da Refinaria de Sines

Na unidade real de centrifugação da Refinaria de Sines, Figura 3.4, as lamas são pré-aquecidas com vapor sobreaquecido que passa por dentro de serpentinas, num tanque pulmão, Figura 3.5, e agitadas com um agitador mecânico de modo a que o aquecimento das lamas seja o mais homogêneo possível.



Figura 3.4 – Unidade de centrifugação trifásica - Refinaria de Sines.

Num tanque de menores dimensões é preparada a solução de floculante a ser adicionada, Figura 3.6. A solução de floculante é misturada com as lamas pré-aquecidas numa válvula misturadora e de seguida são introduzidas na centrífuga trifásica, Figura 3.7. A centrífuga ANDRITZ, tem um caudal máximo de 8 m³/h de carga de lamas, com uma velocidade máxima de rotação de 3000 rpm.



Figura 3.5 - Tanque pulmão da unidade real da Refinaria de Sines.

Na centrífuga as lamas são separadas nas três fases: água, óleo e lamas desidratadas. A água removida das lamas é enviada para o OP-V61C para passar pelo processo de flotação. Os óleos recuperados são enviados para um tanque *buffer* primeiro, para diminuir a sua temperatura e posteriormente são enviados para *slops*. As lamas, após o processo de centrifugação, são consideradas lamas desidratadas com baixo teor de humidade e são descarregadas para IBC's (*Intermediate Bulk Container*), Figura 3.8, para serem depois enviadas para um aterro de resíduos perigosos (SISAV).

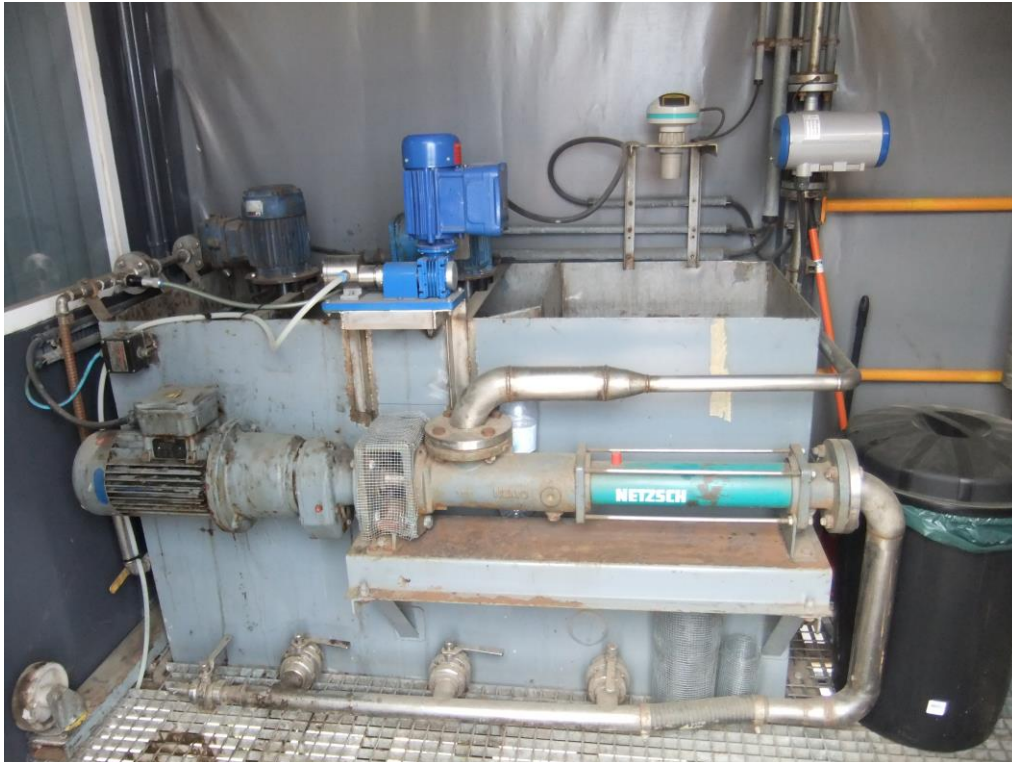


Figura 3.6 - Tanque de preparação de floculante.



Figura 3.7 - Centrífuga trifásica da Refinaria de Sines.



Figura 3.8 - Zona de saída das lamas desidratadas.

3.1.4 Ensaio de Biodegradação de Efluentes Aquosos

Os ensaios de biodegradação com a aplicação de um consórcio biológico nos efluentes após-oxidação, proveniente do OP-P212, como acima referido, e da bacia de tempestades tinha como objetivo avaliar a capacidade de biodegradação deste consórcio em contaminantes específicos (O&G e CQO), como também a não formação de lamas (TSS). O objetivo seria aplicar o consórcio em situações de contingência, nomeadamente quando o crude *mix* a processar é ácido e os efluentes apresentam concentrações elevadas destes contaminantes, na bacia do efluente final.

Primeiramente procedeu-se à recolha dos efluentes em IBC's de 1 m³. A primeira recolha de efluente após-oxidação fez-se pelas 11h do dia 11 de Junho e a segunda realizou-se às 16h do dia 4 de Julho. A única recolha de efluente da bacia de tempestades fez-se no dia 27 de Junho, às 14h. A recolha do efluente após-oxidação foi feita 2 dias após o início do processamento de crudes *mix* ácidos, planeados antecipadamente. A recolha ao efluente da bacia de tempestades não teve critérios a seguir pelo que foi feita num dia aleatório entre as duas recolhas de efluente do OP-P212. A recolha de amostras foi feita

com garrafas de vidro, com capacidade para 1L, utilizadas normalmente na RS para recolha de amostras.

Procedeu-se à caracterização inicial de cada um dos efluentes, em que se analisou:

- pH
- TSS
- O&G
- CQO
- Compostos fenólicos
- Sulfuretos

E, por fim, realizaram-se os ensaios de biodegradação à escala piloto.

As amostras durante os ensaios foram retiradas conforme o plano descrito na Tabela 3.2:

Tabela 3.2 - Recolha de amostras para ensaios de biodegradação.

Efluente	Horas após o início do ensaio							
Após-oxidação (1ª Recolha)	5	8h30	24	32	48	56	72	80
Após-oxidação (2ª Recolha)	3	19	24	43	48	67	72	96
Bacia de Tempestades	7	24	32	48	56	73	82	

3.2 Materiais e Métodos

3.2.1 Desenvolvimento do Procedimento Experimental

Nos ensaios laboratoriais, com recurso à centrífuga orto Alresa, modelo digtor 21 C de modo a simular a unidade real, Figura 3.9. Esta centrífuga tem capacidade para quatro ampolas de centrifugação de 100 ml cada uma. É possível regular o tempo de centrifugação, a temperatura de centrifugação e a velocidade de rotação.

Para a separação das fases formadas aquando da centrifugação foram testados dois solventes, éter de petróleo e etanol.



Figura 3.9 - Centrífuga Orto Alresa, modelo digtor 21 C.

Otimização das condições de operação da centrífuga

Para a otimização das condições de operação da centrífuga foram testados:

- Temperatura de centrifugação;
- Tempo de centrifugação;
- Velocidade de rotação.

Foram testadas velocidades de 1700 rpm e 3000 rpm (a máxima velocidade de rotação da centrífuga), altas e baixas temperaturas, como a temperatura ambiente, 60°C e 70°C (a máxima temperatura admitida pela centrífuga) e foram testadas centrifugações durante 15 min e durante 30 minutos.

As ampolas foram pré-aquecidas em banhos termostáticos existentes no laboratório. Para o banho a 76.5°C foi utilizado um banho termostático GRANT.



Figura 3.10 - Tubo usado na centrífuga de laboratório.

Após reunidas as condições de operação ótimas de centrifugação, estas foram aplicadas para todos os testes seguintes.

3.2.2 Ensaio Piloto

De modo a garantir a recirculação e agitação do efluente, procedeu-se à montagem e ligação de um IBC de 1 m³ a uma bomba periférica LEO, modelo XQm, com um caudal máximo de 40 L/min. As ligações à bomba foram feitas por meio de mangueiras flexíveis com 20 metros de comprimento e 3/4 in de diâmetro, Figura 3.11.

A concentração de inóculo foi decidida com base em estudos realizados anteriormente e foi de 1 g/L para os três ensaios.

Para preparação do inóculo, foram necessários 5 litros de efluente e 5 mL de ácido fosfórico 85%. Para o 1º ensaio de biodegradação para o efluente após-oxidação, o ácido fosfórico foi adicionado aos 5 litros de efluente, para os restantes ensaios de biodegradação, do efluente após-oxidação e efluente da bacia de tempestades, foi adicionado diretamente no IBC. Após o período de adaptação do inóculo, que poderia variar entre 2-24h, adicionou-se diretamente ao IBC, com a recirculação do efluente já em funcionamento.



Figura 3.11 - Montagem dos ensaios piloto.

3.3 Métodos Analíticos

As análises feitas à água obtida das lamas oleosas foram: pH, CQO, TSS e O&G.

Para os ensaios de biodegradação foram realizadas as análises ao CQO, sulfuretos, compostos fenólicos, O&G e TSS.

pH

A medição de pH foi realizada com recurso a fitas de Ph MColorpHast™, da Merck.

Carência Química de Oxigênio (CQO)

Para a determinação de CQO recorreu-se a *kits* comerciais, da *Hach Lange*, LCK 514 (com gama de medição 100-2000 mg/L) e ao LCK 014 (1000-10000 mg/L). Este é um método expedito que vem substituir o método clássico (SMEWW 5220).

Para a determinação de CQO pelo *kit* LCK 514 são necessários 2 mL de amostra e para a determinação pelo *kit* LCK 014 são necessários 0,5 mL de amostra. Primeiro é necessário agitar a *cuvette*, depois adiciona-se a amostra e agita-se novamente. Coloca-se a *cuvette* no digestor HT 200S, da *Hach Lange*, Figura 3.12, e seleciona-se o tempo de digestão indicado na caixa, 15 minutos. Após a digestão, a *cuvette* tem de arrefecer para poder ser lida a absorvância no espectrofotómetro DR 3900, da *Hach Lange*.



Figura 3.12 - Digestor Hach Lange



Figura 3.13 - Espectrofotómetro Hach Lange.

Sólidos Totais Suspensos (TSS)

Para a medição dos sólidos totais suspensos na caracterização média da bacia de lamas, recorreu-se ao método SMEWW 2540, com a adaptação de filtros da *Whatman*, Grade 934-AH®, com um tamanho de poro mais seletivo que os filtros normalmente utilizados no laboratório da Refinaria de Sines para a realização deste método.

Para a medição de sólidos totais suspensos para os ensaios de biodegradação recorreu-se ao método SMEWW 2540.

Óleos e Gorduras (O&G)

Para a medição de O&G foi seguido o método SMEWW 5520 C/F, adaptando as medidas, pois o volume de amostra era reduzido. Para isso, usou-se 250 ml de amostra, adicionou-se 21 ml de solvente e o tempo de agitação foi de 2 min e 10 segundos. Os outros volumes foram convertidos para $\frac{1}{4}$.

Para a medição de O&G nos ensaios de biodegradação foi utilizado o mesmo método, com a adaptação para 500 ml de amostra.

Compostos fenólicos

A concentração de compostos fenólicos durante os ensaios de biodegradação foi determinada com recurso aos *kits* comerciais, da *Hach Lange*, LCK 346 (5-150 mg/L).

Recorreu-se ao método clássico, 5520 D (SMEWW), para estimar a diferença entre o método expedito e o método clássico. Uma vez verificada que a diferença entre os dois não era significativa, optou-se por recorrer apenas aos *kits* comerciais.

Os *kits* comerciais da *Hach Lange* LCK 346 correspondem a uma otimização do método certificado. Este *kit* permite ler em duas gamas de concentração diferentes, entre 0-40 mg/L, em que o volume de amostra necessário é de 2 mL, e entre 20-200 mg/L, em que o volume de amostra necessário é de 0,4 mL. Após a adição da amostra, fecha-se com a tampa a *cuvette* e adiciona-se 0,4 mL de solução A, coloca-se uma tampa designada *dosi-cap* e agita-se. Após 1 minuto, procede-se à leitura da absorvância no espectrofotómetro DR 3900 da marca. Antes da leitura da amostra, lê-se o branco, que vem incluído no *kit*.

Sulfuretos

A concentração em sulfuretos foi determinada com recurso ao kit comercial da *Hach Lange*, LCK 653 (0.1-2.0 mg/L).

O kit LCK 653 permite determinar concentrações de sulfuretos entre 0.1 a 2.0 mg/L. O volume de amostra necessário é 4 mL, após a adição da amostra, coloca-se 0.2 mL de solução A e espera-se 10 minutos para que a reação se dê. Após 10 minutos pode-se ler a *cuvette* no espectrofotómetro DR 3900.

Sicidade

Para determinar a sicidade das lamas desidratadas, recorreu-se a uma estufa no laboratório da Refinaria de Sines, *WTC binder*, com a temperatura a 120°C para garantir a evaporação do conteúdo húmido presente nas lamas. Para pesar as amostras recorreu-se a uma balança técnica do laboratório, *Mettler*, modelo PM 2000.

O cálculo da sicidade foi realizado com base na Equação 3.1 e o cálculo do teor de humidade foi realizado com base na Equação 3.2.

$$Sicidade_{lamas} = \frac{Massa\ de\ amostra\ seca}{Massa\ total\ de\ amostra} \times 100 \quad \text{Equação 3.1}$$

$$Teor\ de\ humidade\ (\%) = 100\% - Sicidade\ Lamas\ (\%) \quad \text{Equação 3.2}$$

Determinação de densidades

Para a determinação de densidade da fase oleosa recuperada das amostras de lamas recolhidas na bacia de lamas e na unidade real pesou-se 1 mL de óleo numa balança analítica no laboratório, *Mettler Toledo*, modelo XP204 com uma micropipeta e pontas de 1000 μ L VWR.

Para a determinação de densidade das lamas desidratadas antes do processo de secagem, recorreu-se a uma proveta de 50 mL, colocou-se a “granel” as lamas desidratadas até 50 mL e pesou-se na balança analógica do laboratório, *Mettler*, modelo PM 2000.

Para a determinação de densidade das lamas desidratadas após o processo de secagem, recorreu-se a um balão volumétrico de 5 mL, colocou-se lamas até ao menisco e pesou-se na balança analítica.

Determinação de erros de medição

No decorrer do procedimento experimental, ocorrem medições diretas e indiretas. Havendo um erro associado a todas as medições, calculou-se o erro associado à caracterização de cada amostra. A determinação do erro da soma da massa total obtida de lamas, é obtida pela Equação 3.3.

$$\delta_{soma\ da\ água,\ óleo\ e\ sólidos} = \sqrt{\delta_{água}^2 + \delta_{óleo}^2 + \delta_{sólidos}^2} \quad \text{Equação 3.3}$$

A quantificação da água, do óleo e dos sólidos foi feita com recurso a uma balança digital. O erro de medição representa metade do valor de menor escala da balança, sendo 0,01g, então, o erro de cada pesagem tem o valor de 0,005g. A determinação do erro relativamente ao peso que cada variável tem na amostra foi calculado pela Equação 3.4.

$$\delta_{\% \text{ água, \% óleo, \% sólidos}} =$$

$$\sqrt{\frac{1}{\text{Soma água, óleo e sólidos}} (\delta_{\text{água, óleo, sólidos}})^2 + \frac{\text{Peso Água, óleo e sólidos}^2}{(\text{Soma água, óleo e sólidos})^2} (\delta_{\text{Soma água, óleo, sólidos}})^2}$$

Equação 3.4

4

4 DISCUSSÃO DE RESULTADOS

Neste capítulo serão apresentados e discutidos os resultados obtidos.

4.1 Desenvolvimento do Procedimento Experimental para Caracterização de Lamas Oleosas

4.1.1 Otimização das condições de centrifugação

Foram estudadas as melhores condições de operação da centrífuga do laboratório de modo a obter a melhor separação das três fases (água, óleo e sólidos) possível. Foram testados:

- temperatura de centrifugação (T);
- tempo de centrifugação (t).

A velocidade de rotação da centrífuga não foi testada, pelo referido acima na introdução, quanto maior a velocidade de rotação melhor será a separação por densidades [57].

Otimização da Temperatura de Centrifugação

A temperatura da centrifugação é um ponto importante devido à viscosidade das lamas oleosas. É um pré-tratamento necessário para que se consiga obter a separação de fases com maior facilidade e também mais rapidamente.

A temperatura baixa de centrifugação escolhida foi a temperatura ambiente, Figura 4.1.



Figura 4.1 – Resultado da centrifugação: $t=30$ min; $T=\text{ambiente}$; $r= 3000$ rpm

A temperatura alta de centrifugação escolhida foi a 76.5°C pois está dentro da gama de temperaturas operada na unidade real ($70\text{-}85^{\circ}\text{C}$), Figura 4.2.

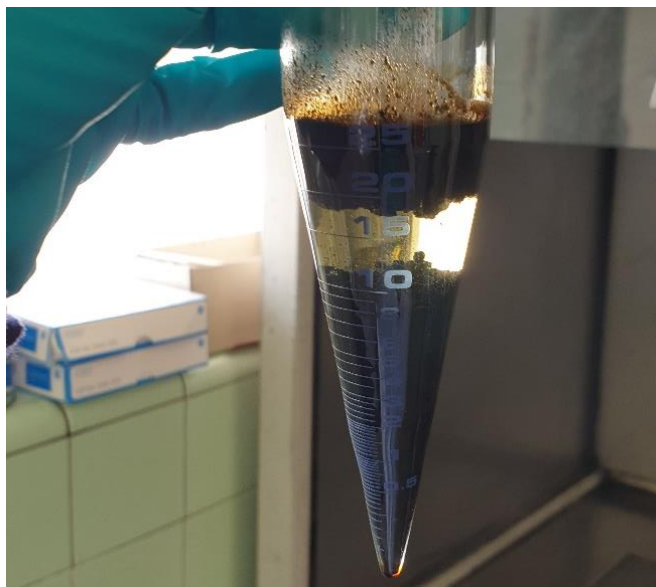


Figura 4.2 - Resultado da centrifugação: $t=30$ min, $T=76.5^{\circ}\text{C}$ e $r= 3000$ rpm.

É possível verificar, pela Figura 4.1 e pela Figura 4.2, que a temperatura é um fator importante e a ter em conta.

Otimização do Tempo de Centrifugação

Sendo o tempo de centrifugação um dos parâmetros de ajuste na centrífuga, averiguou-se a sua influência na separação das fases. Foi estudado para 10, 20 e 30 minutos de centrifugação. Os parâmetros como velocidade de centrifugação e temperatura foram mantidos constantes.

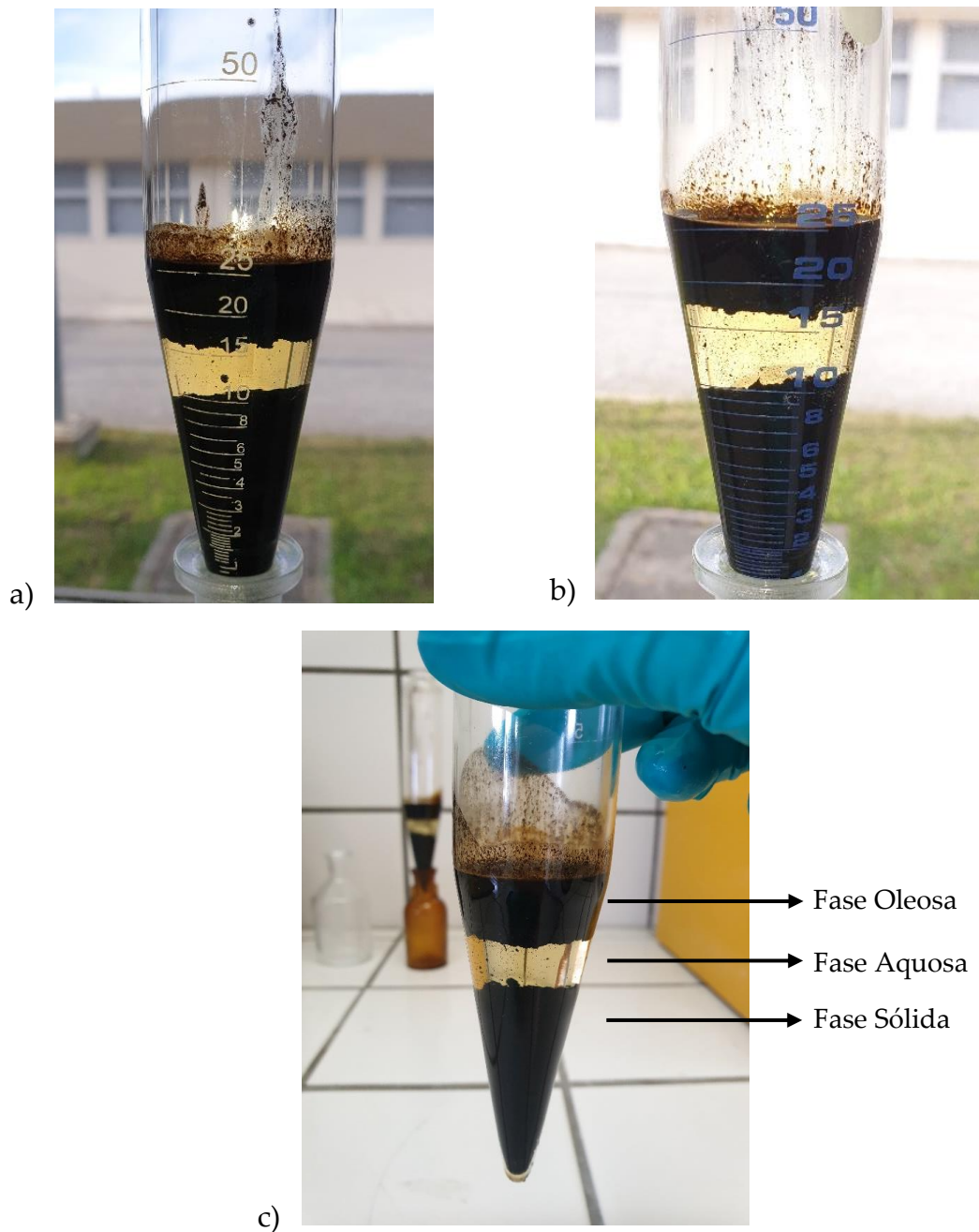


Figura 4.3 - Resultados de centrifugações. a) $t=10$ minutos, $T=76.5^{\circ}\text{C}$ e $r=3000$ rpm.; b) $t=20$ minutos, $T=76.5^{\circ}\text{C}$ e $r=3000$ rpm.; c) $t=30$ minutos, $T=76.5^{\circ}\text{C}$ e $r=3000$ rpm.

