



**Manuela Cristina Santos Sevinate**

Licenciatura em Ciências de Engenharia Química e Bioquímica

## **Tratamento de Efluentes Líquidos de Refinaria Utilizando Inóculos Comerciais**

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

Orientadora: Maria António Santos, Responsável de Área do Ambiente, Refinaria de Sines - Galp  
Co-orientadora: Anouk F. Duque, Investigadora Pós-Doc, FCT-NOVA

Júri

Presidente: Doutor Mário Fernando José Eusébio  
Arguente: Doutora Rita Maurício Rodrigues Rosa  
Vogal: Engenheira Maria António Varandas Colaço Rodrigues dos Santos



FACULDADE DE  
CIÊNCIAS E TECNOLOGIA  
UNIVERSIDADE NOVA DE LISBOA

**Março, 2018**



---

**Manuela Cristina Santos Sevinate**

Licenciatura em Ciências de Engenharia Química e Bioquímica

# Tratamento de Efluentes Líquidos de Refinaria Utilizando Inóculos Comerciais

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

Orientadora: Maria António Santos, Chefe da Área do Ambiente, Refinaria  
de Sines - Galp

Co-orientadora: Anouk F. Duque, Investigadora Pós-Doc, FCT-Nova

Júri:

Presidente: Doutor Mário Fernando José Eusébio

Arguente: Doutora Rita Maurício Rodrigues Rosa

Vogal: Engenheira Maria António Varandas Colaço Rodrigues dos Santos

**Março, 2018**



## **Tratamento de Efluentes Líquidos de Refinaria Utilizando Inóculos Comerciais**

Copyright © Manuela Cristina Santos Sevinate, 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 aos meus pais, **Teresa Santos e Vitor**  
**Sevinate**, por tudo o que fizeram por mim.*



## AGRADECIMENTOS

A realização da presente dissertação apenas foi possível com a inestimável contribuição de diversas entidades, às quais não posso deixar de expressar o meu enorme agradecimento. A todos, o meu mais profundo e sincero obrigado!

À minha orientadora, Engenheira Maria António Santos, agradeço a excelente orientação, disponibilidade, apoio e toda a confiança que em mim depositou para a realização desta dissertação.

À minha co-orientadora, Doutora Anouk Duque, pela sua orientação e tempo dedicado ao meu projeto.

À Galp, em especial à Refinaria de Sines, pela extraordinária oportunidade de realizar a minha tese de mestrado neste ambiente tão único, motivador e desafiante.

À área do Ambiente, ao laboratório da Refinaria de Sines, Fabricações I e II, à Movimentação Operacional de Produtos, à equipa do Parque de Resíduos Sólidos, a minha enorme gratidão por todo o auxílio, prestabilidade e simpatia.

Ao grupo BioEng, em especial ao Bruno Pereira e à Ana Catarina Oliveira, pelos fantásticos meses que me proporcionaram.

Aos Doutores Pedro Teixeira e Vitor Silva da empresa BioTask, pela enriquecedora partilha de conhecimentos e forma tão atenciosa como sempre colaboraram com a realização deste projeto.

Ao Professor Mário Eusébio, o meu especial agradecimento pela sua permanente dedicação, disponibilidade e apoio durante todo o estágio.

À doutoranda Ana Isabel Rita, pela sua amizade, disponibilidade e apoio incondicional desde o primeiro ao último minuto.

Agradeço a todos os meus amigos pelo apoio incondicional prestado ao longo desta caminhada, em especial à Daniela Pequito, Marta Faria, Rafael Carrilho, Filipa Rosa, Pedro Madeira, João Vasques e Guillaume Figueira.

Ao grande amor da minha vida, Nuno Lopes, quero agradecer-te por todo o apoio, compreensão, amor e acima de tudo, por nunca duidares das minhas capacidades.

Por fim, mas não menos importante, gostaria de agradecer aos meus pais, Teresa Santos e Vitor Sevinate, por todo o apoio e condições que sempre me proporcionaram, tornando possível o término desta etapa tão importante na minha vida.



*“So the problem is not so much to see what nobody has yet seen,  
as to think what nobody has yet thought concerning that which  
everybody sees.”*

*Arthur Schopenhauer*



## RESUMO

---

Atualmente são gerados grandes volumes de efluentes industriais na indústria de refinação, onde é comum a presença de compostos fenólicos e Óleos e Gorduras (O&G). Devido principalmente à persistência e características destes poluentes orgânicos, o tratamento inadequado dos efluentes representa um perigo iminente para o meio ambiente e organismos vivos. A bioaugmentação tem sido uma abordagem cada vez mais recorrente na degradação destes compostos orgânicos, devido essencialmente à elevada eficácia e baixos custos associados ao tratamento.

A realização da presente dissertação teve como intuito estudar a aplicabilidade de consórcios microbianos na redução da Carência Química de Oxigênio (CQO), compostos fenólicos e O&G, de forma a melhorar a qualidade do efluente líquido final da Refinaria de Sines. Assim, foi desenvolvida uma nova estratégia de tratamento destes poluentes utilizando inóculos comerciais. De modo a identificar o melhor ponto de aplicação do tratamento, foram recolhidos efluentes em três pontos distintos da refinaria nos quais se avaliou o desempenho dos inóculos em diferentes concentrações.

Os resultados obtidos em ensaios laboratoriais, demonstraram uma elevada eficácia por parte de um dos inóculos testados (Inóculo B) no efluente recolhido à saída da coluna de *stripping*. A redução máxima de CQO e compostos fenólicos foi de 70,8% e 91,7%, respetivamente. No *scale-up* para a escala piloto foi possível monitorizar diversos parâmetros como CQO, O&G e compostos fenólicos. No final do ensaio foram obtidas reduções de 92,4%, 99%, 96,6% para estes parâmetros, respetivamente.

Os resultados obtidos nesta dissertação revelaram-se bastante promissores, no entanto, para a sua aplicação a nível industrial é necessária a otimização do processo de tratamento.

**Palavras-chave:** Refinaria, Efluentes Industriais, Compostos Fenólicos, Óleos e Gorduras, Bioaugmentação, Inóculos Comerciais

---

---

## ABSTRACT

---

Nowadays, vast volumes of industrial wastewaters are produced by the refining industry, in which it is common to find presence of phenolic compounds and Oil & Greases (O&G). Mainly due to persistence and characteristics of these organic pollutants, their inadequate treatment constitutes an eminent hazard to the environment and living organisms. Bioaugmentation emerges as an increasing approach in the degradation of these organic compounds, mainly due to high efficiency and low costs associated with this treatment.

The present dissertation had as main objective the study of the application of microbial consortia in the reduction of Chemical Oxygen Demand (COD), phenolic compounds and O&G, to improve the quality of the final liquid wastewater from Sines Refinery. Therefore, it was established a novel strategy for the treatment of these pollutants, employing commercial inoculum. To achieve the best application site for treatment, several effluents were collected in three separate locations of the refinery, on which it was evaluated the inoculum performance at different concentrations.

The results obtained in the laboratorial assays have shown a high efficacy of one of the inoculum on the wastewater retrieved at the exit of the stripping column. The maximum value achieved for COD and for phenolic compounds reduction were 70.8% and 91.7%, respectively. Once performed the scale-up at a pilot scale, it was possible to monitor several parameters like COD, O&G and phenolic compounds. At the end of these assays, it could be attained reductions of 92.4%, 99% and 96.6% for these parameters, respectively.

Though the results of this thesis have shown to be quite promising, for their application on an industrial level they need further optimization of the treatment process.

**Keywords:** Refinery, Industrial Wastewaters, Phenolic Compounds, Oil and Greases, Bioaugmentation, Commercial Inoculum

---

---

# ÍNDICE

<b>Lista de Figuras</b>	<b>xix</b>
<b>Lista de Tabelas</b>	<b>xxi</b>
<b>Listagens</b>	<b>xxiii</b>
<b>Siglas</b>	<b>xxv</b>
<b>1 Enquadramento e Motivação</b>	<b>1</b>
<b>2 Introdução</b>	<b>5</b>
2.1 Compostos Fenólicos . . . . .	6
2.2 Óleos e Gorduras . . . . .	8
2.3 Tratamento de Efluentes na Refinaria de Sines . . . . .	10
2.4 Bioaugmentação . . . . .	12
<b>3 Metodologia, Materiais e Métodos</b>	<b>17</b>
3.1 Metodologia . . . . .	17
3.2 Materiais e Métodos . . . . .	19
3.2.1 Ensaios em <i>Batch</i> - FCT Nova . . . . .	19
3.2.2 Ensaios em <i>Batch</i> - Refinaria de Sines . . . . .	20
3.3 Piloto SSW . . . . .	22
3.4 Métodos Analíticos . . . . .	22
3.4.1 Carência Química de Oxigénio . . . . .	22
3.4.2 Carbono Orgânico Total . . . . .	23
3.4.3 Carência Bioquímica de Oxigénio . . . . .	23
3.4.4 Compostos Fenólicos . . . . .	24
3.4.5 Determinação de Óleos e Gorduras . . . . .	25
3.4.6 Skalar . . . . .	25
3.4.7 Condutividade . . . . .	26
3.4.8 Análise de Sólidos . . . . .	26
3.4.9 Espectroscopia de Emissão Atómica . . . . .	26

3.5	Reagentes . . . . .	26
<b>4</b>	<b>Discussão dos Resultados Obtidos</b>	<b>27</b>
4.1	Ensaio de Biodegradação . . . . .	27
4.1.1	Biodegradação da Matéria Orgânica . . . . .	29
4.1.2	Redução de Compostos Fenólicos . . . . .	33
4.1.3	Redução de CQO . . . . .	34
4.2	Ensaio Desalter . . . . .	38
4.3	Influência de Fósforo . . . . .	39
4.4	Ensaio Piloto . . . . .	41
4.4.1	Redução de O&G . . . . .	41
4.4.2	Redução de Compostos Fenólicos . . . . .	42
4.4.3	Alteração do Aspeto do Efluente . . . . .	43
4.5	Comparação de Consórcios Microbianos . . . . .	44
<b>5</b>	<b>Conclusões e Propostas de Trabalho Futuro</b>	<b>47</b>
	<b>Bibliografia</b>	<b>51</b>
<b>I</b>	<b>Anexo</b>	<b>59</b>

## LISTA DE FIGURAS

1.1	Histórico do custo anual referente ao tratamento do efluente final, pago pela RS	2
1.2	Número de ocorrências, em percentagem, consoante os diversos parâmetros.	3
2.1	Estrutura química do fenol [12]. . . . .	6
2.2	Principais compostos fenólicos nos efluentes de indústria de refinação. . . . .	7
2.3	Reator <i>Riser</i> utilizado na unidade de FCC [26]. . . . .	7
2.4	Diagrama processual da unidade de <i>Stripping</i> de Águas Ácidas [42]. . . . .	10
2.5	Esquema simplificado do sistema de tratamento de efluentes na RS. . . . .	12
3.1	Representação esquemática do trabalho realizado durante a primeira etapa do estágio. . . . .	18
3.2	Representação esquemática do trabalho realizado durante a segunda etapa do estágio. . . . .	18
3.3	Incubadora com agitação contínua IST-3075, Benchtop . . . . .	20
3.4	Método de agitação adotado no ensaio de biodegradação do efluente SSW . . . . .	21
3.5	Ensaio <i>batch</i> à escala piloto, para tratamento do efluente SSW . . . . .	22
3.6	<i>Cuvettes</i> utilizadas para medição de CQO. . . . .	23
3.7	Método utilizado na medição de $CBO_5^{20}$ no efluente. . . . .	24
3.8	Placa de 96 poços, utilizada no método <i>Folin-Ciocalteu</i> . . . . .	25
3.9	Análise de Sólidos aos efluentes OP-V65 (1 e 2), OP-V61C (3 e 4) e SSW (5 e 6).	26
4.1	Biodegradação no efluente do OP-V65, utilizando o Inóculo A em concentrações de 0,5 e 1,0 g/L, Ensaio A e B respetivamente. . . . .	29
4.2	Biodegradação no efluente do OP-V65, utilizando o Inóculo em concentrações de 0,5 e 1,0 g/L, Ensaio G e H respetivamente. . . . .	30
4.3	Biodegradação no efluente do OP-V61C, utilizando o Inóculo A em concentrações de 0,5 e 1,0 g/L, Ensaio C e D respetivamente. . . . .	31
4.4	Biodegradação no efluente do OP-V61C, utilizando o Inóculo B em concentrações de 0,5 e 1,0 g/L, Ensaio I e J respetivamente. . . . .	32
4.5	Biodegradação no efluente do SSW, utilizando o Inóculo A em concentrações de 0,5 e 1,0 g/L, Ensaio E e F respetivamente. . . . .	32

---

4.6	Biodegradação no efluente do SSW, utilizando o Inóculo B em concentrações de 0,5 e 1,0 g/L, Ensaios K e L respectivamente. . . . .	33
4.7	Percentagem de redução de compostos fenólicos nos ensaios em <i>batch</i> . . . . .	34
4.8	Percentagem de redução de CQO nos ensaios em <i>batch</i> . . . . .	35
4.9	Aparência inicial dos efluentes OP-V65, OP-V61C e SSW . . . . .	36
4.10	Aparência do efluente OP-V65 no final dos ensaios de biodegradação . . . . .	36
4.11	Aparência do efluente OP-V61C no final dos ensaios de biodegradação . . . . .	37
4.12	Aparência do efluente SSW no final dos ensaios de biodegradação . . . . .	37
4.13	Redução da concentração de O&G . . . . .	42
4.14	Redução da concentração de compostos fenólicos . . . . .	43
4.15	Aspecto do efluente SSW no ensaio piloto . . . . .	44
4.16	Ensaio comparativo com os consórcios microbianos de duas empresas . . . . .	45
I.1	Estrutura química dos compostos fenólicos considerados poluentes prioritários pela EPA. . . . .	59
I.2	Remoção de COT do efluente OP-V65 com o Inóculo A em concentração de 0,5 e 1 g/L . . . . .	60
I.3	Remoção de COT do efluente OP-V61C com o Inóculo A em concentração de 0,5 e 1 g/L . . . . .	60
I.4	Remoção de COT do efluente SSW com o Inóculo A em concentração de 0,5 e 1 g/L . . . . .	61
I.5	Remoção de COT do efluente OP-V65 com o Inóculo B em concentração de 0,5 e 1 g/L . . . . .	61
I.6	Remoção de COT do efluente OP-V61C com o Inóculo B em concentração de 0,5 e 1 g/L . . . . .	62
I.7	Remoção de COT do efluente SSW com o Inóculo B em concentração de 0,5 e 1 g/L . . . . .	62

## LISTA DE TABELAS

1.1	Parâmetros utilizados na classificação da água residual industrial [3] . . . . .	3
2.1	Composição típica de efluentes de Refinaria <sup>a</sup> [8] <sup>b</sup> [9] <sup>c</sup> [10] <sup>d</sup> [11] . . . . .	6
2.2	Diâmetros da gotículas de óleo, de acordo com o seu tipo . . . . .	9
2.3	Principais contaminantes da SSW, em ppm. [45, 46] . . . . .	11
3.1	Ensaio em <i>batch</i> à escala laboratorial, realizados na FCT-Nova . . . . .	19
3.2	Variáveis dos ensaios em <i>batch</i> , referentes à adição de fósforo ao efluente . . . . .	21
3.3	Relação entre os parâmetros envolvidos na determinação de CBO . . . . .	24
4.1	Caracterização inicial dos efluentes OP-V65, OP-V61C e SSW . . . . .	28
4.2	Caracterização inicial do efluente dos <i>desalters</i> . . . . .	38
4.3	Redução dos O&G no efluente dos <i>desalters</i> , utilizando o Inóculo A e B . . . . .	39
4.4	Caracterização efluente SSW . . . . .	40
4.5	Remoção de COT . . . . .	40
4.6	Remoção de compostos fenólicos . . . . .	40
4.7	Percentagem de remoção de compostos fenólicos no efluente . . . . .	45



## LISTAGENS



## SIGLAS

AdSA	Águas de Santo André.
CBO	Carência Bioquímica de Oxigênio.
CI	Carbono Inorgânico.
COD	Carbono Orgânico Dissolvido.
COT	Carbono Orgânico Total.
CQO	Carência Química de Oxigênio.
CT	Carbono Total.
DP	Descarga Penalizante.
ETAR	Estação de Tratamento de Águas Residuais.
FCC	Fluid Catalytic Cracking.
HA	Hidrocarbonetos Apolares.
HP	Hidrocarbonetos Polares.
HT	Hidrocarbonetos Totais.
IBC	Intermediate Bulk Container.
mbpd	mil barris por dia.
rpm	rotações por minuto.
RS	Refinaria de Sines.
SMEWW	Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater.

## SIGLAS

---

SSF	Sólidos Suspensos Fixos.
SST	Sólidos Suspensos Totais.
SSW	Stripped Sour Water.
SVT	Sólidos Voláteis Totais.
SWS	Sour Water Stripping.
VLE	Valor Limite de Emissão.

## ENQUADRAMENTO E MOTIVAÇÃO

A presente dissertação de mestrado insere-se no âmbito do tratamento de efluentes líquidos industriais da Refinaria de Sines.

Neste primeiro capítulo será abordado o contexto motivador, bem como o enquadramento e objetivos do presente estudo.

A água é um bem essencial à vida, constituindo um importante suporte para o desenvolvimento de todas as espécies e contribuindo para a diversidade de processos industriais e atividades económicas. No entanto, o facto deste recurso na sua forma potável ser cada vez mais escasso em certas regiões do planeta, aliado à crescente consciencialização ambiental e económica, tem levado à evolução dos sistemas de tratamentos de efluentes tornando-os cada vez mais eficientes, economicamente viáveis e com menor impacto ambiental.

Anualmente são gerados grandes volumes de efluente industrial em consequência das elevadas quantidades de água usada na indústria de refinação, correspondendo em média a cerca de 0,4 - 1,6 do volume de crude processado [1]. A Refinaria de Sines (RS) consiste no maior e principal complexo industrial a operar em Portugal, com uma capacidade de refinação de 220 mil barris por dia (mbpd) [2]. Em 2016, foram produzidos na RS aproximadamente  $367 \text{ m}^3/\text{h}$  de efluente industrial, cerca de 55,4 mbpd. Assim, para o mesmo ano, a razão entre o volume de efluente industrial gerado e o volume de crude processado foi cerca de 0,25, valor abaixo da média registada para a indústria em questão. Esta unidade industrial encontra-se dividida em três unidades de produção: Fabricação I, II e III.

A RS não possui uma Estação de Tratamento de Águas Residuais (ETAR) completa,

pelo que descarrega os seus efluentes líquidos industriais, após pré-tratamento, na ETAR de Ribeira de Moinhos, gerida pela empresa Águas de Santo André (AdSA), que serve todo o complexo industrial da região de Sines. Assim, a RS tem ao seu encargo a tarifa diária cobrada pela empresa AdSA, ao abrigo do regulamento de recolha e tratamento de água residual industrial do sistema de Santo André (RARISA) [3]. Na Figura 1.1, é possível observar o histórico, em relação aos últimos oito anos, dos custos associados à faturação relativa à descarga do efluente industrial. Em 2013, aquando do arranque da Fabricação III, registou-se um valor máximo de 5 milhões de euros.

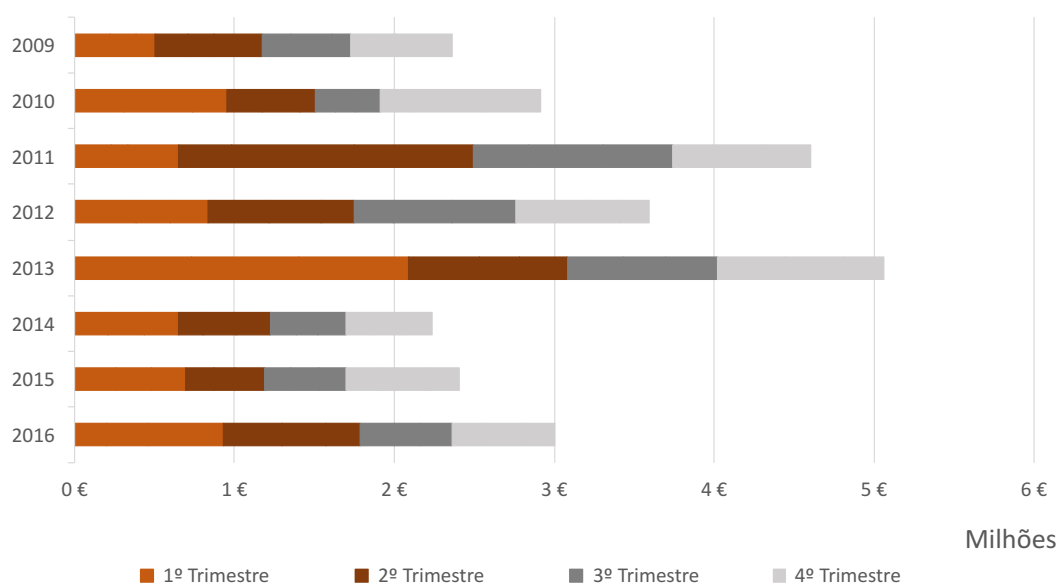


Figura 1.1: Histórico do custo anual referente ao tratamento do efluente final, pago pela RS [4].

A tarifa aplicável ao efluente final depende do volume e classificação do mesmo, podendo esta variar de Classe I a V. Assim, é efetuada a monitorização do efluente à saída para a ETAR, sendo a classe do efluente final definida pelo parâmetro que apresentar a maior concentração, de acordo com a Tabela 1.1. Caso seja excedido o valor limite de emissão (VLE) definido pela classe V de algum dos parâmetros, o efluente é classificado como descarga penalizante (DP), ao qual acresce um agravamento de 15% sobre a tarifa aplicada, nos seguintes 45 dias.

