



Análise, Avaliação e Optimização do Sistema de Tratamento das Águas Residuais de uma Refinaria de Petróleo

Dissertação apresentada à
Faculdade de Engenharia da Universidade do Porto
para a obtenção do grau de Doutor em Engenharia do Ambiente

por

Carlos Mendonça do Espírito Santo

Licenciado em Engenharia Química
pela Faculdade de Engenharia da Universidade de Camagüey-Cuba
Mestre em Engenharia do Ambiente
pela Faculdade de Engenharia da Universidade do Porto

Sob a orientação de
Doutor Rui Alfredo da Rocha Boaventura
Doutora Cidália Maria de Sousa Botelho



Laboratório de Processos de Separação e Reacção
Departamento de Engenharia Química
Faculdade de Engenharia da Universidade do Porto
Porto, Portugal

Janeiro de 2010

Agradecimentos

Gostaria de agradecer às pessoas e instituições que, na forma de orientação, auxílio e estímulo foram fundamentais para a realização deste trabalho. À Faculdade de Engenharia da Universidade Porto, pela completa infra-estrutura oferecida e qualidade de recursos. Aos meus orientadores, Doutor Rui Boaventura e Doutora Cidália Botelho, pela orientação, apoio técnico e encorajamento e disponibilidade total e, acima de tudo, a humanidade e amizade que sempre me demonstraram.

Ao Doutor Vítor Vilar, pelo apoio técnico e disponibilidade concedida para a realização deste trabalho.

À Fundação de Ciência e Tecnológica, pela bolsa de doutoramento (Ref.^a SFRH/BD/15342/2005). À Refinaria de Porto Galp Energia, pelo fornecimento das amostras de água residual e das informações técnicas indispensáveis, bem como toda disponibilidade concedida ao longo deste período. Aos meus colegas e professores do Laboratório de Processos de Separação e Reacção (LSRE), pelas contribuições técnicas, companheirismo e ambiente de trabalho. Aos alunos de iniciação científica (ICs), pelo auxílio na parte experimental deste trabalho. Aos meus familiares, pela compreensão, estímulo e carinho sempre demonstrados.

Aos meus amigos e familiares, em especial aos meus pais, aos meus filhos e esposa, irmãos, cunhados e cunhadas, sobrinhos e sobrinhas, por toda a atenção, amor, carinho, paciência, ajuda e suporte emocional com que sempre acompanharam a minha formação e pelos meios proporcionados com grande sacrifício para eu me ter dedicado estes quatro anos aos estudos para obter o Grau de Doutor a que me proponho.

À Élia Rosa pelo sorriso, pela amizade, pelo carinho, pela sua infinita paciência, pelo apoio nos momentos mais difíceis e pela cumplicidade nos momentos felizes.

A todas as pessoas do Laboratório de Ciências do Ambiente do DEQ-FEUP, Eng.^a Alberta Macedo, Eng.^a Sílvia, D. Maria do Céu, D. Maria José, Mestre Luís Carlos, pela amizade e colaboração.

Obrigado também a todos os colegas e amigos do LSRE, principalmente aos meus amigos de Laboratório, Mestre Ana Gomes, Doutora Sílvia Santos, cujo apoio e camaradagem muitas vezes aliviou a carga e a atmosfera de trabalho.

De maneira especial, quero também agradecer aos Eng.^{os} Figueiredo, Manuel Leão, Rita Santos e Liliana Monteiro, da Refinaria do Porto, pelo incentivo, apoio e amizade demonstrados ao longo destes anos.

Muito Obrigado

Dedicatória

Esta Tese é dedicada

Aos meus pais, Manuel da Glória do Espírito Santo (*in memoriam*) e Sebastiana Lima Vilhete de Mendonça, por suas histórias de sucesso na educação dos filhos, diante de todas as adversidades.

A minha adorada esposa, Élia Millene Almeida dos Santos Rosa Cardoso, que me ensinou as prioridades na vida.

Aos meus filhos, Ariel do Espírito Santo e Márcia Rosa do Espírito Santo, motivo de entusiasmo e paixão pela vida.

Resumo

O objectivo deste trabalho foi a avaliação e melhoria do sistema de tratamento de águas residuais da Refinaria de petróleo do Porto - Galp Energia. Avaliada a situação actual de funcionamento da ETAR, no que se refere à eliminação dos principais poluentes, como hidrocarbonetos, óleos e gorduras, sólidos suspensos, sulfuretos, azoto total, fenóis, cloretos e matéria orgânica, propõem-se medidas correctivas, em termos de condições de operação ou do próprio sistema de tratamento.

A ETAR funciona regularmente e reduz a concentração de poluentes produzidos nas suas instalações. Os resultados da análise ao processo global de tratamento permitem concluir que o sistema remove significativamente os principais poluentes (entre 60-99%). No entanto, o sistema de tratamento biológico por lamas activadas apresenta eficiências de remoção de CBO₅ e CQO relativamente baixas (cerca de 25%). O processo também deverá proporcionar uma maior remoção de sulfuretos, azoto e cloretos.

No que se refere à oxidação de sulfuretos, verificou-se, em laboratório, que a combinação ião férrico/ar conduz a uma maior eficiência de remoção, tendo sido demonstrado que esta depende da concentração e do tipo de catalisador.

Estudou-se laboratorialmente o processo de coagulação/floculação química com os seguintes coagulantes: *PAX-18* (17% Al₂O₃), Al₂(SO₄)₃.16H₂O (17,0-17,1% Al₂O₃) e Fe₂(SO₄)₃, usando o produto *NALCO 71408* como floculante. Os resultados obtidos permitiram concluir que na ETAR da Refinaria se poderá melhorar a eficiência deste processo aumentando a concentração de coagulante *PAX-18* de 20 mg/L para 30 mg/L. O tempo de residência hidráulico utilizado é de 4 min, que deve ser considerado baixo e, no mínimo, deveria ser duplicado para aumentar a eficiência do processo. No estudo efectuado à escala laboratorial as maiores eficiências de remoção de CQO, COT e turvação foram obtidas para um tempo de residência hidráulico de 12 min.

O processo de flutuação por ar dissolvido foi também estudado laboratorialmente, o que permitiu demonstrar que a eficiência de remoção de hidrocarbonetos aumenta com a razão A/S até 0,6 kg ar/kg HTP, atingindo-se uma remoção de 95% de hidrocarbonetos.

A fase final deste trabalho culminou com o estudo do tratamento biológico por lamas activadas da água residual à entrada do tanque de arejamento da ETAR, com o objectivo de avaliar a eficiência de remoção dos compostos biodegradáveis e determinar os parâmetros estequiométricos e cinéticos do processo. Nos ensaios realizados à escala laboratorial obtiveram-se elevadas eficiências de remoção de CQO (94-95%), COT (85-87%) e SST (98-99%). A remoção de matéria orgânica é bem descrita por

uma cinética de pseudo-primeira ordem, com valores da constante cinética k de 0,055 e 0,059 $\text{mg SSV}^{-1}\text{Ld}^{-1}$, obtidos com e sem recirculação de biomassa, respectivamente.

A eficiência do sistema de tratamento biológico na ETAR pode melhorar se o tanque de arejamento operar com uma maior concentração de biomassa e um maior tempo de residência hidráulica. Uma medida possível seria aumentar a razão de recirculação para um valor de 0,8 a 1,0.

Palavras-chave: ETAR, água residual, refinaria de petróleo, oxidação de sulfuretos, coagulação/floculação, flutuação, lamas activadas.

Abstract

The aim of this study was to evaluate and improve the system of waste water treatment at the oil Refinery of Porto - Galp Energia. After the evaluation of the actual performance of the WWTP, regarding the removal of the major pollutants, such as hydrocarbons, oils and grease, suspended solids, sulphide, total nitrogen, phenols, chlorine and organic matter, some corrective actions are proposed to the operating conditions. The plant operates regularly and considerably reduces the concentration of pollutants produced. The overall treatment process analysis has shown that the main pollutants are significantly removed (between 60-99%). However, the biological treatment system (activated sludge) is running with low BOD and COD removal efficiencies (about 25%). The process should also provide a higher removal of sulfur, nitrogen and chlorides. With regard to sulphide oxidation, laboratory tests suggest that the combination of ferric ion/air increases the removal efficiency, depending on the concentration and type of catalyst. The coagulation/flocculation process has also been studied at lab-scale with the following chemical coagulants: PAX-18 (17% Al_2O_3), $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 16\text{H}_2\text{O}$ (17.0-17.1% Al_2O_3) and $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$, and using the NALCO 71408 product as flocculant. The obtained results suggest that the Refinery's process can be improved by increasing the coagulant PAX-18 concentration from 20 mg/L to 30 mg/L. A very low hydraulic residence time is actually used (4 min), and it must be, at least, doubled to increase the process efficiency. In the lab-scale study the best COD, TOC and turbidity removal efficiencies were obtained for a hydraulic residence time of 12 min. Laboratory studies for the dissolved air flotation process have shown that the hydrocarbons removal efficiency increases with the A/S ratio and reaches 95% for $\text{A/S} = 0.6 \text{ kg air/kg HTP}$. The work has culminated with the study of the biological treatment process, by activated sludge, in order to evaluate the removal of biodegradable compounds and to calculate the process stoichiometric and kinetic parameters. At lab-scale experiments, high removal efficiencies for COD (94-95%), TOC (85-87%) and TSS (98-99%) were obtained. The organic matter removal was well described by a kinetic pseudo-first order model, with a rate constant $k = 0.055$ and $0.059 \text{ mg SSV}^{-1}\text{Ld}^{-1}$, with and without biomass recirculation, respectively. The biological treatment process can be improved operating the aeration tank with higher biomass concentration and longer hydraulic residence time. Increasing the recirculation ratio to a value between 0.8 and 1.0 will also improve the process.

Keywords: wastewater treatment plant, oil refinery, sulphide oxidation, coagulation / flocculation, flotation, activated sludge.

Résumé

L'objectif de cet étude était d'évaluer et d'améliorer le système d'épuration des eaux résiduaires de la Raffinerie de pétrole de Porto - Galp Energia. Après l'évaluation de l'état actuel du fonctionnement de la station d'épuration en ce qui concerne à l'élimination des principaux polluants, comme les hydrocarbures, les huiles et les graisses, les solides en suspension, les sulfures, l'azote total, les phénols, le chlore et les matières organiques, on propose des mesures correctives, en termes de conditions d'exploitation ou du système de traitement. La station fonctionne régulièrement et réduit la concentration de polluants. L'analyse du procédé de traitement global a démontré que le système supprime significativement les principaux polluants (entre 60-99%). Toutefois, le procédé de traitement biologique, par boues activées, présente des taux d'élimination de DBO et DCO relativement faibles (environ 25%). Le système de traitement devrait aussi augmenter le niveau d'élimination de soufre, d'azote et les chlorures. En ce qui concerne à l'oxydation des sulfures, il a été démontré, au laboratoire, que la combinaison ions ferriques/air est celle qui conduit à une plus grande efficacité d'élimination et que cela dépend de la concentration et du type de catalyseur. Le procédé de coagulation/floculation a été étudié au laboratoire avec les coagulants chimiques suivants: PAX-18 (17% Al_2O_3), $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 16\text{H}_2\text{O}$ (17,0-17,1% Al_2O_3) et $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$, et avec l'agent de floculation NALCO 71408. Les résultats ont démontré que l'efficacité du traitement peut être améliorée dans la Raffinerie en augmentant la concentration de coagulant PAX-18 de 20 mg/L à 30 mg/L. Le temps de séjour hydraulique utilisé, 4 min, devra être considéré faible et être doublée pour augmenter l'efficacité d'élimination des polluants. Dans l'étude réalisée au laboratoire, les plus hauts taux d'élimination de la DCO, COT et turbidité ont été obtenus avec un temps de séjour hydraulique de 12 min. Le procédé de flottation à air dissous a aussi été étudié en laboratoire. Les résultats obtenus ont démontré que l'efficacité d'élimination des hydrocarbures augmente avec le ratio A/S, jusqu'à 95% pour A/S = 0,6 kg/kg HTP. La phase finale de ce travail a été l'étude du traitement biologique, par boues activées, afin d'évaluer l'efficacité de l'élimination des composés biodégradables et de déterminer les paramètres stœchiométriques et cinétiques du procédé de biodégradation. Des hauts taux d'élimination de DCO (94-95%), TOC (85-87%) et SST (98-99%) ont été obtenus aux essais en laboratoire. L'élimination de la matière organique est bien décrite par une pseudo-cinétique de premier ordre, avec des constantes de vitesse $k = 0,055$ et $k = 0,059 \text{ mg SSV}^{-1}\text{Ld}^{-1}$, pour le processus avec et sans recyclage de la biomasse, respectivement. L'efficacité du système de traitement biologique de la Raffinerie peut être améliorée si on augmente la concentration de biomasse dans le bassin d'aération et le temps de séjour hydraulique. Le taux de recyclage peut aussi être augmenté pour une valeur de 0,8 à 1,0.