Os resultados obtidos para o tempo de centrifugação não foram significativamente nítidos. Notou-se que a camada de sólidos em suspensão que se encontra entre a fase aquosa e a fase oleosa tornava-se cada vez menor com o aumento do tempo de centrifugação. Como tal, o tempo de centrifugação escolhido para futuras experiências foi de 30 minutos, ou seja, mais tempo permite melhor agregação dos sólidos.

4.1.2 Caracterização e Quantificação das Fases Aquosa e Oleosa

Após a centrifugação é necessário diminuir a temperatura para que as fases, já separadas por densidades, não se misturem. Para tal, recorreu-se a um banho de gelo, Figura 4.4.



Figura 4.4 - Banho de gelo após centrifugação.

A extração da fase líquida (fase aquosa e fase oleosa) é feita após o arrefecimento das lamas, sendo vertida para uma ampola de decantação.

Pela Figura 4.5 é possível observar as duas fases separadas por densidades.

A fase aquosa é extraída para outra ampola de decantação, onde é tratada com éter de petróleo para extração final de óleos que possam estar presentes na fase aquosa. Pos-

teriormente, a fase oleosa é tratada com éter de petróleo e extraída da ampola de decantação para um gobelet, onde é filtrada com um filtro de poro largo, para remover quaisquer sólidos presentes na fase oleosa, Figura 4.6.



Figura 4.5 - Fase de decantação da fase líquida obtida.



Figura 4.6 - Filtração de sólidos da fase oleosa.

4.1.3 Caracterização e Quantificação da Fase Sólida

Para a extração da fase sólida recorreu-se a um solvente, etanol 96%, para remover a massa sólida presente nas paredes da ampola de centrifugação. Após a extração da fase sólida, esta é aquecida para evaporar o solvente e por fim pesa-se a fase sólida.

a)



b)



Figura 4.7 – a) Ampola de centrifugação após extração das fases aquosa e oleosa. b) Ampola de centrifugação após extração de fases.

4.1.4 Escolha de Solventes

A utilização de solventes é necessária de modo a extrair todas as fases obtidas e minimizar perdas de massa.

Aquando da realização das experiências foi evidenciada a afinidade do solvente etanol para a parte sólida das lamas. Sendo este um solvente polar é possível concluir que as lamas têm natureza polar. Para a extração do óleo das fases, verificou-se que o

etanol não tinha afinidade para o óleo que se acumula nas paredes da ampola de centrifugação, então, foi escolhido um solvente de natureza apolar, o éter de petróleo. Meyer et al. [86] afirmou que solventes de petróleo são eficientes na dissolução de componentes asfálticos nas lamas oleosas.

O éter de petróleo é constituído por hidrocarbonetos e visto que a natureza do óleo recuperado nas centrifugações é composta por hidrocarbonetos, é previsível a afinidade entre os dois.

4.1.5 Validação do Procedimento Experimental

De modo a diminuir a variabilidade do sistema de medição, foram realizadas três experiências seguidas pelo mesmo operador e de modo a analisar a variabilidade no sistema de medição causada pela diferença de operadores, foi repetida a experiência por outro operador.

Os resultados obtidos na repetibilidade e reprodutibilidade estão representados na Tabela 4.1.

Pela observação da Tabela 4.1, é possível observar uma grande diferença entre os valores de O&G obtidos, para a mesma amostra nas várias experiências. Este facto pode ser justificado pela variabilidade da amostra ao longo da garrafa de amostra. A amostra pode não estar bem homogeneizada aquando da retirada de lamas para cada uma das experiências e a separação da fase aquosa da fase oleosa não ser bem realizada, contaminando a fase aquosa e provocando um aumento no valor dos O&G Totais da fase aquosa. Os valores de taxa de recuperação de lamas são valores próximos uns dos outros, comprovando que este método experimental apresenta resultados semelhantes em variadas circunstâncias.

Tabela 4.1 - Resultados obtidos para a repetibilidade e reprodutibilidade.

	Experiência 1	Experiência 2	Experiência 3	Outro operador
Lamas Inicial (~25 ml) (g)	27,2	26,52	26,32	25,78
Lamas Secas (g)	5,24	5,05	5,35	4,19
Óleo Recuperado (g)	3,46	2,94	3,89	5,16
Água Recuperada (g)	7,57	8,38	7,76	7,99
Taxa de Recuperação (%)	59,8	61,7	64,6	67
Análises à água recuperada				
pH	7,5	7,5	7,5	7,5
CQO (mg/L)	3 336	3 058	3 474	3 357
TSS	0	0	0	0
O&G Totais	774	145	281	66
O&G Apolares	201	0	0	0
O&G Polares	573	145	281	66

O resultado obtido pela experiência realizada por outro operador vem reforçar o que foi referido anteriormente, sendo que neste caso se obteve uma taxa de recuperação das fases a partir das lamas iniciais de 67%.

A caracterização das lamas recolhidas no dia 26 de Março, pode ser observada na Tabela 4.2.

Tabela 4.2 - Caracterização das lamas recolhidas com base nas experiências laboratoriais.

	Outro Operador	Experiência 1	Experiência 2	Experiência 3	Média	Desvio-Padrão Repetibilidade
Água	46%	47%	51%	46%	47%	2,98%
Óleo	30%	21%	18%	23%	23%	2,51%
Sólidos (Lamas secas)	24%	32%	31%	31%	30%	0,68%

Como é possível constatar pela observação da Tabela 4.2, o desvio-padrão para as experiências de repetibilidade não é elevado para a quantificação de sólidos, isto permite afirmar que este é um método preciso para a quantificação de sólidos. A quantificação da fase aquosa é a que apresenta um desvio-padrão mais elevado, seguido da quantificação da fase oleosa. Dada à dimensão da amostra (25 mL), os valores de desvio-padrão são considerados baixos, podendo-se, assim, afirmar que este é um método preciso.

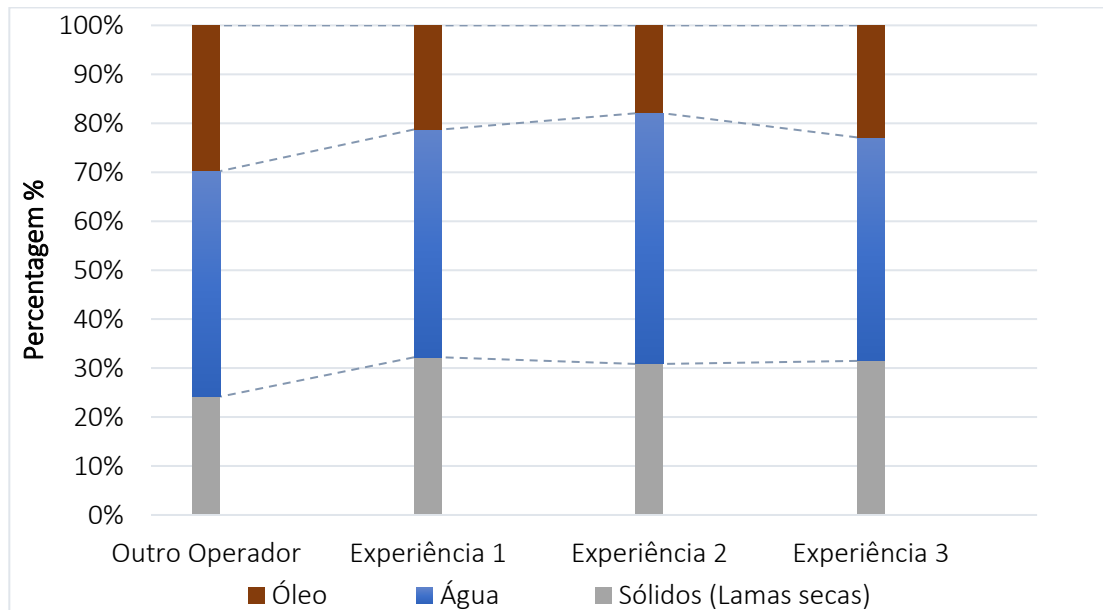


Figura 4.8 – Gráfico de caracterização das lamas recolhidas no dia 26 de Março da bacia de lamas, com base nas experiências de reprodutibilidade e repetibilidade.

Os valores obtidos para a caracterização das lamas, Figura 4.8, tanto na experiência de reprodutibilidade como na repetibilidade são semelhantes, pelo que é possível concluir que este método oferece pouca margem para obtenção de resultados díspares em relação à realidade.

A perda de massa é um ponto incontornável. As várias trasfegas feitas ao longo do decorrer do procedimento experimental, a própria natureza e as características físico-químicas das lamas oleosas dificultam uma perda de massa reduzida. A perda de massa ao longo do procedimento experimental desenvolvido ocorre em:

- ampola de centrifugação;
- paredes das ampolas de decantação;
- secagem de lamas;
- possível evaporação de água na secagem do éter na fase oleosa.

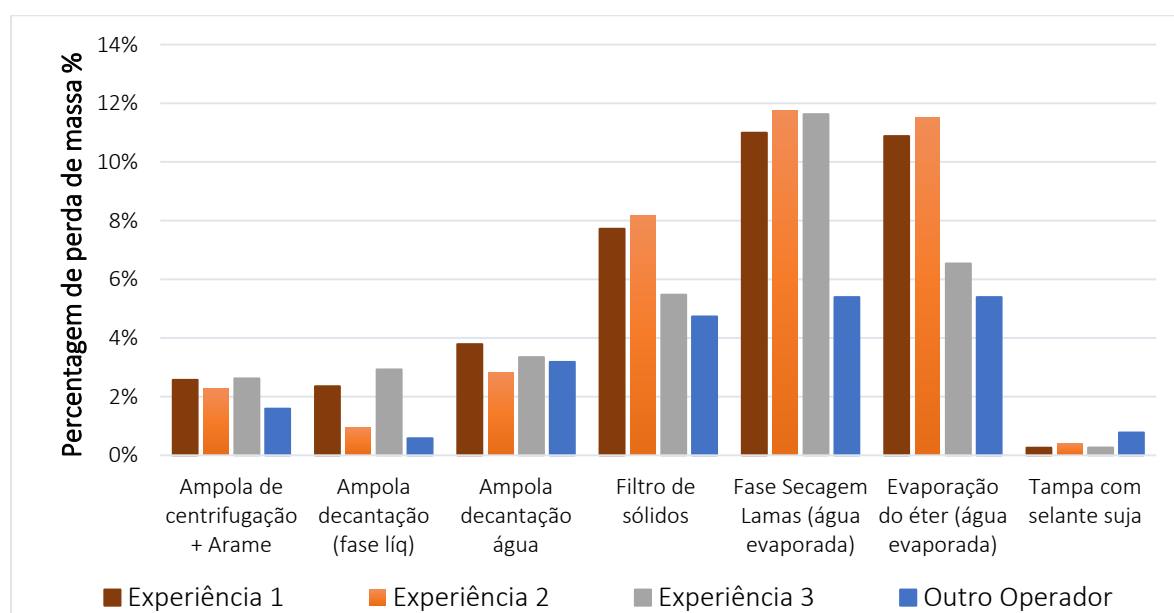


Figura 4.9 – Gráfico de perdas de massa por etapas.

Através da Figura 4.9 é possível verificar que em certas etapas há uma tendência superior para haver perda de massa. O filtro de sólidos vai atuar como uma barreira que retém todos os sólidos presentes no óleo que não são possíveis de separar ainda numa fase primordial, e o próprio filtro apresenta uma grande absorção de óleo que é filtrado. Posto isto, nesta fase há uma perda de massa de sólidos e óleo que ficam retidos no filtro. Na Figura 4.10 é possível observar o aspeto de um filtro com sólidos retidos e óleo absorvido pelo mesmo.

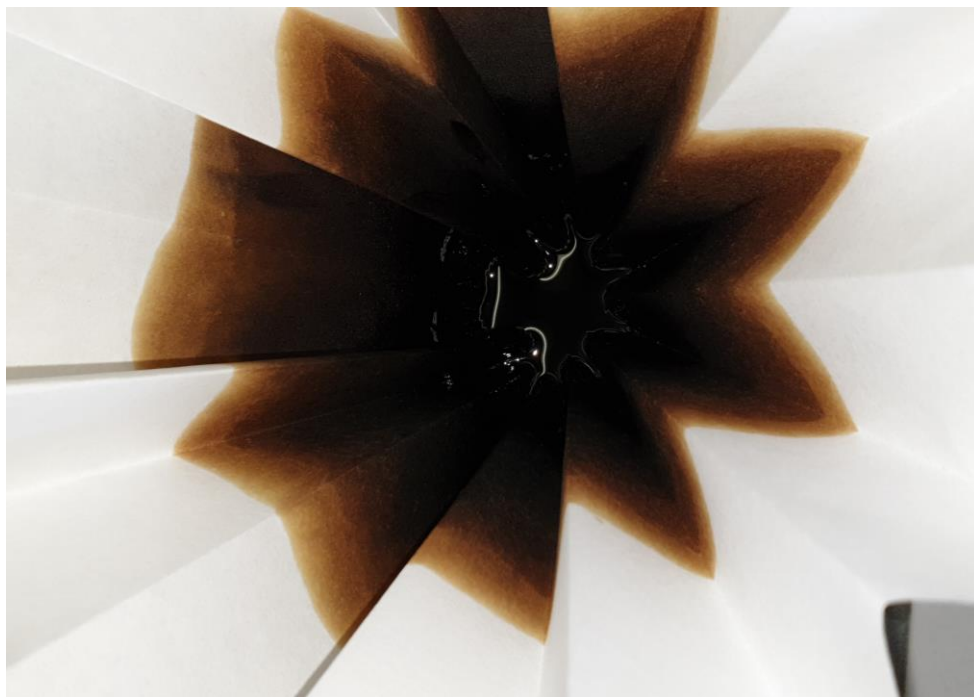


Figura 4.10 - Filtro de sólidos com sólidos e óleo.

Na fase de secagem dos sólidos, originando as lamas secas, há evaporação do etanol adicionado para remoção dos sólidos da ampola de centrifugação, no entanto, devido ao aquecimento a 110°C dos mesmos há também, naturalmente, evaporação de água e outros compostos voláteis originando uma perda de massa com um grande peso. Na Figura 4.11 é possível observar o aspecto dos sólidos com etanol antes e depois da fase de secagem.

Apesar da adição de etanol à ampola de centrifugação para dissolução dos sólidos, esta não é suficiente na remoção destes, havendo uma perda de massa na ampola de centrifugação.

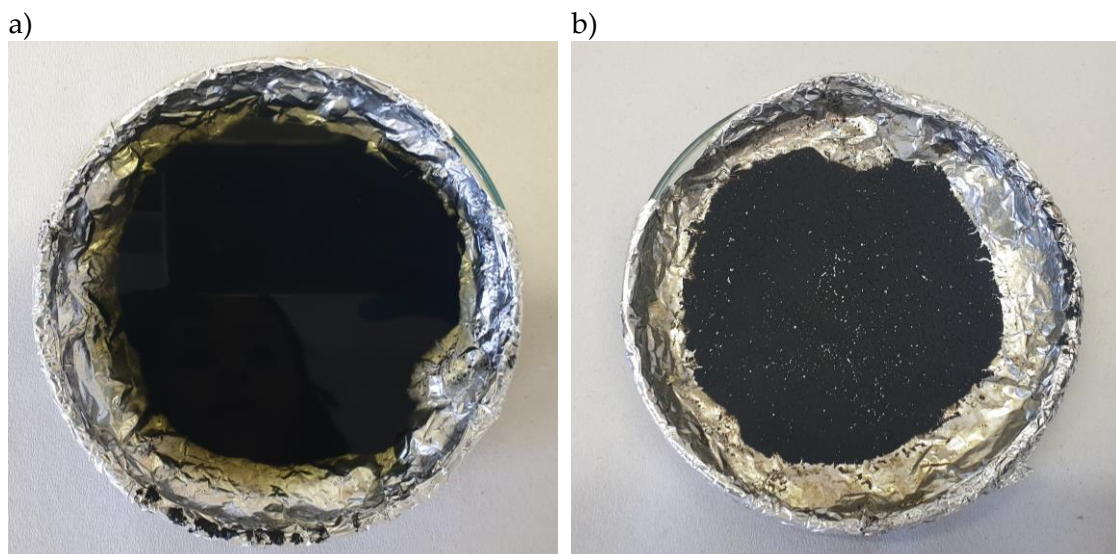


Figura 4.11 - a) Sólidos com etanol, b) sólidos após fase de secagem.

4.2 Caracterização média da Bacia de Lamas da Refinaria de Sines

A caracterização da bacia de lamas é importante para se conhecer o *input* na unidade real de tratamento das lamas. Aquando da recolha de amostras denotou-se uma variedade nas amostras.

O procedimento experimental realizado teve como objetivo obter uma separação ótima das três fases, água, óleo e sedimentos, de modo a se caracterizar cada uma das amostras.

De maneira a caracterizar a fase aquosa obtida foram realizadas as seguintes análises:

- pH;
- TSS;
- CQO;
- O&G.

A caracterização da fase oleosa apenas foi possível realizar num laboratório externo à Refinaria de Sines. A caracterização da fase oleosa consistiu em quantificar o teor em água presente nas amostras. À fase sólida obtida não foram efetuadas análises laboratoriais.

Os valores de CQO e O&G podem ser observados no gráfico da Figura 4.12 e no gráfico da Figura 4.13:

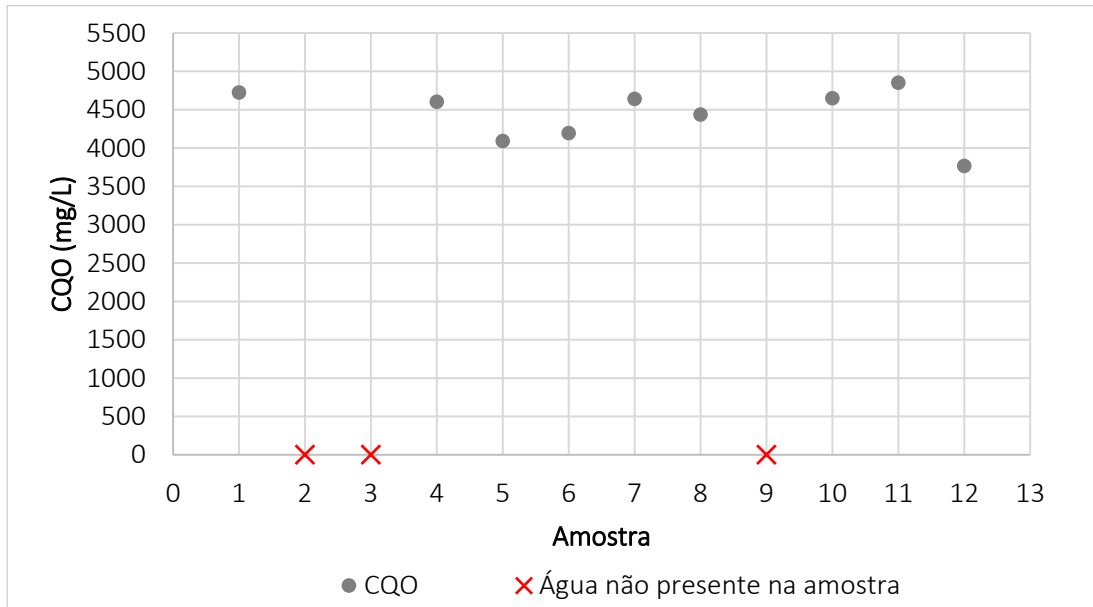


Figura 4.12 – Concentração de CQO da fase aquosa obtida em cada amostra.

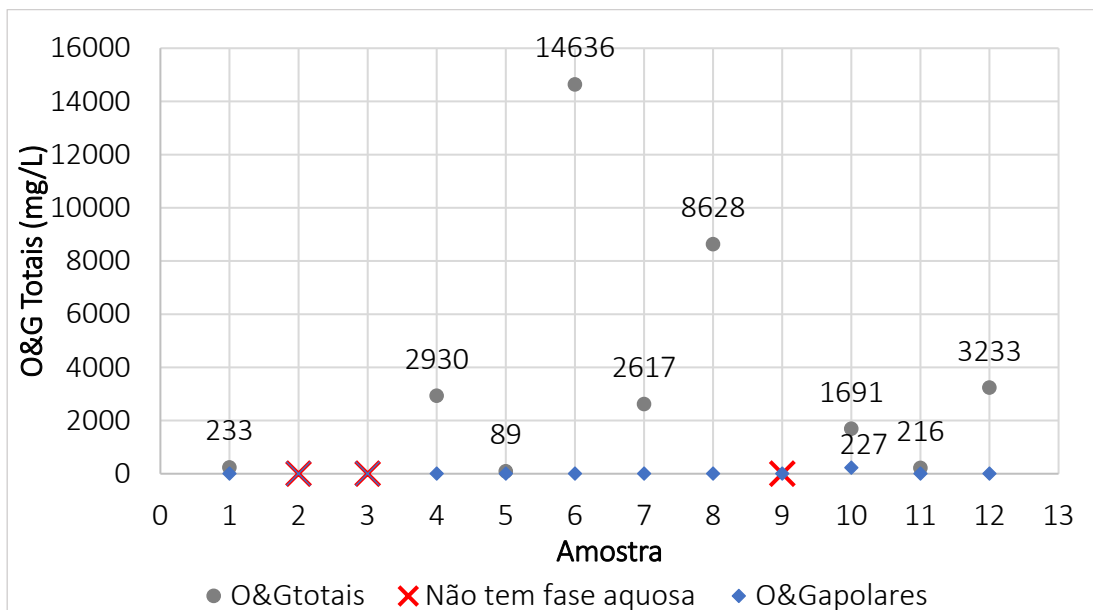


Figura 4.13 - Concentração de O&G Totais e O&G Apolares da fase aquosa obtida por amostra.

Nas amostras 2, 3 e 9 não foi obtida água, a amostra era constituída majoritariamente por óleo e sólidos.

No decorrer do procedimento experimental há perdas de massa nas diferentes operações. As taxas de recuperação estão representadas na Figura 4.14 e taxa de perda de massa por amostra.