Existem, contudo, três parâmetros que ditam frequentemente a classificação mais elevada no efluente final da refinaria: Óleos e Gorduras (O&G), compostos fenólicos e, consequentemente, a Carência Química de Oxigénio (CQO). Como se observa na Figura 1.2a, anualmente estes parâmetros são responsáveis por cerca de 80% das ocorrências em que o efluente se encontra em Classe V. Embora se observe um maior impacto por parte dos O&G, os compostos fenólicos e o CQO também apresentam um elevado número de

Tabela 1.1: Parâmetros utilizados na classificação da água residual industrial [3]

Parâmetro	Unidade	Classe I	Classe II	Classe III	Classe IV	Classe V
pH	Escala Sörensen	$6 \leq \text{pH} \leq 9$	$6 \leq \text{pH} \leq 9$	$6 \leq \text{pH} \leq 9$	$6 \leq \text{pH} \leq 9$	$4,5 \leq \text{pH} \leq 10$
CQO	mg $O_2$ /L	<150	$\geq 150$ e <300	$\geq 300$ e <600	$\geq 600$ e <1000	$\geq 1000$ e <2000
SST	mg/L	<100	$\geq 100$ e <200	$\geq 200$ e <300	$\geq 300$ e <500	$\geq 500$ e <1000
Óleos e Gorduras	mg/L	<5	$\geq 5$ e <20	$\geq 20$ e <35	$\geq 35$ e <50	$\geq 50$ e <100
Sulfuretos	mg/L	<2	$\geq 2$ e <4	$\geq 4$ e <7	$\geq 7$ e <10	$\geq 10$ e <20
Compostos Fenólicos	mg $C_6H_5OH$ /L	<5	$\geq 5$ e <10	$\geq 10$ e <15	$\geq 15$ e <20	$\geq 20$ e <40

ocorrências em DP, como visível na Figura 1.2b. A redução destes compostos no efluente final representa assim uma preocupação constante, uma vez que a sua libertação para o meio ambiente sem as devidas precauções pode traduzir-se em problemas ambientais severos.

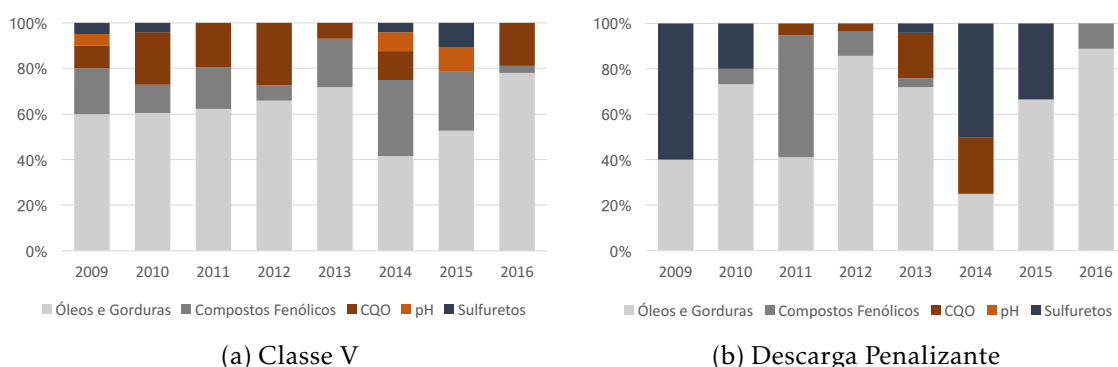


Figura 1.2: Número de ocorrências, em percentagem, consoante os diversos parâmetros.

Dado o facto da construção da Fabricação III ser um acontecimento recente, remetendo ao ano de 2013, esta possui um sistema de tratamento de efluentes independente.

O foco desta dissertação é a redução de compostos orgânicos, com ênfase nos compostos fenólicos e O&G do efluente líquido proveniente das Fabricações I e II, respetivamente.

Assim, foram definidas diversas estratégias com o intuito de alcançar os objetivos inicialmente propostos:

- Identificar os efluentes mais adequados no que se refere à remoção de compostos fenólicos e de O&G.
- Avaliar o desempenho dos inóculos comerciais fornecidos pela BioTask, na degradação de compostos orgânicos no efluente líquido industrial da RS.
- Comparar o desempenho dos inóculos comerciais com um potencial concorrente (Empresa 2), na remoção de compostos fenólicos.
- Avaliar a influência da adição de uma fonte de fósforo na biodegradação da matéria orgânica presente no efluente.
- Determinar a concentração de inóculo comercial a usar no tratamento dos efluentes.

- Efetuar ensaios à escala piloto com base nos resultados obtidos à escala laboratorial.

## INTRODUÇÃO

Ao longo do presente capítulo, serão abordados em maior detalhe os principais poluentes presentes em efluentes industriais gerados em Refinaria, bem como as diversas estratégias adotadas na sua remoção.

Os efluentes industriais gerados em Refinaria apresentam geralmente na sua constituição uma elevada variabilidade de poluentes orgânicos, inorgânicos e metais pesados. Estes poluentes representam uma ameaça constante para o meio ambiente e organismos vivos, pelo que a sua remoção dos efluentes industriais tem sido objeto de diversos estudos [5]. De acordo com o tipo de indústria e condições em que são gerados, os efluentes podem apresentar uma elevada diversidade de contaminantes. Nestes efluentes é comum a presença de metais pesados, sólidos suspensos, óleos e gorduras, compostos fenólicos, azoto, cianetos, sulfuretos, entre outros. Estes compostos podem estar presentes em elevadas concentrações e afetar o tratamento aplicado ao efluente, pelo que a sua quantificação é um procedimento extremamente importante.

A composição do efluente de uma Refinaria está dependente de diversos fatores como o tipo de crude processado, da complexidade dos processos de produção e da especificação dos produtos desejados [6, 7]. Na Tabela 2.1, é possível observar a composição típica de efluentes gerados em Refinarias.

Tanto os compostos fenólicos como os O&G representam os principais poluentes presentes nos efluentes industriais de Refinaria.

Devido à crescente industrialização verificada nos últimos anos, têm vindo a ser desenvolvidas novas estratégias com o intuito de melhorar a eficiência no tratamento de efluentes industriais.

Tabela 2.1: Composição típica de efluentes de Refinaria <sup>a</sup>[8] <sup>b</sup>[9] <sup>c</sup>[10] <sup>d</sup>[11]

Parâmetro	Gama de Valores
pH (Escala Sörensen)	7 - 9 <sup>b</sup>
CQO (mg/L)	300 - 800 <sup>a</sup>
$CBO_5^{20}$ (mg/L)	150 - 350 <sup>a</sup>
COD (mg/L)	185 - 350 <sup>c</sup>
SST (mg/L)	~ 100 <sup>b</sup>
O&G (mg/L)	~ 3000 <sup>b</sup>
Compostos Fenólicos (mg/L)	20 - 200 <sup>a</sup>
Amónia (mg/L)	~ 15 <sup>b</sup>
Sulfuretos (mg/L)	15 - 23 <sup>d</sup>

## 2.1 Compostos Fenólicos

Os compostos fenólicos são compostos orgânicos que apresentam na sua estrutura química a molécula de fenol,  $C_6H_5OH$ . Este composto orgânico é caracterizado pela presença de um grupo hidroxilo (OH) ligado a um anel aromático, como apresentado na Figura 2.1 [12].

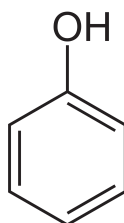


Figura 2.1: Estrutura química do fenol [12].

Os compostos fenólicos representam um dos contaminantes que mais contribui para a diminuição da qualidade dos efluentes [13]. É comum encontrar compostos fenólicos em efluentes industriais provenientes das indústrias de refinação, química, petroquímica, celulose e de papel, corticeira, têxtil, farmacêutica e de gaseificação de carvão [14–17]. Devido principalmente à elevada toxicidade e persistência no meio ambiente, características dos compostos fenólicos, a descarga dos efluentes para o meio ambiente, sem que primeiro sejam tomadas as devidas precauções, representa um grave problema para a saúde pública e ambiental, como é o caso da contaminação de águas superficiais e subterrâneas. Estes compostos oxidam facilmente, consumindo rapidamente o oxigénio dissolvido e aumentando a CQO.

Dadas as suas características, estes compostos têm sido alvo de restrições severas no que se refere à descarga para o meio. A *Environmental Protection Agency* (EPA) e a União Europeia estabeleceram os limites de descarga de compostos fenólicos nos efluentes em 0,5 e 1 ppm para águas superficiais e sistemas de saneamento, respetivamente.[18–21] Ao

encargo destas agências encontrou-se também a inclusão de um conjunto de compostos fenólicos nas listas de poluentes considerados prioritários (Anexo I.1) [22, 23].

Estudos anteriores referem o fenol, orto-, meta-, para-cresol e 2,4-dimetilfenol, apresentados na Figura 2.2, como os principais compostos fenólicos presentes em efluentes típicos da indústria de refinação [24].

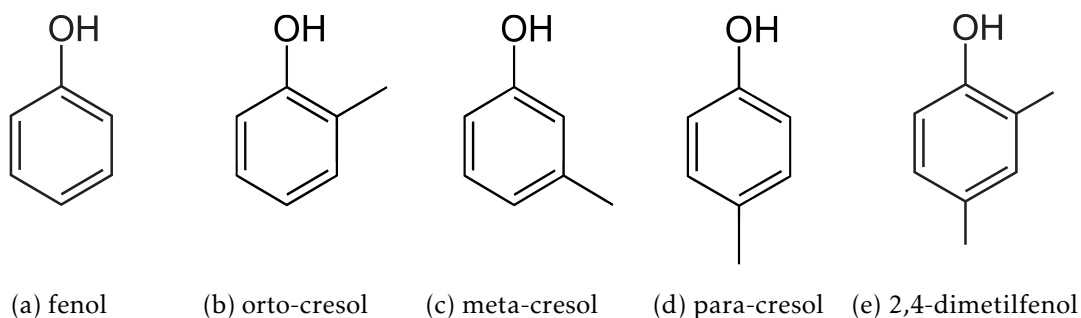


Figura 2.2: Principais compostos fenólicos nos efluentes de indústria de refinação.

A formação destes compostos ocorre na unidade de *Fluid Catalytic Cracking* (FCC), mais concretamente no *riser* (tubo vertical) do reator (Figura 2.3) [25].

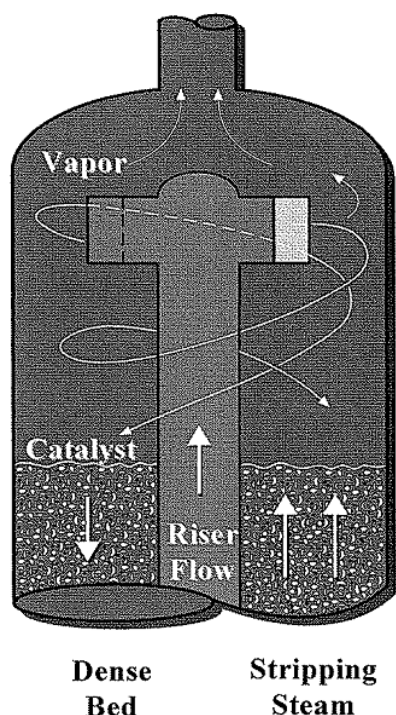


Figura 2.3: Reator *Riser* utilizado na unidade de FCC [26].

De forma bastante simplificada, esta unidade é constituída essencialmente pelo reator, regenerador de catalisador e pela coluna de fracionamento, responsável pela separação

dos produtos. A complexidade dos processos desta unidade permite o *cracking* de hidrocarbonetos pesados noutros mais leves, através da injeção de uma corrente de vapor no *riser* do reator. Esta condição promove naturalmente a formação de compostos fenólicos aquando do contacto entre o oxigénio presente na corrente de vapor com estruturas aromáticas de hidrocarbonetos constituintes da alimentação. A formação de compostos fenólicos pode ocorrer também através da oxidação de alguns hidrocarbonetos cíclicos, pelo oxigénio dissolvido na corrente de alimentação [27].

A carga combinada de gasóleo de vácuo e resíduo atmosférico, em menor percentagem, é convertida em diversos produtos de valor acrescentado como GPL (Gás de Petróleo Liquefeito), gasolina, *swing-cut* (componente de gasóleo), LCO (*light cycle oil*) e *slurry* (componente de fuelóleo). O catalisador usado neste processo encontra-se na forma de pequenas partículas esféricas e apresenta um comportamento de fluido quando em suspensão numa corrente de vapor ou ar [26, 28].

O efluente gerado nesta unidade, *Sour Water* (SW) ou águas ácidas, é caracterizado principalmente pela presença de amónia e  $H_2S$  e compostos fenólicos, estes últimos geralmente na gama de 50 a 450 ppm. Embora presentes em elevadas concentrações, estes compostos não representam qualquer problema para o equipamento e bom funcionamento da unidade de FCC [27, 29]. Este efluente bem como o seu tratamento na RS será abordado em maior detalhe no Subcapítulo 2.3.

## 2.2 Óleos e Gorduras

O hidrocarboneto é um composto químico constituído por átomos de carbono e de hidrogénio, unidos através de ligações covalentes. Estes compostos representam a unidade básica estrutural dos Óleos e Gorduras.

Os O&G podem classificar-se quanto à sua natureza em polares ou apolares. Os O&G polares englobam um vasto conjunto de compostos orgânicos presentes na composição do crude, tais como compostos heterocíclicos, substâncias aromáticas e insaturadas ou elementos que apresentam um arranjo polar como é o caso dos ácidos nafténicos. Por sua vez, os O&G apolares caracterizam-se pela presença de cadeias lineares e ramificadas de hidrocarbonetos, insolúveis em água [30, 31].

Estes compostos representam um contaminante bastante frequente nos efluentes gerados em diversas indústrias, como é o caso das indústrias de refinação, metalúrgica, alimentar e de curtumes [32].

Na água, os O&G podem estar presentes em diversas formas: óleos livres, dispersos, emulsionados ou solúveis. O óleo livre corresponde a uma fase visivelmente distinta da fase aquosa, dado o facto deste ser imiscível em água. Devido à diferença de densidades, estes compostos podem ser encontrados à superfície a flutuar ou na forma de gotículas em

suspensão. Considera-se óleo disperso quando as gotículas constituintes se encontram estabilizadas através das suas cargas elétricas. Na presença de agentes emulsionantes (na sua maioria surfactantes), capazes de promover a estabilidade das partículas de óleo, impedindo a sua coalescência, o óleo é classificado como emulsionado. Este tipo de óleo encontra-se perfeitamente misturado e estabilizado em água, não sendo possível a sua identificação a olho nu. O óleo pode ainda ser classificado como dissolvido ou solúvel, quando se encontram quimicamente dissolvidos em água, dado o facto do diâmetro das gotículas que o constituem ser menor ou igual a  $5 \mu\text{m}$  [8, 33–35]. Na Tabela 2.2 encontram-se os diâmetros das gotículas que constituem os diferentes tipos de óleo.

Tabela 2.2: Diâmetros da gotículas de óleo, de acordo com o seu tipo

Tipo de Óleo	Diâmetro da Gotícula ( $\mu\text{m}$ )
Livre	$\geq 150$
Disperso	20 - 50
Emulsionado	$\leq 20$
Dissolvido	$\leq 5$

Entre os tipos de óleo já descrito, o óleo livre é o que apresenta maior facilidade na sua remoção. No entanto os óleos do tipo dissolvido e emulsionado correspondem às frações que apresentam uma maior complexidade aquando da sua remoção do efluente.

Os O&G representam uma preocupação constante para as estações dedicadas ao tratamento de efluentes líquidos. Os O&G, maioritariamente apolares, são responsáveis muitas vezes pelo entupimento de tubagens e filtros devido à acumulação contínua destes compostos [36].

De acordo com o Decreto-Lei em vigor, o valor do limite de emissões referentes à descarga de O&G presentes em efluentes industriais é de 15 ppm. Estes compostos são também um dos principais poluentes gerados nas Refinarias, não só devido aos impactos no meio ambiente como também pelo tratamento necessário para a sua remoção. Estes compostos, apresentam consequências nefastas para a fauna e flora em concentrações superiores a 15 mg/L, podendo traduzir-se numa ameaça, contribuindo para a perda da biodiversidade e destruição de ecossistemas [4, 37–39].

Quando presentes nos recursos hídricos, os O&G podem formar à superfície um filme que reduz a penetração da luz e a fotossíntese. Esta barreira dificulta ainda mais a transferência de oxigénio da atmosfera para o meio aquático, levando a um decréscimo da quantidade de oxigénio dissolvido, condicionando a sobrevivência dos organismos no meio aquático [31, 40].

Os hidrocarbonetos são facilmente oxidados, consumindo parte do oxigénio dissolvido. Assim, considera-se uma quantidade de O&G absorvidos pelos ecossistemas aquáticos segura, através da relação que estes compostos apresentam com o oxigénio dissolvido

na água. Os organismos vivos presentes nestes ecossistemas utilizam a matéria orgânica como fonte de carbono, através de reações bioquímicas, nas quais parte do oxigênio dissolvido é consumido. Se não ocorrer reposição dos valores consumidos por vias naturais ou artificiais, os níveis de oxigênio dissolvido baixam drasticamente, levando à morte dos organismos vivos.

Os efluentes oleosos contêm na sua maioria um elevado número de hidrocarbonetos, no entanto, outros contaminantes podem estar presentes em menores concentrações. Estes efluentes resultam do contacto da água com derivados do crude em diversas unidades processuais.

### 2.3 Tratamento de Efluentes na Refinaria de Sines

Segundo a agência norte-americana EPA, cerca de 19,6% do efluente final gerado numa refinaria provem da unidade de *Sour Water Stripping* (SWS), visível na Figura 2.4 [41].

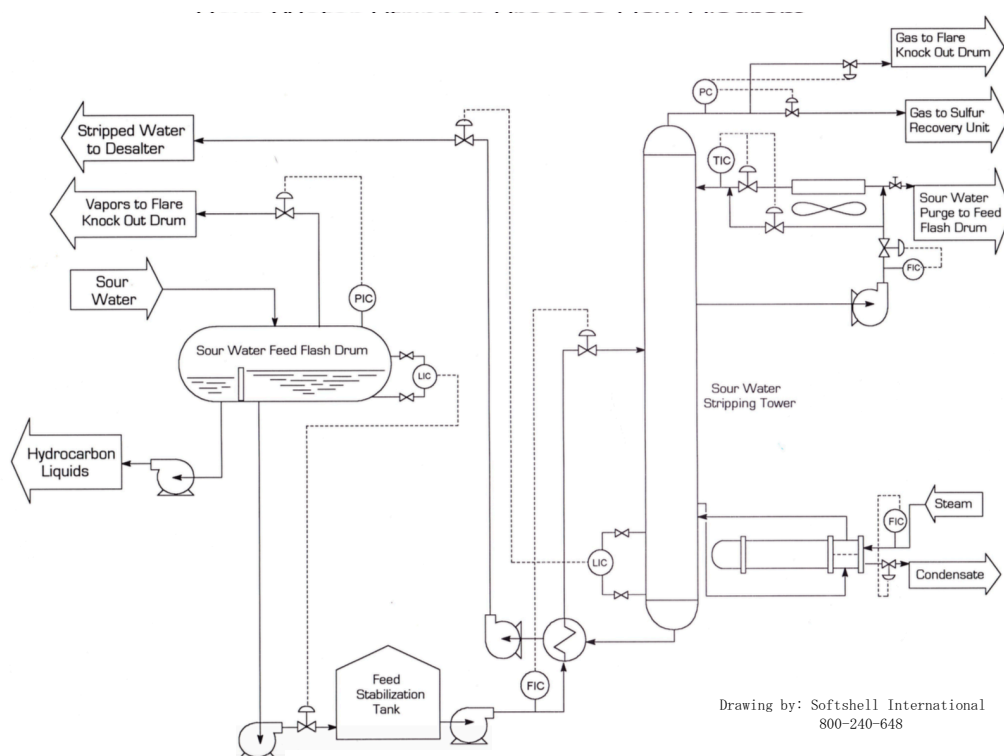


Figura 2.4: Diagrama processual da unidade de *Stripping* de Águas Ácidas [42].

O balão que recebe a totalidade de efluentes de águas ácidas produzidos nos diversos processos da Fabricação II, promove a separação de hidrocarbonetos leves. A água ácida é então direcionada para o tanque de estabilização que serve de alimentação à coluna de *stripping*, onde ocorre a mistura e a estabilização da corrente. Na coluna de *stripping*

ocorre a remoção até valores residuais de  $NH_3$  (amónia),  $H_2S$  (sulfureto de hidrogénio) e de compostos voláteis, através da injeção de uma corrente de vapor, em contra-corrente. Como é possível observar na Tabela 2.3, os compostos fenólicos não são removidos nesta unidade. Devido à sua solubilidade relativamente elevada em água, 82,8 g/L a 25°C, estes compostos persistem em elevadas concentrações, representando geralmente 60% dos contaminantes presentes no efluente tratado, *Stripped Sour Water* (SSW) [42–44].

Tabela 2.3: Principais contaminantes da SSW, em ppm. [45, 46]

Contaminante	Alimentação	SSW
$H_2S$	300 - 12 000	<10 <sup>a</sup>
$NH_3$	100 - 8 000	<100 <sup>b</sup>
HCN	26	22
Fenóis	≤ 200	≤ 200

De modo a contornar este problema que compromete seriamente a qualidade final do efluente, a SSW é utilizada como água de lavagem nos *desalters* [47]. Assim, devido à afinidade extremamente elevada que os compostos fenólicos apresentam com a fase orgânica, nomeadamente com os hidrocarbonetos presentes nos *desalters*, grande parte dos compostos fenólicos são assim removidos da SSW, que segue para a Bacia de Equalização, OP-V61. Embora com reduzidos custos associados, a abordagem efetuada não representa uma solução eficaz e definitiva para o problema em questão, uma vez que a remoção e degradação dos compostos fenólicos ocorre em percentagens bastante reduzidas. A grande maioria destes compostos retorna assim aos processos da refinaria, os quais permanecem num circuito praticamente fechado entre as operações já abordadas, dado haver uma degradação parcial nas colunas de destilação.

Na Bacia de Equalização (OP-V61), ocorre principalmente a homogeneização do caudal, temperatura e carga poluente dos efluentes provenientes das Fabricações I e II, que em caso de contingência, os efluentes são enviados para a Bacia de Tempestade, que permite a retenção dos efluentes produzidos por um período de três dias. É aqui também efetuado o ajuste do pH ao efluente, para valores entre 7 a 9, com dióxido de carbono, sempre que necessário [4]. O OP-V61, atua como fator regulador do caudal de alimentação ao OP-V65, uma vez que o doseamento dos produtos adicionados a jusante depende do caudal e das características do efluente, analisadas neste ponto.