Mots-clés: station d'épuration d'eaux résiduaires, raffinerie de pétrole, oxydation des sulfures, coagulation/floculation, flottation, boues activées.

Índice Geral

NOMENCLATURA	XV
I. INTRODUÇÃO	1
I.1 Enquadramento e Motivação	1
I.2 Objectivos.....	5
Referências.....	8
II. ÁGUAS RESIDUAIS DE REFINARIAS DE PETRÓLEO.....	9
II.1 Introdução.....	9
II.2 Características Gerais das Águas Residuais de Refinarias de Petróleo.....	11
II.3 Tratamento das Águas Residuais de Refinarias de Petróleo	15
II.3.1 Pré-Tratamento na Refinaria	15
II.3.2 Tratamento Físico.....	18
II.3.3 Tratamento Químico	20
II.3.4 Tratamento Biológico.....	21
II.3.5 Tratamento Terciário.....	22
II.4 Tratamento de Lamas	23
II.4.1 Desidratação e compactação	24
II.5 Destino Final dos Resíduos das ETAR.....	26
II.6 Desenvolvimentos Tecnológicos mais Recentes e Futuro Tratamento	26
II.7 Considerações Finais	27
Referências.....	29
III. ESTAÇÃO DE TRATAMENTO DE ÁGUAS RESIDUAIS DA REFINARIA DO PORTO	31
III.1 Considerações Gerais	31
III.2 Parâmetros Típicos de Operação	32
III.3 Descrição do Sistema Geral do Tratamento de Águas Residuais.....	34
III.3.1 Pré-Tratamento.....	39
III.3.2 Tratamento Físico-Químico	40
III.3.3 Tratamento Biológico por Lamas Activadas - Média Carga.....	42
III.3.4 Tratamento das Lamas e Óleos	44
III.4 Problemas de Funcionamento.....	45
III.5 Considerações finais	46
Referências.....	49
IV. AVALIAÇÃO DO DESEMPENHO DAS PRINCIPAIS UNIDADES DE TRATAMENTO	51
IV.1 Campanhas de Monitorização	51
IV.2 Resultados de Caracterização	53
IV.3 Eficiência de Remoção de Poluentes.....	63

IV.3.1	Eficiência de Remoção Global	68
IV.4	Discussão dos Resultados	69
IV.5	Conclusões	71
	Referências	73
V.	REMOÇÃO DE SULFURETOS.....	75
V.1	Introdução	75
V.2	Métodos de Remoção de Sulfuretos.....	77
V.2.1	Precipitação.....	78
V.2.2	Oxidação Química	79
V.2.3	Oxidação Biológica	82
V.3	Estudo Experimental	87
V.3.1	Tipo de Amostra	87
V.3.2	Métodos Analíticos.....	87
V.3.3	Procedimento Experimental.....	88
V.4	Resultados e Discussão	89
V.4.1	Oxidação de Sulfuretos com Oxigênio do Ar e $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$ ou MnSO_4 como catalisadores.....	89
V.4.2	Oxidação de Sulfuretos com NaHOCl e H_2O_2 e Fe^{3+} como catalisador.....	90
V.4.3	Oxidação de Sulfuretos com NaHOCl e H_2O_2 e Mn^{2+} como catalisador	91
V.4.4	Estudo Cinético da Oxidação dos Sulfuretos com $\text{O}_2/\text{Fe}^{3+}$	92
V.4.5	Efeito de Temperatura na Oxidação dos Sulfuretos	94
V.5	Conclusão.....	97
	Referências	99
VI.	COAGULAÇÃO/FLOCULAÇÃO QUÍMICA.....	105
VI.1	Introdução	105
VI.1.1	Mecanismos de Coagulação	107
VI.1.2	Potencial Zeta	109
VI.1.3	Mecanismo de Floculação	110
VI.1.4	Coagulantes.....	111
VI.1.5	Floculantes.....	113
VI.2	Estudo Experimental	114
VI.2.1	Tipo de Amostra	115
VI.2.2	Reagentes Utilizados	115
VI.2.3	Equipamentos	116
VI.2.4	Procedimento Experimental.....	116
VI.2.4.1	Ensaios em Descontínuo	116
VI.2.4.2	Ensaios em Contínuo.....	117
VI.2.5	Parâmetros Analíticos e Métodos	119
VI.3	Resultados e Discussão	119
VI.3.1	Ensaios em Descontínuo.....	119
VI.3.1.1	Coagulante PAX-18	119
VI.3.1.2	Coagulante Sulfato de Alumínio	121
VI.3.1.3	Coagulante Sulfato Férrico.....	123
VI.3.1.4	Efeito da adição do Floculante (NALCO 71408).....	126
VI.3.2	Ensaios em Contínuo	128

VI.4 Conclusões.....	130
Referências.....	133
VII. FLUTUAÇÃO	139
VII.1 Introdução.....	139
VII.1.1 Tipos de Flutuação	144
VII.1.2 Relação Ar/Sólidos e outros Parâmetros do Processo.....	144
VII.2 Estudo Experimental	146
VII.2.1 Instalação.....	146
VII.2.2 Tipo de Amostra.....	147
VII.2.3 Métodos Analíticos	147
VII.2.4 Procedimento Experimental	147
VII.3 Resultados e Discussão.....	148
VII.4 Conclusões.....	150
Referências.....	151
VIII. TRATAMENTO BIOLÓGICO POR LAMAS ACTIVADAS.....	155
VIII.1 Introdução.....	155
VIII.2 Modelação Matemática	158
VIII.2.1 Razão de Recirculação de Biomassa.....	162
VIII.2.2 Necessidades de Oxigénio	163
VIII.2.3 Caudal de Lama em excesso, Q'' , e Caudal de Efluente Final, Q'	164
VIII.2.4 Excesso de Lama a Remover	164
VIII.2.5 Tempo de Residência Hidráulico no Reactor (TRH).....	165
VIII.3 Estudo Experimental	167
VIII.3.1 Instalação	167
VIII.3.2 Procedimento Experimental.....	168
VIII.3.3 Métodos Analíticos	168
VIII.4 Resultados e Discussão	169
VIII.4.1 Ensaio com Recirculação de Biomassa	169
VIII.4.1.1 Eficiência de Remoção	169
VIII.4.1.2 Cinética	170
VIII.4.1.3 Consumo de Oxigénio	171
VIII.4.1.4 Produção de Biomassa	172
VIII.4.1.5 Cálculo de Excesso de Biomassa.....	173
VIII.4.2 Ensaio sem Recirculação de Biomassa.....	174
VIII.4.2.1 Eficiência de Remoção	175
VIII.4.2.2 Cinética	176
VIII.4.2.3 Consumo de Oxigénio	177
VIII.4.2.4 Produção de Biomassa	178
VIII.4.2.5 Excesso de Biomassa	179
VIII.5 Conclusões	181
Referências.....	183
IX. CONCLUSÕES E SUGESTÕES DE TRABALHO FUTURO	185
IX.1 Conclusões.....	185
IX.1.1 Remoção de Sulfuretos.....	186

IX.1.2 Estudo Cinético da Oxidação dos Sulfuretos.....	187
IX.1.3 Coagulação/Floculação Química	188
IX.1.4 Flutuação.....	191
IX.1.5 Tratamento Biológico por Lamas Activadas	191
IX.2 Sugestões para Trabalho Futuro.....	193

APÊNDICES	193
------------------------	------------

A. AVALIAÇÃO DO DESEMPENHO DAS PRINCIPAIS UNIDADES DE TRATAMENTO	195
---	------------

B. REMOÇÃO DE SULFURETOS.....	213
--------------------------------------	------------

C. COAGULAÇÃO/FLOCULAÇÃO QUÍMICA.....	219
--	------------

D. TRATAMENTO BIOLÓGICO POR LAMAS ACTIVADAS	251
--	------------

Índice de Figuras

Figura III.1	Diagrama processual simplificado.....	36
Figura III.2	Diagrama de produtos químicos.	37
Figura IV.1	Variação de pH ao longo do processo de tratamento.....	53
Figura IV.2	Variação da concentração de sólidos em suspensão total ao longo do processo de tratamento.....	54
Figura IV.3	Variação da concentração de sólidos suspensos voláteis ao longo de processo de tratamento.....	55
Figura IV.4	Relação de SSV e SST ao longo do processo de tratamento.	55
Figura IV.5	Variação da concentração de hidrocarbonetos totais ao longo de processo de tratamento.....	56
Figura IV.6	Relação entre HTP e SSV ao longo do processo de tratamento.	57
Figura IV.7	Variação da concentração de óleos e gorduras ao longo de processo de tratamento.	57
Figura IV.8	Relação entre os hidrocarbonetos totais e óleos e gorduras ao longo de processo de tratamento.....	58
Figura IV.9	Variação da concentração de carência química de oxigénio ao longo de processo de tratamento.....	58
Figura IV.10	Variação da concentração de carência bioquímica de oxigénio ao longo de processo de tratamento.....	59
Figura IV.11	Relação entre CBO ₅ e CQO ao longo do processo de tratamento.	60
Figura IV.12	Variação da concentração de sulfuretos ao longo do processo de tratamento.	60
Figura IV.13	Variação da concentração de azoto total ao longo do processo de tratamento.	61
Figura IV.14	Variação da concentração de fenóis ao longo do processo de tratamento.....	62
Figura IV.15	Variação da concentração de cloretos ao longo do processo de tratamento.	62
Figura IV.16	Variação de condutividade eléctrica ao longo de processo de tratamento.....	63
Figura IV.17	Eficiência de remoção de sólidos em suspensão total ao longo do processo de tratamento.....	63

Figura IV.18	Eficiência de remoção de hidrocarbonetos totais ao longo do processo de tratamento.	64
Figura IV.19	Eficiência de remoção de óleos e gorduras ao longo do processo de tratamento.	64
Figura IV.20	Relação entre a eficiência de remoção de HTP e óleos e gorduras ao longo do processo de tratamento.	65
Figura IV.21	Eficiência de remoção da carência química de oxigénio ao longo do processo de tratamento.	65
Figura IV.22	Eficiência de remoção da carência bioquímica de oxigénio ao longo do processo de tratamento.	66
Figura IV.23	Relação entre a eficiência de remoção de CBO ₅ e CQO ao longo do processo de tratamento.	67
Figura IV.24	Eficiência de remoção dos sulfuretos ao longo do processo de tratamento.	67
Figura IV.25	Eficiência de remoção dos fenóis ao longo do processo de tratamento.	68
Figura IV.26	Eficiência de remoção de diferentes parâmetros nas cinco campanhas de amostragem.	69
Figura V.1	Ciclo do enxofre: processo de oxidação dos sulfuretos(Madigan et al., 2000).	83
Figura V.2	Diagrama de biodegradação da matéria orgânica e oxidação de H ₂ S (Cirne et al., 2008).	86
Figura V.3	Eficiência da remoção dos sulfuretos por oxidação com oxigénio do ar e sulfato de Fe ³⁺ /Mn ²⁺ como catalisador.	89
Figura V.4	Eficiência da remoção dos sulfuretos por oxidação com hipoclorito de sódio e peróxido de hidrogénio e Fe ³⁺ como catalisador (C _{Fe³⁺} =1,2 mg/L).	90
Figura V.5	Eficiência da remoção dos sulfuretos por oxidação com hipoclorito de sódio e peróxido de hidrogénio e Mn ²⁺ como catalisador (C _{Mn²⁺} =1,0 mg/L).	91
Figura V.6	Eficiência da remoção dos sulfuretos por oxidação com diferentes catalisadores e oxidantes.	92
Figura V.7	Variação da concentração de sulfuretos ao longo do tempo. Resultados experimentais e modelos de 1ª e 2ª ordem (C _(Fe³⁺) =1,2 mg/L; C _i (S ²⁻)=161 mg/L).	94
Figura V.8	Efeito de temperatura na oxidação de sulfuretos.	94
Figura V.9	Variação de ln(k) em função do inverso da temperatura.	96