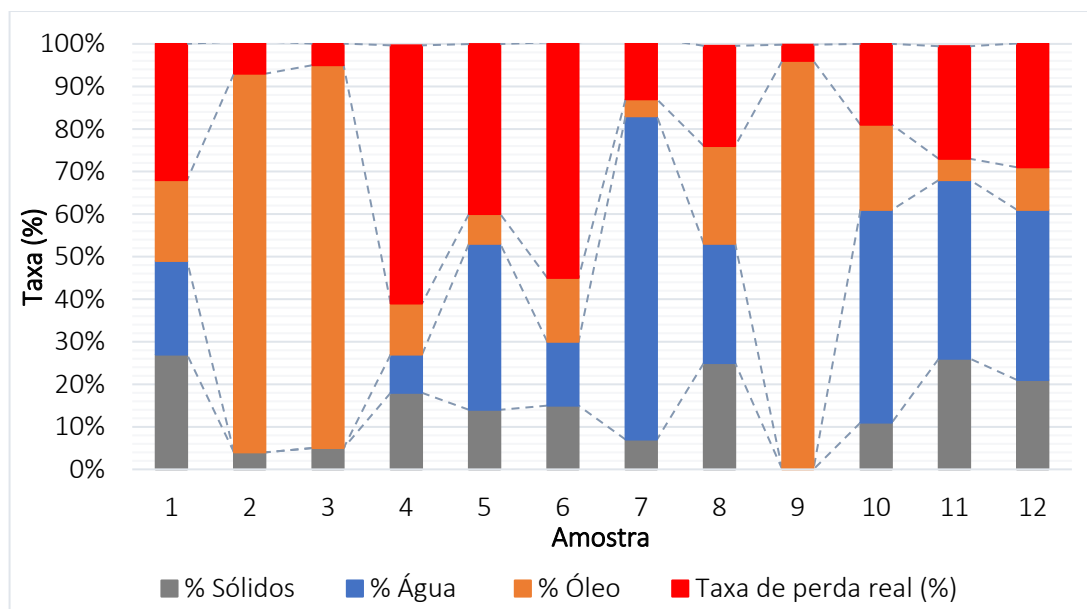


Figura 4.14 – Composição das amostras recuperadas e taxas de perda de massa.

É possível verificar pela Figura 4.14 que a taxa de recuperação de matéria é superior nas amostras que não contém água. Como é possível verificar pelos valores obtidos há uma grande heterogeneidade nas amostras retiradas da Bacia de Lamas.

A composição das amostras normalizada pode ser observada na Figura 4.15.

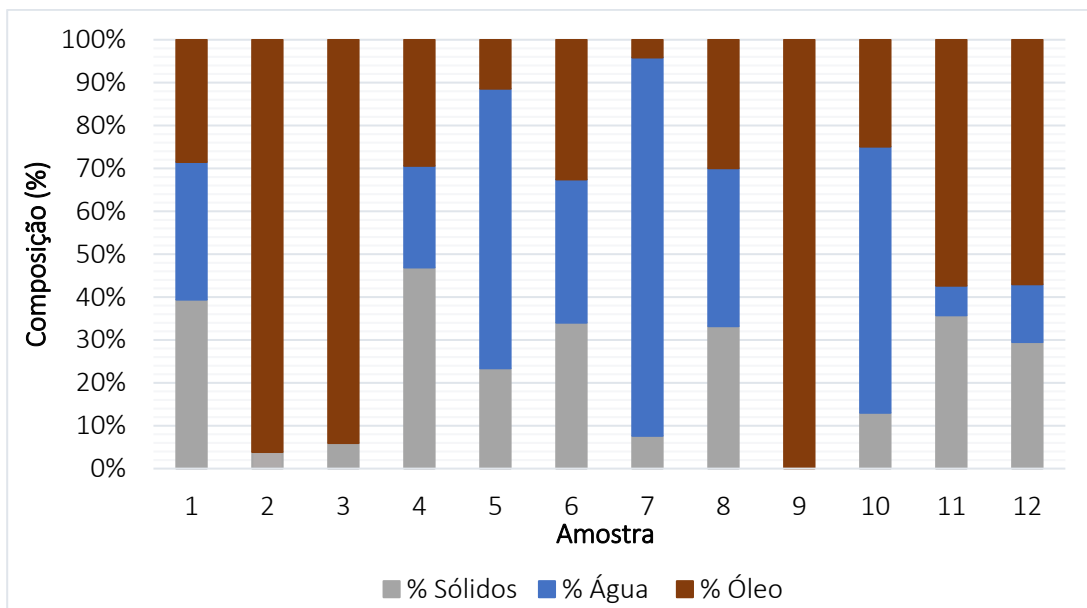


Figura 4.15 – Caracterização normalizada das amostras recolhidas da bacia de lamas.

A composição normalizada média da bacia de lamas é apresentada na Tabela 4.3. A composição média, considerando a massa perdida, da bacia de lamas pode ser observada na Tabela 4.4.

Tabela 4.3 – Composição normalizada média da bacia de lamas da Refinaria de Sines.

% Água	38,0 ± 27,6
% Óleo	39,3 ± 33,6
% Sedimentos	22,7 ± 15,3

Tabela 4.4 - Composição média, contabilizando a massa perdida, da bacia de lamas.

% Água	26,8 ± 22,6
% Óleo	32,4 ± 34,7
% Sedimentos	13,9 ± 8,4

Os valores obtidos para a composição média da bacia de lamas da Refinaria de Sines está dentro dos valores encontrados na literatura [35], como apresentado na Tabela

2.4, o que reforça que este tipo de resíduo pode ter uma composição bastante variada, consoante a origem, local de recolha e até dia de recolha.

É possível verificar que o desvio padrão é elevado em todas as variáveis de composição. Isto deve-se ao facto de haver uma grande discrepância entre valores obtidos para cada uma das variáveis nas 12 amostras recolhidas. Na Tabela 4.5 é possível observar os valores máximos e mínimos que a composição da bacia de lamas pode tomar.

Tabela 4.5 – Composição bacia de lamas, máximo e mínimo.

% Água	0 – 88
% Óleo	7 – 100
% Sedimentos	0 – 47

Os valores obtidos para a composição das amostras e os respetivos erros calculados podem ser observados na Tabela I.1, em Anexo, para os valores obtidos, contabilizando a massa perdida, e na Tabela I.2, em Anexo, para os valores normalizados.

Existem várias causas que podem levar a erros de medição, no esquema da Figura 4.16 é possível observar algumas das causas que podem estar na origem destes erros.

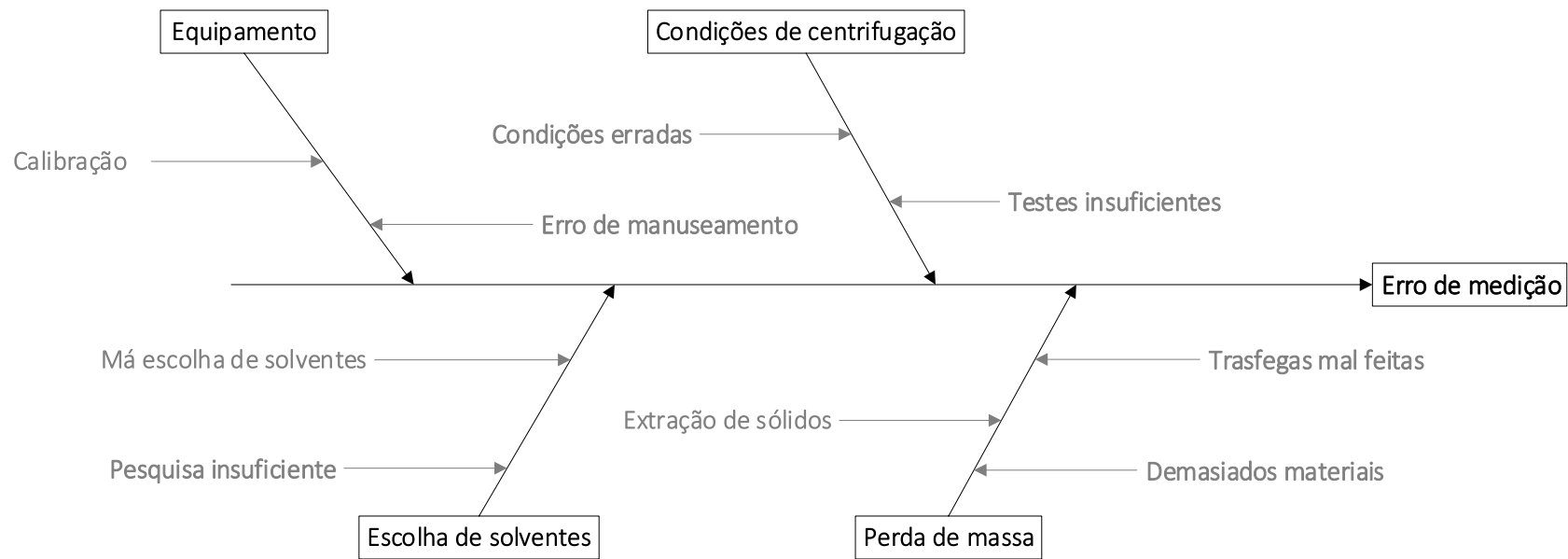


Figura 4.16 - Diagrama *Ishikawa* para erros de medição.

4.3 *Case study* da Refinaria de Sines – Unidade Real

Neste capítulo serão apresentados os resultados obtidos do comissionamento e recolha de amostras dos produtos da unidade real de centrifugação trifásica da Refinaria de Sines.

4.3.1 Amostras recolhidas nos dias 23 e diariamente de 27 a 30 de Maio

Durante os dias 23, 27, 28, 29 e 30 de Maio, foram recolhidas amostras do *input* e *output* da unidade real na Refinaria de Sines. Este é um período ainda inicial, sendo que a centrífuga ainda estava em testes e afinações para o produto da Refinaria de Sines.

Os dados de operação da centrífuga podem ser observados na Tabela I.3, em Anexo.

Foram recolhidas amostras de água removida, lamas iniciais e lamas desidratadas. Às amostras de água foram realizadas as análises de pH, CQO e O&G. Às amostras de lamas iniciais foi efetuada a sua caracterização com recurso ao procedimento experimental desenvolvido anteriormente e às lamas desidratadas foi averiguado o seu teor em sólidos e humidade. Em laboratório foi testada a eficiência do polímero utilizado na unidade real, adicionando à amostra de lamas a quantidade de polímero adicionada na unidade real.

A composição das amostras de lamas recolhidas antes de serem introduzidas na centrífuga pode ser observada no gráfico da Figura 4.17. As amostras serão identificadas como descrito na Tabela 4.6.

Tabela 4.6 – Identificação das amostras dos dias 23, 27, 28, 29 e 30.

Dia de recolha da amostra	Identificação
23/05/2019	1
27/05/2019	2
28/05/2019	3
29/05/2019	4
30/05/2019	5

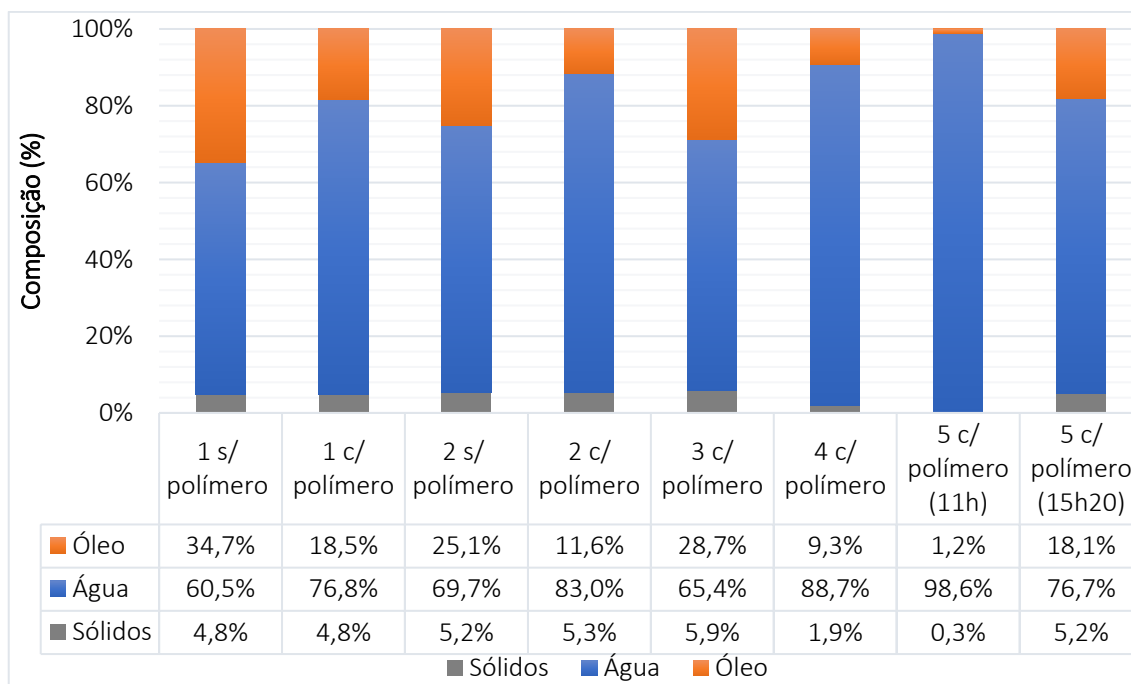


Figura 4.17 - Caracterização do *input* da unidade real dos dias 23, 27, 28, 29 e 30 de Maio.

Como é possível observar pela Figura 4.17, o *input* da unidade real de centrifugação da Refinaria de Sines contém um alto teor em água. Isto deve-se a uma diluição da alimentação à centrífuga devido a complicações registadas no início do funcionamento da mesma. A alimentação à centrífuga continha pouco teor em água, dificultando a separação das três fases, pelo que foi adicionada uma alimentação de água bruta ao tanque pulmão, de modo a diluir as lamas alimentadas à centrífuga.

Por observação da Figura 4.17, é possível concluir que a adição de polímero faz com que se obtenha uma maior percentagem de água e uma menor percentagem de óleo. Isto quer dizer que o polímero tem um efeito de concentração da fase oleosa, removendo a fase aquosa que possa estar presente na fase oleosa.

Os valores de O&G para as amostras da fase aquosa recolhidas à saída da centrífuga podem ser observadas na Figura 4.19.

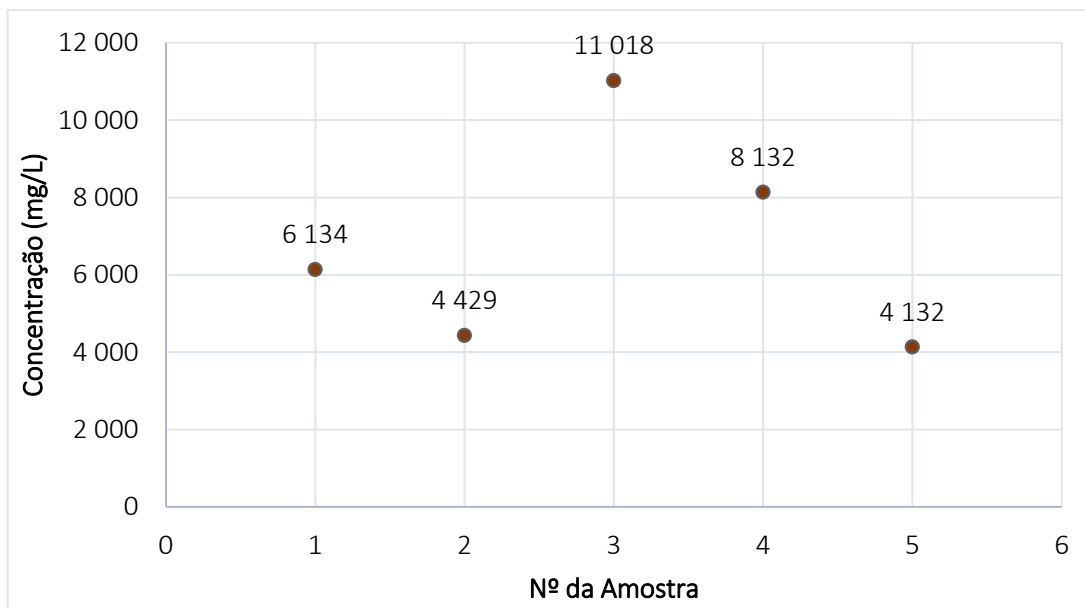


Figura 4.18 - Concentração de CQO na fase aquosa à saída da centrífuga.

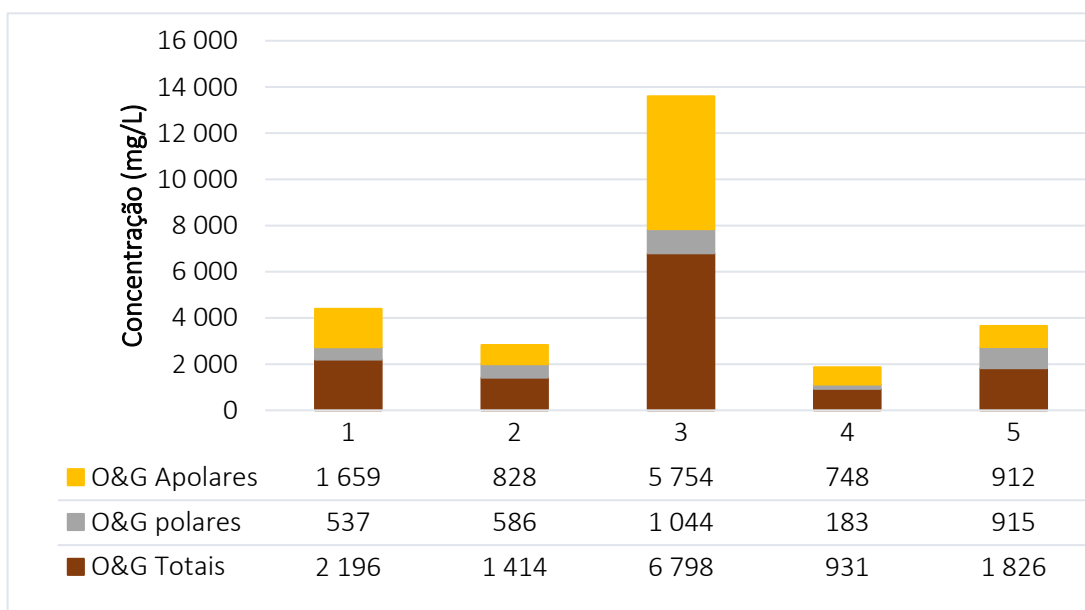


Figura 4.19 - Concentração de O&G para as amostras da fase aquosa recolhidas à saída da centrífuga.

Os valores de O&G apolares elevados devem-se ao facto da unidade não separar bem a fase aquosa da fase oleosa.

A velocidade relativa é um dos parâmetros de ajuste da centrífuga. Como já foi referido anteriormente, esta é a diferença entre a velocidade entre a caixa e o parafuso

(sem-fim). Quanto maior for o valor da velocidade relativa, maior é a velocidade de extração das lamas desidratadas [31].

Na Figura 4.20 é possível observar a relação entre a velocidade relativa e o teor de humidades das lamas desidratadas recolhidas e a sicidade das lamas desidratadas e o seu teor de humidade. O valor de sicidade e o teor de humidade das lamas desidratadas foram calculados com base na Equação 3.1 e na Equação 3.2.

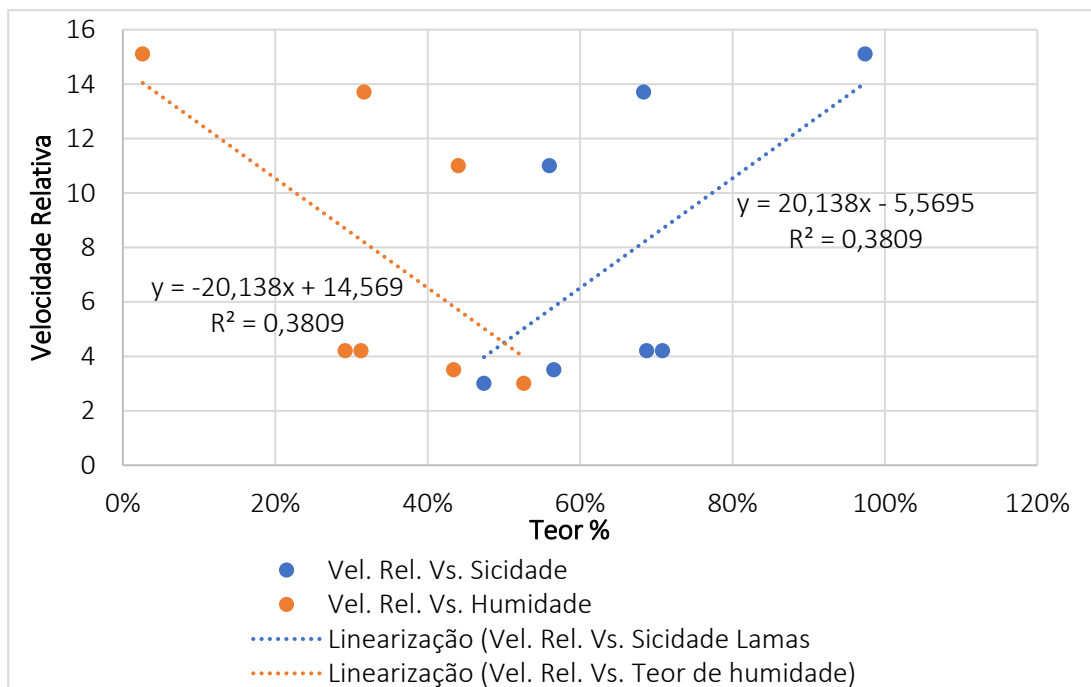


Figura 4.20 - Relação entre velocidade relativa e teor de humidade nas lamas desidratadas recolhidas em maio.

Como é possível observar pelo gráfico da Figura 4.20, não se verifica forte dependência do teor de humidade e sicidade apresentada pelas lamas à saída centrífuga com a velocidade relativa da centrífuga. De referir que este foi um período ainda inicial. A proveniência das lamas também não é a mesma.

4.3.2 Amostras recolhidas no dia 26 de Julho

No dia 26 de Julho procedeu-se à recolha de amostras a diferentes velocidades relativas, de modo a averiguar a relação entre a mesma e a sicidade das lamas desidratadas e teor de humidade e também a concentração de sólidos suspensos na fase aquosa. Foram recolhidas amostras de lamas iniciais, água e lamas desidratadas. Na Figura 4.21 é

possível observar a composição do *input* da centrífuga. Em laboratório testou-se, mais uma vez, a *performance* do polímero.