Na Bacia de Flotação, OP-V65, são adicionados agentes coagulantes e floculantes, que promovem a agregação de partículas e óleos emulsionados à superfície do efluente, facilitando a sua remoção. Os óleos são removidos por pás raspadoras e enviados para os tanques de *slops*, de modo a serem reaproveitados no processo. Nesta bacia, ocorre a adição de injeção de ar comprimido e peróxido de hidrogénio ( $H_2O_2$ ) que promove a oxidação da maioria dos compostos orgânicos presentes no efluente.

O efluente é enviado para a Bacia de Oxidação (BAAC), onde se encontra implementado um sistema para a oxidação de sulfuretos e fenóis. É adicionado  $CO_2$  para controle de pH e  $O_2$  para a oxidação de compostos orgânicos, no entanto com baixa eficiência. Nesta unidade afluem também as águas residuais domésticas da Refinaria [48].

Na Figura 2.5, é apresentada uma representação esquemática simplificada referente ao sistema de tratamento de efluentes na Refinaria de Sines, com ênfase nos efluente SSW e dos *desalters*, foco da presente dissertação.

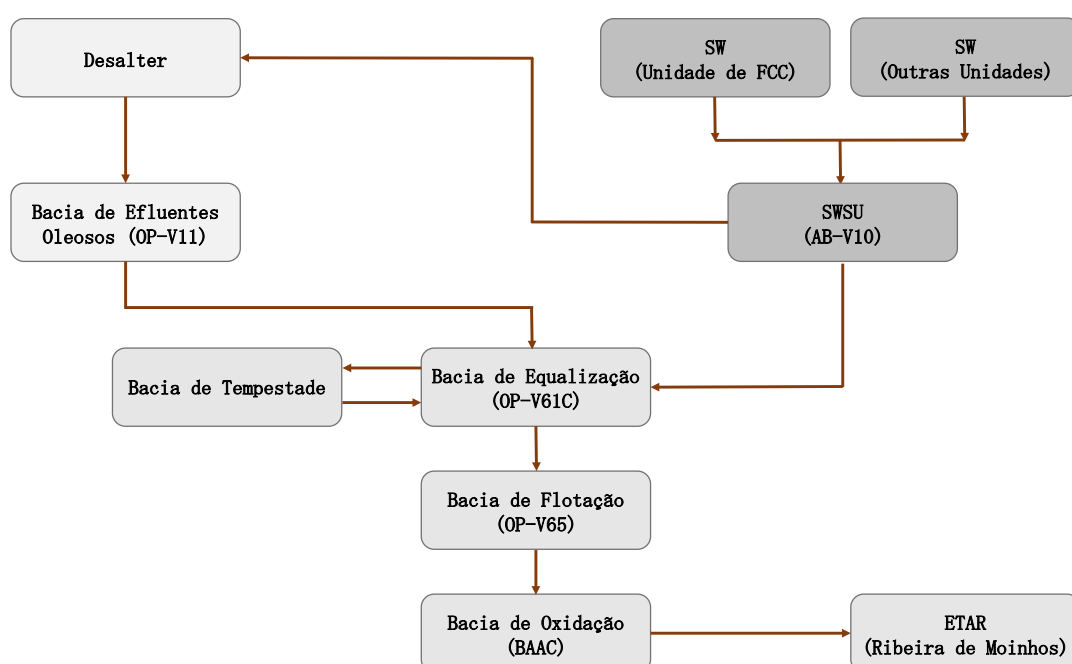


Figura 2.5: Esquema simplificado do sistema de tratamento de efluentes na RS.

## 2.4 Bioaugmentação

Existem diversos tipos de tratamento de efluentes industriais. A escolha sobre qual o mais indicado depende essencialmente das características do efluente e dos parâmetros que se pretendem solucionar.

A caracterização do efluente objetiva primordialmente conhecer as suas características através da análise das propriedades físicas, químicas e biológicas da amostra.

Um dos principais parâmetros a analisar é a matéria orgânica, que pode ser determinada através da Carência Química de Oxigénio, Carência Bioquímica de Oxigénio

( $CBO_5^{20}$ ) e Carbono Orgânico Total (COT). A CQO indica a quantidade de oxigénio necessário para oxidar quimicamente a totalidade das partículas orgânicas dissolvida na água [49]. O  $CBO_5^{20}$  mede a quantidade de oxigénio consumido na degradação bioquímica da matéria orgânica, à temperatura média de 20°C durante 5 dias. O COT representa todo o carbono covalentemente ligado a substâncias que se encontram dissolvidas ou suspensas na água [50, 51].

Na maioria dos casos, as refinarias possuem as suas próprias estações de tratamento de águas residuais de modo a tratar os efluentes líquidos. No entanto, por vezes, a estratégia adotada por algumas refinarias passa por descarregar e tratar os seus efluentes industriais, após pré-tratamento, em sistemas de tratamento públicos. Estes efluentes são misturados com efluentes domésticos aos quais é aplicado um tratamento conjunto. Entre outras desvantagens associadas a este método, está o facto de não ser possível a reutilização da água tratada nos processos industriais bem como os encargos financeiros e dependência de outra entidade [52].

Entre as metodologias aplicadas ao tratamento de efluentes gerados em refinarias é comum encontrar tratamentos físicos, químicos e biológicos.[53, 54]

O tratamento físico corresponde geralmente à primeira etapa do tratamento de efluentes, onde ocorre principalmente a separação física de substâncias insolúveis ou imiscíveis em água. Entre os diversos métodos utilizados destacam-se os separadores gravíticos API (*American Petroleum Institute*), que permitem a remoção de uma elevada quantidade de O&G e sólidos suspensos do efluente. Este procedimento baseia-se na diferença de densidade específica que se verifica entre o óleo, partículas sólidas e o efluente. É também muito usual o processo de flotação por ar dissolvido, sedimentação ou filtração através do uso da tecnologia de membranas. Um problema bastante frequente que se verifica nos tratamentos com o uso de membranas é o *fouling*, ou seja a sua obstrução [55, 56].

O tratamento químico engloba os processos de neutralização de pH, oxidação, redução, coagulação e precipitação através da adição de diversos agentes químicos. Nestes processos ocorre maioritariamente a remoção de óleos que se encontram emulsionados no efluente. Associado ao tratamento químico estão os processos de oxidação avançada, nos quais ocorre a degradação de poluentes orgânicos através de inúmeras reações de oxidação, na presença de espécies reativas com elevada capacidade oxidante. Porém associado a este tratamento, está o elevado consumo de reagentes químicos e a presença de subprodutos das reações, por vezes tão tóxicos quanto os que se pretendem remover.

Os tratamentos biológicos baseiam-se na biodegradação de poluentes orgânicos dissolvidos no efluente, através do uso de microrganismos. No entanto existem compostos orgânicos que, devido à sua elevada complexidade ou à presença de substâncias tóxicas, não são eficazmente degradados mesmo considerando extensos períodos de tempo [52].

Devido às limitações associadas aos processos anteriormente referidos, o uso da bioaumentação como estratégia utilizada no tratamento de efluentes industriais tem sido cada vez mais recorrente.

A bioaumentação consiste na utilização de microrganismos com a capacidade de degradar, através de reações bioquímicas, determinados compostos considerados poluentes, num determinado meio. Este tratamento pode ser aplicado *in situ*, ou seja, a adição dos microrganismos é efetuada diretamente no local que se pretende tratar. Pode também ocorrer o tratamento *ex situ*, onde a adição dos microrganismos é efetuada em bioreatores colocados externamente ao local contaminado.

Dependendo da capacidade que os microrganismos possuem de crescer em condições específicas, a matéria orgânica pode ser degradada aeróbia ou anaerobicamente [57–59]. Os baixos custos associados ao processo e a maior eficiência na degradação de compostos tóxicos por parte dos microrganismos aeróbios, tornam preferencial este tipo de tratamento. O seu crescimento, através da formação de biomassa, é mais rápido e ocorre geralmente a transformação de compostos orgânicos em substâncias mais simples como dióxido de carbono, água e sais minerais [60–63].

Na bioaumentação estão envolvidos diversos fatores bióticos e abióticos, que podem ter influência na eficiência do tratamento. Assim, fatores como a temperatura, pH, agitação, oxigénio dissolvido, concentração de substrato, presença de contaminantes e propriedades físicas dos contaminantes devem ser otimizados para o organismo selecionado [64–68]. Por vezes, de acordo com as características do efluente, é necessária a adição de nutrientes ao meio de modo a satisfazer as necessidades dos microrganismos, contribuindo assim para o seu bom desempenho.

Tipicamente, a composição dos produtos biológicos comercializados consiste em culturas mistas de microrganismos, geralmente bactérias. Estes produtos são designados por inóculos comerciais e são isolados em ambientes naturais, sem que no processo sofram qualquer modificação genética.

De acordo com o tipo de contaminante que se pretende atenuar, o inóculo é selecionado de modo a reunir diversas características que permitem a biodegradação dos compostos pretendidos.

As principais vantagens do uso de inóculos comerciais são, entre outras, a sua acelerada reprodução, capacidade de desenvolver determinadas funções biológicas de acordo com os objetivos de degradação de certos compostos orgânicos e sobrevivência em ambientes suscetíveis a condições desfavoráveis. Estas características, permitem aos microrganismos a capacidade de degradar inclusive os compostos orgânicos de difícil degradação (recalcitrantes), transformando-os em subprodutos menos complexos e mais facilmente metabolizados por outros tipos de organismos, como é o caso dos fenóis, compostos aromáticos clorados ou hidrocarbonetos policíclicos aromáticos presentes no efluente.

Geralmente os inóculos são comercializados sob as mais variadas condições, entre as mais comuns, os produtos podem ser comercializados secos, liofilizados ou na forma de suspensão líquida. Geralmente, os produtos liofilizados apresentam um maior período de vida útil. Este tipo de inóculo está também menos suscetível a alterações ou danos causados por fatores ambientais.

Na aplicação dos inóculos comerciais para bioaumentação, devem ser tidas em conta as orientações dadas pelo fabricante.

Os microrganismos, principalmente as bactérias, utilizam a matéria orgânica solubilizada na água como fonte de nutrientes e energia, convertendo também os poluentes solúveis em biomassa. Esta biomassa, por ser insolúvel em água pode ser facilmente removida do efluente através de processos mecânicos e direcionada para o destino mais apropriado.

A bioaumentação é um processo muito utilizado e com resultados bastante promissores na remoção de poluentes de efluentes industriais e solos contaminados, por exemplo. De acordo com a literatura, resultados promissores foram obtidos aquando do estudo sobre o impacto de diversos inóculos comerciais na biodegradação de produtos orgânicos como os O&G e compostos fenólicos e na redução de CQO e  $CBO_5^{20}$  [69, 70].

As principais vantagens deste processo em relação aos anteriormente já referidos são a redução dos custos operacionais e a sua adaptação aos sistemas de tratamento pré-existentes.

No entanto existem ainda algumas limitações do processo, reportadas geralmente aquando do *scale-up*.



## METODOLOGIA, MATERIAIS E MÉTODOS

No presente capítulo, serão descritos detalhadamente os ensaios de biodegradação realizados às escalas laboratorial e piloto, bem como as diversas metodologias utilizadas na caracterização dos diversos efluentes em estudo. Apresentam-se ainda os materiais e reagentes utilizados ao longo de todo o trabalho experimental realizado.

### 3.1 Metodologia

O trabalho experimental realizado ao longo do estágio pode ser dividido em duas etapas, uma realizada nos laboratórios da faculdade e a outra na Refinaria de Sines.

O trabalho efetuado durante a primeira etapa, corresponde aos dois primeiros meses do estágio e é esquematicamente representado na Figura 3.1. Esta fase teve como principal objetivo avaliar, através de ensaios à escala laboratorial, a biodegradabilidade dos efluentes bem como a performance dos inóculos comerciais fornecidos pela BioTask (Empresa 1) na biodegradação de compostos fenólicos e redução de CQO.

A segunda fase do estágio teve como propósito a realização de um ensaio à escala piloto, de modo a monitorizar a redução dos parâmetros previamente descritos. O efluente (ponto de aplicação do ensaio) e o inóculo comercial a utilizar foram determinados aquando da primeira fase do projeto. Uma vez que foram testados recentemente na RS inóculos comerciais de outra empresa, Empresa 2, efetuou-se um estudo comparativo do desempenho dos produtos biológicos das duas empresas com ênfase na redução de compostos fenólicos.

Realizou-se também um estudo sobre a biodegradação dos O&G presentes no efluente dos *Desalters* utilizando os inóculos comerciais da Empresa 1. Foi ainda avaliada a

influência de uma fonte de fósforo na redução da concentração dos compostos fenólicos e CQO, presentes no efluente SSW.

O esquema ilustrativo referente ao trabalho experimental efetuado na segunda fase do projeto é apresentado na Figura 3.2.

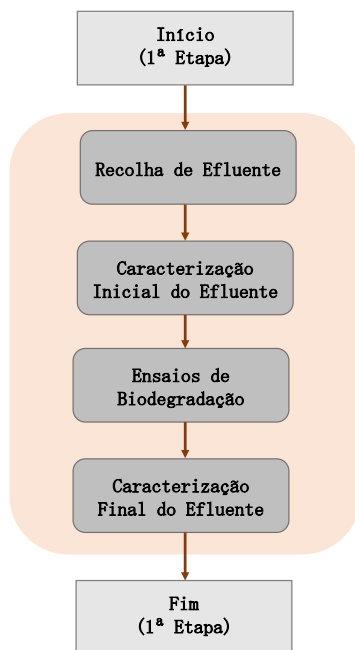


Figura 3.1: Representação esquemática do trabalho realizado durante a primeira etapa do estágio.

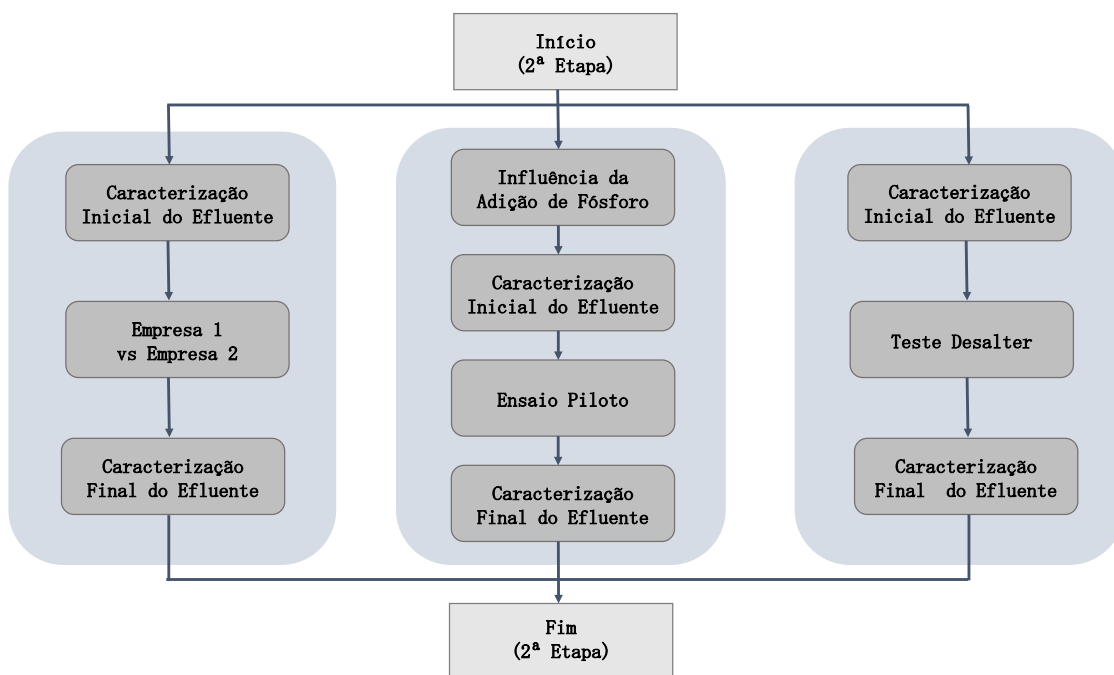


Figura 3.2: Representação esquemática do trabalho realizado durante a segunda etapa do estágio.

## 3.2 Materiais e Métodos

### 3.2.1 Ensaio em *Batch* - FCT Nova

As amostras foram recolhidas no mesmo dia e em condições normais de operação da Refinaria, tendo as mesmas sido transportadas para o laboratório da faculdade, onde foram posteriormente analisadas. As amostras foram armazenadas na câmara frigorífica, à temperatura de 4 °C, até ao dia da sua utilização.

Realizaram-se 12 ensaios em *batch* com amostras de efluente recolhidas em três pontos distintos da refinaria: à saída da Coluna de *Stripping* - AB-V10 (SSW), Bacia de Equalização (OP-V61C) e Bacia de Flotação (OP-V65). Os efluentes foram tratados com os inóculos A e B fornecidos pela Empresa 1 em duas concentrações diferentes, 0,5 e 1 g/L, como é possível observar na Tabela 3.1.

Tabela 3.1: Ensaio em *batch* à escala laboratorial, realizados na FCT-Nova

Ensaio	Efluente	Inóculo	Concentração (g/L)
A	OP-V65	A	0,5
B	OP-V65	A	1,0
C	OP-V61C	A	0,5
D	OP-V61C	A	1,0
E	SSW	A	0,5
F	SSW	A	1,0
G	OP-V65	B	0,5
H	OP-V65	B	1,0
I	OP-V61C	B	0,5
J	OP-V61C	B	1,0
K	SSW	B	0,5
L	SSW	B	1,0

Inicialmente procedeu-se à adaptação dos inóculos. Para tal, adicionou-se 1,5 g de inóculo em 10 mL de água corrente, obtendo-se uma solução-mãe de concentração 150 g/L. A solução permaneceu em agitação durante 5 minutos. Num balão *Erlenmeyer* de volume 250 mL, foram preparadas soluções finais com concentrações de 0,5 g/L e de 1 g/L.

De modo a garantir agitação constante, utilizou-se uma incubadora (IST-3075 Incubated Shaker, Benchtop) (Figura 3.3), a 150 rpm e à temperatura média ambiente de 21,6 ± 1,5 °C. Os ensaios em *batch* decorreram por um período de 28 dias, tendo a recolha de amostras sido efetuada a cada 2 dias.



Figura 3.3: Incubadora com agitação contínua IST-3075, Benchtop

### 3.2.2 Ensaios em *Batch* - Refinaria de Sines

#### 3.2.2.1 Dessalters

Foram realizados ensaios com o efluente recolhido à saída dos balões CC-V26A/B (*dessalters*), com o intuito de avaliar a performance dos inóculos A e B da Empresa 1 na redução dos O&G. Os ensaios foram realizados com a concentração de 2 g/L, em agitação contínua durante 48 horas.

Inicialmente, procedeu-se à mistura dos efluentes provenientes de ambos os balões, de modo a garantir variabilidade na amostra a ser tratada. Após efetuada a adaptação dos inóculos diretamente no efluente (solução em agitação constante por 5 minutos), adicionou-se ao volume de amostra que se pretendia tratar. Foram ainda adicionadas 4 gotas de ácido fosfórico, 85% à solução, de modo a acelerar a biodegradação.

Em paralelo aos ensaios realizados, foi efetuado um controlo negativo sobre o efluente inicial.

#### 3.2.2.2 Influência da Adição de Fósforo

Com o intuito de avaliar a influência da adição de uma fonte de fósforo na biodegradação do efluente SSW, adicionou-se ácido fosfórico ( $H_3PO_4$ ) ao mesmo. Assim, foram realizados 4 ensaios, como se observa na Tabela 3.2.

Os ensaios foram realizados com a concentração de 1 g/L, com adição de 1 mL de ácido fosfórico 85% nos ensaios B e D.

Em paralelo, efetuou-se o controlo negativo ao efluente.

Tabela 3.2: Variáveis dos ensaios em *batch*, referentes à adição de fósforo ao efluente

Ensaio	Inóculo	Adição de $H_3PO_4$
A	A	Não
B	A	Sim
C	B	Não
D	B	Sim

### 3.2.2.3 Redução de Compostos Fenólicos - Empresa 1 vs Empresa 2

Foram realizados ensaios com o objetivo de avaliar e comparar a eficiência de dois inóculos fornecidos por empresas distintas (Empresa 1 e Empresa 2), na redução de compostos fenólicos, utilizando o efluente SSW, recolhido à saída da AB-V10.

A adaptação do Inóculo B, fornecido pela Empresa 1 (BioTask), foi efetuada em 90 mL de água corrente, que permaneceu em agitação por 5 minutos. Após este período, a solução foi adicionada a 900 mL de efluente.

Para este estudo, a Empresa 2 forneceu o Produto P juntamente com o aditivo P3. A solução de adaptação do produto com o aditivo foi efetuada em água corrente tépida. Após agitada, a solução permaneceu em repouso 15 minutos, sendo adicionada posteriormente ao efluente.

Os ensaios foram realizados com a concentração de 1,35 g/L e decorreram por 5 dias, em agitação contínua.

O controlo negativo efetuado sobre o efluente decorreu em simultâneo com os ensaios.

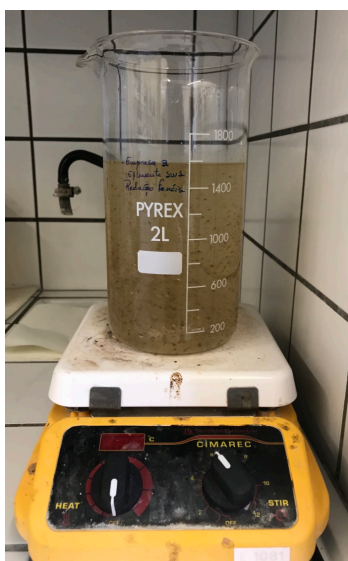


Figura 3.4: Método de agitação adotado no ensaio de biodegradação do efluente SSW

### 3.3 Piloto SSW

Procedeu-se à montagem de uma instalação piloto para a redução de compostos fenólicos no efluente SSW, utilizando o inóculo B da Empresa 1. Devido à proximidade com a unidade de enxofre, foi necessário um IBC (*Intermediate Bulk Container*) de 1 m<sup>3</sup> fechado, de forma a evitar quaisquer contaminações. De modo a garantir a recirculação do produto no interior do IBC, utilizaram-se mangueiras flexíveis de 10 metros de comprimento e 3/4 in de diâmetro acopladas a uma bomba periférica LEO, modelo XQm, a operar com um caudal de 40 L/min, de acordo com a Figura 3.5.