Figura VI.1	Aparelho utilizado nos ensaios de coagulação/floculação química em descontínuo.	117
Figura VI.2	Esquema de instalação utilizada no estudo da coagulação/floculação química em contínuo.	118
Figura VI.3	Instalação utilizada no estudo da coagulação/floculação química em contínuo.	119
Figura VI.4	Eficiência de Remoção de COT, CQO e turvação em função de pH (concentração de coagulante PAX-18= 27,2 mg $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{L}$).	120
Figura VI.5	Remoção de COT, CQO e turvação em função da concentração de coagulante, pH=6.	121
Figura VI.6	Remoção de COT, CQO e turvação em função de pH (concentração de coagulante=20 mg $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{L}$).	122
Figura VI.7	Remoção de COT, CQO e turvação em função da concentração de coagulante (pH=7).	123
Figura VI.8	Remoção de COT, CQO e turvação em função de pH (concentração de coagulante=14 mg/L).	124
Figura VI.9	Remoção de COT, CQO e turvação em função da concentração de coagulante (pH=6).	124
Figura VI.10	Eficiência de remoção de CQO (a), COT (b) e Turvação (c) em função do pH. —●—PAX-18, concentração = 27,2 mg $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{L}$; —■—Sulfato de alumínio, concentração = 20 mg/L; —▲—Sulfato férrico, concentração = 14 mg/L.	126
Figura VI.11	Eficiência de remoção de CQO (d), COT (e) e Turvação (f) em função da concentração de coagulante. —●—PAX-18, pH = 6; —■—Sulfato de alumínio, pH = 7; —▲—Sulfato férrico, pH = 6	126
Figura VII.1	Representação esquemática da instalação laboratorial de flutuação por ar dissolvido.	147
Figura VII.2	Representação gráfica da eficiência de remoção em função da razão A/S.	149
Figura VIII.1	Esquema de um processo de tratamento biológico de lamas activadas.	159
Figura VIII.2	Esquema de um processo de tratamento biológico por lamas activadas.	168
Figura VIII.3	Eficiência de remoção de CQO, COT e SST no sistema de tratamento biológico.	169
Figura VIII.4	Representação gráfica dos resultados experimentais para a determinação de k e S_n	171
Figura VIII.5	Representação gráfica dos resultados experimentais para a determinação dos parâmetros a' e b'.	172

Figura VIII.6	Produção de lamas, em mg SST/d e mg SSV/d, em função da carga de CQO alimentada ao reactor.	173
Figura VIII.7	Representação gráfica da produção de lama em função do substrato removido.....	174
Figura VIII.8	Eficiência de remoção de CQO, COT e SST no sistema de tratamento biológico sem recirculação de biomassa.	175
Figura VIII.9	Representação do ajuste dos resultados experimentais ao modelo de pseudo-1ª ordem.	176
Figura VIII.10	Representação do consumo específico de oxigénio em função do consumo específico de matéria orgânica (CQO).....	177
Figura VIII.11	Produção de lama, em mg SST/d e mg SSV/d, em função da carga de CQO alimentada ao reactor.	179
Figura VIII.12	Representação gráfica da produção de lama após a desidratação.	179
Figura D.1	Taxa de consumo de oxigénio = $0,0004 \text{ mg}/(\text{L.s}) = 1,44 \text{ mg}/(\text{L.h})$	251
Figura D.2	Taxa de consumo de oxigénio = $0,0008 \text{ mg}/(\text{L.s}) = 2,88 \text{ mg}/(\text{L.h})$	251
Figura D.3	Taxa de consumo de oxigénio = $0,001 \text{ mg}/(\text{L.s}) = 3,6 \text{ mg}/(\text{L.h})$	252
Figura D.4	Taxa de consumo de oxigénio = $0,0014 \text{ mg}/(\text{L.s}) = 5,04 \text{ mg}/(\text{L.h})$	252
Figura D.5	<i>Taxa de consumo de oxigénio = $0,0016 \text{ mg}/(\text{L.s}) = 5,8 \text{ mg}/(\text{L.h})$.....</i>	253
Figura D.6	Taxa de consumo de oxigénio = $0,0004 \text{ mg}/(\text{L.s}) = 1,44 \text{ mg}/(\text{L.h})$	254
Figura D.7	Taxa de consumo de oxigénio = $0,0007 \text{ mg}/(\text{L.s}) = 2,52 \text{ mg}/(\text{L.h})$	254
Figura D.8	Taxa de consumo de oxigénio = $0,0009 \text{ mg}/(\text{L.s}) = 3,24 \text{ mg}/(\text{L.h})$	254
Figura D.9	Taxa de consumo de oxigénio = $0,001 \text{ mg}/(\text{L.s}) = 3,60 \text{ mg}/(\text{L.h})$	254
Figura D.10	Taxa de consumo de oxigénio = $0,0013 \text{ mg}/(\text{L.s}) = 4,68 \text{ mg}/(\text{L.h})$	255
Figura D.11	Taxa de consumo de oxigénio = $0,0023 \text{ mg}/(\text{L.s}) = 8,28 \text{ mg}/(\text{L.h})$	255

Índice de Tabelas

Tabela II.1	Relação entre a idade de Refinaria e o caudal e CBO ₅ de águas residuais para uma capacidade de processamento de 100 000 barris/d (NIEAD/COPPE, 2002).....	12
Tabela II.2	Correntes líquidas produzidas nas Refinarias de petróleo (NIEAD/COPPE, 2002).....	13
Tabela II.3	Principais problemas ambientais associados à descarga de efluentes de refinarias de petróleo e respectivos processos de controlo (Jones e Harold, 1973).	13
Tabela II.4	Composição das águas sulfídricas e amoniacais de refinaria (Soria e Chavarria, 1978).	16
Tabela IV.1	Métodos analíticos e equipamentos utilizados nas análises.....	52
Tabela IV.2	Concentração de poluentes à saída da ETAR e valores limite de emissão.....	70
Tabela V.1	Constantes cinéticas para diferentes temperaturas, coeficiente de correlação do ajuste e variância para ajuste do modelo de pseudo-1ª ordem aos resultados experimentais.	95
Tabela VI.1	Coagulantes e floculantes usados no tratamento de efluentes.	114
Tabela VI.2	Métodos analíticos e equipamentos utilizados nas análises.....	119
Tabela VI.3	Características de Água Residual (amostra recolhida em 22/01/2007).	120
Tabela VI.4	Características de Água Residual (amostra recolhida em 29/01/2007).	121
Tabela VI.5	Características de Água Residual (amostra recolhida em 7/02/2007.....	123
Tabela VI.6	Efeito do pH sobre a Eficiência do Processo.	128
Tabela VI.7	Efeito da Dosagem do Coagulante sobre a Eficiência do Processo.....	129
Tabela VI.8	Efeito da Concentração do Floculante sobre a Eficiência do Processo.	129
Tabela VI.9	Efeito de Caudais sobre a Eficiência do Processo.	130
Tabela VII.1	Eficiência de remoção de hidrocarbonetos em função de pressão e da razão de recirculação.....	148
Tabela VII.2	Eficiência de remoção de hidrocarbonetos em função da razão de recirculação para uma pressão de 4 atm..	149
Tabela VIII.1	Resultados obtidos no processo biológico por lamas activadas com recirculação de biomasa.	169

Tabela VIII.2	Taxa de produção de biomassa em função do caudal de alimentação.	173
Tabela VIII.3	Excesso de Biomassa a remover no sistema.	174
Tabela VIII.4	Resultados obtidos no processo biológico sem recirculação de biomassa.	175
Tabela VIII.5	Taxa de produção de biomassa por dia sem recirculação de biomassa.	178
Tabela VIII.6	Resultados obtidos para o excesso de lama a remover no sistema.	180
Tabela VIII.7	Parâmetros cinéticos e estequiométricos obtidos nos ensaios de degradação biológica.	180
Tabela A.1	Valores de parâmetros físico-químicos à saída dos separadores PPI.	195
Tabela A.2	Valores de parâmetros físico-químicos à saída da câmara de oxidação e coagulação.	195
Tabela A.3	Valores de parâmetros físico-químicos à saída do tanque de flutuação por ar dissolvido.	196
Tabela A.4	Valores de parâmetros físico-químicos à saída do tanque de arejamento.	196
Tabela A.5	Valores de parâmetros físico-químicos à saída do decantador secundário.	197
Tabela A.6	Valores de parâmetros físico-químicos à saída da bacia de arejamento mecânico.	197
Tabela A.7	Valores de parâmetros físico-químicos à saída dos separadores PPI.	198
Tabela A.8	Valores de parâmetros físico-químicos à saída da câmara de oxidação e coagulação.	198
Tabela A.9	Valores de parâmetros físico-químicos à saída do tanque de flutuação por ar dissolvido.	199
Tabela A.10	Valores de parâmetros físico-químicos à saída do tanque de arejamento.	199
Tabela A.11	Valores de parâmetros físico-químicos à saída do decantador secundário.	200
Tabela A.12	Valores de parâmetros físico-químicos à saída da bacia de arejamento mecânico.	200
Tabela A.13	Valores de parâmetros físico-químicos à saída dos separadores PPI.	201
Tabela A.14	Valores de parâmetros físico-químicos à saída da câmara de oxidação e coagulação.	201
Tabela A.15	Valores de parâmetros físico-químicos à saída do tanque de flutuação por ar dissolvido.	202
Tabela A.16	Valores de parâmetros físico-químicos à saída do tanque de arejamento.	202
Tabela A.17	Valores de parâmetros físico-químicos à saída do decantador secundário.	203

Tabela A.18	Valores de parâmetros físico-químicos à saída da bacia de arejamento mecânico.	203
Tabela A.19	Valores de parâmetros físico-químicos à saída dos separadores PPI.	204
Tabela A.20	Valores de parâmetros físico-químicos à saída da câmara de oxidação e coagulação.....	204
Tabela A.21	Valores de parâmetros físico-químicos à saída do tanque de flutuação por ar dissolvido.	205
Tabela A.22	Valores de parâmetros físico-químicos à saída do tanque de arejamento.	205
Tabela A.23	Valores de parâmetros físico-químicos à saída do decantador secundário....	206
Tabela A.24	Valores de parâmetros físico-químicos à saída da bacia de arejamento mecânico.	206
Tabela A.25	Valores de parâmetros físico-químicos à saída dos separadores PPI.	207
Tabela A.26	Valores de parâmetros físico-químicos à saída da câmara de oxidação e coagulação.....	207
Tabela A.27	Valores de parâmetros físico-químicos à saída do tanque de flutuação por ar dissolvido.	208
Tabela A.28	Valores de parâmetros físico-químicos à saída do tanque de arejamento.	208
Tabela A.29	Valores de parâmetros físico-químicos à saída do decantador secundário....	209
Tabela A.30	Valores de parâmetros físico-químicos à saída da bacia de arejamento mecânico.	209
Tabela A.31	Eficiência de remoção de poluentes na primeira campanha de amostragem.	210
Tabela A.32	Eficiência de remoção de poluentes na segunda campanha de amostragem.	210
Tabela A.33	Eficiência de remoção de poluentes na terceira campanha de amostragem.	211
Tabela A.34	Eficiência de remoção de poluentes na quarta campanha de amostragem.	211
Tabela A.35	Eficiência de remoção de poluentes na quinta campanha de amostragem.	212
Tabela B.1	Eficiência de remoção de sulfuretos por oxidação com oxigénio de ar e na presença de Fe^{3+}	213
Tabela B.2	Eficiência da remoção de sulfuretos por oxidação com oxigénio de ar e na presença de Mn^{2+}	213
Tabela B.3	Eficiência da remoção de sulfuretos por oxidação com hipoclorito de sódio na presença de Fe^{3+}	214