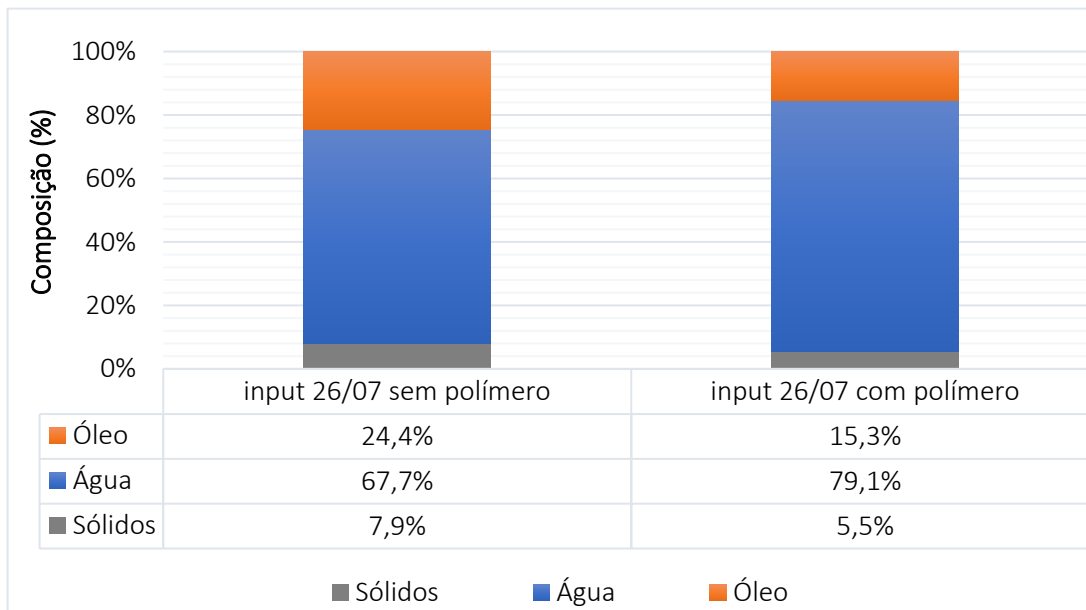


Figura 4.21 - Caracterização do *input* da unidade real do dia 26/07/2019.

Pela observação da Figura 4.21, é possível concluir que o polímero adicionado melhora a eficiência de separação água óleo. Com a adição de polímero obtém-se uma fase aquosa mais clarificada e com menos óleos e uma fase oleosa com menos teor em água. Não foi possível determinar o teor em água na fase oleosa devido ao risco de contaminação no equipamento do laboratório da Refinaria de Sines.

No gráfico da Figura 4.22 é possível observar a relação entre a velocidade relativa e a sidade das lamas desidratadas e o teor de humidade.

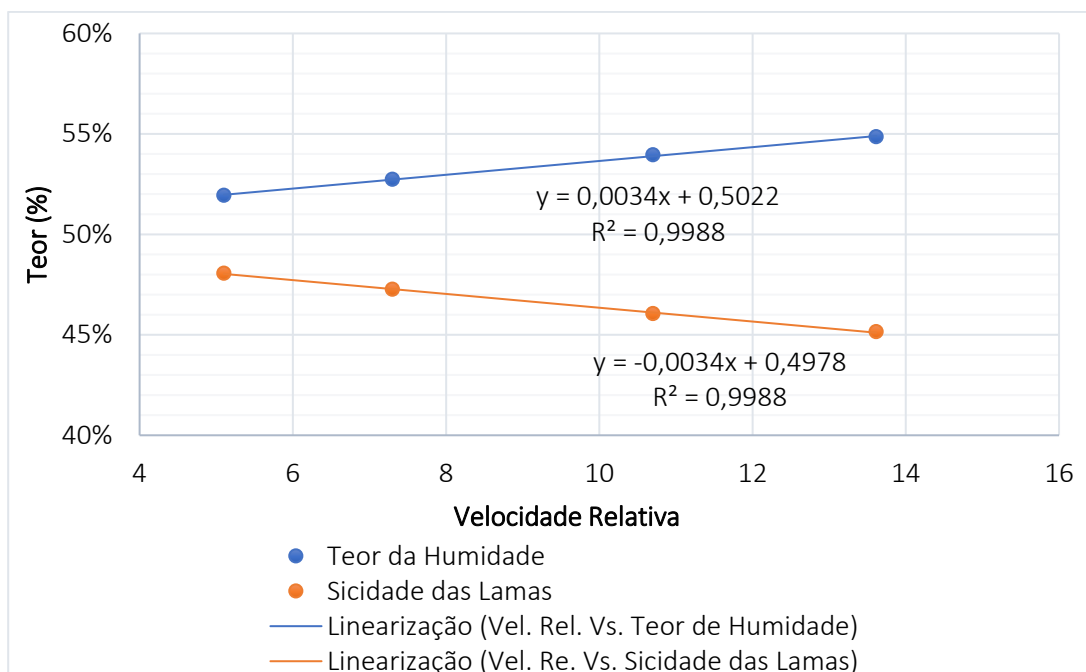


Figura 4.22 - Relação entre o teor de humidade e sicidade das lamas desidratadas obtidas e velocidade relativa da centrífuga.

Pela observação da Figura 4.22 é possível concluir que a velocidade relativa está intimamente relacionada com a sicidade das lamas, quanto maior for a velocidade relativa maior é o teor de humidade apresentado pelas lamas desidratadas. Quanto maior for a velocidade relativa, menor é o tempo de residência dos sólidos na centrífuga e, portanto, é normal que não haja uma desidratação das lamas com tanta eficiência [31].

Quanto maior a velocidade de rotação da caixa, maior a eficiência de separação. A velocidade de rotação da caixa deve estar no valor máximo, de modo a maximizar a separação.

A velocidade relativa tem influência na quantidade de sólidos suspensos no clarificado, nomeadamente na fase aquosa. É esperado que com maior tempo de residência, ou seja, com menor velocidade relativa, haja uma concentração de sólidos suspensos na fase aquosa superior à concentração de sólidos suspensos com menor tempo de residência [31].

Os valores obtidos para a concentração de sólidos suspensos em função da velocidade relativa estão representados graficamente na Figura 4.23.

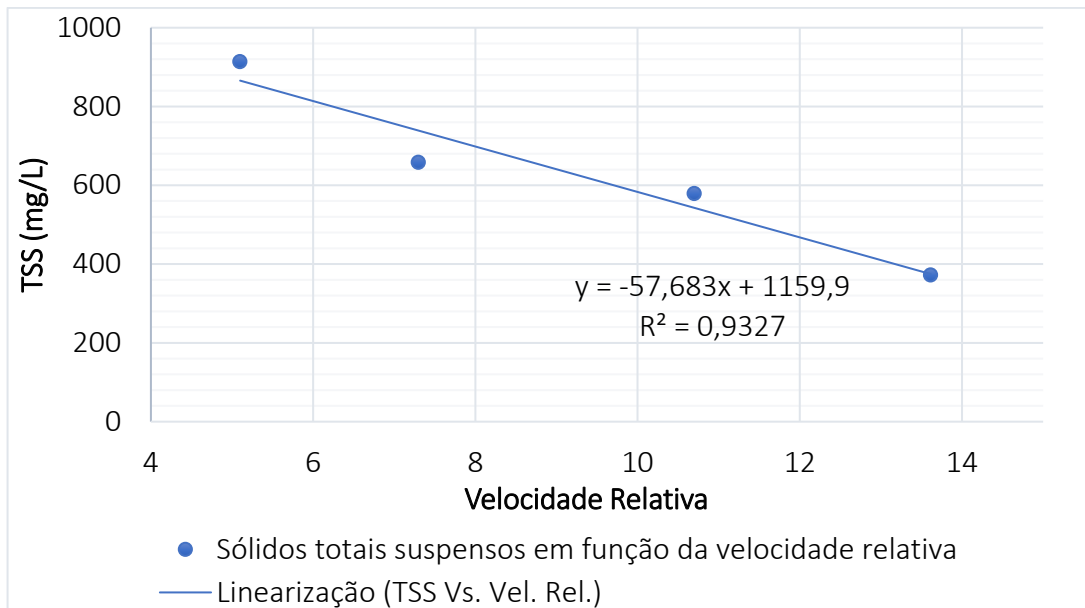


Figura 4.23 - Relação entre Sólidos Totais Suspensos na fase aquosa e a velocidade relativa da centrífuga.

Como era de esperar a concentração de TSS é superior para velocidades relativas mais baixas. O tempo de residência elevado faz com que as partículas sólidas se desfaçam com a pressão dos sólidos ao acumular nas paredes da caixa e que passem para o clarificado [31].

O torque é um parâmetro que é dado pela máquina e indica, em %, a pressão que os sólidos fazem sobre a caixa da centrífuga. Quando o torque é elevado significa que existe uma grande quantidade de sólidos na centrífuga, o que aumenta o tempo de residência no interior da máquina, levando a que no clarificado haja uma maior concentração de sólidos suspensos [31].

A escolha de parâmetros ajustáveis deve ter em conta alguns aspetos que o operador queira controlar, tais como:

- Concentração de Sólidos Totais Suspensos no clarificado;
- Concentração de O&G no clarificado;
- Sicidade das lamas desidratadas;
- Teor de água no óleo.

O teor de água no óleo é interessante quantificar na medida em que ajuda a avaliar o desempenho do polímero. No entanto, não foi possível analisar o conteúdo de água no óleo recuperado no laboratório da Refinaria de Sines, devido ao risco de contaminação do equipamento.

4.4 Determinação de Densidades

De modo a ter uma caracterização mais completa das lamas oleosas da Refinaria de Sines, determinou-se a densidades das amostras de lamas da bacia de lamas, os valores obtidos para as densidades das lamas da bacia de lamas podem ser observados na Tabela I.4, em Anexo, das lamas desidratadas, após a separação trifásica na unidade real, e das lamas desidratadas, após secagem na estufa. A fase oleosa obtida em laboratório também foi analisada. Na Tabela 4.7 é possível observar a média das densidades obtidas.

Tabela 4.7 – Densidades de lamas e fase oleosa obtidas.

	Densidade ($\frac{kg}{m^3}$)
Lamas bacia de lamas	968 ± 73
Lamas desidratadas	1185
Lamas secas na estufa	828
Fase oleosa	877 ± 4

Estudos sugerem que lamas provenientes do tratamento de efluentes em refinarias apresentam densidades de $1080 \frac{kg}{m^3}$ [8]. As lamas da bacia de lamas são uma mistura de lamas provenientes de toda a refinaria. As amostras de lamas da bacia de lamas apresentam uma grande quantidade de óleo, cuja densidade é menor que a da água, tornando a densidade das lamas inferior à da água. É de salientar que a recolha de amostras, uma vez mais, tem grande influência nos resultados, visto que os sólidos se situam nas zonas inferiores da bacia, por serem mais densos, não se consegue recolher uma amostra homogénea da zona em questão. Por isso, a densidade das lamas da bacia de lamas deverá ser superior ao resultado obtido, devido à quantidade de sólidos que não é possível recolher na amostra.

A densidade das lamas desidratadas é elevada devido à sua composição, contendo ainda uma percentagem de água, areias e óleo emulsionado. Após a secagem das lamas, numa estufa, a densidade diminui.

A secagem na estufa leva a que, tanto a humidade como hidrocarbonetos voláteis presentes nas lamas desapareçam [49].

A fase oleosa obtida é uma média das densidades de 3 amostras, a densidade da fase oleosa obtida é semelhante a valores referenciados na literatura. Os valores obtidos para a densidade da fase oleosa podem ser observados na Tabela I.5, em Anexo.

4.5 Análise de Custo-Benefício

Ao longo de vários anos as lamas oleosas da Refinaria de Sines eram descartadas sem qualquer tipo de tratamento. Na bacia de lamas sofriam decantação e a água era drenada para caleiras, o restante resíduo era descartado tal qual.

De modo a analisar o custo total do tratamento das lamas, calculou-se, com base em relatórios internos, o custo de descarte desde 2013 até 2018. Esse custo foi calculado com base na Equação 4.1.

$$Custo_{lamas}(\text{€}) = Preço_{descarte\ lamas} \left(\frac{\text{€}}{\text{ton}} \right) \times Quantidade_{lamas}(\text{ton}) \quad \text{Equação 4.1}$$

Na Figura 4.24 é possível observar o custo de descarte com lamas e a quantidade das mesmas desde 2013 até 2018.

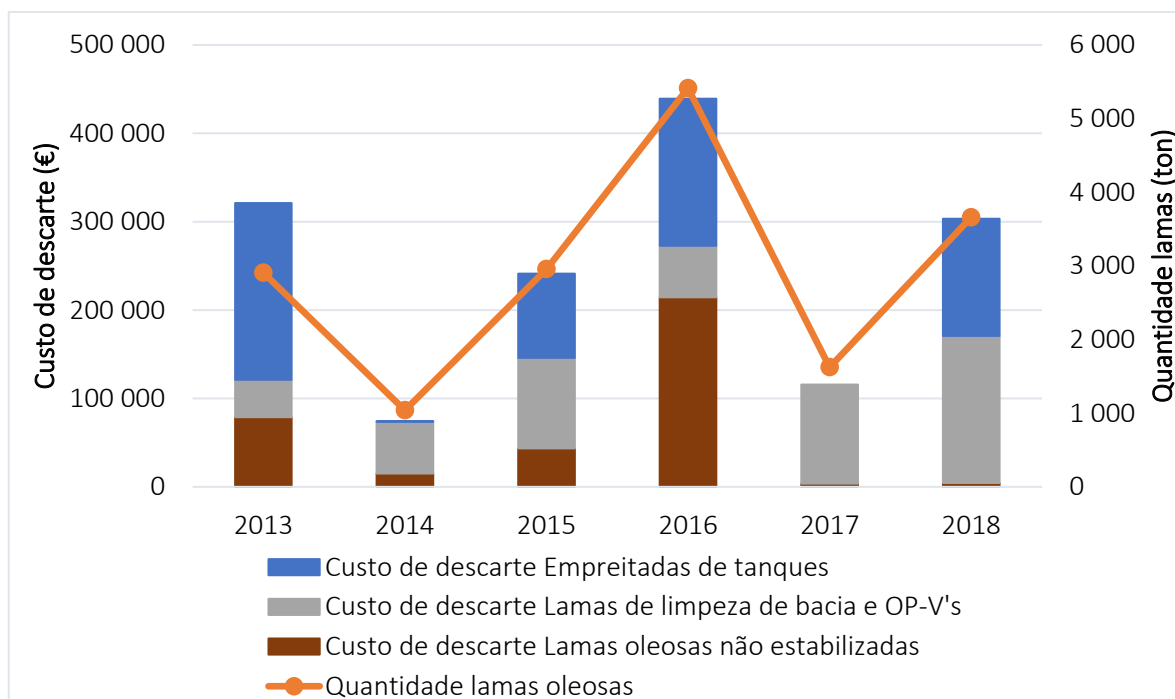


Figura 4.24 - Custo de descarte com lamas oleosas.

Com a unidade real espera-se uma poupança de 73% no que concerne a lamas da bacia de lamas. Com uma produção média anual de 2 934 toneladas de lamas, prevê-se uma poupança de 656 592€ em quatro anos (tempo de aluguer da centrífuga trifásica).

4.6 Ensaio de Biodegradação

Neste subcapítulo serão apresentados os resultados dos ensaios de biodegradação aos efluentes da bacia de tempestades e após-oxidação.

O objetivo dos ensaios de biodegradação realizados foi determinar a capacidade de biodegradação do consórcio biológico em componentes como O&G e CQO, de modo a ser aplicado em situações de contingência, em que a concentração destes contaminantes é elevada, para valores de concentração em O&G superiores a 100 mg/L e de CQO acima de 600 mg/L.

O total de matéria orgânica presente no efluente pode ser quantificada por medição de TOC (Carbono Orgânico Total), DOC (Carbono Orgânico Dissolvido), CBO (Ca-

rência Bioquímica de Oxigénio) e CQO (Carência Química de Oxigénio) [87]. A biodegradabilidade do efluente está relacionada com o rácio $\frac{CBO_5^{20}}{CQO_{Total}}$, se o valor estiver compreendido entre 0,4 e 0,8, o efluente é considerado biodegradável [21]. No entanto, os valores de CBO_5^{20} e de TOC não foram medidos por falta de meios no laboratório da Refinaria de Sines.

4.6.1 Efluente após-oxidação

Os resultados de biodegradação do efluente após-oxidação podem ser observados na Tabela II.1 e na Tabela II.2, em Anexo.

Caracterização inicial do efluente

De modo a analisar a biodegradação dos componentes é necessária fazer uma caracterização inicial do efluente. A caracterização inicial do efluente após oxidação dos 1º e 2º ensaios pode ser observada na Tabela 4.8.

Tabela 4.8 - Caracterização inicial do efluente após oxidação, 1º e 2º ensaios.

Componente	Concentração	
	1º ensaio	2º ensaio
CQO (mg/L)	1115	1068
Sulfuretos (mg/L)	0,136	0,387
Compostos Fenólicos (mg/L)	20,8	21,3
O&G Totais (mg/L)	168	167
O&G Apolares (mg/L)	29	51
O&G Polares (mg/L)	154	112
TSS (mg/L)	4	19,6

A concentração de sulfuretos no efluente não foi considerada elevada devido às concentrações máximas aceitáveis de descarga para a ETRM [6], pelo que, no decorrer dos ensaios de biodegradação, não foi analisada a biodegradação deste componente.

Biodegradação de O&G

A metodologia utilizada para a quantificação de O&G ao longo dos ensaios está descrita na secção **Óleos e Gorduras (O&G)**.

Os resultados de biodegradação para o 1º ensaio estão representados na Figura 4.25, Figura 4.26 e Figura 4.27, onde é possível observar os valores de concentração ao longo do ensaio e os valores de biodegradação em percentagem. A concentração de inóculo utilizada foi de 1 g/L, sendo que esta foi mantida para todos os ensaios de biodegradação realizados.

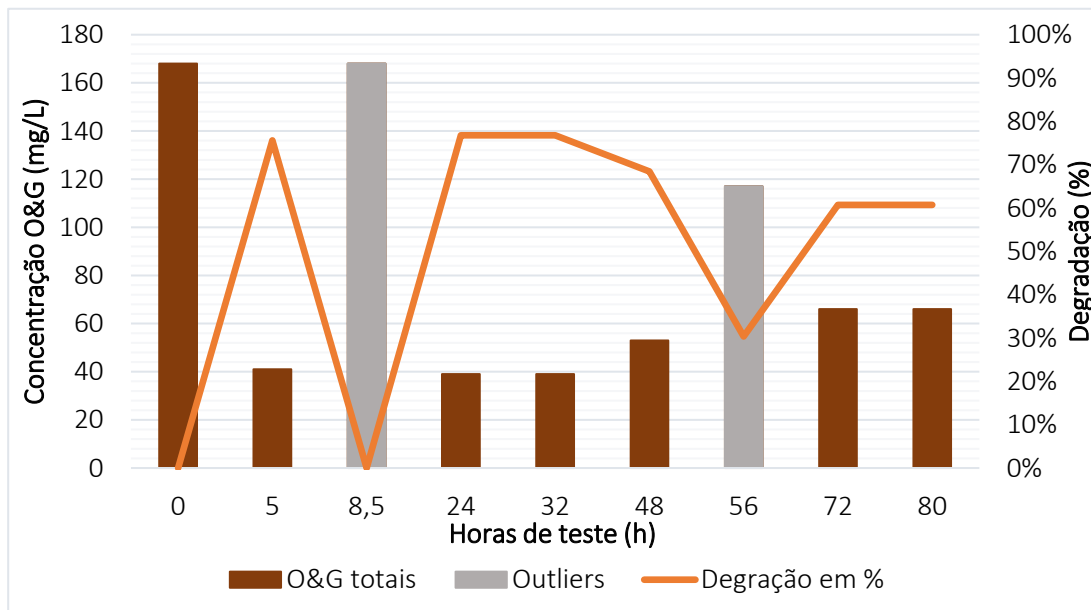


Figura 4.25 – Gráfico de biodegradação de O&G Totais no 1º ensaio.

Como é possível observar no gráfico da Figura 4.25, a concentração de O&G Totais ao fim de 5h de ensaio aparentava ter uma diminuição de cerca de 80%, mas, ao fim de 8h30, a concentração apresentou valores superiores. Isto pode dever-se ao facto de a agitação ao IBC estar a ser feita por recirculação do efluente e não com recurso a um agitador mecânico, que misturaria melhor o efluente. A fraca agitação do efluente pode levar a que haja partes do IBC com maior concentração de O&G que ainda não foram biodegradados. Admite-se, então, que há uma grande biodegradação de O&G logo nas primeiras 5h, de cerca de 80%, em parte do efluente. A agitação uniforme do efluente pode ajudar a resolver as flutuações de concentração. No entanto, durante as horas finais do ensaio houve uma percentagem de biodegradação de O&G totais inferior a 70%, sendo considerado este o valor final para a biodegradação deste contaminante.

Durante um estudo realizado, utilizando estirpes de *Pseudomonas*, foi obtida uma biodegradação de O&G de 50% [88]. No entanto, num outro estudo obteve-se uma biodegradação de O&G de 39% em dois dias, 72% em 4 dias, 80% em 6 dias, até 12 dias obteve-se um máximo de biodegradação de 89% [89]. Coincidindo com resultados obtidos por Nzila et al. [74], com uma remoção de O&G superior a 80% ao fim de 9 dias.

A natureza dos óleos e gorduras pode influenciar a sua biodegradabilidade, ácidos gordos não saturados são biodegradados mais facilmente do que ácidos gordos saturados [75]. Quanto maior a complexidade do composto, maior será a dificuldade para os microrganismos de biodegradarem as moléculas deste.

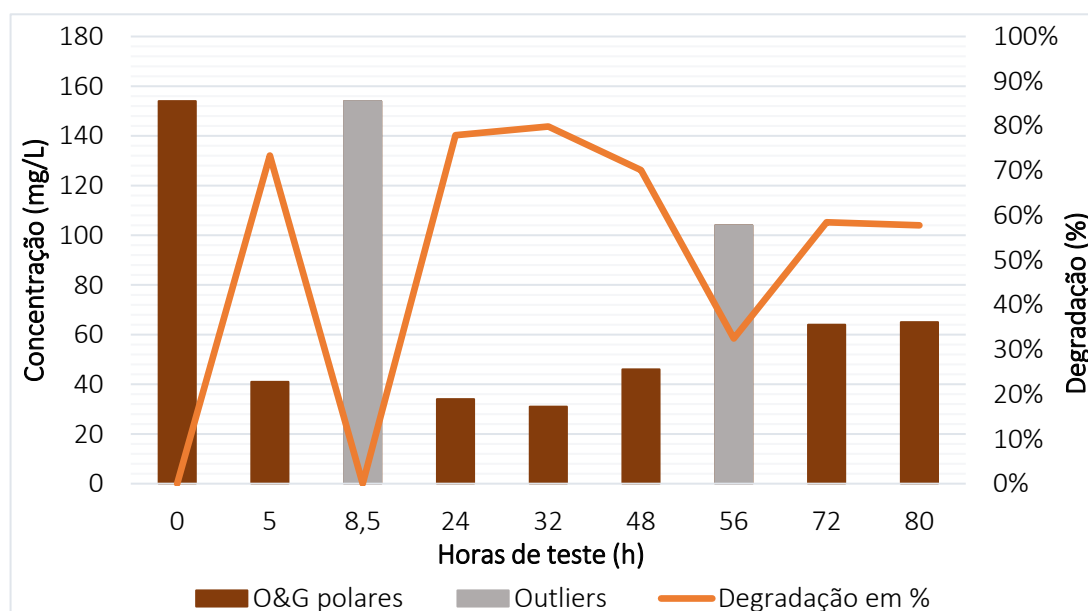


Figura 4.26 – Gráfico de biodegradação de O&G Polares no 1º ensaio.