A concentração usada neste ensaio foi de 0,8 g/L, tendo a adaptação de inóculo sido efetuada diretamente em aproximadamente 5 litros de efluente, com adição de 5 mL de ácido fosfórico 85%. Após o período de adaptação, 30 minutos, adicionou-se a mistura ao IBC, já em funcionamento.

O ensaio piloto decorreu por um período de 5 dias, tendo sido em paralelo efetuado o controlo negativo ao efluente.



Figura 3.5: Ensaio *batch* à escala piloto, para tratamento do efluente SSW

### 3.4 Métodos Analíticos

#### 3.4.1 Carência Química de Oxigénio

A Carência Química de Oxigénio foi determinada recorrendo a dois métodos distintos: o método expedito, com recurso a *kits* comerciais *Hach Lange* e o método clássico, de acordo com o procedimento 5520 C, descrito no *Standard Methods for Examination of Water*

and Wastewater (SMEWW) [31]. Uma vez que o laboratório da empresa AdSA determina a CQO pelo método clássico, efetuaram-se ensaios de modo a comparar os resultados obtidos através dos dois métodos.

Embora exista uma elevada diversidade de *kits* com diversas gamas de valores de CQO disponíveis no mercado, neste estudo foram utilizados os *kits* LCI 400 e LCK 514, para as gamas de 0-1000 mgO<sub>2</sub>/L e 100-2000 mgO<sub>2</sub>/L, como apresentado na Figura 3.6. De acordo com as indicações da marca, pós agitar a *cuvette* adicionou-se o volume estipulado de amostra na mesma, 2 mL, agitando novamente de seguida. No caso do LCI400, é ainda necessário preparar o padrão, com 2 mL de água destilada, seguindo o mesmo procedimento. No laboratório da faculdade, a digestão decorreu por 120 minutos à temperatura de 178 °C. Na RS foi utilizado o termostato de temperatura elevada HT200S, Hach Lange.



Figura 3.6: *Cuvettes* utilizadas para medição de CQO.

### 3.4.2 Carbono Orgânico Total

Os parâmetros de Carbono Orgânico Total (COT), Carbono Inorgânico (CI) e Carbono Total (CT) foram determinados com recurso ao Analizador de TOC Shimadzu, modelo TOC – V<sub>CSH</sub>, de acordo com o protocolo descrito em SMEWW 5310 B [31]. As amostras foram previamente diluídas em água mili-Q.

### 3.4.3 Carência Bioquímica de Oxigénio

A Carência Bioquímica de Oxigénio, foi determinada de acordo com um procedimento otimizado do descrito no SMEWW 5210 B [31].

Inicialmente, é necessário estimar o valor teórico de CBO<sub>5</sub><sup>20</sup> no efluente, o qual corresponde a aproximadamente 80% do valor de CQO. Assim, é possível determinar o volume de amostra a ser usado, através da correlação com o intervalo de medição, como apresentado na Tabela 3.3.

Numa garrafa *OxiTop*, foi adicionado o volume necessário de amostra e, numa proporção de 1:1000, foram adicionadas as soluções de tampão de fosfatos, sulfato de magnésio heptahidratado, cloreto de cálcio e cloreto de ferro III. Foram adicionados 2 mL de inóculo aeróbio e 0.21 g de hidróxido de sódio, sendo necessário garantir que este não entre em contacto direto com a amostra.

Tabela 3.3: Relação entre os parâmetros envolvidos na determinação de CBO

Volume de Amostra (mL)	Intervalo de Medição	Factor
432	0-40	1
365	0-80	2
250	0-200	5
164	0-400	10
97	0-800	20
43,5	0-2000	50



Figura 3.7: Método utilizado na medição de  $CBO_5^{20}$  no efluente.

#### 3.4.4 Compostos Fenólicos

A concentração de compostos fenólicos foi determinada com recurso a três métodos distintos. Durante fase do estágio que decorreu na faculdade, foi utilizado o método colorimétrico *Folin-Ciocalteu*. Na RS foi efetuada a comparação entre os resultados obtidos com o método expedito, através de *kits* comerciais *Hach Lange*, e com o método clássico descrito em 5520 D SMEWW [31].

No método colorimétrico *Folin-Ciocalteu*, foram preparadas soluções com concentrações de 50, 100, 150, 250 e 500 mg/L de ácido gálico. Foi preparada uma solução com 20,0 g de carbonato de potássio em 80 mL de água destilada, que ficou em repouso 24 horas, à

temperatura ambiente. A solução foi posteriormente filtrada, utilizando filtros *Whatman no.1*. A preparação das amostras foi efetuada com a adição de 1,58 mL de água destilada e 100  $\mu\text{L}$  de *Folin-Ciocalteu*. As amostras foram agitadas no *vortex* e incubadas durante 1 a 8 minutos. Adicionaram-se de seguida 300  $\mu\text{L}$  de solução de carbonato de potássio, agitando a solução novamente no *vortex*. As amostras foram incubadas por 30 minutos, num banho de 40 °C. Foram adicionados 300  $\mu\text{L}$  de amostra a uma placa de 96 poços, como ilustrado na Figura 3.8. A gama de medição utilizada para medir a absorvância foi de 750 nm.

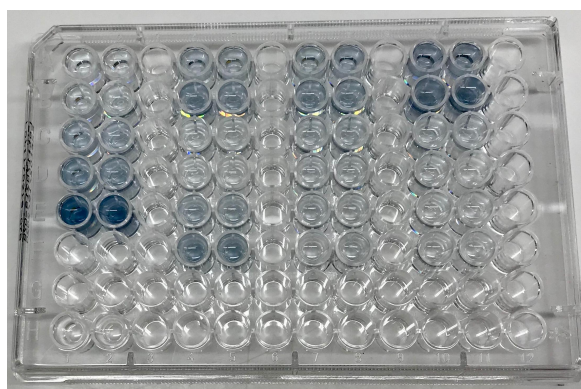


Figura 3.8: Placa de 96 poços, utilizada no método *Folin-Ciocalteu*.

Os kits comerciais *Hach Lange LCK346*, correspondem a uma otimização do método clássico e foram utilizados uma vez que não se verificaram diferenças nos valores obtidos através deste método com o método certificado (5530 SMEWW) [31]. De acordo com o procedimento indicado pela marca, existem duas gamas de medição disponíveis: gama de medição I (0-50 mg/L) e gama de medição II (20-200 mg/L). No caso da gama I, o volume de amostra a adicionar à *cuvette* é de 2,0 mL, enquanto que para a gama mais elevada o volume de amostra necessário é 0,4 mL. Após fechar e agitar por algumas vezes a *cuvette*, foram adicionados 0,4 mL da solução A e trocada a tampa por uma *Dosicap B*. Após permanecer em repouso por 1 minuto, procedeu-se à leitura da absorvância no espectrofotómetro DR3900 da marca *Hach Lange*.

### 3.4.5 Determinação de Óleos e Gorduras

Os O&G foram determinados seguindo o procedimento SMEWW 5520 C/F [31].

### 3.4.6 Skalar

As concentrações de fosfato ( $\text{PO}_4^{3-}$ ), amónia ( $\text{NH}_3$ ), nitratos ( $\text{NO}_3^-$ ) e nitritos ( $\text{NO}_2^-$ ) foram determinadas por colorimetria com recurso ao analisador Skalar 5100 (Skalar Analytical, Netherlands) [71]. As amostras, previamente filtradas com filtros 0,2  $\mu\text{m}$  (VWR), foram diluídas em água mili-Q.

### 3.4.7 Condutividade

A medição da condutividade elétrica foi efetuada utilizando o sensor TetraCon 325, WTW. Foi adotado o procedimento utilizado no laboratório da Refinaria de Sines [72].

### 3.4.8 Análise de Sólidos

Os sólidos totais suspensos, voláteis e fixos foram determinados de acordo com o procedimento SMEWW 2540 [31].

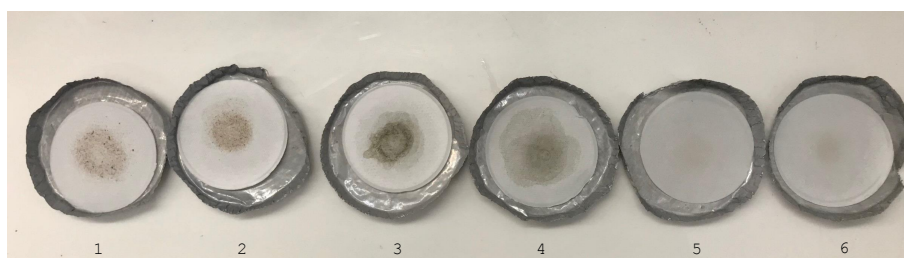


Figura 3.9: Análise de Sólidos aos efluentes OP-V65 (1 e 2), OP-V61C (3 e 4) e SSW (5 e 6).

### 3.4.9 Espectroscopia de Emissão Atômica

A análise aos elementos Al, Fe, S, P, Cu, Mn, Pb e Zn foi efetuada com recurso à Espectroscopia de Emissão Atômica, e esteve ao encargo do Laboratório de Análises do Grupo Requite.

As amostras, entregues em tubos de amostra devidamente identificados, foram previamente filtradas com filtros *Whatman* 0,45mm.

## 3.5 Reagentes

Carbonato de sódio anidro ( $Na_2CO_3$ , N° CAS 497-19-8, de Panreac AppliChem), ácido gálico ( $C_7H_6O_5$ , N° CAS149-91-7, Sigma Aldrich), ácido tricloacético ( $C_2HCl_3O_2$ , N° CAS 650-51-1, ACS Acros Organics), hidróxido de sódio em lentilhas ( $NaOH$ , N° CAS 1310-73-2, Panreac AppliChem), água destilada e água mili-Q.

## DISCUSSÃO DOS RESULTADOS OBTIDOS

Ao longo deste capítulo serão apresentados e discutidos os resultados obtidos no decorrer da presente dissertação.

### 4.1 Ensaio de Biodegradação

Com o intuito de determinar qual o efluente e inóculo comercial com melhores resultados na biodegradação de compostos fenólicos e redução de CQO, foram realizados ensaios de biodegradação em *batch*.

É de extrema importância conhecer as características dos efluentes industriais aos quais se aplica um tratamento, pelo que os diversos parâmetros analisados aquando da caracterização inicial são apresentados na Tabela 4.1.

A matéria orgânica presente nos três efluentes foi determinada recorrendo à análise de CQO,  $CBO_5^{20}$  e COT. Estes parâmetros quando relacionados entre si, fornecem diversas informações relevantes sobre o efluente industrial em estudo.

A biodegradabilidade de um efluente está relacionada com o rácio entre  $CBO_5^{20}$  e CQO [73, 74]. São considerados biodegradáveis os efluentes com rácios compreendidos entre 0,1 e 1. Verifica-se que este rácio para o efluente SSW é de 0,45, estando este compreendido entre os valores 0,4 e 0,8 característicos de efluentes considerados facilmente biodegradáveis. O OP-V61C e OP-V65 são classificados como pouco biodegradáveis, uma vez que os valores de  $CBO_5^{20}/CQO_{Total}$  são de 0,25 e 0,21, respetivamente [75].

Como seria de esperar, existe uma notória discrepância entre os valores de CQO Total e Dissolvido dos três efluentes. Esta diferença deve-se ao facto das amostras utilizadas para a medição de  $CQO_{Total}$  não terem sido filtradas, como aconteceu com a  $CQO_{Dissolvido}$ . O

OP-V65 é o que apresenta uma maior disparidade entre os valores observados, uma vez que neste efluente são adicionados agentes coagulantes e floculantes que promovem a agregação de diversos poluentes. Quando filtradas, as partículas suspensas na amostra são maioritariamente removidas, sendo por isso menor o valor de  $CQO_{Dissolvido}$ . Embora menos evidente no SSW, existe também uma diferença entre os valores de CQO Total e Dissolvido, consequência da presença, em menor número, de partículas suspensas no efluente.

Relativamente ao carbono presente nos efluentes, o SSW é o que apresenta uma maior percentagem de carbono orgânico, com cerca de 95% do CT. Por sua vez, no efluente recolhido no OP-V65 apenas 67,1% do CT é orgânico.

Assim, através das análises preliminares, esperam-se resultados mais promissores no efluente SSW e menos notórios no OP-V65.

Aquando destes ensaios não foi possível quantificar e monitorizar o parâmetro de O&G. Embora com elevado interesse para o estudo, a indisponibilidade de recursos na faculdade inviabilizou esta análise.

Tabela 4.1: Caracterização inicial dos efluentes OP-V65, OP-V61C e SSW

Parâmetro	SSW	OP-V61C	OP-V65
pH (Escala Sörensen)	8,22	8,41	6,41
$CQO_{Total}$ (mg/L)	925	1998	1944
$CQO_{Dissolvido}$ (mg/L)	810	1416	1190
$CBO_5^{20}$ (mg/L)	420	500	405
COT (mg/L)	389,70	434,60	386,70
CT (mg/L)	408,10	482,80	576,30
CI (mg/L)	18,44	48,23	189,60
SST (g/L)	0,34	0,97	0,47
SSF (g/L)	0,05	0,61	0,33
SVT (g/L)	0,12	0,36	0,14
Fenóis (mg/L)	326,60	202,90	219,70
$PO_4^{3-}$ (mgP/L)	nd	nd	nd
P (mg/L)	nd	nd	nd
$NO_2^-$ (mgN/L)	nd	nd	nd
$NO_3^-$ (mgN/L)	nd	nd	nd
$NH_3$ (mgN/L)	15,45	44,38	45,38
Na (mg/L)	0,82	151,90	121,30
S (mg/L)	2,12	12,90	10,68
Fe (mg/L)	0,02	0,09	0,01
Al (mg/L)	nd	0,06	0,17

nd: não detetado

### 4.1.1 Biodegradação da Matéria Orgânica

#### 4.1.1.1 Efluente OP-V65

As condições sob as quais foram realizados os Ensaios A a L, encontram-se pormenorizadamente descritas na Tabela 3.1 da secção 3.2.1. No decorrer dos ensaios, a biodegradação da matéria orgânica no efluente foi acompanhada através da monitorização de COT. Esta medição, para além de se tratar de um método direto, permite a obtenção de resultados de forma mais rápida e precisa, com recurso a uma menor utilização de reagentes e energia.

Na Figura 4.1 estão representados os resultados de biodegradação, em percentagem, da matéria orgânica presente no efluente do OP-V65 decorridos 7, 14 e 28 dias após o início dos ensaios. O inóculo comercial testado nos Ensaios A e B foi o Inóculo A, em concentrações de 0,5 g/L (Ensaio A) e 1,0 g/L (Ensaio B).

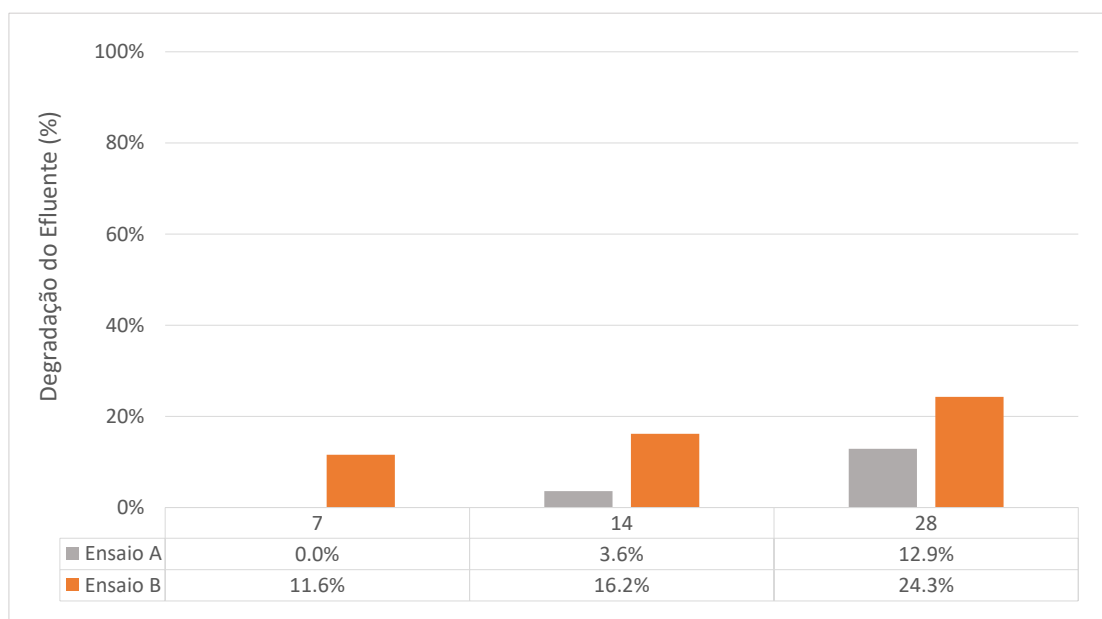


Figura 4.1: Biodegradação no efluente do OP-V65, utilizando o Inóculo A em concentrações de 0,5 e 1,0 g/L, Ensaios A e B respetivamente.

Através dos resultados obtidos, é possível verificar que o aumento da concentração de inóculo apresenta uma elevada influência na redução da concentração de COT presente no efluente, como também verificado no estudo sobre , desenvolvido por *Abllah and Lee* [76].

Comparando os resultados obtidos nos dois ensaios ao fim de 7 dias, verifica-se que para 0,5 g/L de inóculo não existe qualquer degradação no efluente. No entanto com o dobro da concentração, cerca de 11,6% da matéria orgânica foi degradada. É possível observar no Anexo, a degradação do efluente de acordo com os diversos dias de amostragem,

onde se verifica que no Ensaio A apenas se atingiu uma degradação de 3,6% após 14 dias. Após os 28 dias de ensaio, verificou-se praticamente o dobro da degradação do efluente com 1 g/L comparativamente à concentração de 0,5g/L usada no Ensaio A.

Os resultados obtidos na biodegradação com o Inóculo B em concentrações de 0,5 e 1 g/L, correspondentes aos Ensaios G e H respetivamente, estão representados na Figura 4.2.

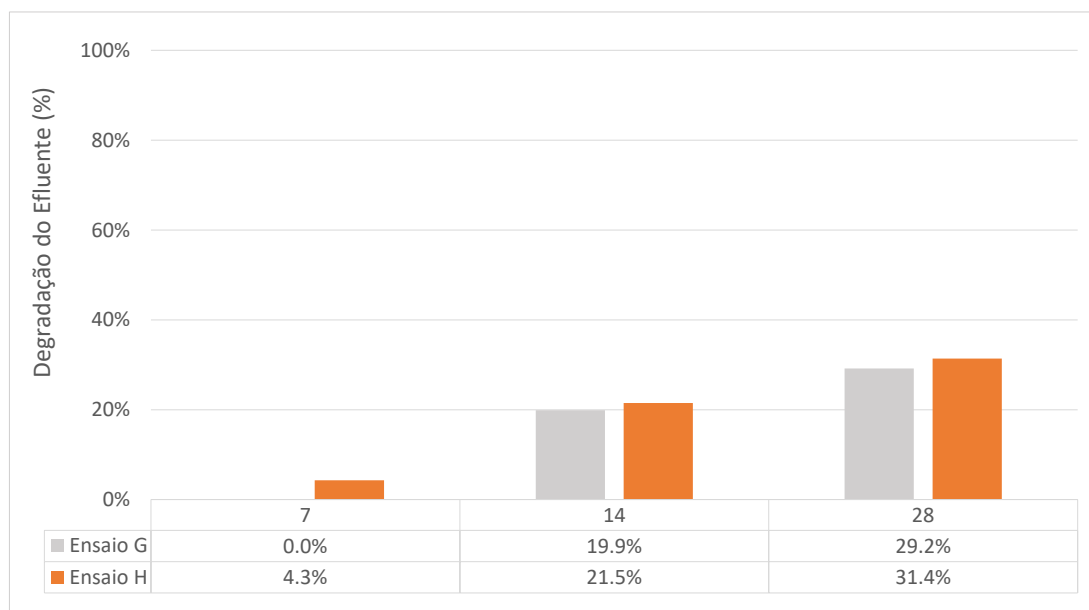


Figura 4.2: Biodegradação no efluente do OP-V65, utilizando o Inóculo em concentrações de 0,5 e 1,0 g/L, Ensaios G e H respetivamente.

Observa-se uma enorme semelhança entre os resultados obtidos nos Ensaios G e H. Embora no Ensaio H se utilize o dobro da concentração de inóculo comercial, os resultados são apenas ligeiramente superiores aos verificados no Ensaio G após 14 dias de ensaio. Este facto pode resultar do inóculo estar presente em concentração superior à de carbono disponível, resultando na saturação de inóculo no efluente, bem como da potencial presença de compostos inibidores do crescimento microbiótico. A ausência de fósforo, um nutriente fundamental para o crescimento microbiano, pode também estar relacionado com a baixa degradação de COT observada nos ensaios.

Embora seja possível obter cerca de 30% de degradação do COT ao fim de 28 dias, esta situação implicaria elevados custos associados a enormes tempos de retenção, impen-sáveis para a capacidade da Refinaria.

Para o efluente OP-V65, observou-se que o Inóculo B (Ensaio G, 0,5 g/L) atingiu valores de degradação de COT ligeiramente superiores (cerca de 5 %) ao Inóculo A (Ensaio B, 1 g/L). Assim, o Inóculo B será a escolha mais adequada para aplicar ao tratamento do efluente recolhido no OP-V65, pois com uma menor concentração consegue atingir valores

de degradação semelhantes ao Inóculo A, o que permite diminuir os custos do tratamento.

#### 4.1.1.2 Efluente OP-V61C

A performance do Inóculo A na biodegradação do efluente OP-V61C foi avaliada através da realização de dois ensaios, em concentrações de 0,5 g/L e 1 g/L. Os resultados obtidos nos Ensaios C e D estão representados graficamente na Figura 4.3.