Tabela B.4	Eficiência da remoção de sulfuretos por oxidação com peróxido de hidrogénio na presença de Fe^{3+}	214
Tabela B.5	Eficiência da remoção de sulfuretos por oxidação com hipoclorito de sódio na presença de Mn^{2+}	215
Tabela B.6	Eficiência da remoção de sulfuretos por oxidação com peróxido de hidrogénio na presença de Mn^{2+}	215
Tabela B.7	Eficiência da remoção dos sulfuretos (oxidação com oxigénio do ar + Fe^{3+}).	216
Tabela B.8	Variação da concentração de sulfureto ao longo do tempo (T=298K).	216
Tabela B.9	Variação da concentração de sulfureto ao longo do tempo (T=303K).	216
Tabela B.10	Variação da concentração de sulfureto ao longo do tempo (T=308K).	216
Tabela B.11	Variação da concentração de sulfureto ao longo do tempo (T=313K).	217
Tabela B.12	Valores das constantes cinéticas (k_1 e k_2), com respectivo intervalo de confiança a 95%.	217
Tabela C.1	Resultados obtidos no processo de coagulação para diferentes valores de pH.	219
Tabela C.2	Resultados obtidos no processo de coagulação variando a concentração de coagulante.	219
Tabela C.3	Resultados obtidos no processo de coagulação para diferentes valores de pH.	220
Tabela C.4	Resultados obtidos no processo de coagulação variando a concentração de coagulante.	220
Tabela C.5	Resultados obtidos no processo de coagulação para diferentes valores de pH.	220
Tabela C.6	Resultados obtidos no processo de coagulação variando a concentração de coagulante.	221
Tabela C.7	Características do efluente bruto à entrada do sistema de coagulação/floculação.	221
Tabela C.8	Características do efluente tratado à saída do sistema de coagulação/floculação.	222
Tabela C.9	Efeito do pH sobre a eficiência do processo.	222
Tabela C.10	Efeito da concentração do coagulante sobre a eficiência do processo.	223
Tabela C.11	Efeito da concentração do floculante sobre a eficiência do processo.	223
Tabela C.12	Efeito da variação de caudal sobre a eficiência do processo.	224

Tabela D.1	Características do efluente no reactor biológico.....	251
Tabela D.2	Características do efluente no reactor biológico.....	252
Tabela D.3	Características do efluente no reactor biológico.....	252
Tabela D.4	Eficiência de remoção de CQO, COT e SST no tratamento biológico por lamas activadas.	253
Tabela D.5	Características do efluente no reactor biológico.....	253
Tabela D.6	Características do efluente no reactor biológico.....	254
Tabela D.7	Características do efluente no reactor biológico.....	255
Tabela D.8	Eficiência de remoção de CQO, COT e SST no tratamento biológico por lamas activadas.	255

Nomenclatura

Símbolos Romanos

a	fracção de matéria orgânica destinada à síntese de novas células (kg MVS/kg CBO ₅ removida)	k_2	constante cinética da reacção de oxidação dos sulfuretos pseudo-segunda ordem (L mol ⁻¹ s ⁻¹)
a'	fracção de matéria orgânica utilizada para a produção de energia (kg O ₂ /kg CBO ₅ removida)	$m_{(O_2)}$	massa de oxigénio (kg/d)
b	fracção de material celular oxidado por unidade de tempo no reactor (kg MVS oxidada/ kg MVS.d)	P	pressão absoluta (atm) – 1,01325 x 10 ⁵ Pa
b'	massa de oxigénio consumida por unidade de massa da biomassa no reactor biológico e por unidade de tempo (kg O ₂ / kg MVS.d)	Q	caudal de alimentação combinada (L/h)
A/S	razão massa de ar por unidade de massa de sólidos suspensos (mg ar/mg ss)	Q_a	caudal de alimentação nova (L/h)
C_h	carga hidráulica aplicada (caudal de alimentação nova aplicado por unidade de volume do reactor) (m ³ de efluente/m ³ de reactor.d)	$Q_{máx}$	caudal máximo em tempo chuvoso (L/h)
C_m	carga biológica ou mássica (caudal mássico de substrato na alimentação nova, aplicado por unidade de massa de microrganismos) (kg de CBO ₅ /kg MVS. dia)	Q_r	caudal de recirculação de lama (L/h)
C_{NaOH}	concentração da solução titulante (mg/L)	Q_T	caudal total para os dois separadores (L/h)
C_0	concentração inicial de sulfuretos no processo de oxidação catalítica (mg/L)	Q_u	caudal de descarga do decantador secundário ($Q_u = Q'' + Q_R = Q'' + rQ_a$) (L/h)
C_{OH}	concentração do hidróxido em solução (mg/L)	Q''	excesso de lama ($Q_a = Q' + Q''$) (L/h)
$C_{S^{2-}}$	concentração molar de sulfuretos no processo de oxidação catalítica (mol/L)	r	razão de recirculação do efluente do reactor biológico
C_t	concentração de sulfuretos na fase líquida no instante t (mol/L ou mmol/L)	r	razão de recirculação de lama ($r = Q_r / Q_a$)
C_v	carga biológica ou volúmica (kg de CBO ₅ /m ³ de reactor .d)	R	volume de reciclado em flutuação (L)
f	fracção de saturação do ar dissolvido à pressão P , no saturador	R_1^2	coeficiente de correlação do modelo cinético de pseudo-primeira ordem
E	gradiente de potencial (v/cm)	R_2^2	coeficiente de correlação do modelo cinético de pseudo-segunda ordem
E_m	mobilidade electroforética (V cm ² /s)	S_a	concentração de substrato na água residual à entrada no reactor biológico (mg/L)
F	constante de Faraday (96 485, 34 (C mol ⁻¹))	S_a	solubilidade do ar na água, à pressão atmosférica, função de temperatura (ml/L)
$F_{1-\alpha}$	valor tabelado de F crítico	S_e	concentração de substrato à saída (e no decantador secundário) do reactor biológico (mg/L)
F_{cal}	valor calculado de F	S_i	concentração de substrato solúvel na corrente i (mg/L)
F_{obj}	função objectivo	S_b^2	variância residual do declive da recta
GL	graus de liberdade	S_R^2	variância residual do modelo
k_{a1}	constante da 1ª dissociação de ácidos	T	temperatura (°C ou K)
k_{a2}	constante da 2ª dissociação de ácidos	T_s	temperatura em condições normais (273,15 K)
k	constante cinética de biodegradação dos hidrocarbonetos (mg/L.d)	t	tempo da experiência (min ou s)
k_1	constante cinética da reacção de oxidação dos sulfuretos pseudo-primeira ordem (s ⁻¹)	$V_{amostra}$	volume da amostra (cm ³)
		V	volume da água residual na flutuação (L)
		V	volume do reactor biológico (L)

X	concentração de microrganismos (biomassa), ML^{-3}	X_{nvi}	concentração de matéria não volátil em suspensão (MNVS) na corrente i (mg/L)
X_a	concentração de sólidos suspensos totais (ou hidrocarbonetos totais) (mg/L)	$X_{v,r}$	concentração de matéria volátil em suspensão (MVS) solúvel na corrente (mg/L)
X_{vi}	concentração de matéria volátil em suspensão (MVS ou SSV) na corrente i (mg/L)		

Símbolos Gregos

ρ_{ar}	densidade do ar à temperatura ambiente (g/L)	θ_s	tempo de residência médio do líquido no sistema (d)
ΔX_v	excesso de biomassa a remover no reator (decantador) (kg/d)	θ	tempo de passagem hidráulico (V/Q)
ΔX_{nv}	excesso de MNVS a remover do sistema (kg/d)	ζ	potencial zeta (volts)
ΔX_t	excesso total de lama a remover (kg/d)	μ	viscosidade da suspensão (P)
θ	tempo de residência médio do líquido no reator (d)	ΔG^0	energia livre de Gibbs (kJ mol^{-1})
θ_c	tempo de residência médio das células, ou idade da lama biológica (d)	η	eficiência de remoção de poluentes (%)

Abreviaturas

Abs	Absorvância	NALCO-71408	Polímero Catiônico de Carga Intermédia, Poliacrilamida de Alto Peso Molecular de Densidade 1,04g/L
AFNOR	Association Française de Normalization	NH_3	Amoníaco
APHA	American Public Health Association	NO_x	Óxidos de Azoto
APHA	American Water Works Association and Water Pollution Control Federation	NSF	National Science Foundation
API	American Petroleum Institute	N_T	Azoto Total
AWWA	American Water Works Association	OD	Oxigénio Dissolvido
BAM	Bacia de Arejamento Mecânico	OG	Óleos e Gorduras
CBO_5	Carência Bioquímica de Oxigénio ao fim de 5 dias	PAM	Poliacrilamidas
CE	Condutividade Eléctrica	PAX-18	Solução de Polihidroxicloreto de Alumínio
CEE	Comunidade Económica Europeia	Ph	Fenóis
COD	Carbono Orgânico Dissolvido	PPI	Parallel Plates Interceptor
COSC	Câmara de Oxidação de Sulfuretos e Coagulação	Slops	Recuperador de Óleo
COT	Carbono Orgânico Total	SO_x	Óxidos de Enxofre
COV	Compostos Orgânicos Voláteis	SST	Sólidos Suspensos Totais
CO_x	Óxidos de Carbono	SSV	Sólidos Suspensos Voláteis
CQO	Carência Química de Oxigénio	STD	Sólidos Totais Dissolvidos
CPN	p-nitrofenil-2,4,6-triclorofenil éter	TA	Tanque de Arejamento
DAF	Flutuação por Ar Dissolvido	USEPA	United States Environmental Protection Agency
DCE	Dupla Camada Eléctrica	VLD	Valor Limite de Descarga
DL	Decreto Lei	VLE	Valor Limite de Emissão
DS	Decantador Secundário	VMA	Valor Máximo Admissível
EPA	Environmental Protection Agency	VMR	Valor Máximo Recomendável
ETAR	Estação de Tratamento de Águas Residuais	WEF	Water Environment Federation
F/M	Relação entre Alimento/Microrganismos	WHO	World Health Organization (Organização Mundial de Saúde)
FAD	Flutuação por Ar Dissolvido		
HTP	Hidrocarbonetos Totais		

I. Introdução

I.1 Enquadramento e Motivação

O petróleo bruto é constituído por centenas de diferentes tipos de hidrocarbonetos. Entretanto, para serem utilizados como fontes energéticas os hidrocarbonetos têm que ser separados em diferentes fracções. Este processo designa-se por refinação do petróleo. Aproveita-se o facto de cada componente ter um ponto de ebulição diferente para separar por destilação os componentes do petróleo bruto em diferentes fracções que originam diferentes produtos. É importante aumentar os rendimentos de obtenção destes produtos e garantir a sua conformidade ambiental.

Apesar de o petróleo e seus subprodutos constituírem matéria-primas e fontes para a produção de energia na maioria dos processos industriais, podem, por outro lado, representar um risco ambiental elevado.

O aumento da poluição industrial tem levado os organismos responsáveis pela gestão e controlo ambiental a rever a legislação em vigor e estipular limites mais rigorosos para as descargas de efluentes industriais. Isto tem obrigado as empresas a melhorar os seus sistemas de tratamento de efluentes através da aplicação de novas tecnologias.

Os efluentes gerados nas Refinarias petrolíferas podem conter contaminantes químicos como metais pesados, ferro, sólidos em suspensão, óleos e gorduras e hidrocarbonetos (totais, livres

INTRODUÇÃO

e emulsionados), cianetos, soluções cáusticas e ácidas, sulfídricas, fenólicas, amoniacais, inibidores de auto-oxidação e polimerização, outros iões inorgânicos, etc. Estes efluentes requerem cuidados especiais de manuseamento e deposição e podem exigir processos de tratamento específicos.

O processamento de gasóleos pesados produz uma variedade de efluentes que contêm contaminantes químicos como H_2S , NH_3 e HCN , separados dos hidrocarbonetos leves através da injeção de água nos reservatórios de pressão, dando origem a uma solução ácida, cujo pH é estabelecido pelo equilíbrio entre o H_2S e NH_4OH .

Concentrações elevadas (> 20 ppm) do cianeto (CN^-) a $\text{pH} > 9$ provocam acentuadas taxas de penetração de hidrogénio no aço ao carbono, levando a falhas nos equipamentos. A conversão de cianeto em tiocionato (SCN^-) é feita mediante a injeção de peróxido de hidrogénio.

No entanto, para uma faixa específica de pH, a adição de um agente oxidante numa solução rica em sulfuretos favorece a formação de enxofre elementar.

O dióxido de carbono (CO_2) presente nas águas residuais das Refinarias de petróleo contribui para a corrosão.