Como é possível observar pela Figura 4.26, o perfil de biodegradação dos O&G polares tem o mesmo comportamento que a biodegradação dos O&G totais. A biodegradação de O&G polares aparenta ser de 80% para as primeiras horas de ensaio. No entanto, para as horas finais de ensaio a biodegradação deste contaminante foi apenas de 60%, considerando este o valor final para a biodegradação. A agitação do efluente parece ser um dos problemas principais para a discrepância entre valores ao longo do ensaio.

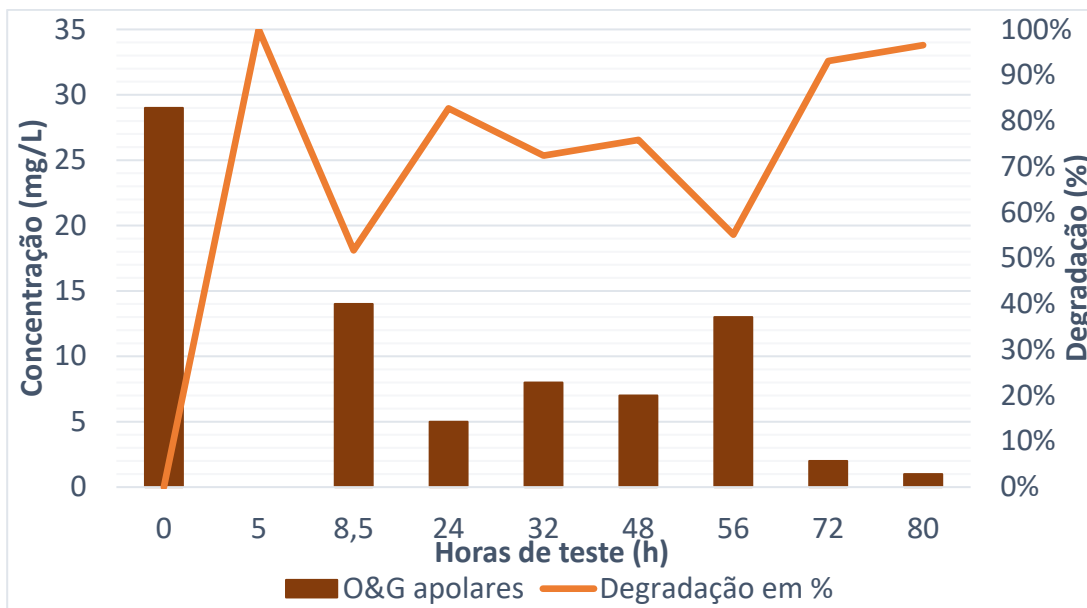


Figura 4.27 – Gráfico de biodegradação de O&G Apolares no 1º ensaio.

A biodegradação dos O&G apolares é pouco relevante devido à amostragem realizada. Os O&G apolares permanecem à superfície do efluente, logo a amostragem ao ser feita com mangueiras não apresenta uma concentração de O&G apolares representativa.

Os resultados de biodegradação de O&G obtidos para o 2º ensaio podem ser observado na Figura 4.28, Figura 4.29 e no Figura 4.30.

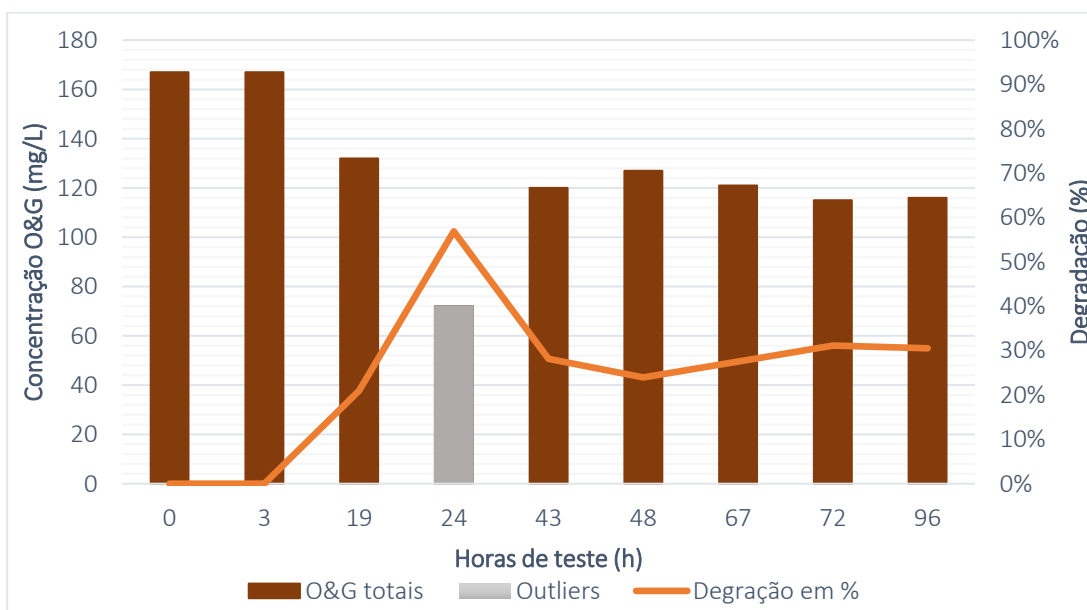


Figura 4.28 – Gráfico de biodegradação de O&G Totais no 2º ensaio.

Para o 2º ensaio os resultados não foram tão promissores como no 1º ensaio, apresentando uma biodegradação de cerca 30% em O&G Totais. Apenas foi possível observar biodegradação dos O&G Totais a partir das 19 horas de ensaio, a primeira amostragem foi após 3 horas do início, concluindo que esta foi uma amostragem precoce.

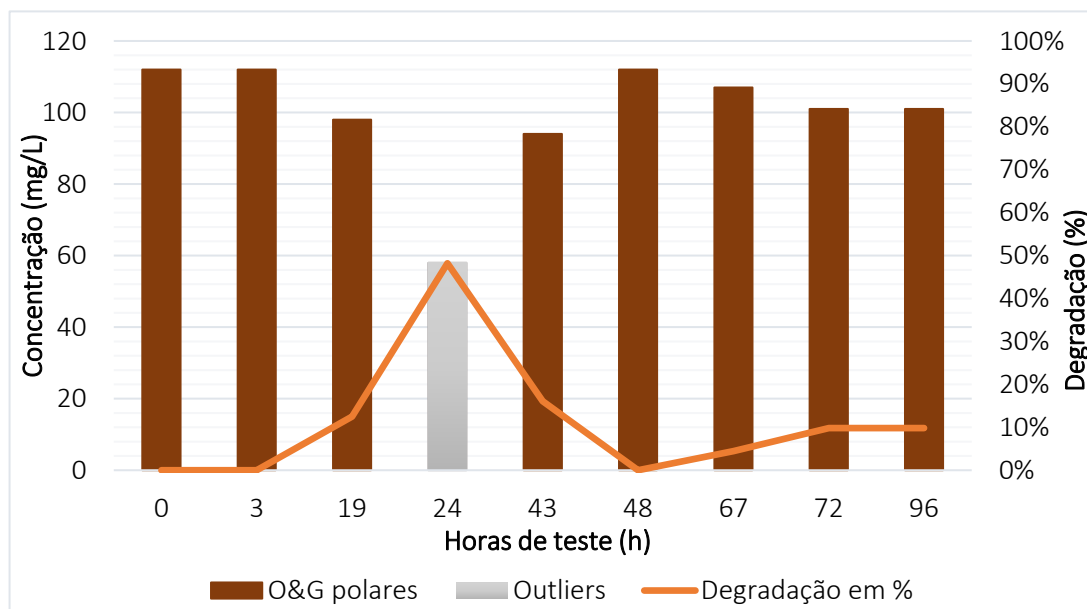


Figura 4.29 – Gráfico de biodegradação de O&G Polares no 2º ensaio.

Analisando o gráfico da Figura 4.29, é possível observar que a amostra que assinala as 24h de ensaio apresenta uma biodegradação de cerca de 50% dos O&G polares, como, após essa amostra, não houve mais indícios de biodegradação dos O&G polares considerou-se esse ponto como *outlier*. A biodegradação de O&G polares foi de apenas 10%, ao fim de 19 horas de ensaio.

Tal como referido na secção 1.2, o objetivo dos ensaios de biodegradação é avaliar a capacidade de biodegradação do consórcio para ser aplicado a situações de contingência. A concentração em O&G polares é o componente principal a eliminar no efluente após-oxidação nestas situações, por isso, os resultados obtidos com os O&G polares são considerados mais importantes do que com outro componente.

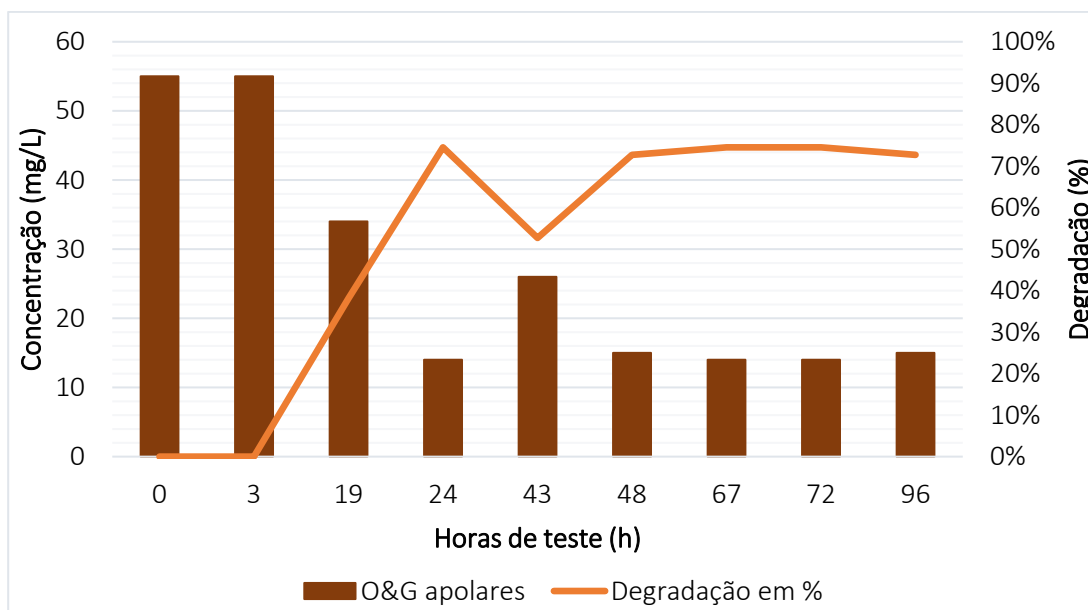


Figura 4.30 – Gráfico de biodegradação de O&G Apolares no 2º ensaio.

No gráfico da Figura 4.30 é possível observar o perfil de biodegradação de O&G apolares, este apresentou uma biodegradação de cerca de 75%. Tal como referido anteriormente, os O&G apolares estão condicionados pela amostragem, que é feita do fundo do IBC.

Biodegradação de CQO

Os resultados de biodegradação de CQO no efluente após-oxidação, para o 1º e 2º ensaio, podem ser observados na Figura 4.31 e na Figura 4.32.

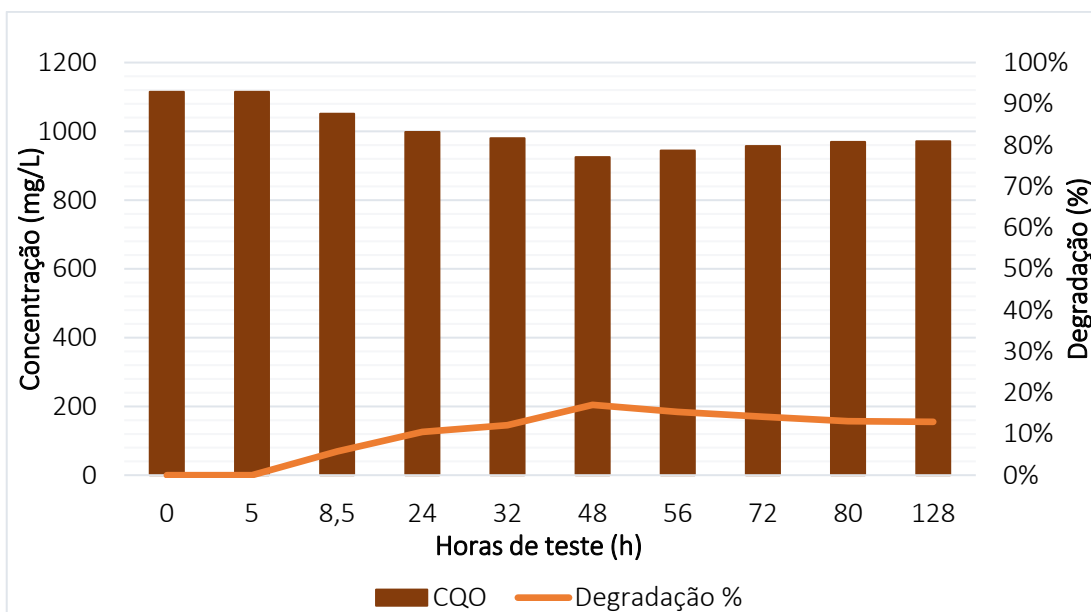


Figura 4.31 – Gráfico de biodegradação de CQO no 1º ensaio.

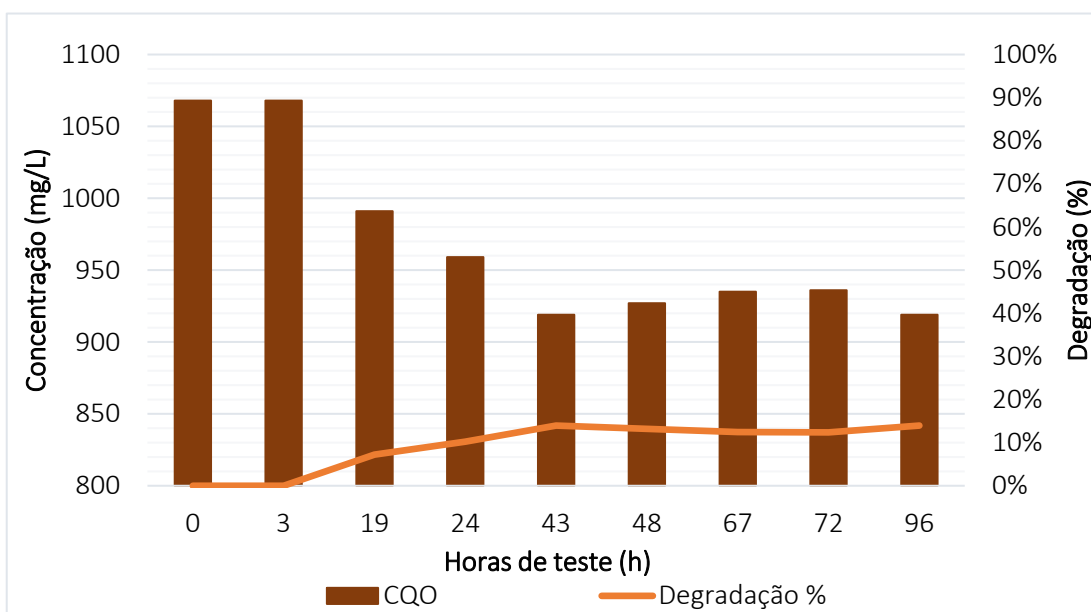


Figura 4.32 – Gráfico de biodegradação de CQO no 2º ensaio.

O CQO é um método indireto que quantifica a matéria orgânica presente no efluente, no entanto, não é único, o TOC, DOC, e CBO também são métodos para quantificar a matéria orgânica. Tanto no 1º ensaio como no 2º ensaio obteve-se uma biodegradação de CQO de cerca de 20%, demonstrado pela Figura 4.32. Tanto no primeiro ensaio como no segundo ensaio, a primeira amostra não apresentou redução de CQO.

Resultados obtidos em estudos mostram uma biodegradação de CQO de 40% [88], 50% em 9 dias e 70% em 12 dias [74]. Nzila A. [73] mostra que a redução de CQO pode ter valores entre os 37-62%, em 21 dias. Loperena et al. [71] mostrou que a redução de CQO ao fim de 30 horas pode ser de 78%.

A fraca biodegradação de CQO pode ser explicada com a não agitação do efluente, o que dificulta também a oxigenação do efluente, dificultando a biodegradação de CQO. É importante salientar o tempo de ensaio, que é relativamente curto quando comparado com a literatura existente. Os valores de biodegradação de CQO são para períodos de tempos superiores ao considerado para os ensaios.

A rápida estagnação da biodegradação também poderá indicar que não haveria um aumento da biodegradação de CQO no efluente, mas tal só poderia ser comprovado com o alargamento do ensaio, o que, do ponto de vista industrial, não seria o mais interessante. Vários estudos mostram que os compostos mais simples são consumidos mais rapidamente e que após a sua biodegradação há uma diminuição drástica na concentração destes, devido à degradação mais lenta dos compostos recalcitrantes [72].

A presença de CQO poderá também indicar a presença de matéria orgânica não biodegradável [76]. Estudos reportam que a presença de peróxido de hidrogénio pode interferir com a leitura de CQO, indicando uma maior concentração que a verdadeira [90]. No livro *Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater* é referido que a presença de sólidos suspensos também pode afetar a quantificação de CQO da amostra [91].

Biodegradação de Compostos Fenólicos

Os valores de concentração de compostos fenólicos, tanto no efluente recolhido para o 1º ensaio como para o 2º ensaio, equivalem a classe V, o que nos indica que a concentração deste componente no efluente é elevada. Prova-se que é necessário avaliar a capacidade de biodegradação do consórcio biológico neste componente. Os resultados obtidos podem ser observados na Figura 4.33 e na Figura 4.34.

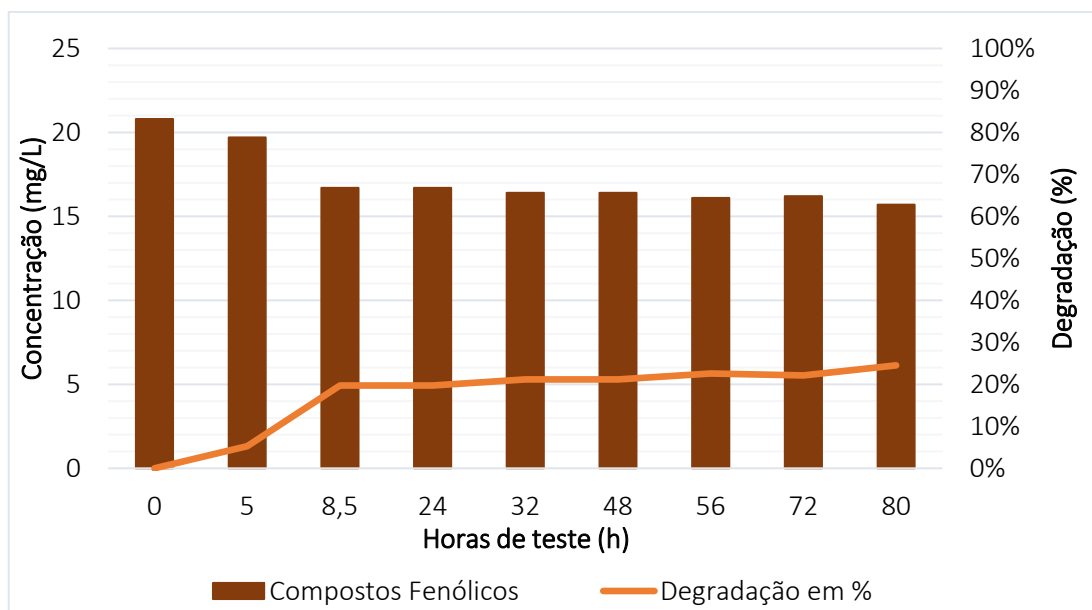


Figura 4.33 – Gráfico de biodegradação de compostos fenólicos no 1º ensaio.

Como é possível observar no Figura 4.33, o consórcio biológico teve a capacidade de biodegradar cerca de 20% dos compostos fenólicos presentes no efluente, para o 1º ensaio até às 80h de ensaio. Após 8h30 de ensaio o consórcio biológico já tinha atingido o máximo de biodegradação registada durante todo o ensaio ainda que baixa.

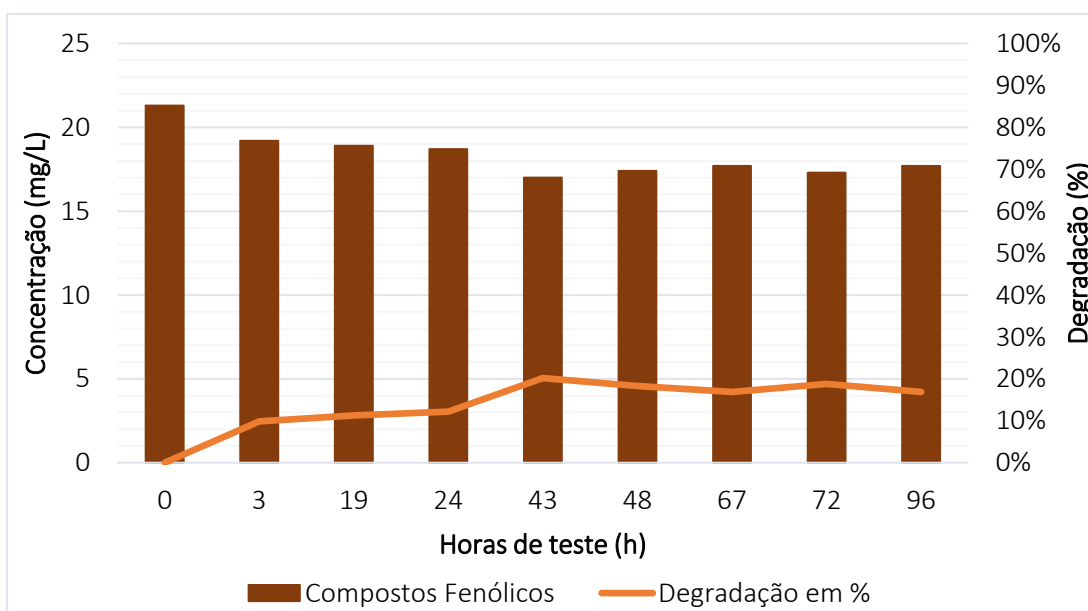


Figura 4.34 – Gráfico de biodegradação de compostos fenólicos no 2º ensaio.