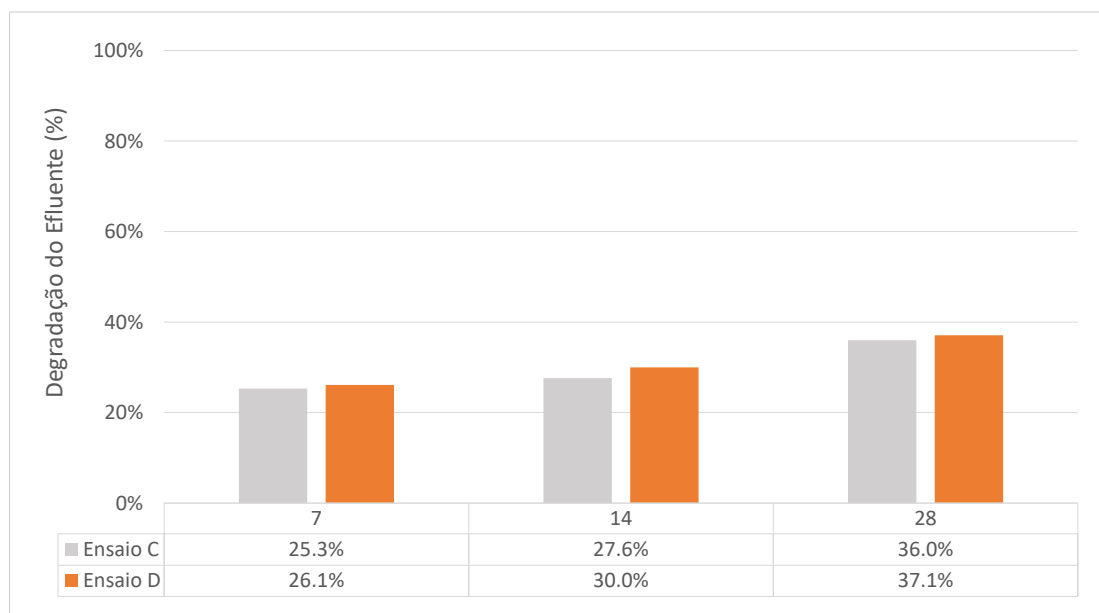


Figura 4.3: Biodegradação no efluente do OP-V61C, utilizando o Inóculo A em concentrações de 0,5 e 1,0 g/L, Ensaios C e D respectivamente.

Embora se verifique um aumento no consumo da matéria orgânica ao longo dos ensaios, este ocorre de forma mais acentuada nos primeiros 7 dias. Uma vez mais, o uso do dobro da concentração de inóculo não se traduz em diferenças significativas nos resultados obtidos. Explicado pela saturação do efluente, a degradação obtida nos dois ensaios assumem perfis semelhantes. Os resultados obtidos nos Ensaios I e J, realizados com 0,5 e 1 g/L de Inóculo B respectivamente são apresentados na Figura 4.4.

Comparando os resultados obtidos no decorrer dos Ensaios I e J, observou-se que a degradação foi mais rápida com maior concentração de inóculo. Enquanto que no Ensaio J, para atingir aproximadamente 23%, foram necessários apenas 7 dias, no Ensaio I este valor apenas foi alcançado 14 dias após o início do ensaio.

Na biodegradação do carbono orgânico presente no OP-V61C, os resultados obtidos no final dos ensaios (28 dias) realizados com os dois inóculos comerciais foram idênticos. Apesar do Inóculo B apresentar resultados de degradação de COT ligeiramente superiores ao Inóculo A, considera-se que a diferença não é significativa, sendo por isso o custo do inóculo o fator decisivo na escolha de qual o mais adequado.

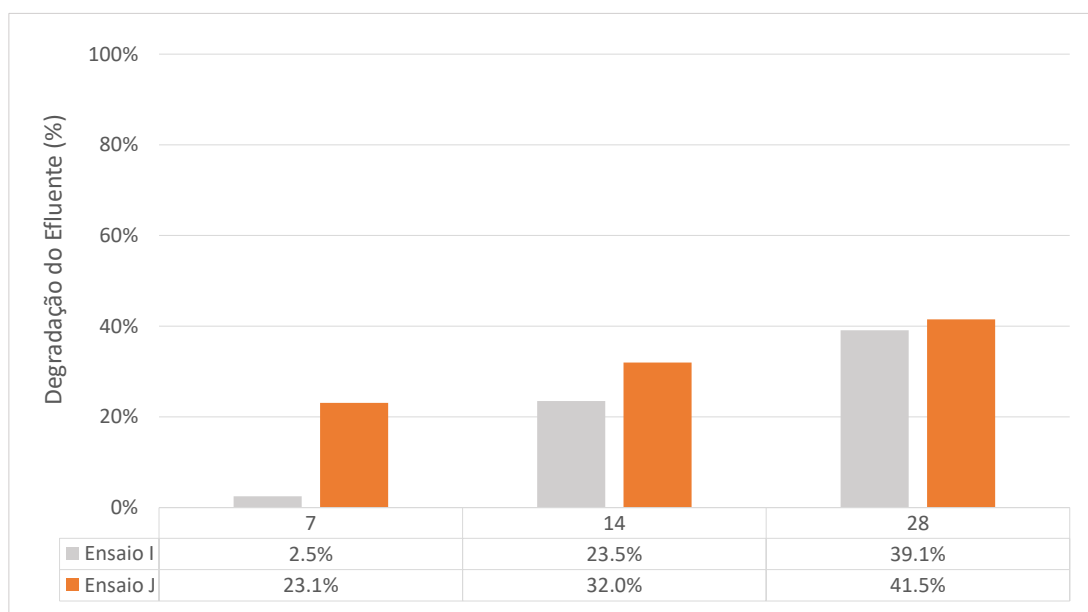


Figura 4.4: Biodegradação no efluente do OP-V61C, utilizando o Inóculo B em concentrações de 0,5 e 1,0 g/L, Ensaios I e J respectivamente.

#### 4.1.1.3 Efluente SSW

Por fim, a influência do Inóculo A foi testada no SSW, nas mesmas concentrações que as anteriormente referidas. Os principais resultados obtidos nos Ensaios E e F são representados na Figura 4.5.

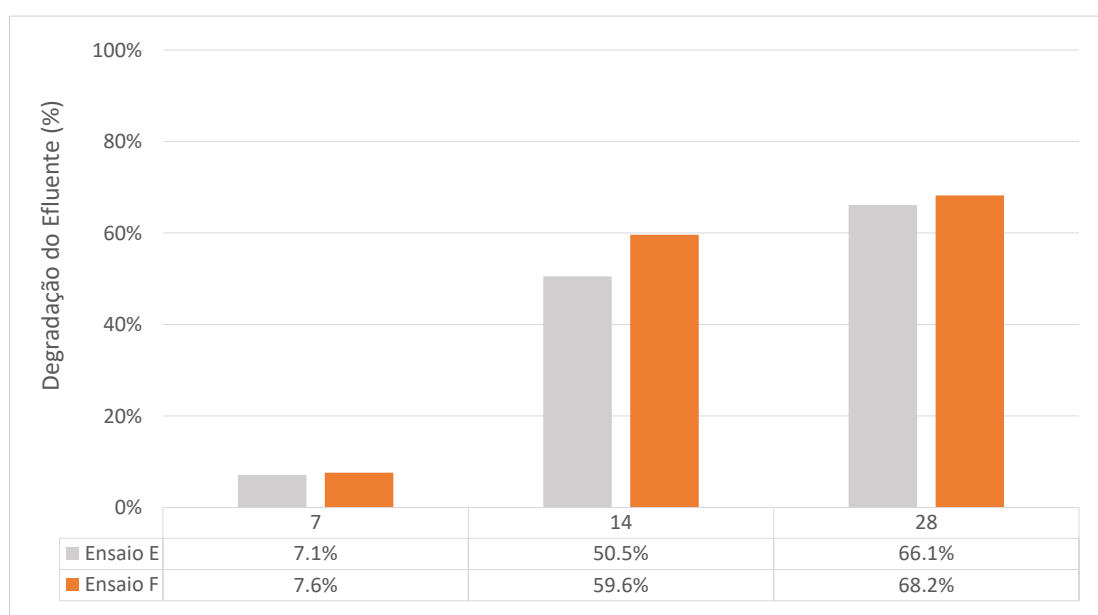


Figura 4.5: Biodegradação no efluente do SSW, utilizando o Inóculo A em concentrações de 0,5 e 1,0 g/L, Ensaios E e F respectivamente.

Quando inoculado com 0,5 g/L de Inóculo A (Ensaio E), o efluente apresenta um perfil

de degradação semelhante ao verificado para 1 g/L (Ensaio F). Assim, é possível aferir que o inóculo se encontra em concentração excessiva.

Os resultados obtidos no final dos ensaios não apresentam diferenças significativas entre si, alcançando valores próximos de 70%.

Na Figura 4.6 observam-se os resultados referentes aos ensaios K e L, nos quais se testou a influência de 0,5 e 1,0 g/L de Inóculo B respetivamente na redução da matéria orgânica.

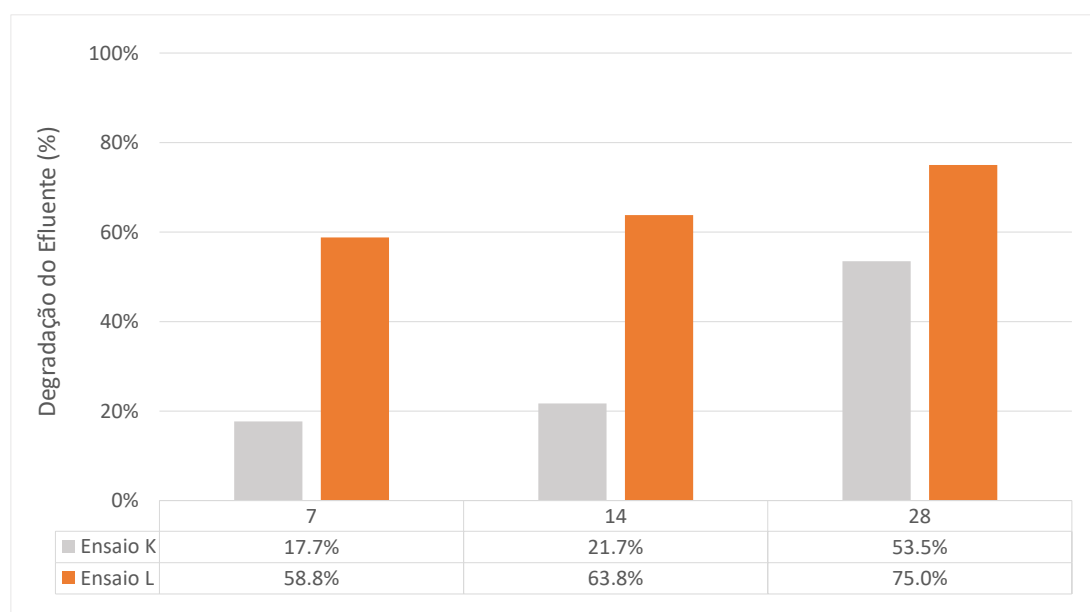


Figura 4.6: Biodegradação no efluente do SSW, utilizando o Inóculo B em concentrações de 0,5 e 1,0 g/L, Ensaios K e L respetivamente.

Decorridos 7 dias de ensaio, verificou-se uma redução de aproximadamente 60% da matéria orgânica quando se aplicou uma concentração de 1 g/L de inóculo (Ensaio L). No final do ensaio (28 dias), registou-se uma redução máxima de 75% em relação COT inicial, sendo que a redução ocorreu de forma mais acentuada nos primeiros 7 dias do ensaio, uma vez que nos restantes 14 dias apenas se degradou 15%.

Assim, nas condições testadas observou-se que o inóculo comercial B adequado na degradação dos compostos orgânicos presentes neste efluente é o Inóculo B, na concentração de 1 g/L.

#### 4.1.2 Redução de Compostos Fenólicos

Observam-se na Figura 4.7, os resultados obtidos para a degradação dos compostos fenólicos, um dos parâmetros de maior interesse para este estudo.

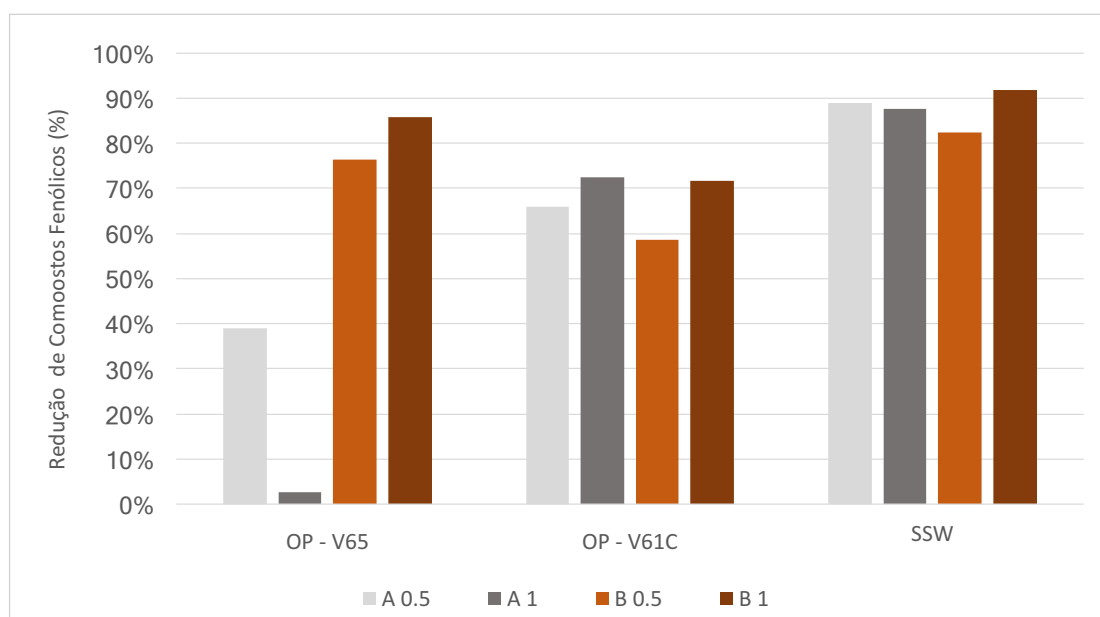


Figura 4.7: Percentagem de redução de compostos fenólicos nos ensaios em *batch*

Na literatura são encontrados valores alusivos à remoção de compostos fenólicos recorrendo à bioaugmentação na ordem dos 62 aos 93%.

Uma vez que a degradação destes compostos não foi acompanhada ao longo do tempo, não é possível conhecer o perfil de degradação. Embora a concentração final de compostos fenólicos seja semelhante para as duas concentrações de inóculo, a taxa de degradação pode ter divergido no decorrer dos ensaios.

A concentração de compostos fenólicos, no efluente OP-V65 com 1 g/L de Inóculo A, representa uma anomalia no valor obtido. Este resultado pode ser uma consequência resultante dos reduzidos volumes de amostra utilizados no método de quantificação ou possivelmente resultado de um erro do operador.

O SSW foi onde se verificou a maior redução destes poluentes orgânicos, com reduções próximas dos 90%, estando de acordo com os resultados obtidos na degradação da matéria orgânica anteriormente discutida.

### 4.1.3 Redução de CQO

Na Figura 4.8 observam-se os resultados obtidos na redução de CQO. Os valores obtidos no final dos 28 dias são assim comparados com o valor de  $CQO_{Total}$  determinado inicialmente, devido ao facto das amostras de efluente terem sido utilizadas diretamente para tratamento, sem que qualquer procedimento tenha sido efetuado.

Esta análise complementa os resultados previamente discutidos. A CQO trata-se de um método indireto para quantificar a matéria orgânica. Podem existir contudo, outros

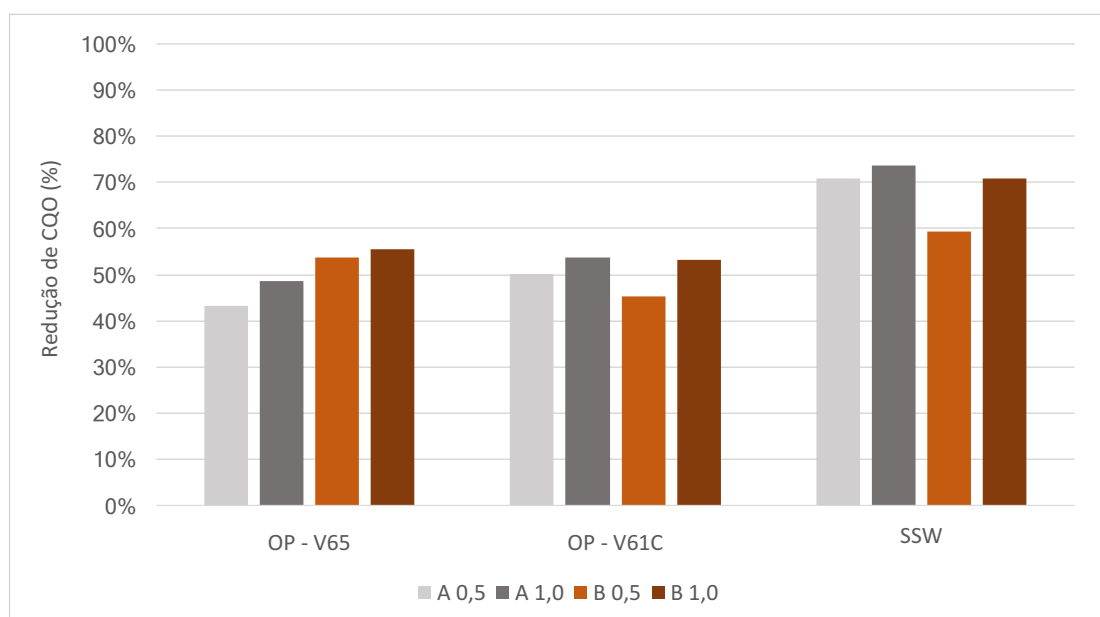


Figura 4.8: Percentagem de redução de CQO nos ensaios em *batch*

compostos orgânicos que não foram determinados aquando da caracterização inicial dos efluentes, que podem ter contribuído para a redução dos valores de CQO obtidos [77, 78].

De acordo com a literatura, os valores para a redução de CQO variam entre 37 e 62%, apresentando uma média de 50%. Os resultados obtidos são expectáveis, com valores de ligeiramente superiores no efluente SSW.

Estudos anteriores referem que cerca de 59 a 76% do valor de CQO é devido à presença de compostos fenólicos nos efluentes. Noutro estudo é ainda reportado que 13% do valor de CQO característico de efluentes da indústria de refinação não são biodegradáveis.

Como referido anteriormente, a presença de agentes químicos no OP-V65 promove a agregação de diversos poluentes. Aquando da leitura de COT, foi necessário proceder à filtração da amostra devido às especificações do equipamento. Assim, os aglomerados presentes no efluente não são considerados na leitura do valor de COT, sendo inviável a sua comparação com os valores de CQO medidos no final dos ensaios de biodegradação. A quantificação da matéria orgânica pelo CQO e COT são, no entanto, semelhantes nos efluentes OP-V61C e SSW, uma vez que não ocorre a aglomeração dos poluentes orgânicos.

A redução máxima de CQO ocorreu no SSW, verificando-se uma redução de aproximadamente 70%.

#### 4.1.3.1 Aparência do Efluente

Na Figura 4.9 é visível a aparência inicial dos três efluentes em estudo. A cor aparente dos efluentes resulta muitas vezes das cores associadas a soluções coloidais presentes nos mesmos. Observa-se a existência de partículas em suspensão no efluente OP-V65 (Fracos

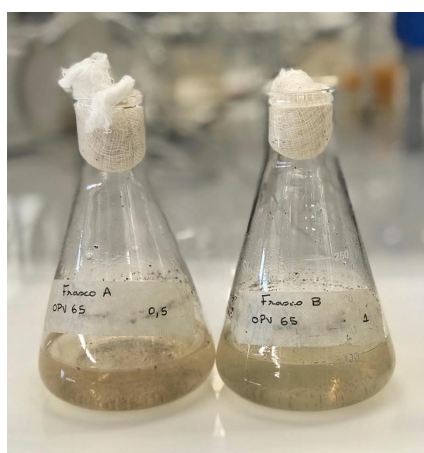
A e B), resultantes da presença de agentes coagulantes e floculantes. Nos Frascos C e D, correspondentes ao efluente OP-V61C, é notória a presença de finas partículas que lhe conferem alguma turvação. O SSW, Frascos E e F, é o que apresenta um aspeto mais límpido, não apresentando qualquer cor na amostra.



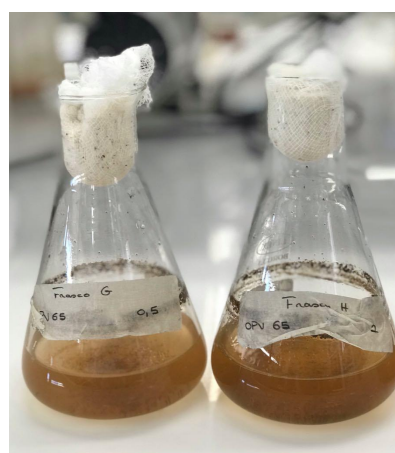
Figura 4.9: Aparência inicial dos efluentes OP-V65, OP-V61C e SSW

No decorrer dos ensaios verificou-se alteração no aspeto das amostras. A literatura sugere que a alteração na cor aparente do efluente, pode ser resultado de diversos contaminante presentes em diferentes concentrações no mesmo.

Verifica-se na Figura 4.10 a cor do efluente OP-V65 no final dos ensaios de biodegradação. Nos ensaios realizados com o Inóculo A (Figura 4.10a) observa-se apenas uma ligeira alteração na cor, enquanto que na Figura 4.10b o efluente apresenta uma diferença de cor mais acentuada, alterando para uma tonalidade acastanhada mais intensa.



(a) Ensaios A e B (Inóculo A)



(b) Ensaios G e H (Inóculo B)

Figura 4.10: Aparência do efluente OP-V65 no final dos ensaios de biodegradação

Nos ensaios realizados no OP-V61C, não são visíveis diferenças significativas entre a aparência dos ensaios realizados aquando da utilização do Inóculo A ou B, Figura 4.11a e 4.11b respetivamente.