Os resíduos das Refinarias de petróleo incluem óleos livres e emulsionados provenientes de rupturas, derrames, descargas de reservatórios e de outras origens; resíduos cáusticos, lamas cáusticas e águas alcalinas; lamas ácidas e águas ácidas; emulsões ligadas ao tratamento químico; condensados dos destiladores e escurências de reservatórios; lamas depositadas no fundo dos reservatórios; coque da tubagem, torres e outros equipamentos; gases ácidos; resíduos de catalisadores e lamas da filtração; produtos químicos específicos resultantes do processamento de subprodutos; águas de arrefecimento.

Os óleos e gorduras podem estar presentes na água em formas distintas: livres, emulsionados, dispersos e solúveis (American Petroleum Institute, 1990; Beeby e Nicol, 1993; El-Kayar *et al.*, 1993; Hosny, 1996; Li *et al.*, 2006).

O óleo livre corresponde a uma fase visivelmente distinta da fase aquosa, isto é, não se mistura com a água, e pela sua densidade aparece flutuando à superfície ou na forma de gotículas em suspensão, sendo facilmente identificado e removido por meio de processos convencionais de separação por gravidade.

O óleo considera-se emulsionado quando se encontra misturado e estabilizado na água, não podendo ser distinguido a olho nu. Por outro lado, uma emulsão é composta por inúmeras *micelas*, que são as unidades básicas que compõe o sistema.

Em condições de equilíbrio, num sistema de óleo puro em água pura, não ocorre a formação de emulsões, ficando apenas óleo livre em suspensão na água. Para que exista uma emulsão são necessárias duas condições:

- i. deve haver uma dispersão mecânica do óleo na água e vice-versa, com a introdução de minúsculas gotículas de uma fase no interior da outra;
- ii. o meio deve conter algum agente químico que seja capaz de estabilizar essas gotículas, impedindo a sua coalescência, isto é, impedindo que as gotículas se unam umas às outras, crescendo e voltando a formar fases distintas.

Na prática, a presença de óleo emulsionado é muito comum, e pode-se dizer que uma água oleosa contém sempre óleo emulsionado, sendo o óleo livre a parcela de óleo que se encontra em excesso. O tratamento de óleo emulsionado requer a utilização de processos mais sofisticados, como a centrifugação ou a flutuação, associados ao uso de produtos químicos.

Os separadores por gravidade reforçada podem tratar águas contendo este tipo de poluente, mas, na prática, só se obtêm bons resultados para pequenos volumes das águas contaminadas (Mohr, 1998).

O óleo disperso apresenta-se em gotículas com diâmetros de 50 a 150 μm , podendo ser também removido por separação gravítica. Contudo, a eficiência de separação neste caso dependerá essencialmente da distribuição dos diâmetros das gotas e da presença ou não de agentes estabilizantes. A dispersão mecânica da mistura óleo-água pode ocorrer de diferentes maneiras como, por exemplo, pela turbulência causada pela passagem da água oleosa através de bombas, tubagens, etc., pelo atrito da mistura junto a peças mecânicas, pela presença de agitadores mecânicos, por borbulhamento de ar, etc.

Finalmente, o óleo pode estar dissolvido na água (óleo solúvel) sendo necessário para a sua remoção utilizar processos químicos especiais, tais como a extração com solventes e/ou tratamento biológico, adsorção em carvão activado ou outros adsorventes, etc.

INTRODUÇÃO

A molécula do agente químico para estabilizar as emulsões deve possuir uma região hidrofóbica (isto é, uma região apolar que apresenta repulsão pela água e atracção pelo óleo) e uma região hidrofílica (região polar que, ao contrário, apresenta atracção pela água e repulsão pelo óleo), de forma que a mesma seja capaz de formar uma ponte estável entre as fases óleo (apolar) e água (polar), unindo-as de forma íntima e estável (Chakrabarty *et al.*, 2008).

Os compostos que exibem essa característica são designados por agentes surfactantes, o que literalmente quer dizer "agentes que actuam na superfície", uma vez que a sua acção tem lugar nas interfaces água/ óleo. Entre os surfactantes mais comuns estão os detergentes.

As concentrações máximas de óleos e gorduras em efluentes que se destinam a ser descarregados no meio hídrico natural ou no solo dependem da legislação de cada país. Em Portugal, de acordo com o Decreto-Lei nº 236/98 de 1 de Agosto, que estabelece normas, critérios e objectivos de qualidade com finalidade de proteger o meio aquático e melhorar a qualidade das águas em função dos seus principais usos, o limite estabelecido é de 15 mg/L.

As principais medidas de minimização dos resíduos de refinarias incluem (Nemerow, 1963):

- redução dos derrames de óleos através da manutenção preventiva de tubagens e equipamentos;
- prevenção da formação de emulsões oleosas; onde existem devem ser isoladas e tratadas separadamente; remoção dos óleos em separadores localizados tão próximo da fonte produtora quanto possível;
- isolamento e tratamento separado dos resíduos mais problemáticos; os separadores *API* (American Petroleum Institute) reduzem a CBO_5 para 5 a 10 ppm, desde que não estejam presentes emulsões.

As águas residuais das Refinarias de petróleo podem conter componentes ácidos ou alcalinos que requerem a neutralização antes da descarga ou tratamento. Estas águas residuais devem ser descarregadas para o meio receptoras com valores de pH entre 6 e 9, gama estabelecida pela legislação em vigor.

Para o tratamento biológico de águas residuais, o pH deve ser mantido entre 6,5 e 8,0 para um óptimo crescimento dos microrganismos. O carbonato de sódio, o hidróxido de sódio e amoníaco neutralizam mais rapidamente as águas ácidas do que o hidróxido de cálcio, mas são mais caros. As águas residuais alcalinas são neutralizadas com ácido sulfúrico ou com

resíduos ácidos provenientes de outras operações. Os gases de combustão (ricos em CO_2) podem também ser usados para neutralizar resíduos alcalinos.

As lamas ácidas podem ser utilizadas como combustível ou valorizadas para a obtenção de subprodutos tais como óleos, alcatrão, asfalto, resinas, ácidos gordos e outros produtos químicos. Algumas refinarias recuperam o ácido sulfúrico das lamas ácidas para uso interno.

O controlo de poluição das águas residuais da Refinaria de petróleo do Porto esta dirigida para a remoção de compostos orgânicos. Os óleos e as gorduras constituem a primeira preocupação e são normalmente removidos por processos de separação física. Outros compostos orgânicos são biodegradados num processo de tratamento biológico por lamas activadas. Os processos químicos são geralmente empregues na neutralização, quebra de emulsões e precipitação.

O caudal de águas residuais à entrada da ETAR é aproximadamente de $300 \text{ m}^3/\text{h}$ em tempo seco e $450 \text{ m}^3/\text{h}$ em tempo de chuva, com elevada concentração de hidrocarbonetos, óleos e gorduras, sólidos em suspensão, fenóis e sulfuretos. Entretanto, podem existir outros contaminantes, como amónia (NH_3), mercaptanos, óxidos de azoto (NO_x), óxidos de enxofre (SO_x), monóxido de carbono (CO), cloretos, fosfatos, compostos orgânicos voláteis (COV), partículas e metais. O enxofre e metais resultam de impurezas do petróleo bruto e os outros resíduos representam perdas durante o processo de produção dos seus derivados.

I.2 Objectivos

Como foi referido anteriormente, as águas residuais da Refinaria de petróleo do Porto apresentam elevado caudal, altas concentrações de alguns poluentes e um nível de toxicidade acentuado. O sistema de tratamento deste tipo de efluente é muito complexo. O objectivo geral deste trabalho centrou-se na avaliação e melhoria do sistema de tratamento de águas residuais da Refinaria de petróleo do Porto - Galp Energia, designada por Unidade 7000, que está situada na Leça de Palmeira, conselho de Matosinhos, destinado a remover os principais poluentes de águas contaminadas recolhidas a céu aberto, águas de refrigeração, águas de processo e efluentes sanitários.

Em particular, para procurar atingir o objectivo global fixado, houve necessidade de estabelecer alguns objectivos específicos, designadamente:

INTRODUÇÃO

- Revisão da literatura sobre processos de tratamento convencionais de efluentes de refinarias de petróleo;
- Avaliação da situação actual de funcionamento da ETAR da Refinaria do Porto da Galp Energia, SA;
- Realização de estudos laboratoriais com vista à melhoria/optimização das etapas de tratamento que se revelarem mais ineficientes;
- Proposta de medidas correctivas, em termos de condições de operação ou do próprio sistema de tratamento.

O presente trabalho desenvolver-se-á, capítulo a capítulo, da seguinte maneira:

- No Capítulo 2 apresenta-se uma revisão bibliográfica referente à caracterização dos efluentes de refinarias de petróleo. São indicados os principais poluentes que entram na sua composição, bem como os tipos de tratamento utilizados para a remoção destes poluentes.
- No Capítulo 3 faz-se uma descrição da estação de tratamento das águas residuais (ETAR) da Refinaria de Porto, descrevendo o respectivo sistema de tratamento, com a identificação dos principais problemas detectados no seu funcionamento.
- A avaliação do desempenho das principais unidades de tratamento é apresentada no Capítulo 4, a partir da caracterização físico-química das correntes de entrada e saída das várias etapas de tratamento, em termos de pH, hidrocarbonetos totais, óleos e gorduras, condutividade, SST, CQO, CBO₅, sulfuretos, compostos fenólicos e cloretos e cálculo das respectivas eficiências de remoção.
- No Capítulo 5 são apresentados métodos habitualmente utilizados para a remoção de sulfuretos em águas residuais de refinarias de petróleo e os resultados de ensaios cinéticos de oxidação de sulfuretos, usando diferentes catalisadores e oxidantes. Avalia-se também o efeito da concentração inicial de sulfuretos e da temperatura sobre a cinética do processo.
- No Capítulo 6 faz-se uma descrição sumária do processo de coagulação/floculação química e sua aplicação ao tratamento de efluentes de refinarias de petróleo.

Apresentam-se ainda resultados de ensaios com diferentes coagulantes e uma comparação com os resultados obtidos na ETAR da Refinaria de petróleo do Porto.

- Os resultados referentes às experiências de remoção de hidrocarbonetos por flutuação por ar dissolvido (*DAF*) são apresentados no Capítulo 7. Em particular, foi avaliada a eficiência do processo em função da razão de ar/sólidos (*A/S*).
- No Capítulo 8 faz-se uma abordagem ao processo de tratamento biológico por lamas activadas, determinando-se experimentalmente vários parâmetros do processo, nomeadamente:
 - i. Constante cinética de biodegradação;
 - ii. Fracção de matéria orgânica que é utilizada pelas células para a produção de energia;
 - iii. Fracção de matéria orgânica destinada à síntese de novas células;
 - iv. Velocidade de decaimento do material celular por respiração endógena ou autoxidação;
 - v. Velocidade de consumo de oxigénio dissolvido no processo de autoxidação da biomassa.
- Finalmente apresentam-se no Capítulo 9 as conclusões deste trabalho e sugestões para desenvolvimentos futuros.

Referências

- American Petroleum Institute, *Design and Operation of Oil-Water Separators*. Publication 421, Washington, D.C., American Petroleum Institute, 1990.
- Beeby, J. P., Nicol, S. K., Concentration of oil-in-water emulsion using the air-sparged hydrocyclone. *Filtr. Sep.*, **30**, 141-146 (1993).
- Chakrabarty, B., Ghoshal, A. K., Purkait, M. K., Ultrafiltration of stable oil-in-water emulsion by polysulfone membrane. *J. Membr. Sci.*, **325**, 427-437 (2008).
- Decreto-Lei nº 236/98. Qualidade das águas, em função dos seus principais usos, e normas de descarga das águas residuais na água e no solo, *Diário da República*, I Série-A, nº 176, de 1 de Agosto de 1998.
- El-Kayar, A., Hussein, M., Zatout, A. A., Hosny, A. Y., Amer, A. A., Removal of oil from stable oil-water emulsion by induced air floatation technique. *Sep. Technol.*, **3**, 25-31 (1993).
- Hosny, A. Y., Separating oil from oil-water emulsions by electroflotation technique. *Sep. Technol.*, **6**, 9-17 (1996).
- Li, H.-J., Cao, Y.-M., Qin, J.-J., Jie, X.-M., Wang, T.-H., Liu, J.-H., Yuan, Q., Development and characterization of anti-fouling cellulose hollow fiber UF membranes for oil–water separation. *J. Membr. Sci.*, **279**, 328-335 (2006).
- Mohr, K. S. "Effective Pretreatment for Hydrocarbon/VOC Removal," in proceedings of the WEF Industrial Wastes Technical Conference, Washington, D.C., Water Environment Federation, 1998.
- Nemerow, N. L., Theories and Practices of Industrial waste treatment. in: Addison-Wesley Publishing Co, Inc., Reading, Mass, (1963), pp. 557.