A biodegradação de fenóis para o 2º ensaio apresenta valores de cerca de 20%. Apenas passado 3h de ensaio já era possível verificar uma pequena diminuição de concentração de fenóis, cerca de 10%. A partir das 43h de ensaio foi possível observar o maior valor de biodegradação registrado, 20%, mantendo-se assim até ao final do ensaio.

A biodegradação de fenóis depende de vários fatores, entre eles, a temperatura e o pH [76], [92].

Crustescu et al. [83] demonstra que o pH ótimo para a biodegradação de fenóis é 7.5, chegando a valores de biodegradação de 95 a 99,5%. Estudos relatam que a temperatura ótima de biodegradação é 30 °C e que a concentração ótima de fenóis é 75 mg/L, sendo que concentrações superiores podem inibir a biodegradação e reduzir a taxa de biodegradação [93].

A temperatura do efluente dentro do IBC facilmente atinge valores considerados elevados, para os microrganismos, devido à natureza de construção do IBC e devido às temperaturas registradas durante o ensaio e à sua exposição ao sol. Por isso, a taxa de biodegradação de fenóis nos ensaios pode estar comprometida com a temperatura e com o pH do efluente.

A baixa concentração deste composto no efluente, face à concentração ótima indicada em estudos feitos, pode ter influência na taxa de biodegradação do mesmo, sendo que a concentrações abaixo desse valor a taxa de biodegradação é menor, tal como acima referido [93].

Um estudo reporta a obtenção de uma biodegradação de compostos fenólicos entre os 62-93%, com uma média de 78% [76].

Aspetto do efluente

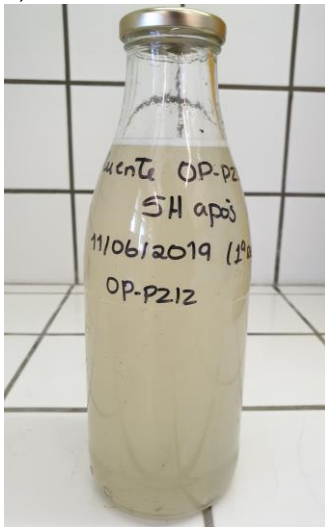
O efluente inicialmente é mais opaco, devido à quantidade de O&G presentes. A cor tende a ficar mais escura com a evolução do tempo do ensaio e um pouco menos opaco. Isto deve-se à decomposição dos compostos orgânicos. Compostos intermediários da biodegradação de componentes podem também dar coloração escura ao efluente.

Na Figura 4.35 é possível observar o aspeto das amostras de efluente no final do ensaio.

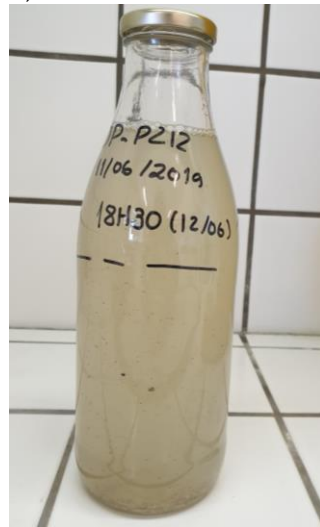


Figura 4.35 - Aspeto do efluente após-oxidação do 1º ensaio (todas as amostras).

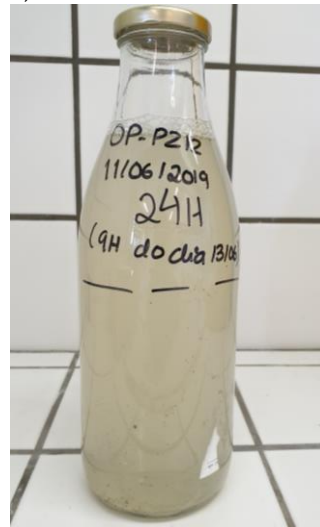
a)



b)



c)



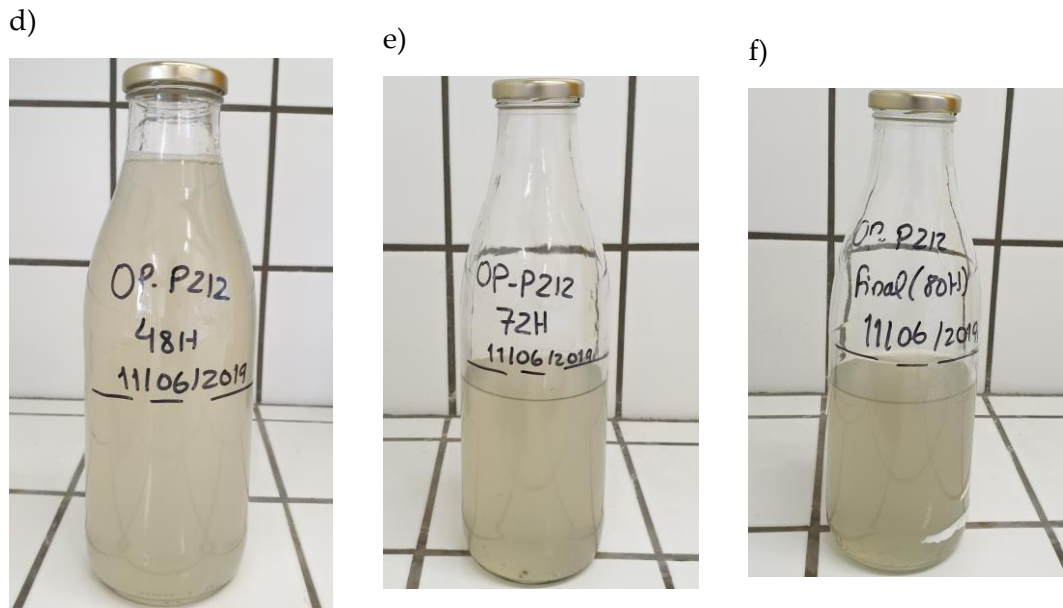


Figura 4.36 - Amostra de efluente após-oxidação (1º ensaio). a) amostra das 5h, b) amostra das 8h30h, c) amostra das 24h, d) amostra das 48h, e) amostra das 72h e f) amostra das 80h.



Figura 4.37 - Aspeto do efluente após-oxidação do 2º ensaio (todas as amostras).

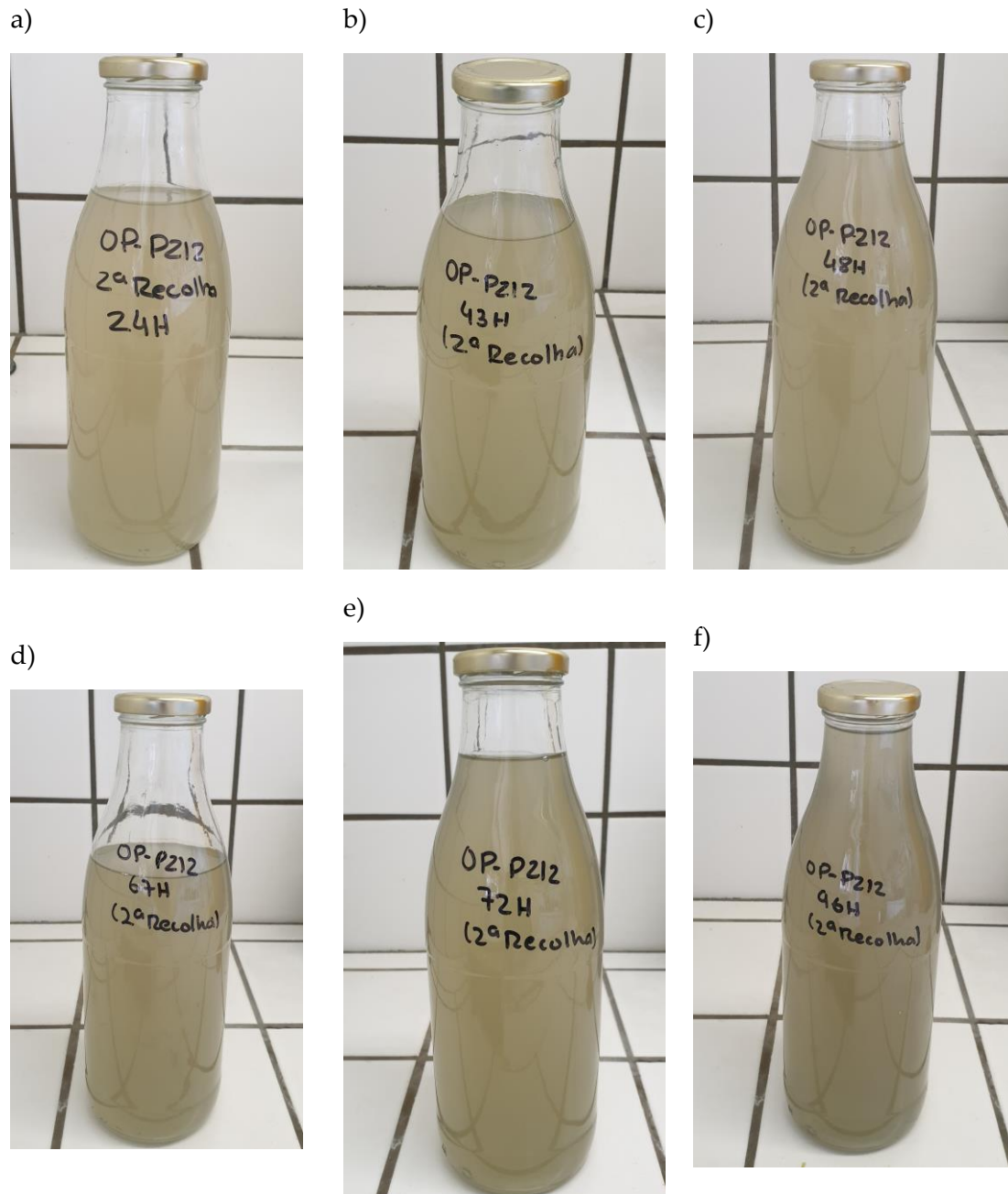


Figura 4.38 - Amostras do efluente após-oxidação (2º ensaio). a) amostra das 24h, b) amostra das 43h, c) amostra das 48h, d) amostra das 67h, e) amostra das 72h e f) amostra das 96h.

Em suma, os resultados de biodegradação para o efluente após-oxidação podem ser observados na Tabela 4.9.

Tabela 4.9 - Resultados de biodegradação para o efluente após-oxidação.

	Efluente após-oxidação (1° ensaio)	Efluente após-oxidação (2° ensaio)
O&G Totais	69%	30%
O&G Polares	68%	10%
O&G Apolares	45%	75%
CQO	13%	14%
Compostos fenólicos	25%	20%
Sulfuretos	-	-

Como é possível observar pela Tabela 4.9, no 1° ensaio obteve-se uma biodegradação de 68% de O&G polares e no 2° ensaio obteve-se uma biodegradação de apenas 10% de O&G polares.

É de salientar que a adição de ácido fosfórico no 2° ensaio foi feita diretamente no IBC e não aquando da adaptação do consórcio ao efluente, como foi para o 1° ensaio. A adição dos nutrientes num volume substancialmente superior e com uma agitação não uniforme pode ter levado a que os microrganismos não tivessem facilidade de acesso a estes, levando a uma biodegradação inferior, pois estes desempenham um papel importante na biodegradação de contaminantes [80].

4.6.2 Efluente da bacia de tempestades

Os resultados obtidos para o ensaio de biodegradação do efluente da bacia de tempestades podem ser observados na Tabela II.3, em Anexo.

Caracterização inicial do efluente

A caracterização inicial do efluente da bacia de tempestades pode ser observada na Tabela 4.10.

Tabela 4.10 - Caracterização inicial do efluente da bacia de tempestades.

Componente	Concentração
CQO (mg/L)	1358
Sulfuretos (mg/L)	56
Compostos Fenólicos (mg/L)	22,7
O&G Totais (mg/L)	217
O&G Apolares (mg/L)	44
O&G Polares (mg/L)	207
TSS (mg/L)	0

Biodegradação de O&G

O resultado do ensaio de biodegradação de O&G Totais pode ser observado no gráfico da Figura 4.39.

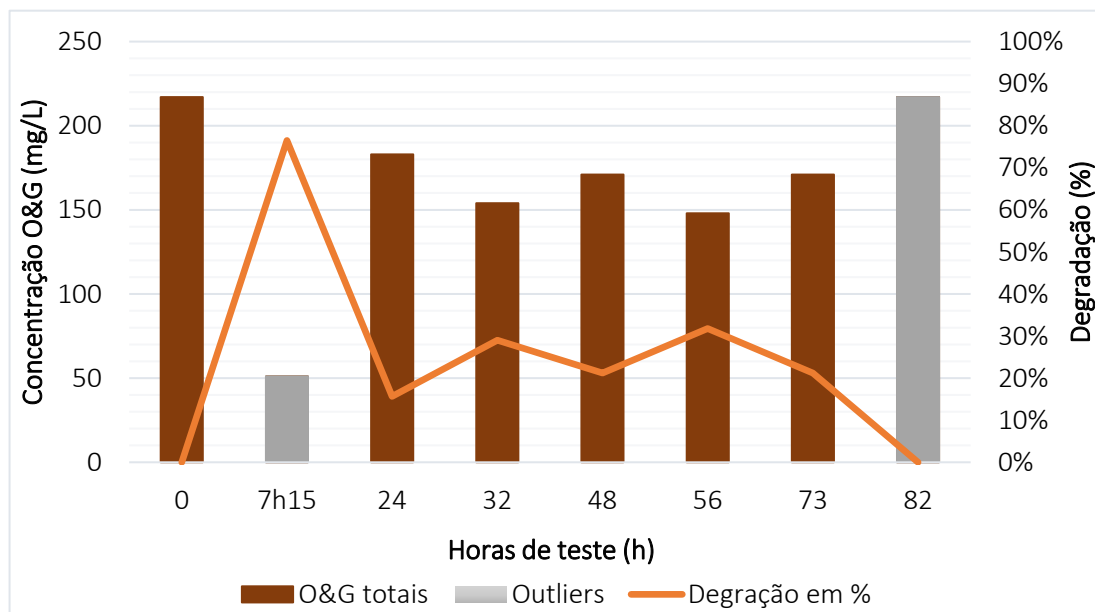


Figura 4.39 – Gráfico de biodegradação de O&G Totais no efluente da bacia de tempestades.

Como é possível observar, ao fim de 7h15 de ensaio, a concentração de O&G Totais aparentava ter diminuído significativamente, apresentado uma degradação de cerca de 80% nas primeiras 7h de ensaio. Mas, o resultado para a concentração deste componente voltou a subir ao fim de 24h, este resultado pode estar relacionado com a agitação dentro do IBC, tal como acontece para os ensaios de biodegradação do efluente após-oxidação.

Pelos resultados para as horas seguintes de ensaio é possível observar que a biodegradação de O&G está compreendida entre os 20% e os 30%.

Os IBC onde foram colocados os efluentes continuam um pouco de espumífero, devido a serem reutilizados. Apesar de terem sido lavados com água da rede, esta não é suficiente para eliminar o espumífero de modo a que este não interfira com os resultados. O espumífero é um tensoativo e devido à sua composição, fase apolar (solúvel em hidrocarbonetos, óleos e gorduras) e uma fase polar (solúvel em água), pode influenciar os resultados para a concentração deste componente [94]. Chandra et al. [80] afirma que o uso de tensoativos pode ter efeitos de estimulação, inibição ou neutros na biodegradação dos contaminantes.

Os resultados para a biodegradação dos O&G polares estão representados graficamente na Figura 4.40.

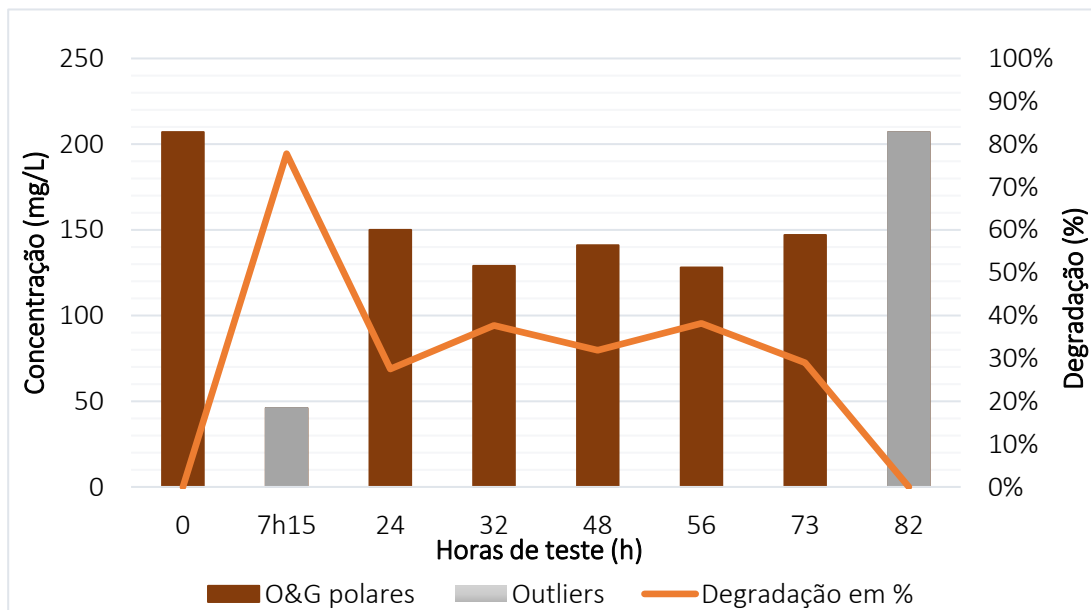


Figura 4.40 – Gráfico de biodegradação de O&G Polares no efluente da bacia de tempestades.

O perfil de biodegradação dos O&G polares é semelhante ao de biodegradação dos O&G totais. A biodegradação de O&G polares é de cerca 40% para este ensaio.

Os resultados para a biodegradação dos O&G apolares podem ser observados na Figura 4.41.

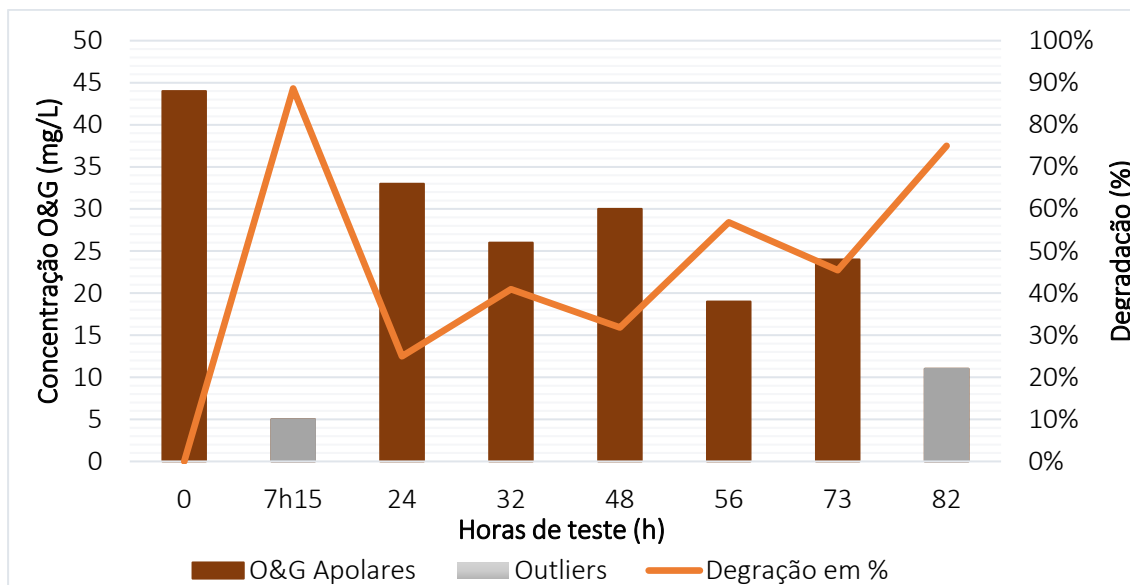


Figura 4.41 – Gráfico de biodegradação de O&G Apolares no efluente da bacia de tempestades.

A biodegradação dos O&G apolares é muito variável, tal como referido anteriormente, estará dependente da forma de amostragem.

Biodegradação de CQO

Os resultados obtidos para a biodegradação de CQO para o efluente da bacia de tempestades podem ser observados na Figura 4.42.

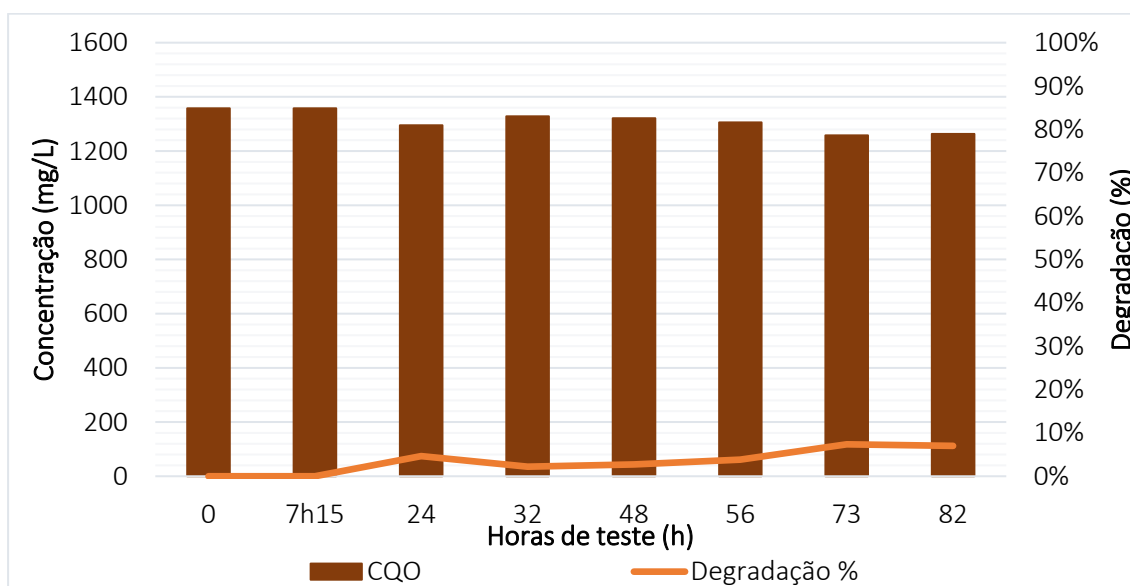


Figura 4.42 – Gráfico de biodegradação de CQO no efluente da bacia de tempestades.

Como é possível observar pelo gráfico da Figura 4.42, a biodegradação de CQO é apenas observada a partir das 24h de ensaio. O máximo de biodegradação observado foi de 7%, um valor muito baixo tendo em conta a concentração inicial. Como referido anteriormente, este valor pode estar relacionado com a agitação do efluente, a pobre disponibilidade de oxigénio. Fatores esses que contribuem para a biodegradação do efluente e conseqüente diminuição de CQO.