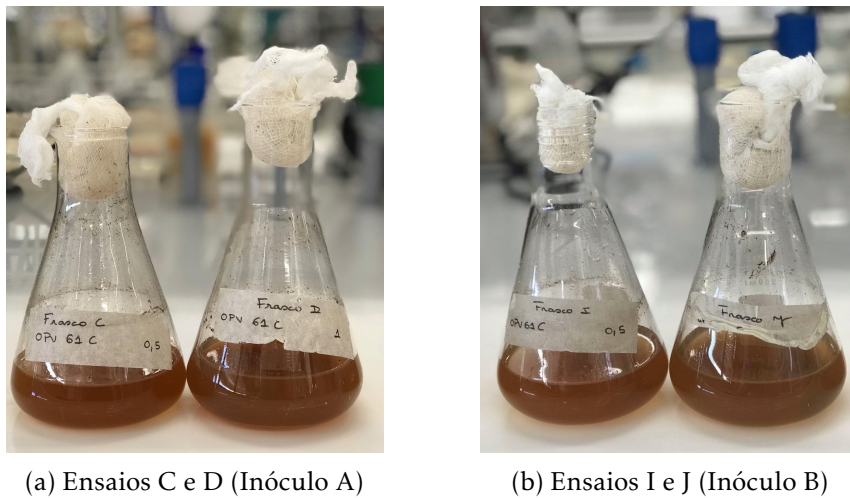


Figura 4.11: Aparência do efluente OP-V61C no final dos ensaios de biodegradação

Na Figura 4.12 são apresentadas as aparências do SSW, decorridos os 28 dias referentes à duração dos ensaios de biodegradação.

Em concentrações mais elevadas de 1 g/L de Inóculo B, a cor do efluente apresenta uma tonalidade mais escura do que com 0,5 g/L do mesmo inóculo (Figura 4.12b), resultante da maior decomposição de poluentes orgânicos [79]. Uma vez mais, na presença do Inóculo A e com degradações semelhantes, o efluente apresenta com menor intensidade a mesma cor acastanhada, como visível na Figura 4.12a.

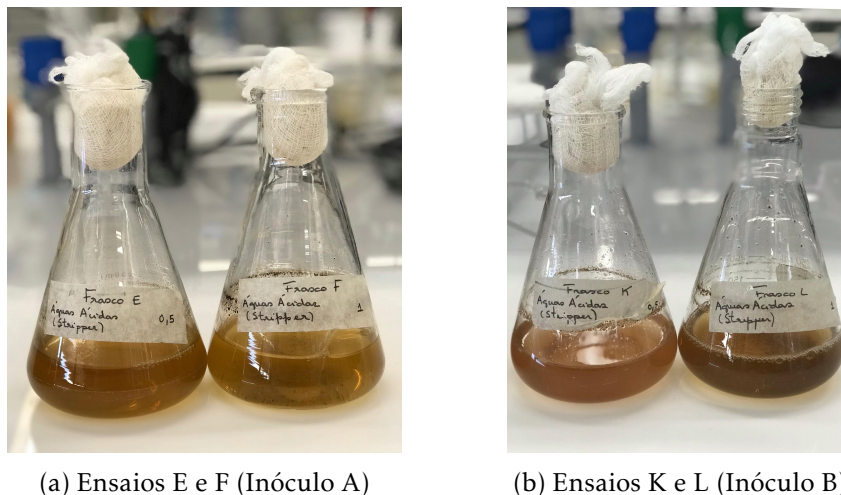


Figura 4.12: Aparência do efluente SSW no final dos ensaios de biodegradação

Através dos resultados obtidos com os ensaios de biodegradação, é possível aferir que os compostos fenólicos podem ser removidos com sucesso através da bioaugmentação. O melhor ponto de aplicação para os ensaios posteriormente realizados será o SSW com o

Inóculo B, numa concentração preferencialmente de 1 g/L.

## 4.2 Ensaio Desalter

Foram realizados ensaios de biodegradação no efluente dos *desalters*, com o intuito de avaliar o impacto dos inóculos comerciais na redução de O&G presentes no efluente final da Refinaria.

Um estudo realizado em 2013 determinou os principais efluentes responsáveis pela contaminação do efluente final da RS, no que diz respeito à presença de O&G polares. A soda exausta representa em média 92% dos O&G polares no efluente final, no entanto, a presença de poluentes tóxicos em elevadas concentrações e as características não biodegradáveis do efluente, inviabilizam a hipótese da aplicação de um tratamento biológico. O mesmo estudo demonstrou ainda que o efluente proveniente dos *desalters* apresenta também um elevado impacto na presença de O&G no efluente final, com cerca de 6% [80].

Na Tabela 4.2 são apresentados os parâmetros determinados aquando da caracterização inicial do efluente.

Tabela 4.2: Caracterização inicial do efluente dos *desalters*

Parâmetro	Valor
pH (Escala Sörensen)	6,28
CQO Total (mg/L)	682
CQO Dissolvido	544
COT (mg/L)	218,55
CT (mg/L)	243,45
CI (mg/L)	24,90
SST (mg/L)	120
SSF (mg/L)	10
SVT (mg/L)	110
O&G (mg/L)	49
$NH_3$ (mgN/L)	8,68
$PO_4^{3-}$ (mgP/L)	nd
Condutividade ( $\mu S/cm$ )	621

Na literatura são reportados diversos estudos sobre a degradação de O&G através de consórcios de microrganismos, com reduções até 95% [81–84]. Assim, a performance dos inóculos comerciais no efluente proveniente dos *desalters* foi analisada através de dois ensaios realizados nas mesmas condições operatórias. De acordo com dados presentes na literatura, a concentração de inóculo apresenta uma importância significativa na remoção de O&G. O aumento da concentração de inóculos traduz-se, geralmente, numa melhoria dos resultados, pelo que foi testada uma concentração de 2 g/L [85].

Os principais resultados obtidos são apresentados na Tabela 4.3.

Tabela 4.3: Redução dos O&G no efluente dos *desalters*, utilizando o Inóculo A e B

Tempo (Horas)	Óleos e Gorduras (mg/L)	
	Inóculo A	Inóculo B
0	0,0%	0,0%
24	4,1%	18,4%
48	10,2%	28,6%

Observa-se que a biodegradação de O&G com o Inóculo B é superior à obtida com o Inóculo A. Obteve-se uma redução de aproximadamente 29% de O&G com a utilização do Inóculo B. No entanto, considerando o volume de efluente gerado na Refinaria, é necessário otimizar os parâmetros que influenciam os resultados obtidos.

Devido a normas internas, que se encontram em vigor no Laboratório de Preparação e Apoio da RS, as placas de agitação foram desligadas cerca de 9 horas diárias, correspondentes ao período noturno. Este acontecimento levou à sedimentação dos inóculos e diminuição da concentração de oxigênio dissolvido no efluente, condicionando deste modo a degradação de O&G. Um estudo realizado anteriormente refere, entre outros, a velocidade de agitação como um dos fatores que com maior influência na biodegradação de O&G [85].

Verificou-se também uma redução de aproximadamente 36% na CQO, quando comparado com o valor de  $CQO_{Total}$  medido aquando da caracterização inicial do efluente.

Como esperado, no controlo negativo efetuado ao efluente não se verificou redução de O&G e de CQO.

### 4.3 Influência de Fósforo

Antes de iniciar o ensaio piloto foi testada a influência de uma fonte de fósforo na remoção de COT e compostos fenólicos do efluente SSW, através da adição de uma fonte de fósforo (ácido fosfórico). Na Tabela 4.4 é apresentada a caracterização inicial do efluente.

Foram realizados quatro ensaios nas mesmas condições operatórias. Nos Ensaio A e B testou-se a degradação do efluente SSW com o Inóculo A sem e com a adição de fósforo respetivamente. Os Ensaio C e D correspondem ao Inóculo B sem e com adição de fósforo, respetivamente (Tabela 3.2).

A degradação da matéria orgânica no efluente foi acompanhada através da medição de COT. Na Tabela 4.5 são apresentados os valores iniciais, finais e de remoção deste parâmetro.

A determinação da concentração de compostos fenólicos foi apenas efetuada para a primeira e última amostra do ensaio (Tabela 4.6).

Tabela 4.4: Caracterização efluente SSW

Parâmetro	Valor
pH (Escala Sörensen)	8,84
CQO Total (mg/L)	1058
CQO Dissolvido	937
COT (mg/L)	341,30
CT (mg/L)	366,60
CI (mg/L)	25,30
SST (mg/L)	50
SSF (mg/L)	10
SVT (mg/L)	40
NH <sub>3</sub> (mgN/L)	30,19
PO <sub>4</sub> <sup>3-</sup> (mgP/L)	nd
Compostos Fenólicos (mg/L)	155
Condutividade ( $\mu$ S/cm)	560

Tabela 4.5: Remoção de COT

	Ensaio A	Ensaio B	Ensaio C	Ensaio D
Inicial (mg/L)	330,2	345,4	347,5	314,8
Final (mg/L)	325,5	337,2	328,7	212,9
Remoção (%)	1,4%	2,4%	5,4%	32,4%

Tabela 4.6: Remoção de compostos fenólicos

	Ensaio A	Ensaio B	Ensaio C	Ensaio D
Inicial (mg/L)	154	154	155	154
Final (mg/L)	152	151	148	109
Remoção (%)	1,3%	1,9%	4,5%	29,2%

No final dos ensaios, após 72 horas, verificou-se que na presença de fósforo a degradação do efluente registou valores superiores na redução de compostos fenólicos e CQO. Durante o período do estudo, com o Inóculo A não se verificou um tratamento eficaz deste efluente, em termos de redução de COT. No entanto, nos ensaios realizados com o Inóculo B, verificou-se uma diminuição destes parâmetros, sendo a redução de COT foi mais acentuada na presença de fósforo, atingindo 32,4% de remoção.

Os valores de remoção de compostos fenólicos são semelhantes aos verificados para a remoção de COT, sendo que para o Ensaio D (Inóculo B, com adição de fósforo) verificou-se uma degradação de aproximadamente 30% dos compostos fenólicos no efluente.

Na literatura, são reportados estudos sobre a influência de fósforo na remoção de matéria orgânica em efluentes industriais. Embora os contaminantes apresentem um elevado teor em carbono, por vezes não possuem concentrações significativas de outros

nutrientes necessários para o crescimento microbiano, como por exemplo o fósforo. Os autores indicam que através da adição de fósforo sob a forma de fosfatos, verifica-se uma aceleração no processo de biodegradação destes poluentes orgânicos [86].

Outros estudos, realizados na ausência de fósforo e em condições mais severas, revelam que apenas com a adição deste nutriente se conseguem obter biodegradações eficientes de poluentes presentes nos efluentes [87].

## 4.4 Ensaio Piloto

Após os resultados promissores obtidos nos ensaios à escala laboratorial, o passo seguinte consistiu na realização de ensaio à escala piloto. Neste teste foi possível monitorizar essencialmente os parâmetros com maior interesse como CQO, O&G e compostos fenólicos. De acordo com o testado em laboratório, a concentração com a qual se obtiveram as melhores percentagens de redução de poluentes orgânicos foi 1 g/L de Inóculo B, no efluente SSW. Contudo, foi testada a hipótese de se obterem resultados de degradação bastante semelhantes utilizando uma concentração ligeiramente mais baixas, diminuindo desta forma os custos associados ao processo. Por esse motivo, a concentração de Inóculo B testada neste ensaio piloto foi de 0,8 g/L.

O número de *cuvettes* disponível para a monitorização de CQO não era suficiente para quantificar este parâmetro em todas as amostras recolhidas ao longo do ensaio piloto. Assim, apenas foi possível determinar o valor inicial e final de  $CQO_{Total}$  na amostra. O efluente SSW apresentava inicialmente 1347 mg/L de CQO, sendo que no final das 120 horas correspondentes à duração do ensaio verificou-se um decréscimo para 102 mg/L, que corresponde a 92,4% de redução neste parâmetro. Embora, com uma concentração inferior do que a testada em laboratório, a redução de CQO numa taxa superior pode ser justificada pela adição de fósforo no efluente e pela elevada degradação de O&G, que não se verificaram no efluente tratado aquando dos ensaios em laboratório .

### 4.4.1 Redução de O&G

Aquando do enchimento do IBC com o efluente SSW, recolhido à saída da coluna de *stripping*, verificou-se a existência de uma camada de O&G à superfície do efluente. A separação dos O&G do efluente não foi efetuada corretamente, devido ao facto do balão de carga que alimenta a coluna de *stripping* se encontrar acima do caudal normal de operação, promovendo a mistura entre as duas fases que resultou num teor excessivo em O&G, constituído maioritariamente por hidrocarbonetos apolares.

Na Figura 4.13 é possível observar a degradação de O&G ao longo do ensaio.

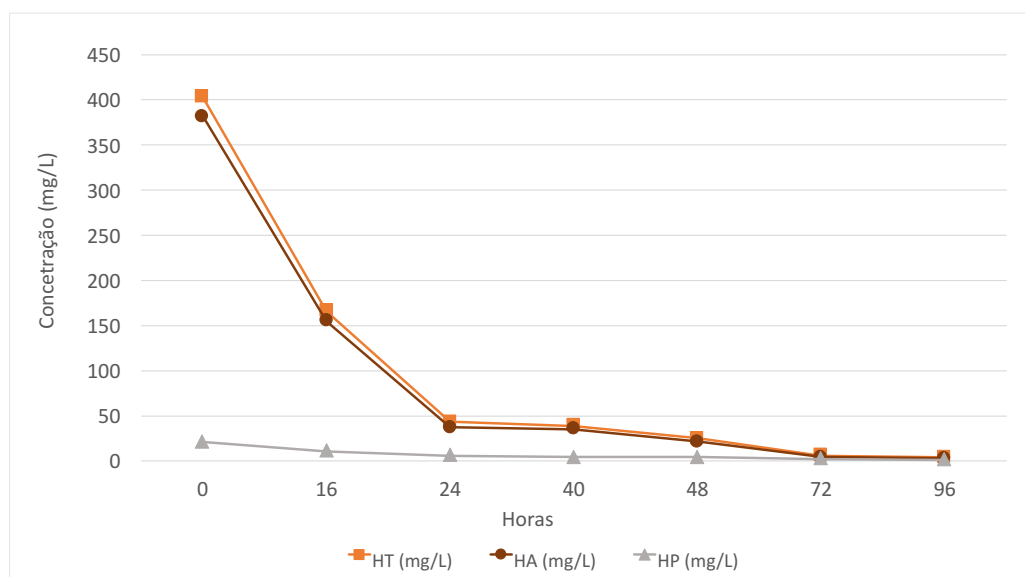


Figura 4.13: Redução da concentração de O&amp;G

A redução deste parâmetro foi mais acentuada nas primeiras 24 horas do ensaio, com uma redução de 89,3%. Após este período, a degradação ocorreu mais lentamente e no final do ensaio (decorridas 96 horas) registou-se uma redução de 99% dos O&G totais.

Na realização do método para a determinação de O&G, verificou-se a existência de uma fração com a textura semelhante a de um gel, derivada à degradação dos compostos orgânicos e formação de subprodutos pelo inóculos.

Disponível em Anexo, encontra-se a tabela com os resultados detalhados das frações polares e apolares dos O&G presentes no efluente.

#### 4.4.2 Redução de Compostos Fenólicos

A redução de compostos fenólicos no decorrer do ensaio encontra-se ilustrada na Figura 4.14.

Nas primeiras 48 horas do ensaio não se verificam alterações na concentração de compostos fenólicos.

Por serem facilmente dadores de elétrons, os isómeros para- correspondem geralmente aos primeiros compostos a serem biodegradados [77]. No entanto o método colorimétrico utilizado na determinação de compostos fenólicos neste ensaio não quantifica os isómeros na posição para-, uma vez que apenas ocorre a reação da 4-aminoantipirina (AAP) com os compostos fenólicos que apresentem substitutos na forma orto- e meta-. Isto pode justificar o facto de não se verificar degradação de compostos fenólicos nas primeiras 48 horas do ensaio.

Observa-se contudo uma redução de 95% destes compostos entre as 48 e 72 horas de

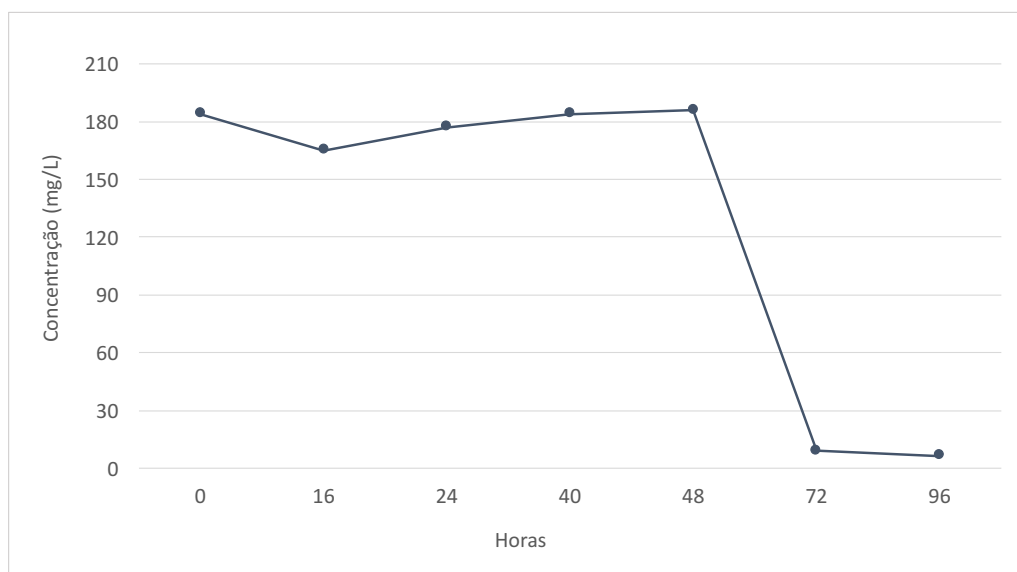


Figura 4.14: Redução da concentração de compostos fenólicos

ensaio. Este resultado é suportado pela literatura, que indica que a maior percentagem de degradação de compostos fenólicos ocorre entre as 40 e 80 horas após a inoculação, com taxas de degradação de aproximadamente 99% [88].

#### 4.4.3 Alteração do Aspeto do Efluente

O efluente SSW caracteriza-se geralmente pela sua aparência límpida. Porém, por se tratar de um caso excepcional devido à presença de O&G em elevadas concentrações no efluente inicial, é possível observar alguma opacidade na amostra (Figura 4.15a).

A alteração do aspeto das amostra foi acompanhada no decorrer do ensaio de biodegradação. Foi notória uma alteração repentina na amostra recolhida passadas 72 horas do início do teste (Figura 4.15b). Observa-se que para além da diminuição da opacidade do efluente, verifica-se a formação de um precipitado negro. Em estudos anteriores, foi reportada a formação de um precipitado semelhante derivado de compostos intermédios das reações de degradação dos compostos fenólicos [79].

Apenas foi possível esvaziar o conteúdo do IBC dias mais tarde, verificando-se nesta altura que o efluente apresentava uma cor acastanhada. Este fenómeno foi também reportado por *Reardon KF* [20], que aferiu que esta tonalidade é resultante da presença de catecol, um composto produzido aquando da degradação do fenol [88].

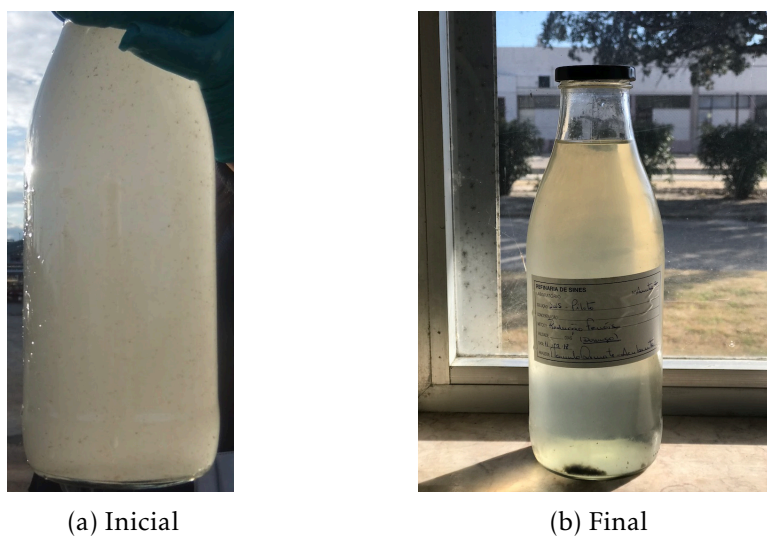


Figura 4.15: Aspecto do efluente SSW no ensaio piloto

## 4.5 Comparação de Consórcios Microbianos

Na RS foi estudado anteriormente o efeito de um outro consórcio microbiano para a redução de compostos fenólicos e CQO no efluente final. Embora sem resultados aparentes na biodegradação de O&G, o produto P da Empresa 2 obteve resultados na remoção de compostos fenólicos com interesse para a refinaria. No decorrer da presente dissertação surgiu a oportunidade de testar este produto, potencial concorrente do Inóculo B.

O efluente SSW utilizado neste ensaio foi o mesmo com o qual se testou a influência da adição de uma fonte de fósforo, pelo que a sua caracterização inicial é apresentada na Tabela 4.4.

O doseamento do produto P e do aditivo P3 fornecidos pela Empresa 2, é efetuado de acordo com as instruções do fabricante tendo em conta os valores de ph, CQO, amónia e fosfatos do efluente. Assim, o consórcio microbiano fornecido pela BioTask, que apresentou os melhores resultados no tratamento do efluente SSW, foi testado nas mesmas condições que as utilizadas para o Produto P.

Ao comparar os valores de CQO obtidos após tratamento com os diferentes produtos, verificou-se uma redução de 35,1% para o Inóculo B e 15,7% correspondente ao produto da Empresa 2.

Na Tabela 4.7 são apresentados os resultados de remoção dos compostos fenólicos presentes no efluente.