II. Águas Residuais de Refinarias de Petróleo

II.1 Introdução

Há hoje no mundo uma grande discussão a respeito da disponibilidade hídrica nas diferentes regiões do planeta. Mesmo havendo este recurso em quantidade suficiente e disponível a nível mundial, não está distribuído de forma uniforme. Associado a este facto estrutural da disponibilidade hídrica mundial, a ocupação do planeta pelo Homem ocorreu de forma desigual, originando aglomerações urbanas crescentes em regiões de capacidade hídrica limitada, alterando as bacias hidrográficas aí existentes e desequilibrando os ecossistemas.

É com este desafio que se deparam as indústrias nos dias actuais: usar a água, um recurso escasso, nos seus processos produtivos, tendo em consideração a crescente contaminação das águas e a legislação ambiental (Decreto-Lei nº 236/98 de 1 de Agosto). As Refinarias de petróleo, como outras instalações industriais, sofrem directamente as consequências desta escassez e da regulamentação aplicável às descargas das águas residuais.

A refinação de petróleo bruto envolve a transformação deste em produtos úteis, tais como gasolina, gasóleo, querosene, óleos lubrificantes, nafta, diesel, etc. As fases de conversão incluem unidades de destilação e *cracking* catalítico, condensação, isomerização, alquilação, etc.

A Refinaria de petróleo utiliza enormes volumes de água, especialmente para o sistema de refrigeração e dessalinização, vaporização e manutenção de equipamento. Além disso, as águas pluviais e os efluentes sanitários são contabilizados no sistema de águas residuais. De um modo geral, são produzidas cerca de 3,5 a 5 m³ de águas residuais por tonelada de petróleo bruto processado, no sistema de arrefecimento com recirculação (Dold, 1989).

A composição das águas residuais produzidas numa refinaria está relacionada com a complexidade do processo. As águas residuais podem apresentar valores de carência bioquímica de oxigénio (CBO₅) e carência química de oxigénio (CQO) na gama de 150-350 e 300-800 mg/L, respectivamente, fenóis na gama de 20-200 mg/L, óleos e gorduras da ordem de 3000 mg/L, sólidos suspensos num teor superior a 100 mg/L, benzeno na gama de 1-100 mg/L, benzo (a) pireno entre 1-100 mg/L, metais pesados na gama de 0,1-100 mg/L, e outros compostos orgânicos pouco poluentes com concentrações na gama de 0,2-10 mg/L (Dold, 1989).

Numa Refinaria de petróleo podem encontrar-se:

- a) Processos de Separação: têm por objectivo separar o petróleo em fracções, ou processar uma fracção previamente produzida, no sentido de retirar dela um grupo específico de compostos;
- b) Processos de Conversão: visam transformar uma fracção noutra, ou então alterar a constituição molecular de uma dada fracção para melhorar sua qualidade;
- c) Processos de Tratamento: têm por finalidade principal eliminar as impurezas que, estando presentes nas fracções possam comprometer a sua qualidade final;
- d) Processos de Suporte: destinam-se a fornecer meios e complementos aos anteriormente citados, ou a tratar resíduos desses mesmos processos.

A indústria petroquímica e em especial as Refinarias de petróleo dispõem de dois sistemas em que se verifica um maior consumo de água:

- a) Sistema de arrefecimento
- b) Sistema de produção de vapor

Para o sistema de arrefecimento a água necessita de um tratamento simples (filtração, clarificação e ajuste de alcalinidade), enquanto que, para a alimentação às caldeiras, a água necessita de um tratamento mais completo, incluindo uma desmineralização.

O uso de água nas torres de arrefecimento pode constituir uma fonte significativa de problemas ambientais, devido à quantidade de água utilizada, às perdas por evaporação e ao tratamento dos efluentes contaminados. Com as perdas por evaporação nas torres de arrefecimento, os iões Ca^{2+} , Mg^{2+} , Na^+ , CO_3^{2-} , HCO_3^- , SO_4^{2-} e Cl^- , presentes na água, podem aumentar as concentrações e alcançar o limite de solubilidade, dando origem a formação de incrustações. Este fenómeno pode ser evitado mediante uma purga constante da água em recirculação, de forma a não permitir que a concentração de sais atinja a saturação. Porém, com um tratamento adequado, esta água de purga pode ser recirculada novamente para a torre de arrefecimento.

II.2 Características Gerais das Águas Residuais de Refinarias de Petróleo

As características das águas residuais das Refinarias estão relacionadas com a natureza de processos industriais, tipo de matérias-primas processadas, etapas de transformação utilizadas no processo, incorporação de substâncias indesejáveis na água, tipo de indústria e do modelo de gestão aplicado.

A maioria dos estudos encontrados na literatura refere a composição das águas residuais de refinaria em termos de CBO_5 e CQO (Demirci *et al.*, 1998; Jou e Huang, 2003; Soko, 2003; Zhong *et al.*, 2003). Estes parâmetros são importantes para a concepção e dimensionamento das instalações de tratamento, mas não indicam a composição específica das águas residuais que pode ser essencial para um tratamento específico, como, por exemplo, a clarificação do efluente após o tratamento secundário. O conhecimento da composição também pode ser interessante para estudos da poluição marinha ou monitorização de determinados poluentes produzidos numa refinaria, antes do seu destino final.

Paralelamente ao estudo de caracterização dos efluentes das Refinarias, Beychok (1967) relata que a composição das águas residuais produzidas no processo de refinação de petróleo é complexa, devido a existência de uma vasta gama de poluentes como: compostos fenólicos, metais pesados, ferro e sais de ferro, sólidos dissolvidos, sólidos suspensos, óleos e gorduras (totais, livres e emulsionados), cianetos, sulfuretos, amoníaco, iões inorgânicos, azoto

amoniacoal e outros que conferem acidez, alcalinidade, cor e turvação, cheiro, sabor e variação de temperatura.

De acordo com UNEP (1987), o volume e as características dos efluentes produzidos e descarregados pelas refinarias dependem das características do petróleo bruto, do modo de processamento, dos produtos finais, etc.

Esses efluentes são tratados em estações de tratamento de águas residuais nas próprias refinarias, e após este processo são devolvidos ao meio hídrico, ou são enviados para estações de tratamento de águas residuais urbanas, após pré-tratamento, cumprindo requisitos previamente estabelecidos pela entidade gestora. Na Tabela II.1 apresenta-se uma relação entre a idade da refinaria e o caudal e CBO₅ das águas residuais produzidas.

Tabela II.1 Relação entre a idade de Refinaria e o caudal e CBO₅ de águas residuais para uma capacidade de processamento de 100 000 barris/d (NIEAD/COPPE, 2002).

Refinaria	Caudal de efluente 10 ⁶ (L/d)	CBO ₅ (kg/d)	CBO ₅ (mg/L)
Antiga	87,3	5680	65
Mais comum	37,4	2450	65,5
Recente	17,0	1900	111,8

Verifica-se que uma refinaria antiga produz uma maior quantidade de efluentes com menor concentração de CBO₅.

Os efluentes de uma refinaria são constituídos por diversas correntes com suas características próprias. Segundo Beychok (1967) as correntes de efluentes de uma refinaria podem dividir-se em quatro tipos: águas contaminadas colectadas a céu aberto, águas de refrigeração, águas de processo e efluentes sanitários.

As correntes líquidas habituais numa refinaria são apresentadas na Tabela II.2, com indicação do tipo de tratamento geralmente efectuado.

ÁGUAS RESIDUAIS DE REFINARIAS DE PETRÓLEO

Tabela II.2 Correntes líquidas produzidas nas Refinarias de petróleo (NIEAD/COPPE, 2002).

Sistema	Corrente	Sistema de drenagem	Tratamento
Águas isentas de óleo	Águas pluviais	Águas de arrefecimento	Tratamento primário/secundário
	Purga de torres de arrefecimento		
	Condensados de caldeiras		
	Água de condensação (Ar condicionado)		
	Drenagem dos tectos		
	Purga de caldeiras		
Águas contaminadas com óleo	Água de lavagem de filtros	Águas contaminadas colectadas a céu aberto	Separadores de hidrocarbonetos; tratamento primário/secundário
	Águas pluviais em zonas de processo		
	Águas pluviais, bombas de trasfega, mistura e expedição		
	Águas contra incêndio		
	Purgas torres de arrefecimento		
	Águas pluviais em zonas de armazenamento de produtos (excepto GLP e gasolina)		
Saneamento	Drenagem dos tanques	Efluentes sanitários	Tratamento primário/secundário
	Cozinha e casa de banhos		

Na Tabela II.3 são apresentados os principais problemas ambientais associados à descarga de efluentes líquidos de refinarias de petróleo e respectivos processos de controlo.

Tabela II.3 Principais problemas ambientais associados à descarga de efluentes de refinarias de petróleo e respectivos processos de controlo (Jones e Harold, 1973).

Problema ambiental	Processo de controlo
Libertação de sulfureto de hidrogénio, que pode formar óxido de enxofre num processo de incineração.	Remoção das águas contaminadas; extracção dos vapores de efluentes líquidos do processo de refinação, a fim de remover H ₂ S
Óleos minerais (hidrocarbonetos) presentes nas águas residuais. Prejudiciais à vida aquática e são persistentes.	Separadores gravíticos: o óleo ascende à superfície da água contaminada e é removido. Arejamento/flutuação: é insuflado ar através da água contaminada, o óleo emerge à superfície e é removido
Compostos orgânicos solúveis presentes nas águas residuais. Muitos destes compostos são tóxicos para a vida aquática. Reduzem o teor em oxigénio dos meios hídricos receptores, o que pode afectar a vida aquática. Podem apresentar um cheiro desagradável.	Tratamento biológico: normalmente através de leito percoladores ou pelo processo de lamas activadas
Compostos fenólicos. São produzidos nos processos de craqueamento (<i>cracking</i>) e extraídos dos produtos do craqueamento. Tóxicos para vida aquática.	Vendidos à indústria química; incinerados; transportados para alto mar; depositados no subsolo, em depósitos convenientemente impermeabilizados de forma a evitar a contaminação das águas subterrâneas; submeter os produtos do craqueamento a hidrogenação, para eliminar a necessidade de extrair os fenóis.

Os valores de CBO_5 nos efluentes das refinarias de petróleo são relativamente baixos em comparação com os de outras indústrias. Por outro lado, a localização típica deste tipo de complexos industriais é geralmente junto ao mar, o que faz com que a rejeição das águas residuais seja feita através de um emissário submarino com a consequente diluição no meio marinho. Por isso, a maioria das refinarias só possuía, como o único sistema de tratamento, um separador gravítico de hidrocarbonetos. No entanto, nos últimos anos, a situação tem-se alterado, tanto nas refinarias como noutras indústrias. As maiores exigências das normas de descarga das águas residuais e a obrigatoriedade do seu cumprimento contribuíram para a redução dos consumos de água e/ou do grau de contaminação e gestão das águas residuais em refinarias de Petróleo.

A gestão das águas residuais produzidas numa refinaria passa pela definição das correntes que é melhor tratar de uma forma combinada e das que devem ser objecto de processos de tratamento independentes. O tratamento na origem de correntes muito contaminadas pode prevenir a poluição de grandes volumes de águas residuais pouco contaminadas. Este tipo de estratégia conduz a uma solução mais económica do que a descarga de todas as correntes para o colector geral das águas residuais da refinaria. O tratamento na fonte permite ainda a recuperação de subprodutos que não seriam economicamente recuperados quando as correntes são misturadas, sendo, ainda, útil como pré-tratamento para as operações de tratamento subsequentes.