Biodegradação de Compostos Fenólicos

Os resultados para a biodegradação dos compostos fenólicos para o efluente da bacia de tempestades podem ser observados no Figura 4.43.

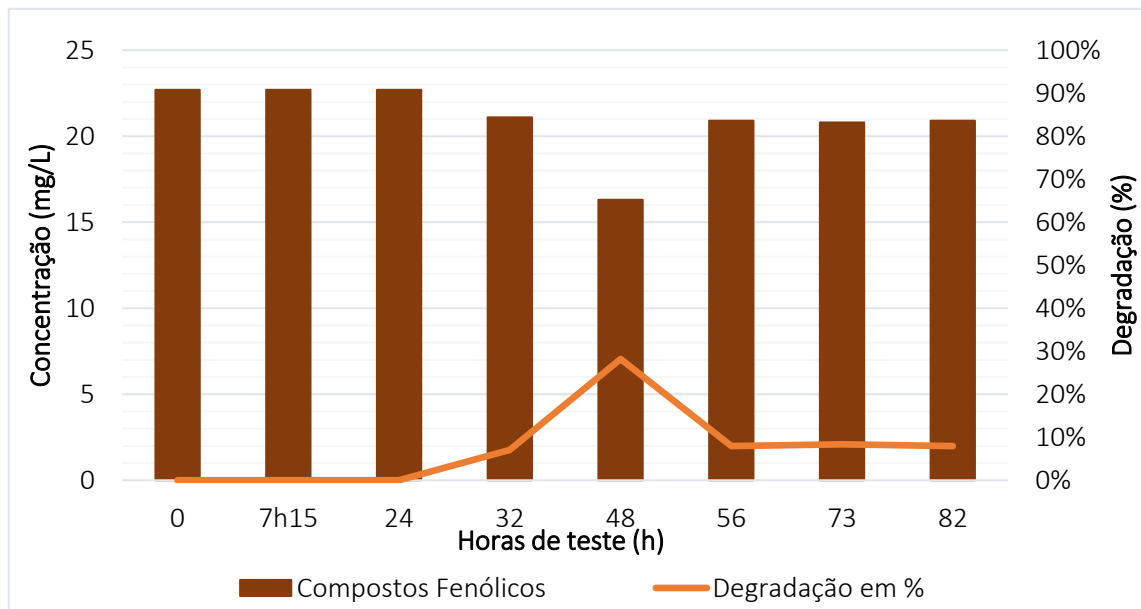


Figura 4.43 – Gráfico de biodegradação de compostos fenólicos no efluente da bacia de tempestades.

Como é possível observar pelo Figura 4.43, a biodegradação dos compostos fenólicos atingiu um valor máximo de 30% às 48h de ensaio. Apenas a partir das 32h de ensaio é que foi possível observar um decréscimo na concentração destes compostos no efluente. Os valores de biodegradação, com exceção do valor obtido para as 48h de ensaio, apenas atingiram os 8%.

Na medição de compostos fenólicos pelo método expedito da *Hach Lange*, há a possibilidade de haver erro humano na medição. A reação apenas demora 1 minuto até

se poder ler a *cuvette* no espectrofotómetro, após 1 minuto a leitura da concentração de compostos fenólicos continua a aumentar, como tal, este tempo tem de ser respeitado. O método clássico, 5520 D (SMEWW), aqui pode ser a melhor opção. A eliminação de interferentes das amostras antes de ser realizado o método expedito é uma boa opção para quando se tem concentração de compostos de enxofre, como é o caso [91].

Biodegradação de Sulfuretos

Os resultados obtidos para a biodegradação de sulfuretos para o efluente da bacia de tempestades podem ser observados no gráfico da Figura 4.44.

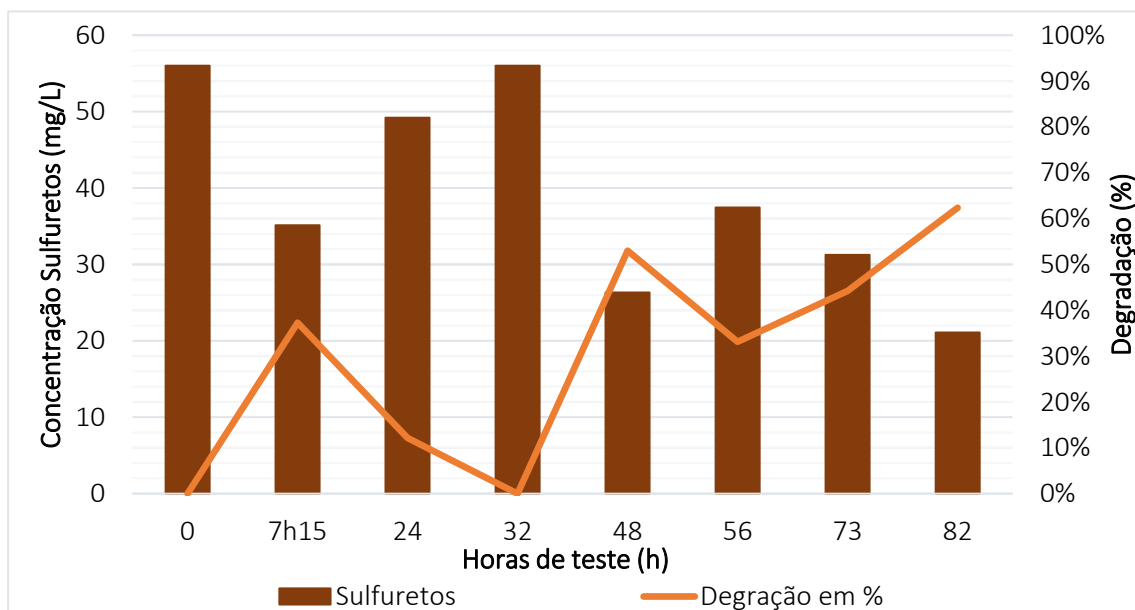


Figura 4.44 – Gráfico de biodegradação de sulfuretos no efluente da bacia de tempestades.

Como é possível observar pelo Figura 4.44 a concentração de sulfuretos é oscilante, pelo que não é possível concluir a biodegradação efetiva dos sulfuretos neste efluente. Espera-se que o valor mais baixo de concentração de sulfuretos seja o máximo de biodegradação atingido, sendo que esse valor é cerca de 65%. A concentração mínima obtida para os sulfuretos continua a ser elevada, estes são compostos muito perigosos para o ambiente e para os humanos [95].

Aspetto do efluente

Pela Figura 4.45 é possível observar o aspeto das amostras da bacia de tempestades ao fim do ensaio de biodegradação.



Figura 4.45 - Aspetto do efluente da bacia de tempestades (todas as amostras).

É possível observar uma camada de espuma à superfície da amostra. Tal deve-se ao facto de o efluente estar contido num IBC de um espumífero, como referido anteriormente. As amostras apresentam uma cor parecida entre todas. Todas as amostras continham depósitos no fundo, isto deve-se à decomposição de compostos intermédios das reações de decomposição de compostos fenólicos [96].

Na Figura 4.46 é possível observar o aspeto das amostras aquando da sua recolha. Este efluente apresenta uma cor mais escura e acastanhada que o efluente após-oxidação, a cor do efluente está relacionada com as substâncias em solução e também com a matéria suspensa [91].

A evolução do aspeto deste efluente não é muito nítida devido à sua cor inicial.

No final dos ensaios foi possível observar nos IBC's que os efluentes apresentavam uma cor escura, devido à sua degradação natural.



Figura 4.46 - Amostras do efluente da bacia de tempestades, a) amostra das 7h, b) amostra das 24h, c) amostra das 32h30, d) amostra das 48h, e) amostra das 56h, f) amostra das 73h e g) amostra das 80h.

5

5 CONCLUSÕES E PROPOSTAS DE TRABALHOS FUTUROS

O presente estudo foi realizado no âmbito da área de Ambiente e teve como objetivo, numa primeira fase, a criação de uma base de dados sobre as lamas oleosas da Refinaria de Sines, como a sua caracterização e acompanhamento da unidade de tratamento real da refinaria.

Para a realização da primeira fase, relativamente às lamas oleosas da Refinaria, foi desenvolvido um método experimental para a caracterização das lamas de modo a perceber quais as composições das lamas a serem processadas na unidade industrial. Realizaram-se experiências de repetibilidade e reprodutibilidade, sendo que, as experiências de repetibilidade permitiram averiguar a precisão do método. Para a quantificação da fase aquosa, este apresentou um desvio-padrão de 3,0%, para a fase oleosa de 2,5% e para a fase sólida de 0,7%, o que permite afirmar que este é um método preciso. O desenvolvimento deste método permitiu a criação de uma base de dados sobre as lamas que são condicionadas na bacia de lamas da Refinaria de Sines, no entanto, estas podem ser muito variadas, apresentando composições com valores muito diferentes. No desenvolver do método experimental obteve-se as condições ótimas de operação da centrífuga do laboratório: velocidade de rotação de 3000 rpm, tempo de centrifugação de 30 min e

temperatura de banho termostaticado de 76,5°C, o uso de etanol para extração de fase sólida e uso de éter de petróleo para fração oleosa.

As lamas da bacia de lamas apresentam um teor médio em água de $38,0 \pm 27,6\%$, um teor em óleo de $40,3 \pm 33,6\%$ e um teor em sedimentos de $22,7 \pm 15,3\%$. Estes valores mostram que existe uma grande variabilidade de composição das lamas em função da sua localização na bacia.

As primeiras amostras recolhidas da unidade industrial foram recolhidas nas fases de afinações, sendo que não foi possível obter resultados comparáveis com a literatura para o desempenho da centrífuga. Numa fase posterior foram feitas uma avaliação do desempenho do polímero e uma análise da relação entre a velocidade relativa e a desidratação das lamas. Conclui-se que a velocidade relativa está intrinsecamente relacionada com a sicidade das lamas desidratadas, quanto maior for a velocidade relativa menor é a sicidade das lamas desidratadas e menor é a concentração de TSS na água recuperada. Por isso, a escolha da velocidade relativa é um compromisso entre a sicidade das lamas pretendida e a concentração de sólidos totais suspensos na água recuperada. As lamas da bacia de lamas apresentam uma densidade média de $968 \pm 73 \frac{\text{kg}}{\text{m}^3}$. O aluguer da centrífuga é de 4 anos, avaliando o custo-benefício da centrífuga pode-se concluir que esta vai permitir poupar em média 164 mil € anualmente, estes valores foram calculados com base na composição média da bacia de lamas.

Uma segunda fase teve como objetivo a avaliação da capacidade de biodegradação de um consórcio biológico no efluente após-oxidação e no efluente da bacia de tempes-tades da Refinaria de Sines. Os ensaios piloto realizados não obtiveram resultados muito promissores face ao desejado, uma diminuição de concentração dos contaminantes em pouco tempo.

Os componentes *target* estabelecidos para os ensaios eram O&G polares e CQO, pois estes valores são elevados para determinadas situações. O consórcio biológico foi capaz de biodegradar os O&G polares no efluente após-oxidação, no 1º ensaio, mas no 2º ensaio o mesmo já não se verificou, com valores de biodegradação para o 1º ensaio de

80% e para o 2º ensaio de 30%. A biodegradação de CQO também não apresenta valores muito promissores para este consórcio, apenas 14% de biodegradação para o 2º ensaio. Conclui-se que as condições de ensaios devem ser melhoradas, de modo a eliminar fatores interferentes com os resultados com a agitação do efluente no IBC e como a disponibilidade de oxigénio para as bactérias.

Para eventuais desenvolvimentos dos trabalhos realizados no decorrer da presente dissertação sugerem-se alguns pontos:

- Caracterização de lamas provenientes de outros pontos da Refinaria de Sines.
- *Jar-test in situ*, para saber a concentração de polímero a adicionar face às características das lamas a tratar no momento.
- Testar biodegradação do efluente após-oxidação num volume inferior, com recurso a agitação mecânica.
- Avaliar os processos de introdução de consórcios biológicos e possíveis constrangimentos da sua adição nas bacias da Refinaria de Sines.
- Determinar a quantidade de fonte de fósforo ótima para o efluente após-oxidação, bem como a concentração de inóculo. Estes dois já estavam definidos devido a trabalhos anteriores.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- [1] Galp.com. (2019). O que fazemos | Galp. [online] Disponível em: <https://www.galp.com/corp/pt/sobre-nos/o-que-fazemos/refinacao-e-%20distri-buicao/aprovisionamento-refinacao-e-logistica/fundamentos-de-refinacao> [Acedido a 4 fevereiro 2019].
- [2] Galp (2018). Relatório e Contas. [online] Sines, p.69. Disponível em: https://www.galp.com/corp/Portals/0/Recursos/Investidores/SharedResources/Relatorios/PT/Relatorio_e_Contas_Galp_2017_1.pdf [Acedido a 7 março 2019].
- [3] Farid Benyahia, Mohamed Abdulkarim, Ahmed Embaby e Madduri Rao, “Refinery wastewater treatment: a true technological challenge” in The Seventh Annual U.A.E. University Research Conference, 2006, p. 8.
- [4] Santaella, S., Junior, C., Gadelha, D. A. C., Costa, K. O., Aguiar, R., Arthaud, I. D. B. & Leitão, R., “Treatment of petroleum refinery wastewater by reactors inoculated with *Aspergillus niger*”, *Engenharia Sanitaria e Ambiental*, vol. 14, pp. 139-148, 2009.
- [5] Santos, B., “Optimization of Wastewater Quality in the Sines Refinery”, Dissertação de doutoramento, Universidade Nova de Lisboa, 2015.
- [6] Águas de Santo André (Grupo Águas de Portugal). Regulamento de Recolha de Água Residual Industrial do Sistema de Santo André - RARISA (2007).

- [7] Santos, B., Galinha, C. F., Crespo, J. G., Santos, M. A. & Velizarov, S., "Prediction of polar oil and grease contamination levels in refinery wastewater through multivariate statistical modeling", *Separation and Purification Technology*, vol. 119, pp. 51–57, 2013.
- [8] Ali, A. M., Abu-Hassan, M. A., Ibrahim, R. R., Zaini, M. A. A., Abdulkarim, B. I., Hussein, A. S., Su, S. M. & Halim, M. I. M., "Characterization of Petroleum Sludge from Refinery Industry Biological Wastewater Treatment Unit", *The International Journal of Engineering and Science (IJES)*, vol. 6, n. 9, pp. 61 – 65, 2017.
- [9] B corporation. Disponível em: <https://www.bechtel.com/services/oil-gas-chemicals/bhts/sulfur/sour-water-stripping/> [Acedido a 6 Março 2019]
- [10] Jacobs Consultancy (2016). Potential Vulnerability of US Petroleum Refineries to Increasing Water Temperature and/or Reduced Water Availability. [online] Chicago, pp.2-6. Disponível em: <https://www.energy.gov/sites/prod/files/2016/03/f30/US%20DOE%20Refinery%20Water%20Study.pdf> [Acedido a 14 fevereiro 2019].
- [11] "Petroleum refining water/wastewater use and management" *IPIECA Operations Best Practice Series*. AECOM, Inc., 2019. Disponível em: https://savetexaswater.org/bmp/industrial/doc/Refining_Water_Best_Practices.pdf
- [12] Technical Support Document for the 2004 Effluent Guidelines Program Plan. (2004). [online] Washington: U.S. Environmental Protection Agency Office of Water (4303T) Engineering and Analysis Division Office of Science and Technology, p.24.
- [13] Cheryan, M. e Rajagopalan, N., "Membrane processing of oily streams. Wastewater treatment and waste reduction". *Journal of Membrane Science*, vol.151, n.9, pp. 13-28, 1998.
- [14] A. I. RITA, "Study, development and implementation of methodologies that allow optimizing refinery wastewater treatment processes and minimize impact risks on the surrounding." FCT-Nova, Lisboa, 2016.
- [15] Jones, Harold R. - Pollution Control in the Petroleum Industry, Noyes Data Corporation, New Jersey ,1973.
- [16] Yokogawa Corporation of America, 2008. Refinery Wastewater: Oil & Grease Removal, Application Note, Yokogawa Corporation of America. [Online] Disponível em: http://web-material3.yokogawa.com/AN10B01C20-05E_Refinery_Wastewater_Oil_and_Grease_Removal_Final_1.pdf

- [17] Barros, L. C., Franco, M. J., & Mano, A. P. (2004). TRATAMENTO DE ÁGUAS RESIDUAIS EM REFINARIAS. Enquadramento Geral. 7º Congresso Da Água.
- [18] Cambiella A., Benito J. M., Pazos C., Coca J., "Centrifugal Separation Efficiency in the Treatment of Waste Emulsified Oils", *Chemical Engineering Research and Design*. 2006; vol. 84, n. 1, pp. 69-76.
- [19] A. O. Alade, A. T. Jameel, S. A. Muyubi, M. I. A. Karim & M. Z. Alam. "Removal of Oil and Grease as Emerging Pollutants of Concern (EPC) in Wastewater Stream", *IJUM Engineering Journal*, vol. 12, n. 4, 2011, pp. 161–169.
- [20] J. R. Pfafflin and Edward N. Ziegler, "PHYSICAL AND CHEMICAL TREATMENT OF WASTEWATERS," *Encyclopedia of Environmental Science and Engineering: A-L*. 5ª ed. Volume 2 M-Z. CRC Press; 2006.
- [21] E. Metcalf and H. Eddy, *Wastewater engineering: treatment and reuse*, 5ª ed., 2003.
- [22] Wang, L., Shammass, N., Selke, W., Aulenbach, D., *Flotation Technology*. Springer Science + Business Media; 2010.
- [23] Letterman R. *Water Quality and Treatment*, 5ª ed. EUA: McGraw-Hill, INC.; 1999.
- [24] P. Mavros & K. A. Matis, "Innovations in Flotation Technology", vol. 208, 1992.
- [25] Zabel T. (1984) Flotation In Water Treatment. Em: Ives K.J. (eds) *The Scientific Basis of Flotation*. NATO ASI Series (Series E: Applied Sciences), vol 75. Springer, Dordrecht.
- [26] Palaniandy, P., Adlan, H. J., Aziz, H. A., Murshed, M. F. & Hung, Y. (2017). 5 Dissolved Air Flotation (DAF) for Wastewater Treatment.
- [27] *Coagulation and Flocculation in Water and Wastewater Treatment*. 2ª edição. John Bratby. IWA Publishing; 2006.
- [28] Gregory, J. "Optical monitoring of particle aggregates", *Journal of Environmental Sciences*. 2009, vol. 21, pp. 2-7.
- [29] *Coagulation and Flocculation. Coagulation and Flocculation Process Fundamentals*. Disponível em: <https://www.mrwa.com/WaterWorksMnl/Chapter%2012%20Coagulation.pdf> [Acedido a 15 de maio de 2019].

- [30] SNF Floerger. Polyacrylamide Emulsions Handbook. Disponível em: <https://www.snf.us/wp-content/uploads/2014/08/Polyacrylamide-Emulsion-Handbook.pdf> [Acedido a 20 de maio de 2019]
- [31] SNF Floerger (2011). Sludge Dewatering. Disponível em: <https://www.snf.us/wp-content/uploads/2014/08/Sludge-Dewatering-E.pdf> [Acedido a 12 de maio de 2019]
- [32] Bratby J. Coagulation and Flocculation - With emphasis in water and wastewater treatment. Croydon, Inglaterra: Uplands Press Ltd.; 1ª ed., 1980.
- [33] Hu G, Li J, Zeng G., "Recent development in the treatment of oily sludge from petroleum industry: A review", *Journal of Hazardous Materials*, vol. 261, pp. 470-490, 2013.
- [34] Wang, J., Liu, T. L., Huang, Qun-Xing, Ma, Zeng-Yi, Chi, Y., Yan, Jian-Hua, "Production and characterization of high-quality activated carbon from oily sludge", *Fuel Processing Technology*, vol. 162, pp. 13-19, Março 2017.
- [35] Ramirez D, Chris D. Collins R., "Characterisation of oil sludges from different sources before treatment: High-field nuclear magnetic resonance (NMR) in the determination of oil and water content", *Journal of Petroleum Science and Engineering*, vol. 174, pp. 729-737, 2019.
- [36] Gopang IA, Mahar H, Jatoi AS, Akhtar KS, Omer M, Azeem MS. "Characterization of the sludge deposits in crude oil storage tanks", *Journal of Faculty of Engineering & Technology*, vol. 23, n. 1, pp. 57-64, 2016.
- [37] ANP, 2010. Anuário Estatístico da ANP [Statistical Yearbook of the ANP]. Brasil: ANP (National Agency for Petroleum, Natural Gas and Biofuels). Disponível em: <http://www.anp.gov.br/> [Acedido a 12 fevereiro 2017].
- [38] J.A.C.M. van Oudenhoven, G.R. Cooper, G. Cricchi, J. Gineste, P. Pötlz, D.E.Martin, Oil Refinery Waste, Disposal Methods and Costs 1993 Survey, Conservation of Clean Air and Water in Europe (CONCAWE), Brussels, 1995, pp. 1-39.
- [39] Ramirez, D., & Collins, C. D., "Maximization of oil recovery from an oil-water separator sludge: Influence of type, concentration, and application ratio of surfactants", *Waste Management*, vol. 82, pp. 100-110, 2018.
- [40] Islam, B. "PETROLEUM SLUDGE, ITS TREATMENT AND DISPOSAL: A REVIEW", *International Journal of Chemical Science*, vol. 13, n.14, pp. 1584-1602, 2015.