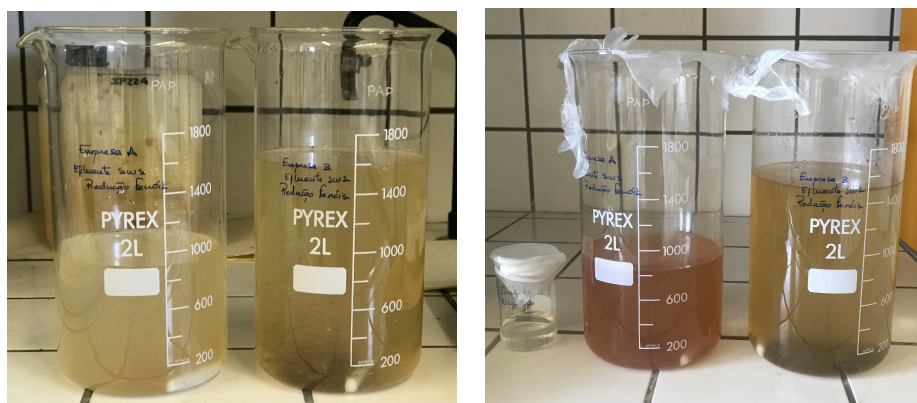
Os resultados obtidos na redução de compostos fenólicos foram mais baixos que o esperado. Uma vez mais, o facto das placas de agitação terem sido desligadas no período noturno (cerca 9 horas), pode ter sido um fator condicionante na obtenção de resultados.

Nas Figuras 4.16a e 4.16b observa-se o aspeto das amostras no início e no final do

#### 4.5. COMPARAÇÃO DE CONSÓRCIOS MICROBIANOS

Tabela 4.7: Percentagem de remoção de compostos fenólicos no efluente

Horas	Empresa 1	Empresa 2
0	0,0%	0,0%
24	4,5%	11,7%
48	14,2%	11,0%
120	29,0%	13,0%



(a) Inicial

(b) Final

Figura 4.16: Ensaio comparativo com os consórcios microbianos de duas empresas

estudo, respetivamente.

Verifica-se que o efluente no qual se testou o inóculo B apresenta uma tonalidade de castanho mais escura que o efluente com o Produto P. Como referido anteriormente, esta diferença na cor do efluente deve-se essencialmente a uma maior taxa de degradação do efluente e à formação de compostos intermediários, como o catecol [89].



## CONCLUSÕES E PROPOSTAS DE TRABALHO FUTURO

Neste último capítulo, apresentam-se as conclusões do trabalho efetuado ao longo desta dissertação, bem como algumas sugestões de trabalho a realizar futuramente.

O estudo efetuado no âmbito do tratamento dos efluentes líquidos da Refinaria de Sines recorrendo à bioaugmentação com consórcios microbianos, obteve resultados promissores na melhoria da qualidade do efluente final. Os parâmetros estudados foram a remoção de compostos fenólicos, O&G, CQO e COT, uma vez que as suas elevadas concentrações têm um grande impacto na tarifação do efluente.

A realização da dissertação foi dividida em duas fases distintas. A primeira, realizada na FCT-Nova, teve como principal objetivo avaliar a biodegradabilidade dos efluentes e o impacto na remoção de compostos orgânicos através da utilização de inóculos comerciais. Foi possível concluir, através dos resultados obtidos que, dos efluentes testados o mais apto para a aplicação do tratamento é o efluente SSW. As suas características biodegradáveis permitem a obtenção de excelentes resultados na degradação de compostos fenólicos e redução de CQO e COT, sendo que os valores máximos verificados nos ensaios em *batch* foram 75%, 73,6% e 91,7% respetivamente. Estes foram obtidos aquando da inoculação com o Inóculo B, numa concentração de 1 g/L. No entanto nestas condições, é necessário um período de tempo relativamente extenso para a obtenção destes resultados, o que dada a capacidade de produção de efluentes da RS, inviabiliza a sua aplicação em contexto real.

A realização da segunda fase do projeto ocorreu na RS, tornando possível o *scale-up* dos resultados anteriormente obtidos para a escala piloto. Sendo a presença de fósforo no efluente um fator condicionante da atividade dos microrganismos, a sua influência

nos resultados de biodegradação foi testada através da adição de ácido fosfórico. Devido a algumas limitações operacionais verificadas no decorrer do ensaio, não se observaram diferenças muito acentuadas nos resultados obtidos. No entanto foram observados resultados mais eficientes no ensaio efetuado com o inóculo B, na presença de fósforo. Mesmo com uma concentração ligeiramente inferior, a adição de uma fonte de fósforo e interação de fatores externos como a temperatura, podem ter influência na eficiência do inóculo.

No estudo desenvolvido na RS, realizado com o intuito de avaliar o desempenho dos inóculos comerciais no efluente com elevadas concentrações de O&G, *desalters*, verificou-se a obtenção de resultados com elevado interesse na remoção de O&G. Em 48 horas, observou-se uma remoção de 28,5% dos O&G totais.

Dos inóculos fornecidos pela BioTask, o Inóculo B foi o consórcio que removeu com maior eficácia compostos fenólicos e CQO. Quando comparado com o consórcio microbiano do potencial concorrente (Empresa 2), os resultados de biodegradação de poluentes no efluente SSW com o Inóculo B demonstraram ser mais eficientes do que o Produto P da Empresa 2 na remoção destes parâmetros.

Em suma, através dos resultados obtidos na presente dissertação, considera-se que a bioaugmentação é uma estratégia eficaz no tratamento de poluentes orgânicos presentes em efluentes industriais. É ainda possível melhorar as condições de operação de modo a tornar o tratamento mais eficiente e apto para o contexto real.

De forma a complementar o trabalho efetuado, sugerem-se algumas propostas de trabalho futuro, com o intuito de otimizar os resultados obtidos. Assim, propõem-se como principais pontos de trabalho:

- Estudar a degradação de O&G no efluente dos *desalters* através da realização de um teste piloto usando o Inóculo B fornecido pela BioTask.
- Realização de ensaios à escala piloto, com efluente SSW utilizando os Inóculo B (BioTask) e o Produto P (Empresa 2), de modo a aumentar o grau de confiança dos resultados obtidos.
- Testar várias concentrações do inóculo selecionado, de forma a determinar a concentração mínima que permita obter os resultados pretendidos, de modo a minimizar os custos associados ao tratamento.
- Realização de ensaios em regime contínuo por forma a estudar o tempo de reinoculação, bem como a adição de nutrientes que possam otimizar o processo.
- Estudar a possibilidade da reutilização da água tratada nas operações da Refinaria, assim como o seu impacto na redução dos gastos energéticos e económicos da mesma.

- 
- Estudar a aplicação do tratamento, dimensionamento dos equipamentos e respetiva avaliação económica, em contexto real.



## BIBLIOGRAFIA

- [1] A. Coelho, A. V. Castro, M. Dezotti e G. S. A. Jr. “Treatment of petroleum refinery sourwater by advanced oxidation processes”. Em: *Journal of Hazardous Materials* 137.1 (2006), pp. 178–184.
- [2] *Refinaria de Sines*. Acedido a 4 de Dezembro de 2017. 2016. URL: <http://www.galpenenergia.com/pt/agalpenenergia/os-nossos-negocios/Refinacao-Distribuicao/ARL/Refinacao/RefinariaSines/Paginas/Refinaria-de-Sines.aspx>.
- [3] Águas de Santo André (Grupo Águas de Portugal). *Regulamento de Recolha de Água Residual Industrial do Sistema de Santo André - RARISA*. 2007. URL: <http://www.adsa.pt/contents/documents/07--rarisa.pdf>.
- [4] Bruno Fonseca Duarte Santos. “Optimization of Wastewater Quality in the Sines Refinery”. Tese de doutoramento. Universidade Nova de Lisboa, 2015.
- [5] R. Côté e N. R.C.C.A. C. on Scientific Criteria for Environmental Quality. *The Effects of Petroleum Refinery Liquid Wastes on Aquatic Life, with Special Emphasis on the Canadian Environment*. Canada Nrc Publication. 15021. National Research Council of Canada, Associate Committee on Scientific Criteria for Environmental Quality, 1976. URL: <https://books.google.pt/books?id=9W6oGgAACAAJ>.
- [6] C. Lehtinen. “Environmental impact studies of refinery effluents – a challenge to the analytical chemist”. Em: *Strategies and Advanced Techniques for Marine Pollution Studies: Mediterranean Sea* (), pp. 315–326.
- [7] M. Beychok. *Aqueous Wastes from Petroleum and Petrochemical Plants*. John Wiley & Sons, London, 1967. URL: <https://books.google.pt/books?id=8bhTAAAAMAAJ>.
- [8] C. M. E. Santo. “A Indústria de Refinação de Petróleo: Características e Tratamento das Águas Residuais”. Em: *Laboratory of Separation and Reaction Engineering – LSRE. Departamento de Engenharia Química da Faculdade de Engenharia da Universidade do Porto* (2010).

- [9] F. Ma, J. bo Guo, L. jun Zhao, C. chi Chang e D. Cui. "Application of bioaugmentation to improve the activated sludge system into the contact oxidation system treating petrochemical wastewater". Em: *Bioresource Technology* 100 (2009), pp. 597–602.
- [10] S. Demirci, B. Erdogan e R. Ozcimder. "Wastewater treatment at the petroleum refinery Kirikkale Turkey using some coagulant and Turkish clays as coagulant aids". Em: *Water Research* 32 (1997), pp. 3495–3499.
- [11] A. Coelho, A. Castro, M. Dezotti e G. Sant'Anna Jr. "Treatment of Petroleum Refinery Sourwater by Advanced Oxidation Processes". Em: *Journal of Hazardous Materials* 137 (2006), pp. 178–184.
- [12] *Compound Summary for CID 996*. Acedido a 13 de Dezembro de 2017. 2004. URL: <https://pubchem.ncbi.nlm.nih.gov/compound/996>.
- [13] Agency for Toxic Substances and Disease Registry. *Toxicological Profile for Phenol*. 2006.
- [14] W. Al Hashemi, M. A. Maraqa, M. V. Rao e M. M. Hossain. "Characterization and removal of phenolic compounds from condensate-oil refinery wastewater". Em: *Desalination and Water Treatment* 54.3 (2015), pp. 660–671.
- [15] M. Bernardo, A. Santos, P. Cantinho e M. Minhalma. "Cork industry wastewater partition by ultra/nanofiltration: A biodegradation and valorisation study". Em: *Water Research* 45.2 (2010), pp. 904–912.
- [16] S. Siripattanakul-Ratpukdi. "Phenolic Based Pharmaceutical Contaminated Wastewater: Treatment Kinetics by Activated Sludge Process". Em: *Journal of Clean Energy Technologies* 2.2 (2014), pp. 2–5.
- [17] X. Sun, C. Wang, Y. Li, W. Wang e J. Wei. "Treatment of phenolic wastewater by combined UF and NF/RO processes". Em: *Journal of Clean Energy Technologies* 355 (2015), pp. 68–74.
- [18] M. Zhou, J. Zhang e C. Sun. "Occurrence, Ecological and Human Health Risks, and Seasonal Variations of Phenolic Compounds in Surface Water and Sediment of a Potential Polluted River Basin in China". Em: *International Journal of Environmental Research and Public Health* 14.12 (2017), pp. 567–572.
- [19] A. Dargahi, Z. Atafar, M. Mohammadi, A. Azizi, K. Shamsi e A. Almasi. "The Survey of Phenol Removal from Oil Refinery Wastewater by Anaerobic Stabilization in High Temperature". Em: *Research Journal of Applied Sciences* 11.7 (2016), pp. 567–572.

- [20] L. G. C. Villegas, N. Mashhadi, M. Chen, D. Mukherjee, K. E. Taylor e N. Biswas. "A Short Review of Techniques for Phenol Removal from Wastewater". Em: *Current Pollution Reports* 2 (2016), pp. 157–167.
- [21] D. Datta e H. Uslu. "Investigation of extraction of phenol from wastewater using N,N-didodecyl-1-dodecanamine (tridodecylamine) in benzene". Em: *Journal of Chemical and Engineering Data* 59 (2014), pp. 3858–3862.
- [22] C. M. Santana, Z. S. Ferrera, M. E. T. Padrón, J. Juan e S. Rodríguez. "Methodologies for the Extraction of Phenolic Compounds from Environmental Samples: New Approaches". Em: *Molecules* 14 (2009), pp. 298–320.
- [23] Institute for Health and Consumer Protection - European Chemicals Bureau. "European Union Risk Assessment Report - Phenol. 1<sup>st</sup> Priority List". Em: *Publications of the European Communities* 64.1 (2006), pp. 32534–81–9.
- [24] M. A. Zarooni e W. Elshorbagy. "Characterization and assessment of Al Ruwais refinery wastewater". Em: *Journal of Hazardous Materials* 136.3 (2006), 398–405.
- [25] A. K. Gupta e M. Ahmad. "Genotoxicity Assessment of Surface Water with Special Reference to Oil Refinery Effluent: A Review". Em: *Imperial Journal of Interdisciplinary Research (IJIR)* 3.9 (2017), pp. 39–49.
- [26] Refinaria de Sines - Fabricação II, Galp. "Manual Introdutório da Unidade de *Fluid Catalytic Cracking (FCC)* - REV 01". Em: (2007).
- [27] A. Groysman. *Corrosion Problems and Solutions in Oil Refining and Petrochemical Industry*. Vol. 32. Springer International Publishing Switzerland, 2017. ISBN: 978-3-319-45254-8.
- [28] *Fabricação II - Fluid Catalytic Cracking (FCC)*. Acedido a 6 de Janeiro de 2018. 2011. URL: <http://www.galpenergia.com/PT/agalpenergia/os-nossos-negocios/Refinacao-Distribuicao/ARL/Refinacao/RefinariaSines/Paginas/FabricacaoII.aspx>.
- [29] R. Sadeghbeigi. *Fluid Catalytic Cracking Handbook - Design, Operation and Troubleshooting of FCC Facilities*. Secund. Houston, Texas ,USA: Gulf Professional Publishing, 2000. ISBN: 9780123870049.
- [30] E. P. A. (EPA). "Guidelines Establishing Test Procedures for the Analysis of Oil and Grease and Non-Polar Material Under the Clean Water Act and Resource Conservation and Recovery Act; Final Rule". Em: *Federal Register* 64.93 (1999), pp. 26315–26327.

- [31] American Public Health Association (APHA). *Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater*. 20<sup>a</sup> ed. Washington, DC, USA: American Public Health Association/American Water Works Association/Water Environment Federation, 1998.
- [32] J. Patterson. *Industrial Wastewater Treatment Technology*. Policy; 6. Butterworth, 1985. ISBN: 9780409900026.
- [33] G. R. Alther. *How to Remove Emulsified Oil from Wastewater with Organoclays*. Acedido a 17 de Janeiro de 2018. 2001. URL: <https://www.wqpmag.com/how-remove-emulsified-oil-wastewater-organoclays>.
- [34] C. H. Rhee, P. C. Martyn e J. G. Kremer. *Removal of Oil and Grease in Oil Processing Wastewaters*. Acedido a 17 de Janeiro de 2018. URL: <https://pdfs.semanticscholar.org/5555/8cb6b83171008d555a4bb1a64b36feca8bf5.pdf>.
- [35] A. Dargahi, Z. Atafar, M. Mohammadi, A. Azizi, K. Shamsi e A. Almasi. "Monographs on Refinery Environmental Control Management of Water Discharges". Em: *Research Journal of Applied Sciences* 11.7 (2016), pp. 567–572.
- [36] I. A. F. Husain<sup>1</sup>, M. F. Alkhatib<sup>1</sup>, M. S. Jammi, M. E. S. Mirghani, Z. B. Zainudin e A. Hoda. "Problems, Control, and Treatment of Fat, Oil, and Grease (FOG): A Review". Em: *Journal of Oleo Science* 63.8 (2014), pp. 3495–3499.
- [37] Ministério do Ambiente. *Decreto-Lei n.o 56/99*. 26 de Fevereiro. URL: [http://www.estg.ipg.pt/legislacao\\_ambiente/ficheiros/DL%2056-99.pdf](http://www.estg.ipg.pt/legislacao_ambiente/ficheiros/DL%2056-99.pdf).
- [38] J. Coca, G. Gutiérrez e J. M. Bento. "Treatment of Oily Wastewater". Em: *Water Purification and Management* (2011), pp. 1–55.
- [39] *EPA Regulations and Oil/Water Separators - What ia a Harmful Quantity of Oil?* Acedido a 18 de Janeiro de 2018. URL: <http://www.env21.com/media/docs/esk/brochure/EPA%20i1%20Discharge%20Regulations.pdf>.
- [40] A. O. Alade, A. T. Jameel, S. A. Muyubi, M. I. A. Karim e M. Z. Alam. "Removal of Oil and Grease as Emerging Pollutants of Concern (EPC) in Wastewater Stream". Em: *IIUM Engineering Journal* 12.4 (2011), pp. 161–169.
- [41] United States Environmental Protection Agency - Office of Water. "Preliminary Data Summary for the Petroleum Refining Category". Em: (1996).
- [42] T. Armstrong, K. Taylor e B. Scott. "Refining Details Notebook - Sour Water Stripping". Em: *Today's Refinery* (1996).
- [43] B. Corporation. *Fabricação II - Fluid Catalytic Cracking (FCC)*. Acedido a 25 de Janeiro de 2018. URL: <http://www.bechtel.com/services/oil-gas-chemicals/bhts/sulfur/sour-water-stripping/>.

- [44] S. G. R. e K. J. L. “Hydrophobic Sorption of Polar Organics by Low Organic Carbon Soils”. Em: 28 (1986), pp. 239–248.
- [45] L. Addington, C. Fitz, K. Lunsford, L. Lyddon e Mariana Siwek. “Sour Water: Where it comes from and how to handle it”. Em: *Digital Refining Processing, Operatin and Maintenance* (2011).
- [46] D. K. Stevens e A. Mosher. “Fundamentals of Sour Water Stripping”. Em: *Brimstone Sulfur Symposia* (2008).
- [47] R. J. Metcalf. *Process for Phenol Recovery and Crude Oil Desalting*. US Patent 2,785,120. 1957. URL: <https://patentimages.storage.googleapis.com/62/df/42/c78626513376b4/US2785120.pdf>.
- [48] Agência Portuguesa do Ambiente - Ministério do Ambiente, do Ordenamento do Território e do Desenvolvimento Regional. “Licença Ambiental - Refinaria de Sines, Petrogal”. Em: (2008).
- [49] A. M. Pisarevsky, I. P. Polozova e P. M. Hockridge. “Chemical Oxygen Demand”. Em: *Russian Journal of Applied Chemistry* 78.1 (2005), pp. 101–107.
- [50] *Total Organic Carbon (TOC)*. Acedido a 26 de Janeiro de 2018. URL: <https://www.lar.com/products/toc-analysis/toc-total-organic-carbon.html>.
- [51] I. Bisutti, I. Hilke e M. Raessler. “Determination of total organic carbon – an overview of current methods”. Em: *Trends in Analytical Chemistry* 23.10-11 (2004), pp. 716–726.
- [52] M. H. abd D.C. Stuckey. “Bioaugmentation and its application in wastewater treatment: A review”. Em: *Chemosphere* (2014), pp. 1–10.
- [53] S. J. Kulkarni. “Biological Treatment of Petroleum Wastewater: A Review on Research and Studies”. Em: *International Journal of Petroleum and Petrochemical Engineering (IJPPE)* 2.2 (2016), 17–21.
- [54] C. E. Santo, V. J. Vilar, C. M. Botelho, A. Bhatnagar, E. Kumar e R. A. Boaventura. “Optimization of coagulation–flocculation and flotation parameters for the treatment of a petroleum refinery effluent from a Portuguese plant”. Em: *Chemical Engineering Journal* 183 (), 117–123.
- [55] L. G. C. Villegas, N. Mashhadi, M. Chen, D. Mukherjee, K. E. Taylor e N. Biswas. “A Short Review of Techniques for Phenol Removal from Wastewater”. Em: *Water Pollution* 2 (2016), pp. 157–167.

- [56] Petroleum HPV Testing Group Consortium Registration and American Petroleum Institute. "U.S. EPA HPV Challenge Program - Reclaimed Petroleum Hydrocarbons: Residual Hydrocarbon Wastes from Petroleum Refining". Em: *Residual Hydrocarbon Wastes* (2010).
- [57] T. Al-Khalid e M. H. El-Naas. "Aerobic Biodegradation of Phenols: A Comprehensive Review". Em: *Critical Reviews in Environmental Science and Technology* 42.16 (2012), pp. 1631–1690.
- [58] N. Lucas, C. Bienaime, C. Belloy, M. Queneudec, F. Silvestre e J. Nava-Saucedo. "The Survey of Phenol Removal from Oil Refinery Wastewater by Anaerobic Stabilization in High Temperature". Em: *Polymer biodegradation: Mechanisms and estimation techniques* 73 (2008), 429–442.
- [59] A. A. Shah, F. Hasan, A. Hameed e S. Ahmed. "Biological degradation of plastics: A comprehensive review". Em: *Polymer biodegradation: Mechanisms and estimation techniques* 26 (2008), 246–265.
- [60] H. Uzun, E. Yildiz e A. Nuhoglu. "Phenol biodegradation in a batch jet loop bioreactor (JLB): Kinetics study and pH variation". Em: *Bioresource Technology* 101.9 (2010), pp. 2965–2971. ISSN: 09608524.
- [61] R. R. Dash, A. Gaur e C. Balomajumder. "Cyanide in industrial wastewaters and its removal: A review on biotreatment". Em: *Journal of Hazardous Materials* 163.1 (2009), pp. 1–11. ISSN: 03043894.
- [62] A. Mroziak, M. Cycoń e Z. Piotrowska-Seget. "Changes of FAME profiles as a marker of phenol degradation in different soils inoculated with *Pseudomonas* sp. CF600". Em: *International Biodeterioration and Biodegradation* 64.1 (2010), pp. 86–96. ISSN: 09648305.
- [63] N. Ruiz-Ordaz, J. C. Ruiz-Lagunéz, J. H. Castañón-González, E. Hernández-Manzano, E. Cristiani-Urbina e J. Galíndez-Mayer. "Phenol biodegradation using a repeated batch culture of *Candida tropicalis* in a multistage bubble column". Em: *Revista Latinoamericana de Microbiología* 43.1 (2001), pp. 19–25. ISSN: 01874640.
- [64] C. I. Nair, K Jayachandran e S. Shashidhar. "Biodegradation of phenol". Em: *African Journal of Biotechnology* 7.25 (2008), pp. 4951–4958. ISSN: 0254-8704.
- [65] M. H. El-Naas, S. A. Al-Muhtaseb e S. Makhlof. "Biodegradation of phenol by *Pseudomonas putida* immobilized in polyvinyl alcohol (PVA) gel". Em: *Journal of Hazardous Materials* 164.2-3 (2009), pp. 720–725. ISSN: 03043894.
- [66] A. Trigo, A. Valencia e I. Cases. "Systemic approaches to biodegradation". Em: *FEMS Microbiology Reviews* 33.1 (2009), pp. 98–108. ISSN: 01686445.