As técnicas de controlo do processo incluem a recuperação de produtos químicos não utilizados, a recuperação de subprodutos, a reutilização da água para fins múltiplos, a implementação de técnicas adequadas de limpeza e manutenção com a finalidade de reduzir as fugas e os derrames, a cobertura e confinamento das áreas de drenagem. Estas acções podem reduzir simultaneamente o volume e a concentração de poluentes que necessitam de tratamento (Jones e Harold, 1973). Em alguns casos, os resíduos produzidos num dado processo podem ser utilizados para tratar os resíduos provenientes de outro.

Efluentes fortemente contaminados, como, por exemplo, águas que resultam da lavagem de gases e podem conter amónia, H_2S , fenol, em concentrações superiores à capacidade de tratamento da ETAR, poderiam pôr em risco os ecossistemas dos meios hídricos receptores do efluente descarregado e a saúde pública. Para minimizar estes impactos, esses efluentes devem ser submetidos a um pré-tratamento antes de serem enviados para estação de

tratamento (Melin *et al.*, 1975; Hoogendoorn *et al.*, 1988; Douglas, 1992; Thiele *et al.*, 2003; Lee *et al.*, 2004).

O sistema de arrefecimento consome a maior quantidade de água na refinaria, pelo que se deve promover a maior taxa de reutilização do efluente. Obter uma água com qualidade para ser reutilizada implica um tratamento terciário e torna-se, por isso, necessário efectuar uma avaliação das vantagens e desvantagens, do ponto de vista económico.

Deve salientar-se o facto de que não descarregar efluentes depende sobretudo de uma análise da viabilidade económica, justificada pelas exigências legais mais restritivas. Com menores exigências nas descargas, não era interessante para as empresas tratar ou reutilizar os seus efluentes.

II.3 Tratamento das Águas Residuais de Refinarias de Petróleo

As águas residuais das refinarias de petróleo são submetidas aos seguintes tipos de tratamentos sucessivos: pré-tratamento nas próprias refinarias, tratamento físico, tratamento químico, tratamento biológico e tratamento de clarificação ou afinação.

A eficiência do sistema de tratamento das águas residuais é directamente proporcional à taxa de remoção de poluentes obtida. O processo de remoção dos poluentes é definido em função da sua concentração nas águas residuais e, como consequência, são estabelecidos três tipos de sistemas:

- Sistemas de águas oleosas
- Sistemas de águas limpas
- Sistemas de águas muito contaminadas ou águas de processo

Estes sistemas devem incluir as águas sanitárias, águas de derrame de petróleo e, em alguns casos, águas oleosas contaminadas com tetraetilo de chumbo.

II.3.1 Pré-Tratamento na Refinaria

Os métodos mais importantes de controlo do processo incluem operações de extracção e recuperação das águas ácidas, neutralização de águas alcalinas (contendo soda cáustica), tratamento das águas de lastro, recuperação de fugas de óleo e controlo da temperatura. A

implementação destas práticas permite diminuir as cargas poluentes do efluente à entrada da estação de tratamento das águas residuais e melhorar a eficiência do sistema.

O pré-tratamento das águas ácidas ou alcalinas é realizado directamente nas unidades de processo com vista a reduzir a elevada carga poluente, antes de serem reutilizadas ou enviadas para a ETAR.

As águas sulfídricas e amoniacais contêm sulfureto (H_2S), amoníaco, mercaptanos, fenóis e, por vezes em menor quantidade, ácidos orgânicos solúveis e cianeto.

De acordo com os dados de treze refinarias, compilados pelo *American Petroleum Institute*, a composição das águas sulfídricas e amoniacais em refinarias pode variar nas gamas que se indicam na Tabela II.4.

Tabela II.4 Composição das águas sulfídricas e amoniacais de refinaria (Soria e Chavarria, 1978).

Composição	Gama de concentração	Unidade
H_2S	390-8250	mg/L
NH_3	135-6550	mg/L
Fenóis	100-900	mg/L
pH	7,75-9,25	

O extractor de águas ácidas remove os sulfuretos presentes em águas residuais. Dependendo do valor da temperatura, da pressão e do pH, pode ser removida uma percentagem de amoníaco, fenóis e cianetos. A CQO e a CBO_5 são reduzidas devido à remoção do fenol e compostos de enxofre oxidáveis. A soda cáustica é utilizada frequentemente nas operações de neutralização e extracção de:

- materiais ácidos que podem existir naturalmente no petróleo bruto e em qualquer das suas fracções,
- produtos de reacções ácidas que podem originar-se em diversos processos químicos,
- materiais ácidos formados durante o craqueamento térmico e catalítico, tais como H_2S , compostos fenólicos e ácidos orgânicos.

As respectivas águas residuais contêm sólidos suspensos e dissolvidos, sulfuretos, óleos e outros contaminantes (mercaptanos, sulfatos, sulfitos, fenóis, naftenos e outros compostos

orgânicos e inorgânicos) que podem provocar toxicidade, consumo de oxigénio, cheiro, sabor e cor.

Os procedimentos usados para o tratamento destas águas incluem a rejeição directa, após diluição, para lagoas ou poços; métodos químicos (regeneração por destilação com arraste de vapor, oxidação com ar, neutralização) e métodos físico-químicos (neutralização com gases de chaminé, extracção).

O tratamento de águas alcalinas (com soda cáustica) por oxidação tem como objectivo a redução do teor em sulfuretos, mas os processos de oxidação não são aplicáveis a sodas fenólicas porque os fenóis inibem a oxidação. O processo de neutralização é aplicável a sodas fenólicas e sulfídricas. Quando as sodas fenólicas cáusticas são neutralizadas, os óleos ácidos do *crude* são separados e deste modo removidos da água residual. A maioria dos fenóis surgirá na fracção oleosa, mas uma parte significativa pode permanecer na água residual sob a forma de fenolatos.

Numa estação de tratamento, o teor elevado de óleos na corrente de entrada causa problemas no tratamento primário e nos processos de lamas activadas ou de leitos percoladores, podendo interferir com a actividade biológica e a transferência de oxigénio. As concentrações elevadas de sulfuretos e mercaptanos podem ser tóxicas para os microrganismos no processo de tratamento biológico. Os fenóis também podem causar problemas devido à formação indesejável de clorofenóis se houver uma desinfecção com cloro. Normalmente a água de lastro não é descarregada no sistema de drenagem da refinaria porque as descargas intermitentes de elevado volume, com concentrações extremamente elevadas de óleo, perturbariam o funcionamento da estação de tratamento de águas residuais. Deste modo, estas águas são tratadas separadamente, através de aquecimento, decantação e, por vezes, filtração. O óleo recuperado é enviado para o sistema de óleos derramados.

O benzeno, os fenóis e os hidrocarbonetos, em geral, podem ser removidos mais eficazmente no local onde são gerados do que na estação de tratamento, depois de misturados com águas residuais de outras origens.

A temperatura das águas residuais deve ser controlada de modo a reduzir a volatilização e assegurar o bom funcionamento do tratamento biológico, pelo que o seu controlo tem vindo a ter uma importância crescente à medida que as normas de descarga se tornam mais exigentes.

Reduzir a energia térmica enviada para o meio receptor sem alterar o processo produtivo é apenas possível através do aumento da reutilização de água nas torres de arrefecimento e permutadores de calor. Algumas refinarias recorrem a torres de arrefecimento como processos de tratamento biológico, especialmente para os resíduos fenólicos.

As lamas resultantes do processo de refinação e as lamas produzidas no tratamento biológico das águas residuais são geralmente desidratadas e incineradas ou depositadas em aterro. A incineração das lamas deve ser cuidadosamente controlada para prevenir a poluição atmosférica (Jones e Harold, 1973).

II.3.2 Tratamento Físico

O tratamento físico é a primeira etapa de tratamento numa estação de tratamento de águas residuais das refinarias, onde é feita a separação física de materiais insolúveis ou imiscíveis na água. Nesta etapa dá-se alguma redução da carência bioquímica de oxigénio (CBO_5), carência química de oxigénio (CQO) e, por vezes, fenóis e inclui as seguintes operações: gradagem, trituração, separação gravítica de matérias em suspensão e remoção de óleos e gorduras e escumas. A jusante, podem existir ainda processos de flutuação, filtração, permuta iónica, desabsorção (*air stripping*) e adsorção (Lund, 1971). Os processos de *air stripping* são usados para remover determinados constituintes de correntes líquidas, como o sulfureto de hidrogénio e o amoníaco. Os fenóis também podem ser extraídos de soluções, embora uma menor eficiência.

A permuta iónica pode ser utilizada para remover substâncias inorgânicas da água residual pré-tratada, mas não é vulgar aplicar um tratamento deste tipo a efluentes de refinarias de petróleo.

O tratamento das águas residuais por adsorção em carvão activado reduz o teor dos compostos aromáticos a níveis aceitáveis para a descarga no meio receptor. O carvão activado em pó também tem sido usado no tratamento biológico por lamas activadas para aumentar a eficiência de remoção de poluentes (Azad, 1976; Mohan e Chander, 2001; Annadurai *et al.*, 2002; Canizares *et al.*, 2002; Yavuz e Koparal, 2006).

A separação gravítica em separadores API (*American Petroleum Institute*) permite remover óleos e gorduras mas não elimina da água substâncias dissolvidas nem promove a quebra de

emulsões. A sua eficiência depende da temperatura da água, da densidade e do tamanho das partículas de óleo e da quantidade e características de matéria em suspensão presente. As lamas que sedimentam podem ser desidratadas e posteriormente incineradas ou depositadas em aterro sanitário (Jones e Harold, 1973). A eficiência de remoção de óleos e gorduras é maior quanto maior for a concentração de óleos no efluente. Por conseguinte, o limite mais baixo de concentração recomendado é de 50 mg/L. Os separadores de óleos de placas paralelas ou inclinadas são equipamentos mais compactos utilizados para a remoção de óleos na forma livre. São constituídos por módulos de placas enrugadas instalados com uma inclinação de 45° que promovem uma redução do tempo de retenção necessário (Beychok, 1967)

O processo de filtração para remoção de óleos pode ser usado individualmente ou associado a separadores gravíticos ou sistemas de flutuação por ar disperso, cuja vantagem reside na flexibilidade de operação e custos reduzidos.

A flutuação por ar dissolvido é uma operação adequada à remoção de óleos e gorduras, sólidos suspensos e hidrocarbonetos, considerando-se essencial a existência de um separador de óleos gravítico a montante, de forma a garantir uma separação significativa da quantidade de óleos a remover. A injeção do ar permite a saturação de uma porção de água residual ou uma porção de efluente em recirculação na unidade de flutuação, arrastando as partículas para a superfície por aderência de microbolhas de ar. Nos efluentes em que uma fracção significativa de óleos se encontra emulsificada, torna-se necessário recorrer à adição de produtos químicos (sais de alumínio, sais de Fe(II) ou Fe(III), sais de cálcio e, ou polielectrólitos orgânicos) numa câmara de mistura rápida antes de serem tratados por flutuação. A flutuação por ar dissolvido com a adição de produtos químicos apresenta um desempenho comparável ao dos separadores gravíticos, mas com uma maior eficiência de remoção de óleos. O processo de flutuação por ar dissolvido pode remover uma certa quantidade de sulfuretos devido à sua oxidação com oxigénio do ar injectado. Pode ocorrer também alguma remoção de amónia se o pH for alcalino (Beychok, 1967; Jones e Harold, 1973).

II.3.3 Tratamento Químico

O tratamento químico engloba os seguintes processos: neutralização, oxidação-redução e coagulação-precipitação (Lund, 1971; Jones e Harold, 1973).

A neutralização é aplicada para controlo do pH em correntes altamente ácidas ou alcalinas. Este processo pode justificar-se a montante do tratamento biológico, para prevenir a corrosão, para evitar a precipitação indesejada de certos compostos, para melhorar a coagulação e sedimentação (Azad, 1976). As refinarias possuem muitas correntes específicas de águas residuais com características ácidas ou alcalinas, mas a combinação destes efluentes produz normalmente um efluente ligeiramente básico, com um pH entre 7 e 10.