- [41] Leemann, J.E., 1988. Waste minimization in the petroleum industry. *JAPCA* 38, pp. 814–822.
- [42] Johnson O, Affam A., “Petroleum sludge treatment and disposal: A review.” *Environmental Engineering Research*, vol. 24, n. 2, pp. 191-201, 2018.
- [43] Jasmine J, Mukherji S., “Characterization of oily sludge from a refinery and biodegradability assessment using various hydrocarbon degrading strains and reconstituted consortia”, *Journal of Environmental Management*, vol. 149, n. 1, pp. 118-125, 2015.
- [44] Al-Mutairi N, Bufarsan A, Al-Rukaibi F. “Ecorisk evaluation and treatability potential of soils contaminated with petroleum hydrocarbon-based fuels”, *Chemosphere*, vol. 74, n. 1, pp. 142-148, 2008.
- [45] API environmental guidance document. 1st ed. Washington, DC (1220 L. St., N.W., Washington 20005): American Petroleum Institute; 1989.
- [46] Kumar B, Mohan B., “Petroleum Oily Sludge and The Prospects of Microwave for Its Remediation”, *International Journal of Engineering Research and Technology*, vol. 2, n. 1, pp. 359-370, 2013.
- [47] Hu, G., Li, J., & Hou, H., “A combination of solvent extraction and freeze thaw for oil recovery from petroleum refinery wastewater treatment pond sludge”, *Journal of Hazardous Materials*, vol. 283, pp. 832–840, 2014.
- [48] Chen, G., & He, G., “Separation of water and oil from water-in-oil emulsion by freeze/thaw method”, *Separation and Purification Technology*, vol. 31, n. 1, pp. 83–89, 2003.
- [49] Hu, J., Gan, J., Li, J., Luo, Y., Wang, G., Wu, L., & Gong, Y., “Extraction of crude oil from petrochemical sludge: Characterization of products using thermogravimetric analysis”, *Fuel*, vol. 188, pp. 166–172, 2013.
- [50] Nezhdbahadori, F., Abdoli, M. A., Baghdadi, M., & Ghazban, F., “A comparative study on the efficiency of polar and non-polar solvents in oil sludge recovery using solvent extraction”, *Environmental Monitoring and Assessment*, vol. 190, n. 7, 2018.
- [51] Tsodikov, M. V., Konstantinov, G. I., Chistyakov, A. V., Arapova, O. V., & Perederii, M. A., “Utilization of petroleum residues under microwave irradiation”, *Chemical Engineering Journal*, vol. 292, pp. 315–320, 2016.
- [52] Fang, C. S., & Lai, P. M. C., “Microwave Heating and Separation of Water-in-Oil Emulsions”, *Journal of Microwave Power and Electromagnetic Energy*, vol. 30, n. 1, pp. 46–57, 1995.

- [53] Duan, M., Wang, X., Fang, S., Zhao, B., Li, C., & Xiong, Y., "Treatment of Daqing oily sludge by thermochemical cleaning method", *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, vol. 554, pp. 272–278, 2018.
- [54] Liu, C., Zhang, Y., Sun, S., Huang, L., Yu, L., Liu, X., Lai, R., Luo, Y., Zhang, Z. & Zhang, Z., "Oil recovery from tank bottom sludge using rhamnolipids", *Journal of Petroleum Science and Engineering*, vol. 170, pp. 14–20, 2018.
- [55] El-Naggar A. Y., Saad E. A., Kandil A. T., Elmoher H. O., "Petroleum cuts as solvent extractor for oil recovery from petroleum sludge", *Journal of Petroleum Technology and Alternative Fuels*, vol. 1, n. 1, pp. 10-19, 2010.
- [56] Paranhos Gazineu, M. H., de Araújo, A. A., Brandão, Y. B., Hazin, C. A., & de O. Godoy, J. M., "Radioactivity concentration in liquid and solid phases of scale and sludge generated in the petroleum industry", *Journal of Environmental Radioactivity*, vol. 81, n. 1, pp. 47–54, 2005
- [57] Lin, Z., Wang W. J., Huang R., "Study of oily sludge treatment by centrifugation", *Desalination and Water Treatment*, vol. 68, n.1, pp. 99-106, 2017.
- [58] J. Zhang, J. Li, RW. Thring, X. Hu, X. Song, "Oil recovery from refinery oily sludge via ultrasound and freeze/thaw", *Journal of Hazardous Materials*, vol. 203-204, n. 4, pp. 195-203, 2012.
- [59] da Silva, L.J., Alves, F.C., de França, F.P., "A review of the technological solutions for the treatment of oily sludges from petroleum refineries", *Waste Management Research*, vol. 30, n. 10, pp. 1016-1030, 2012.
- [60] ERROS E INCERTEZAS EXPERIMENTAIS. Lisboa: Instituto Superior Técnico, 2015. Disponível em: <https://fenix.tecnico.ulisboa.pt/download-File/1970943312266791/MEFT-LFEB-ERROS%20E%20INCERTEZAS%20EXPERIMENTAIS%202015.pdf> [Acedido a 17 de maio de 2019].
- [61] Tsai, P., "VARIABLE GAUGE REPEATABILITY AND REPRODUCIBILITY STUDY USING THE ANALYSIS OF VARIANCE METHOD", *Quality Engineering*, vol. 1, n. 1, pp. 107–115, 1998.
- [62] Betz, J. M., Brown, P. N., & Roman, M. C., Accuracy, precision, and reliability of chemical measurements in natural products research. *Fitoterapia*, vol. 82, n. 1, pp. 44–52, 2011.
- [63] Conaway L.M. Method for processing oil refining waste, *Continuum Environmental, Inc.*, United States, 1999.
- [64] Renasur S.L., Planta de centrifugación de Lodos N°1. Manual de instruções.

- [65] Records A, Sutherland K. Decanter centrifuge handbook. 1^a ed. Oxford, UK: Elsevier Advanced Technology; 2001.
- [66] Berk Z. Centrifugation. *Food Process Engineering and Technology*. 3^a ed. San Diego, United States: Academic Press; 2018. p. 243-259.
- [67] Bewtra J. K., Biswas N. Biological Treatment of Wastewater. Em: Pfafflin JR, Ziegler EN. *Encyclopedia of Environmental Science and Engineering: A-L*. 5^a ed. 2006; vol. 1, pp. 137-159.
- [68] Nzila, A., Razzak, S. A., Zhu, J., "Bioaugmentation: an emerging strategy of industrial wastewater treatment for reuse and discharge". *International Journal of Environmental Research and Public Health*, vol. 13, n. 9, pp. 1-20, 2016.
- [69] Varjani S.J., "Microbial degradation of petroleum hydrocarbons", *Bioresource Technology*, vol. 223, n. 1, pp. 277-286, 2017.
- [70] Widdel, F., Rabus, R., "Anaerobic biodegradation of saturated and aromatic hydrocarbons", *Current Opinion in Biotechnology*, vol. 12, n. 3, pp. 259-276, 2001.
- [71] Loperena, L., Ferrari, M. D., Saravia, V., Murro, D., Lima, C., Ferrando, L., Fernandez, A., & Lareo, C. "Performance of a commercial inoculum for the aerobic biodegradation of a high fat content dairy wastewater". *Bioresource Technology*, vol. 98, n. 5, pp. 1045-1051, 2007.
- [72] Morais Eduardo Beraldo de, Tauk-Tornisielo Sâmia Maria. "Biodegradation of oil refinery residues using mixed-culture of microorganisms isolated from a landfarming", *Brazilian archives of biology and technology*, vol. 52, n.6, pp. 1571-1578, 2009.
- [73] Nzila, A., "Update on the cometabolism of organic pollutants by bacteria", *Environmental pollution*, vol. 178, pp. 474-482, 2013.
- [74] Nzila, A., Thukair, A., Sankara, S. & Razzak, S. A., "Characterization of aerobic oil and grease-degrading bacteria in wastewater", *Environmental Technology*, vol. 36, n. 6, pp. 1-10, 2016.
- [75] M. Brooksbank, A., W. Latchford, J & Mudge, Stephen., "Degradation and modification of fats, oils and grease by commercial microbial supplements", *World Journal of Microbiology and Biotechnology*, vol. 23, n. 7, pp. 977-985, 2007.
- [76] E. Raval, E. Chirwal, P. Allison, M. van Niekerk & M. Augustyn., "Removal of hard COD, nitrogenous compounds and phenols from a high-strength coal gasification wastewater stream", *Water SA*, vol. 41, n. 4, pp. 441-447, 2015.

- [77] Musa, N. M., Abdulsalam, S., Suleiman, A.D.I. & Sale, A., "Bioremediation of Petroleum Refinery Wastewater Effluent via Augmented Native Microbes", *Journal of Emerging Trends in Engineering and Applied Sciences*, vol. 6, n. 1, pp. 1-6, 2015.
- [78] Purohit, H., "Impact of Bioaugmentation with a Consortium of Bacteria on the Remediation of Wastewater-Containing Hydrocarbons", *Environmental Science and Pollution Research - International*, vol. 14, n. 1, pp. 7–11, 2006.
- [79] Surkatti, R., El-Naas, M. H., "Biological treatment of wastewater contaminated with p-cresol using *Pseudomonas putida* immobilized in polyvinyl alcohol (PVA) gel", *Journal of Water Process Engineering*, vol. 1, pp. 84-90, 2014.
- [80] Chandra, S., Sharma, R., Singh, K., & Sharma, A., "Application of bioremediation technology in the environment contaminated with petroleum hydrocarbon", *Annals of Microbiology*, vol. 63, n.2, pp. 417–431, 2012.
- [81] Beškoski, V. P., Gojgić-Cvijović, G., Milić, J., Ilić, M., Miletić, S., Šolević, T., & Vrvic, M. M., "Ex situ bioremediation of a soil contaminated by mazut (heavy residual fuel oil) – A field experiment", *Chemosphere*, vol. 83, n.1, pp. 34–40, 2011.
- [82] Abbasian, F., Lockington, R., Mallavarapu, M., Naidu, R., "A comprehensive review of aliphatic hydrocarbon biodegradation by bacteria", *Applied Biochemistry and Biotechnology*, vol. 176, n. 3, pp. 670-699, 2015.
- [83] Crustescu, R., Filipescu, L. e Vasilescu, P., "Influence of operating parameters on degradation process of phenolic wastewaters", *U.P.B Bull. Series B*, vol. 70, n.4, pp 13-28, 2008.
- [84] Chaillan, F., Chaineau, C. H., Point, V., Saliot, A. & Oudot, J., "Factors inhibiting bioremediation of soil contaminated with weathered oils and drill cuttings", *Environmental Pollution*, vol. 144, n. 1, pp. 255–265, 2006.
- [85] Philemon, Z. B. & Ngassoum M. B., "Treatment of conditioned oily sludge from Cameroon petroleum refinery by centrifugation", *International Journal of Environmental Sciences*, vol. 3, n. 5, pp. 1373-1382, 2013.
- [86] Meyer, D. S., Brons, G. B., Perry, R., Wildemeersch, S. L. A., Kennedy, R. J., Oil tank sludge removal method. United States Patent; 2006: US 2006/0042661 A1.

- [87] Yang, L., Shin, H. S. & Hur, J., "Estimating the Concentration and Biodegradability of Organic Matter in 22 Wastewater Treatment Plants Using Fluorescence Excitation Emission Matrices and Parallel Factor Analysis", *Sensors*, vol. 14, n. 1, pp. 1771-1786, 2014.
- [88] Abd El-Gawad, H. S., "Oil and Grease Removal from Industrial Wastewater Using New Utility Approach". *Advances in Environmental Chemistry*, vol. 2014, pp. 1-6, 2014.
- [89] Affandi, I. E., Suratman, N. H., Abdullah, S., Ahmad, W. A., Zakaria, Z. A., "Degradation of oil and grease from high-strength industrial effluents using locally isolated aerobic biosurfactant-producing bacteria", *International Biodeterioration & Biodegradation*, vol. 95, parte A, pp. 33-40, Nov 2014.
- [90] Kang, Y. W., Cho, M. J., & Hwang, K. Y., "Correction of hydrogen peroxide interference on standard chemical oxygen demand test", *Water Research*, vol. 33, n.5, pp 1247-1251, 1999.
- [91] American Public Health Association (APHA). *Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater*. 20^a ed. Washington, DC, USA: American Public Health Association/American Water Works Association/Water Environment Federation, 1998.
- [92] Marrot, B., Barrios-Martinez, A., Moulin, P., & Roche, N., "Biodegradation of high phenol concentration by activated sludge in an immersed membrane bioreactor", *Biochemical Engineering Journal*, vol. 30, n. 2, pp. 174-183, 2016.
- [93] El-Naas, M. H., Al-Muhtaseb, S. A. & Makhlof, S., "Biodegradation of phenol by *Pseudomonas putida* immobilized in polyvinyl alcohol (PVA) gel", *Journal Hazardous Materials*, vol. 164, n. 2-3, pp. 720-725, 2009.
- [94] D. Daltin, *Tensoativos: química, propriedades e aplicações*, 1^a ed. São Paulo, Brasil: Edgard Blücher Ltda., pp. 1-43, 2011.
- [95] "6.1. Sulphur compounds", European Environment Agency, 2019. [Online]. Disponível em: <https://www.eea.europa.eu/publications/2-9167-057-X/page007.html> [Acedido a 17 de Junho de 2019].
- [96] Alva, V. A. & B. M. Peyton. "Phenol and Catechol Biodegradation by the Haloalkaliphile *Halomonas campisalis*: Influence of pH and Salinity", *Environmental Science and Technology*, vol. 37, n. 19, pp. 4397-4402, 2003.

I. ANEXO

Procedimento Experimental para Caracterização de Lamas Oleosas

Materiais:

- Ampola de centrifugação;
- 2 ampolas de decantação (extração fase aquosa, extração fase oleosa);
- Etanol;
- Éter de Petróleo;
- Caixa de Petri;
- Papel de Prata;
- Proveta;
- Gobelé;
- Funil;
- Filtro de poro largo.

Procedimentos:

1. Pesar a ampola de centrifugação, registrar valor;
2. Para a ampola de centrifugação e medir aproximadamente 25 mL de lamas;
3. Pesar a ampola novamente, registrar valor;
4. Pôr a ampola num banho a 76.5 °C durante 20 minutos;
5. Pôr na centrífuga a ampola com as lamas previamente aquecidas, com uma outra ampola com o mesmo peso em posições opostas e centrifugar:

- Máxima rotação da centrífuga (3 000 rpm);
 - 30 minutos;
 - Temperatura da centrífuga (70°C);
6. Pôr a ampola num banho de gelo;
 7. Quando a ampola estiver arrefecida, verter a fase líquida da ampola de centrifugação para uma ampola de decantação (fase oleosa), previamente pesada;

Extração de sedimentos:

1. Preparar caixa de Petri com papel de prata, pesar;
2. Após extração da fase líquida para a ampola de decantação (fase oleosa), limpar a ampola de centrifugação com um volume e peso conhecido de etanol (ou outro solvente polar);
3. Colocar na caixa de Petri as lamas com etanol e pesar;
4. Secar as lamas na placa de aquecimento a 110°C durante 30 minutos;
5. Pesar a caixa de Petri;
6. Calcular peso das lamas secas;
7. Pesar a ampola de centrifugação.

Extração fase aquosa:

1. Pesar ampola de decantação com a fase líquida;
2. Decantar a fase polar (água) para outra ampola de decantação (fase aquosa), previamente pesada;
3. Pesar a ampola de decantação (fase aquosa);
4. Colocar volume e peso conhecido de éter na ampola de decantação (fase aquosa);
5. Agitar vigorosamente a ampola durante 2 minutos;
6. Decantar fase polar para uma proveta (previamente pesada);
7. Pesar proveta com fase aquosa.
8. Calcular peso de fase aquosa.

Extração fase oleosa:

1. Pesar a ampola de decantação com fase oleosa, após extração da fase aquosa;
2. Passar éter da ampola de decantação (fase aquosa) para ampola de decantação (fase oleosa);
3. Limpar ampola de decantação com volume conhecido de éter;

4. Pesar funil e Gobelé;
5. Filtrar óleo com éter;
6. Pesar ampola de decantação após extração da fase oleosa;
7. Deixar éter evaporar e pesar o Gobelé, funil e filtro com sólidos retidos.
8. Calcular peso de fase oleosa obtida.

Composição da Bacia de Lamas

Na Tabela I.1 e na Tabela I.2, podem ser observadas as composições de cada uma das amostras recolhidas da bacia de lamas.

Tabela I.1 - Composição das amostras da bacia de lamas, contabilizando a massa perdida, e erros respetivos.

<i>Amostra</i>	<i>% Sólidos</i>	<i>% Água</i>	<i>% Óleo</i>
1	20,9 ± 0,1	21,8 ± 0,1	19,4 ± 0,1
2	3,6 ± 0,2	0,0	88,8 ± 0,4
3	5,3 ± 0,0	0,0	89,6 ± 0,4
4	18,4 ± 0,1	9,3 ± 0,0	11,6 ± 0,1
5	14,0 ± 0,1	39,1 ± 0,2	6,9 ± 0,0
6	15,2 ± 0,1	14,9 ± 0,1	14,5 ± 0,1
7	6,5 ± 0,0	75,6 ± 0,4	3,6 ± 0,0
8	25,4 ± 0,1	28,2 ± 0,1	22,9 ± 0,1
9	0	0	96,2 ± 0,5
10	10,5 ± 0,1	50,3 ± 0,3	20,2 ± 0,1
11	26,3 ± 0,1	42,2 ± 0,2	5,1 ± 0,0
12	20,9 ± 0,1	40,4 ± 0,2	9,5 ± 0,1

Tabela I.2 – Composição normalizada das amostras da bacia de lamas e respectivos erros.

<i>Amostra</i>	<i>% Sólidos</i>	<i>% Água</i>	<i>% Óleo</i>
1	39,4 ± 0,3	32,1 ± 0,3	28,5 ± 0,2
2	3,9 ± 0,3	0,0	96,1 ± 5,3
3	5,6 ± 0,1	0,0	94,4 ± 0,8
4	46,9 ± 0,4	23,7 ± 0,2	29,4 ± 0,3
5	23,4 ± 0,2	62,2 ± 0,6	11,4 ± 0,1
6	34,0 ± 0,3	33,4 ± 0,3	32,6 ± 0,3
7	7,6 ± 0,1	88,2 ± 0,8	15,8 ± 0,04
8	33,2 ± 0,3	36,8 ± 0,3	30,0 ± 0,3
9	0	0	100
10	13,0 ± 0,1	62,1 ± 0,5	24,9 ± 0,2
11	35,8 ± 0,3	57,4 ± 0,5	6,9 ± 0,1
12	29,5 ± 0,3	57,0 ± 0,5	13,5 ± 0,1

Condições de Operação da Unidade de Centrifugação da Refinaria de Sines

Na Tabela I.3 podem ser observadas as condições de operação da centrífuga da Refinaria de Sines aquando das recolhas de amostras para estudo do desempenho da mesma.

Tabela I.3 - Condições de operação da centrífuga da Refinaria de Sines.

Número de Amostra	Dia	Velocidade Caixa	Velocidade Parafuso	Velocidade Relativa	Par (%)	Caudal Lamas + Floculante (m3/h)	Caudal Floculante (L/h)	Concentração Floculante Lamas (%)	Concentração Polímero-Água (%)	Sicidade Lamas obtidas
1	23/Maio	3000	2196	14	37	7	1500	58%	35%	68%
1	23/Maio	2200	1380	15	30	4	1000		35%	97%
2	27/ Maio	2980	2745	4	18	7,5	2120	76%	35%	69%
2	27/ Maio	3000	2745	4	19/20	7,5	2120	76%	35%	71%
3	28/ Maio	3000	2350	11	18	8,7	2000	-	35%	56%
4	29/ Maio	3000	2800	3	10	5	1600	66%	45%	47%
5	30/ Maio	3000	2800	4	12	6	1500	62%	45%	57%
5	30/ Maio	3000	2740	6	14	6,6	1500	60%	45%	47%
6	26/Julho	2900	2500	7	16,3	6	700	30%	20%	47%
7	26/ Julho	2900	2323	11	15	6	700	30%	20%	46%
8	26/ Julho	2910	2630	5	16,6	6	700	30%	20%	48%
9	26/ Julho	2900	2130	14	16	6	700	30%	20%	45%

Densidades obtidas

Na Tabela I.4 e na Tabela I.5 podem ser observadas as densidades obtidas das lamas da bacia de lamas e da fase oleosa obtida das amostras recolhidas no dia 26 de Julho.

Tabela I.4 - Densidades obtidas para as lamas da bacia de lamas.

AMOSTRA	PESO (G)	VOLUME (L)	DENSIDADE (KG/M ³)
1	23,01	0,025	920,4
2	22,83		913,2
3	27,69		1107,6
4	27,92		1116,8
5	24,77		990,8
6	23,17		926,8
7	24,76		990,4
8	22,45		898,0
9	22,14		885,6
10	23,14		925,6
11	24,68		987,2
12	23,77		950,8
		Média	967,8

Tabela I.5 - Densidades obtidas para amostras de fase oleosa obtida em laboratório de amostras do dia 26/07/2019.

AMOSTRA	PESO (G)	VOLUME (L)	DENSIDADE (KG/M ³)
1	0,8814	0,001	881,4
2	0,8774		877,4
3	0,871		871,0
		Média	876,6

II. ANEXO

Resultados de Biodegradação

Na Tabela II.1, na Tabela II.2 e na Tabela II.3 podem ser observados os resultados obtidos para os ensaios de biodegradação dos efluentes após-oxidação e bacia de tempestades.

Tabela II.1 - Resultados obtidos para a biodegradação do efluente após-oxidação (1º ensaio).

Caracterização efluente inicial

/Horas de teste	0	5	8,5	24	32	48	56	72	80
CQO (mg/L)	1115	1115	1051	998	980	925	944	957	969
Sulfuretos (mg/L)	0,136	-	-	-	-	-	-	-	-
Compostos Fenólicos (mg/L)	20,8	19,7	16,7	16,7	16,4	16,4	16,1	16,2	15,7
O&G Totais (mg/L)	168	41	168	39	39	53	117	66	66
O&G Apolares (mg/L)	29	0	14	5	8	7	13	2	1
O&G Polares (mg/L)	154	41	154	34	31	46	104	64	65
TSS (mg/L)	4	-	-	-	-	-	-	-	27,9

Tabela II.2 - Resultados obtidos para a biodegradação do efluente após-oxidação (2º ensaio).

Caracterização efluente inicial

/Horas de teste	0	3	19	24	43	48	67	72	96
CQO (mg/L)	1068	1068	991	959	919	927	935	936	919
Sulfuretos (mg/L)	0,387	0,288	0,254	0,238	-	0,239	0,241	0,24	0,316
Compostos Fenólicos (mg/L)	21,3	19,2	18,9	18,7	17	18,4	17,7	17,3	18,3
O&G Totais (mg/L)	167	167	132	72	120	127	121	115	116
O&G Apolares (mg/L)	55	55	34	14	26	15	14	14	15
O&G Polares (mg/L)	112	112	98	58	94	112	107	101	101
TSS (mg/L)	19,6	-	-	-	-	-	-	-	30,2

Tabela II.3 - Resultados obtidos para a biodegradação do efluente da bacia de tempestades.

Caracterização efluente inicial

/Horas de teste	0	7	24	32	48	56	73	82
CQO (mg/L)	1358	1358	1295	1328	1321	1306	1258	1263
Sulfuretos (mg/L)	56	35,12	49,2	56	26,32	37,44	31,24	21,08
Compostos Fenólicos (mg/L)	22,7	22,7	22,7	21,1	16,3	20,9	20,8	20,9
O&G Totais (mg/L)	217	51	183	154	171	148	171	217
O&G Apolares (mg/L)	44	5	33	26	30	19	24	11
O&G Polares (mg/L)	207	46	150	129	141	128	147	207
TSS (mg/L)	0	-	-	-	-	-	-	16,1