- [67] T. Al-Khalid e M. H. El-Naas. "Aerobic biodegradation of phenols: A comprehensive review". Em: *Critical Reviews in Environmental Science and Technology* 42.16 (2012), pp. 1631–1690. ISSN: 10643389.
- [68] S. Agarry, A. Durojaiye e B. Solomon. "Microbial degradation of phenols: a review". Em: *International Journal of Environmental Pollution* 32.1 (2008), pp. 12–28.
- [69] L. Loperena, M. D. Ferrari, V. Saravia, D. Murro, C. Lima, L. Ferrando, A. Fernandez e C. Lareo. "Performance of a commercial inoculum for the aerobic biodegradation of a high fat content dairy wastewater". Em: *Bioresource Technology* 98 (2007), 1045–1051.
- [70] C. Huban e R. Plowman. "Bioaugmentation: Put microbes to work". Em: *Chemical Engineering* 104.3 (1997).
- [71] G. Carvalho, P. Lemos, A. Oehmen e M. Reis. "Denitrifying phosphorus removal: Linking the process performance with the microbial community structure". Em: *Water Environment Research* 83.41 (2007), pp. 4383–4396.
- [72] WTW. *Operating manual - TetraCon 325*. URL: [http://www.globalw.com/downloads/WQ/TetraCon\\_325.pdf](http://www.globalw.com/downloads/WQ/TetraCon_325.pdf).
- [73] Metcalf & Eddy. *Wastewater Engineering: Treatment and Reuse*. 4ª ed. McGraw-Hill York, USA, 2003.
- [74] K. Z. Abdallaa e G. Hammamb. "Correlation between Biochemical Oxygen Demand and Chemical Oxygen Demand for Various Wastewater Treatment Plants in Egypt to Obtain the Biodegradability Indices". Em: *International Journal of Sciences: Basic and Applied Research (IJSBAR)* 13.1 (2014), pp. 42–48.
- [75] M. A. Aboulhassan, S. Souabi e Yaacoubi. "Pollution reduction and biodegradability index improvement of tannery effluents". Em: *International Journal of Environmental Science and Technology (IJEST)* 5.1 (2008), pp. 11–16.
- [76] N. Abllah e A. Lee. "A batch activated sludge study of pineapple waste water using a bioaugmentation process". Em: *Water Science & Technology* 24 (1991), pp. 233–240.
- [77] E RavaI, E ChirwaI, P AllisonII, M van NiekerkIII e M. AugustynIII. "Removal of hard COD, nitrogenous compounds and phenols from a high-strength coal gasification wastewater stream". Em: *Water SA* 41.4 (2015).
- [78] R. Merlo, G. Matthew B, F. Burlingham, C. D. L. Casas, E. Gill e T. H. Flippin. "Petroleum refinery stripped sour water treatment using the activated sludge process". Em: *Water Environment Research* 83.11 (2011), pp. 2067–2078.

- [79] V. A. Alva e B. M. Peyton. "Phenol and Catechol Biodegradation by the Haloalkaliphile *Halomonas campisalis*: Influence of pH and Salinity". Em: *Environmental Science and Technology* 37 (2003), pp. 4397–44010.
- [80] B. Santos, C. F. Galinha, J. G. Crespo, M. A. Santos e S. Velizarov. "Prediction of polar oil and grease contamination levels in refinery wastewater through multivariate statistical modeling". Em: *Separation and Purification Technology* 119 (2013), pp. 51–57.
- [81] E. B. Morais e S. M. Tauk-Tornisielo. "Biodegradation of oil refinery residues using mixed-culture of microorganisms isolated from a landfarming". Em: *Brazilian Archives of Biology and Technology* 52 (dez. de 2009), pp. 1571–1578.
- [82] K. S. Jørgensen, J. Puustinen e A. M. Suortti. "Bioremediation of petroleum hydrocarbon-contaminated soil by composting in biopiles". Em: *Environment International* 107 (dez. de 2000), pp. 245–254.
- [83] G. Li, D. N. Huang, D. N. Lerner e X. Zhang. "Enrichment of degrading microbes and bioremediation of petrochemical contaminants in polluted soil". Em: *Water Research* 34.15 (dez. de 2000), pp. 3845–3853.
- [84] J. P. Del' Arco e F. P. França. "Influence of oil contamination levels on hydrocarbon biodegradation in sandy sediment". Em: *Environment International* (2001), pp. 515–519.
- [85] T. F. Ferreira, M. A. Z. Coelho e M. H. M. da Rocha-Leão. "Factors Influencing Crude Oil Biodegradation by *Yarrowia lipolytica*". Em: *An International Journal* 55.5 (2012), pp. 785–791.
- [86] S. J. Varjani. "Microbial Degradation of Petroleum Hydrocarbons". Em: *Bioresource Technology* (2016).
- [87] E. Z. Ron e E. Rosenberg. "Enhanced bioremediation of oil spills in the sea". Em: *Current Opinion in Biotechnology* 27 (2014), pp. 191–194.
- [88] R. KF, M. DC e B. R. JD. "Biodegradation kinetics of benzene, toluene, and phenol as single and mixed substrates for *Pseudomonas putida* F1." Em: *Biotechnology and Bioengineering* 69.4 (2000), pp. 385–400.
- [89] R. Borraccino, M. Kharoune, R. Giot, S. N. Agathos, E.-J. Nyns, H. P. Naveau e A. Pauss. "Abiotic transformation of catechol and 1-naphthol in aqueous solution—Influence of environmental factors". Em: *Water Research* 35.15 (2001), pp. 3729–3737.

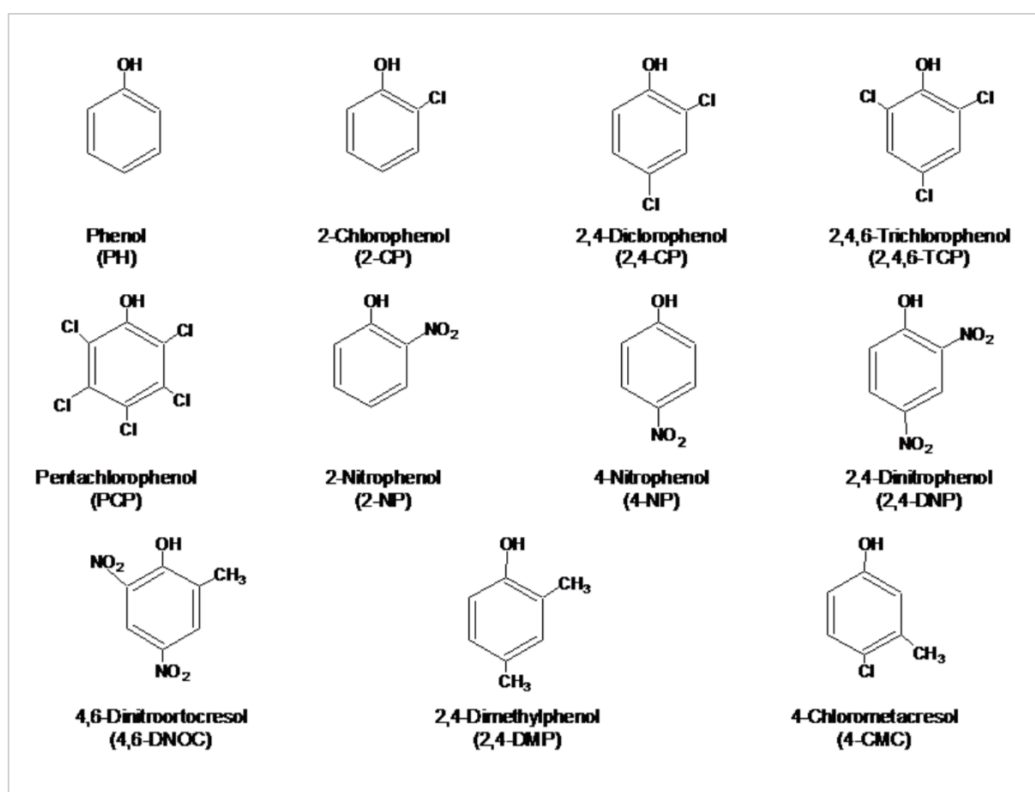


Figura I.1: Estrutura química dos compostos fenólicos considerados poluentes prioritários pela EPA.

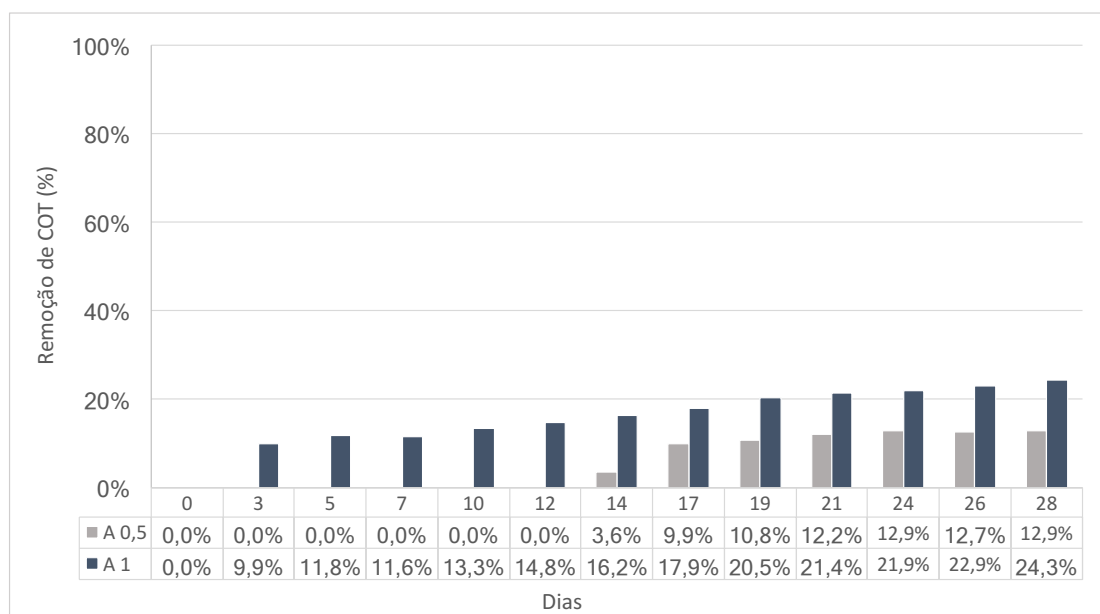


Figura I.2: Remoção de COT do efluente OP-V65 com o Inóculo A em concentração de 0,5 e 1 g/L

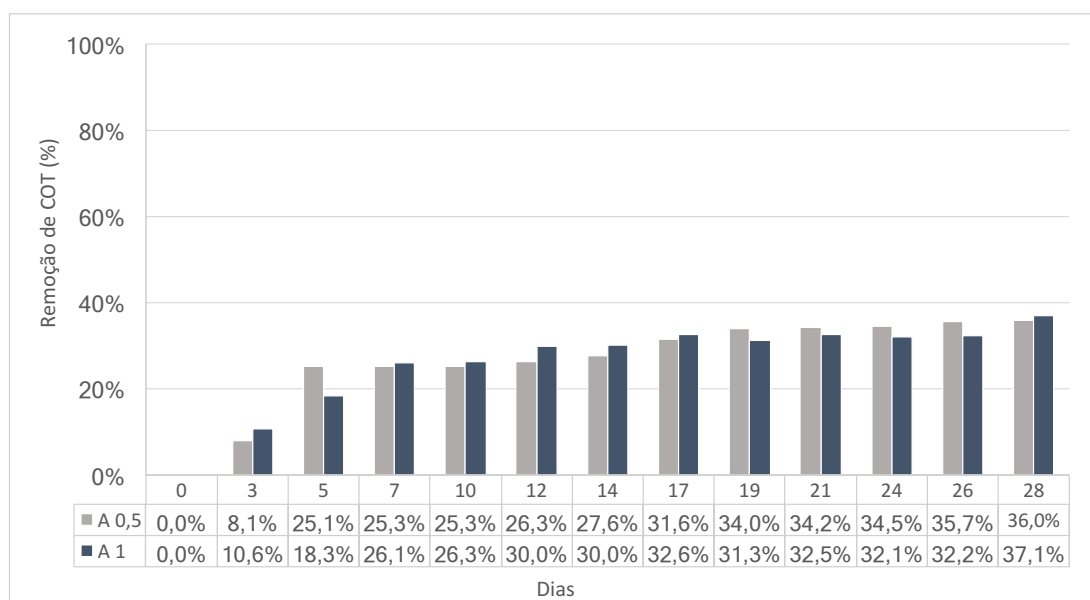


Figura I.3: Remoção de COT do efluente OP-V61C com o Inóculo A em concentração de 0,5 e 1 g/L

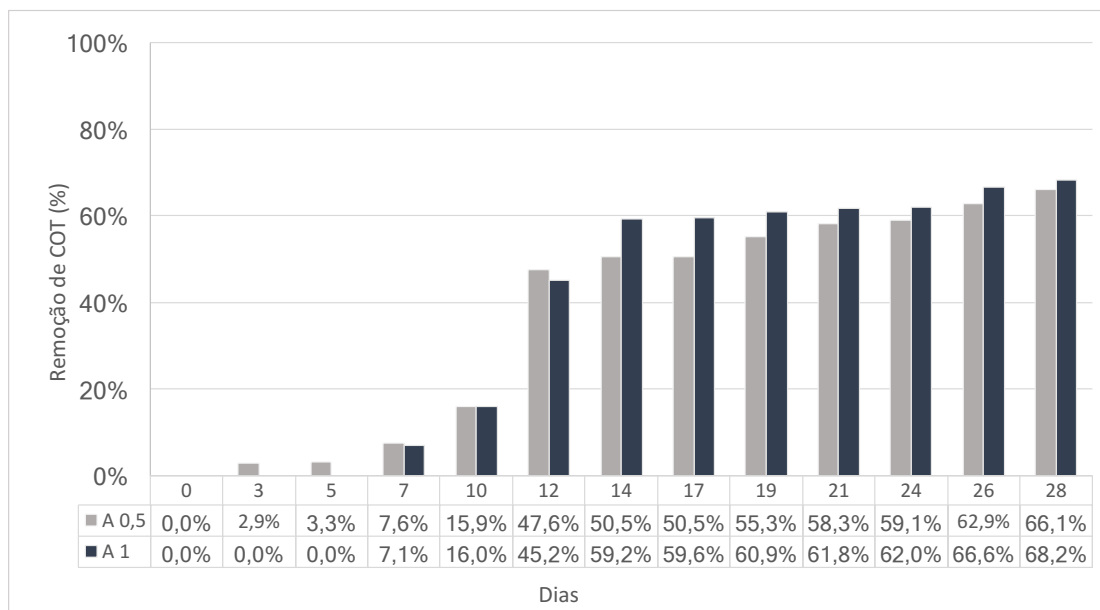


Figura I.4: Remoção de COT do efluente SSW com o Inóculo A em concentração de 0,5 e 1 g/L

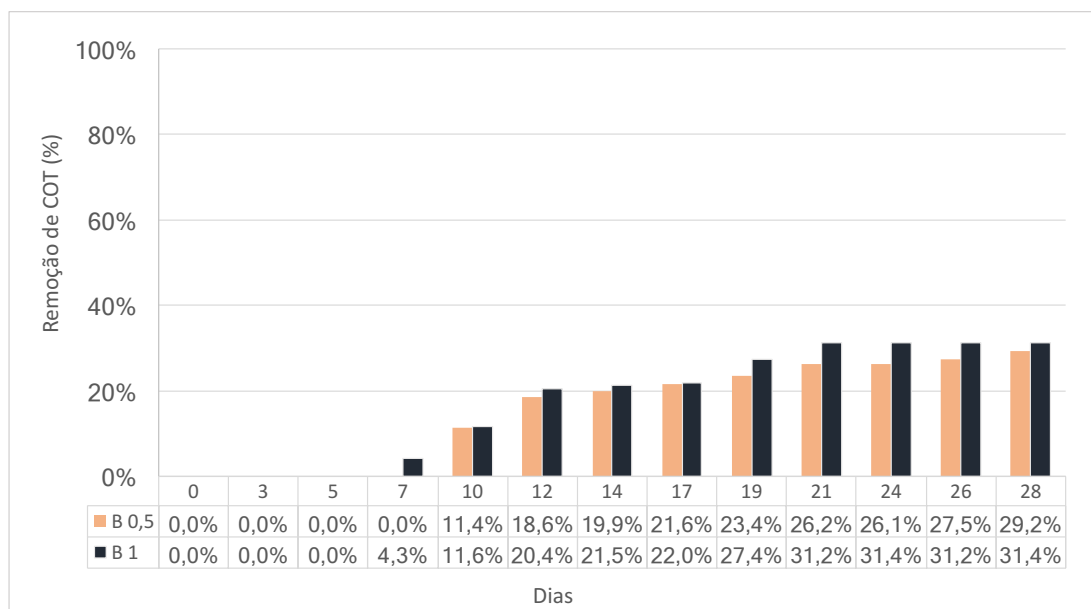


Figura I.5: Remoção de COT do efluente OP-V65 com o Inóculo B em concentração de 0,5 e 1 g/L

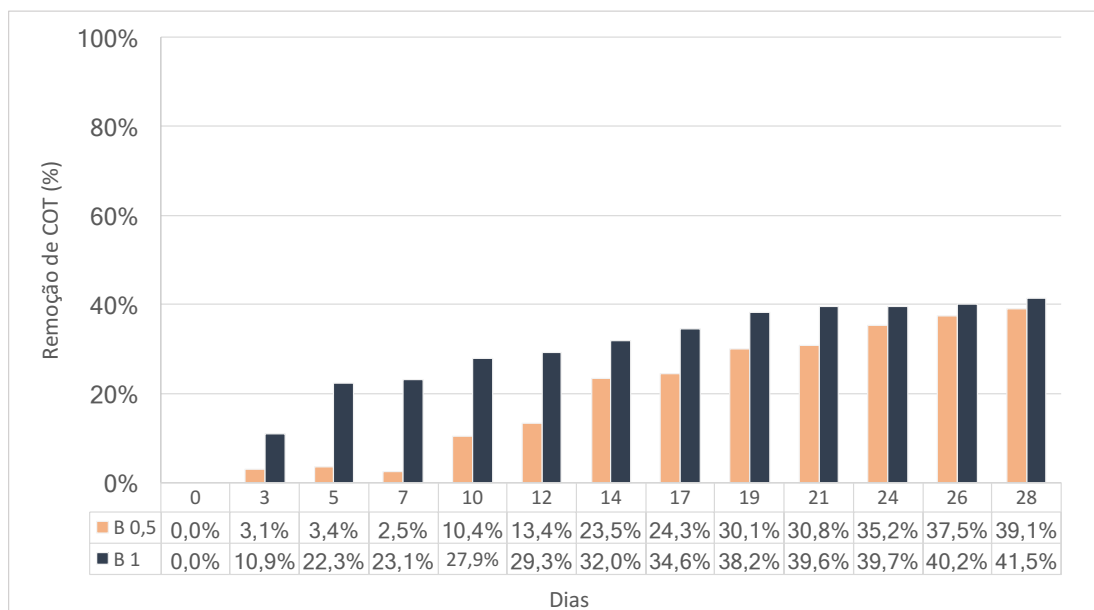


Figura I.6: Remoção de COT do efluente OP-V61C com o Inóculo B em concentração de 0,5 e 1 g/L

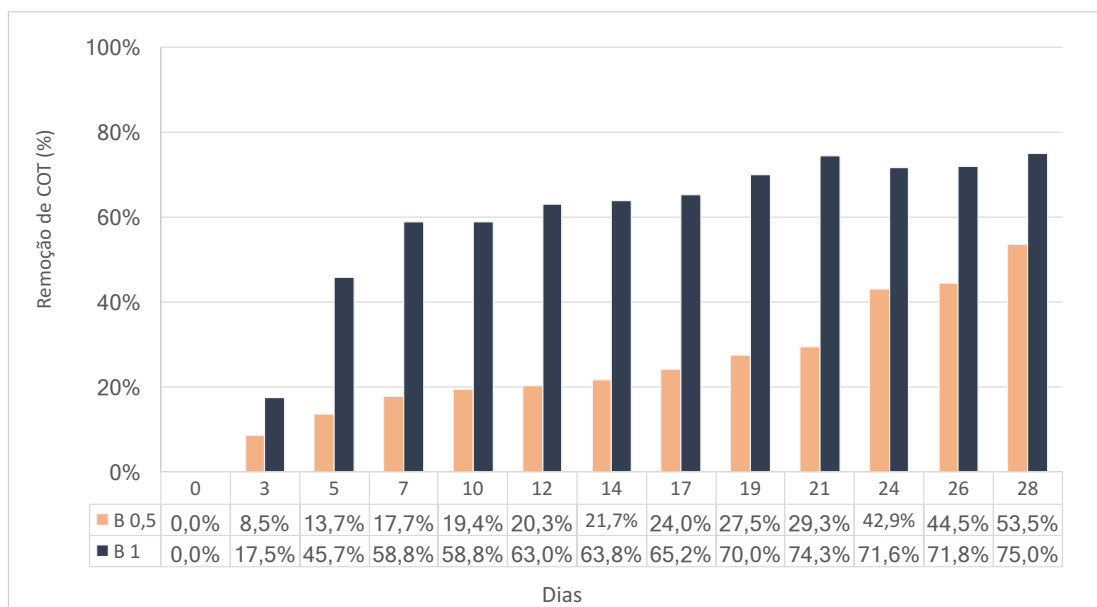


Figura I.7: Remoção de COT do efluente SSW com o Inóculo B em concentração de 0,5 e 1 g/L