A coagulação-precipitação pode ser aplicada a determinadas correntes do processo, sendo a sua validação aferida por meio de ensaios à escala laboratorial ou à escala piloto. O pH, os tempos de coagulação e floculação, a dosagem do coagulante e a afinidade química para o poluente a remover são parâmetros que podem ser ajustados para otimizar o processo. Os coagulantes mais utilizados são sais de alumínio e ferro. Podem ser utilizados adjuvantes de coagulação, tais como bentonite e a sílica activada. O ajuste do pH pode ser efectuado com cal hidratada, soda cáustica e ácido sulfúrico. Os métodos químicos são mais eficientes que os separadores gravíticos (físicos) no que respeita à remoção de óleos emulsionados. A coagulação química pode remover uma maior quantidade de carência bioquímica de oxigénio e de óleos livres, em comparação com flutuação por ar dissolvido. A oxidação química pode ser conseguida usando oxidantes como oxigénio, ozono, permanganato de potássio, hipoclorito de sódio, peróxido de hidrogénio, com vista à redução do teor da carência bioquímica de oxigénio e da carência química de oxigénio. Muitas refinarias utilizam catalisadores (sais de Fe(II) e Fe(III), de alumínio, de manganês, de zinco e de níquel) no processo de oxidação para melhorar a eficiência de tratamento de pequenos volumes de resíduos orgânicos concentrados que não são susceptíveis de serem removidos por outros processos. Este método pode ser usado para a remoção de sulfuretos e fenóis presentes em águas residuais das refinarias.

A eficiência de remoção dos sulfuretos pode atingir valores muito significativos, mas, na presença de óleos pesados de quantidade relativamente elevada ($\geq 5\%$), pode diminuir em cerca de 50%.

II.3.4 Tratamento Biológico

Após o pré-tratamento e o tratamento primário, as águas residuais poderão ser conduzidas ao tratamento biológico, se forem biodegradáveis e não incluírem quaisquer produtos tóxicos. O efluente final, à saída do decantador secundário, poderá ser descarregado directamente no meio receptor, ou afinado num sistema terciário em função da sua qualidade, das exigências do meio receptor e da sua reutilização. As lamas resultantes do tratamento biológico são conduzidas dos decantadores, secundários e primários, se houver mistura de lamas biológicas com lamas primárias, para a linha de tratamento das lamas.

A oxidação biológica tem como finalidade remover substâncias orgânicas dissolvidas nas águas residuais. Os processos de oxidação biológica são habitualmente lamas activadas, leitos percoladores ou lagoas de oxidação (Lund, 1971; Jones e Harold, 1973).

O tratamento biológico pode remover CQO e fenóis em concentrações acentuadas mediante a injeção do oxigénio (normalmente oxigénio do ar), em presença de microrganismos e nutrientes (sais de azoto e fósforo). Por outro lado, o valor de pH muito elevado ou a presença de concentrações significativas de sulfuretos e/ou outros compostos de enxofre poderão ter repercussões negativas sobre o processo.

O processo de lamas activadas é considerado um sistema de tratamento eficaz para remover os compostos orgânicos. As águas residuais das refinarias de petróleo, à entrada do tratamento biológico, não devem possuir teores de n-hexano superiores de 50 a 75 mg/L devido à sua toxicidade e inibição do metabolismo bacteriano. A presença de óleos e gorduras pode contribuir para a diminuição da densidade dos flocos, tornando difícil o processo de decantação das lamas biológicas. A temperatura também assume particular importância neste tipo de processos de tratamento.

Os leitos percoladores, indevidamente denominados filtros biológicos, consistem em leitos de um material inerte, ao qual aderem os microrganismos, através dos quais se dá a percolação do líquido a ser tratado (escoamento descendente). O material de enchimento é normalmente brita, com diâmetro variável entre 25 e 100 mm. São construídos com um dreno inferior para recolha da água tratada e dos sólidos biológicos (biofilme) que se desprendem do material do enchimento. Esse sistema de drenagem é importante, tanto para recolher o efluente tratado como para permitir a circulação do ar através do leito (Jones e Harold, 1973).

O efluente do leito percolador é encaminhado para um decantador, onde os sólidos são separados do efluente final. Na prática, uma parte do sobrenadante pode ser recirculado para a entrada do leito percolador para diluir a alimentação, ajustando a carga orgânica superficial a um valor adequado à boa operação do sistema.

As lagoas arejadas diferem do processo de lamas activadas na medida em que não há recirculação de biomassa a partir do decantador secundário. As lagoas arejadas são mais sensíveis a variações da carga orgânica, substâncias tóxicas e variações da temperatura. O seu desempenho é considerado intermédio entre as soluções mais simples que são as lagoas de oxidação (não arejadas) e as soluções de leitos percoladores ou de lamas activadas (Beychok, 1967).

O desempenho das lagoas de estabilização baseia-se em processos de simbiose entre bactérias e algas, necessitando da luz do sol como fonte de energia primária. Segundo Azad (1976) têm sido usadas com sucesso no tratamento de águas residuais de refinarias, por vezes até como solução de tratamento global.

As lagoas de oxidação podem ser utilizadas quando a área disponível é elevada e de custo reduzido. O oxigénio é fornecido pelo arejamento à superfície e pelas algas presentes na lagoa. São produzidas poucas lamas biológicas uma vez que existem baixas cargas orgânicas na alimentação. Este tipo de tratamento não só é usado como tratamento único mas, também, como uma etapa de afinação ou clarificação de efluente após tratamentos físico-químicos ou biológicos (Jones e Harold, 1973).

A vala de oxidação constitui uma variante do processo de lamas activadas perfeitamente agitada com mistura completa. A biomassa é mantida numa concentração elevada, de 2000-8000 mg/L de SST. A eficiência de remoção neste órgão de tratamento é de 2,5 a 10 vezes superior ao verificado nos processos de tratamento por lamas activadas convencionais (Beychok, 1967).

II.3.5 Tratamento Terciário

O tratamento terciário de efluentes nas refinarias de petróleo, também designado por clarificação ou afinação, permite remover compostos orgânicos refractários e pequenas quantidades de fenóis que não foram eliminados nos processos de tratamento biológico.

O processo de clarificação pode ser efectuado com a adição de produtos como o carvão activado, ozono e, em alguns casos, cloro. A utilização de carvão activado e ozono tem-se revelado mais eficiente neste processo de tratamento. O uso de cloro tem apresentado algumas limitações indesejáveis devido à formação de clorofenóis.

A afinação de efluente após o tratamento secundário deve ter em conta a qualidade do meio receptor e os usos pretendidos para o efluente final. Para a reutilização do efluente final é necessário proceder a uma filtração antes de ser enviado novamente para o processo.

II.4 Tratamento de Lamas

As lamas produzidas nos tratamentos primário e secundário (neste caso, normalmente, lamas activadas) poderão, ou não, ser sujeitas a tratamento posterior face às suas características e ao destino final.

No tanque de flutuação e no decantador primário produzem-se lamas que necessitam de ser estabilizadas por via química ou por via biológica.

A estabilização química de lamas consiste na adição de cal numa razão de 1/3 kg de cal por kg de lama seca. É um processo que se traduz num baixo custo de instalação mas num custo relativamente elevado de exploração, quer ao nível da cal, quer ao nível do transporte e da deposição final. Salienta-se que há um acréscimo de cerca de 1/3 do peso das lamas.

A estabilização biológica de lamas é realizada por digestão, que poderá ser aeróbia ou anaeróbia. A primeira envolve um menor custo de construção, mas um maior custo de exploração decorrente do sistema de arejamento. A escolha entre um e outro sistema deverá ser ponderada em termos económicos e, também, em termos de eficácia e de flexibilidade. A estabilização aeróbia é, neste ponto, superior. Na anaeróbia, para grandes quantidades de lama, poderá ser interessante a recuperação de biogás.

No decantador secundário de um sistema de lamas activadas a funcionar em regime de arejamento prolongado, as lamas estão estabilizadas e não necessitam de tratamento posterior. Ao contrário, em sistemas de lamas activadas de alta e média carga e nos sistemas de biomassa fixa (leitos percoladores e discos biológicos), as lamas terão de ser estabilizadas.

II.4.1 Desidratação e compactação

O sistema de tratamento de águas residuais produz sólidos nos seguintes pontos:

- Desarenadores: areias

Caso se trate de desarenadores não arejados e de pequenos caudais, as areias são retiradas manualmente e depositadas num contentor.

Para caudais maiores, as areias são removidas por bombagem ou por “air-lift”. Para redução da quantidade de água de lavagem das areias, estas poderão ser conduzidas por um parafuso que as transporta para o contentor, permitindo a sua lavagem e desidratação parcial.

- Grades/Crivos/Tamisadores: gradados

Em função do espaçamento (ou do tamanho dos orifícios) produzem-se mais ou menos gradados. Quanto menor for, maior será a quantidade de sólidos retidos. Para a fase líquida há todo o interesse em reter a maior quantidade possível. Todavia, quanto maior a quantidade, tanto maior a quantidade de gradados que deverá ser conduzida para o destino final.

Quando o espaçamento é inferior a 1 cm, os equipamentos deverão possuir limpeza mecânica, telas transportadoras e compactadores de gradados.

A compactação é feita através de um sem-fim, ou parafuso, que vai apertando a passo gradualmente. Na extremidade, os gradados são lançados directamente num contentor.

- Desoleadores: óleos

Os óleos separados terão de ser removidos do processo. Face às suas quantidades e características poderão ser queimados ou conduzidos a destino final.

- Desengorduradores: gorduras

As gorduras deverão ser removidas e em algumas situações são reutilizadas no próprio processo industrial ou num processo derivado.

- Tanques de flutuação, decantadores, digestores: Lamas

Para redução do seu volume, as lamas são desidratadas antes de conduzidas a destino final.

Os sistemas de desidratação mais comuns são os seguintes:

- Leitos de secagem
- Sacos filtrantes
- Filtros de banda
- Filtros-prensa
- Centrífugas

Os leitos de secagem são utilizados quando existe área disponível e o volume de lamas é reduzido. Este processo de secagem envolve elevada mão-de-obra para a remoção das lamas secas.

Os sacos filtrantes são unidades que necessitam de mão-de-obra reduzida. O seu custo de instalação é baixo, utilizando-se preferencialmente para caudais de $10 \text{ m}^3/\text{d}$ (uma unidade de 6 sacos) até $20 \text{ m}^3/\text{d}$ (duas unidades de 6 sacos).

Os filtros de banda são equipamentos de desidratação para caudais de lamas superiores a $20 \text{ m}^3/\text{d}$, por razões económicas. O custo é relativamente baixo, mas a concentração de sólidos na lama desidratada não ultrapassa normalmente 25%. Estes filtros necessitam de mão-de-obra para a exploração, consomem água para lavagem das telas ($6 \text{ a } 10 \text{ m}^3/\text{h}$ por metro de rolo) e periodicamente necessitam da substituição da tela.

Os filtros-prensa apresentam uma eficiência superior, produzindo lamas com cerca de 25% a 30% de sólidos. O seu custo é mais elevado e, como os anteriores, necessitam de água e substituição periódica de telas.

As centrífugas são equipamentos mais caros, mas em contrapartida não exigem mão-de-obra, são de funcionamento automático e não necessitam de água nem de telas. Conseguem-se lamas com uma quantidade de 25 a 30% de sólidos.

Em todos estes sistemas de desidratação, com excepção dos leitos de secagem, recorre-se normalmente a polielectrólitos para conseguir a sicidade desejada.

II.5 Destino Final dos Resíduos das ETAR

A condução dos resíduos e das lamas resultantes do tratamento das águas residuais pode, em algumas situações, não ter outra solução que não seja a de as conservar e armazenar até que existam as necessárias instalações de tratamento de resíduos industriais, ou encaminhá-las para uma empresa especializada no transporte e tratamento deste tipo de resíduos.

Dada esta situação, os sistemas de tratamento deverão incluir soluções destinadas à redução do volume dos resíduos sólidos e lamas produzidas e, se possível, à sua valorização.

Para cada tipo de resíduos produzidos poderão apontar-se as seguintes soluções:

Gradados - Contentorização com compactação prévia e encaminhamento para aterro

Areias - Desidratação seguida de contentorização e encaminhamento para aterro.

Gorduras - Encaminhamento para aterro ou reutilização industrial.

Óleos - Queima.

Lamas biológicas - Aplicação no solo como fertilizante, podendo, ou não, necessitar de correcção química.

Lamas químicas - Se não tiverem na sua composição produtos tóxicos ou perigosos poderão ser conduzidas para aterro. Caso contrário, poderão ser encaminhadas para um Centro de Valorização de Resíduos Industriais ou para um aterro de resíduos industriais perigosos.

II.6 Desenvolvimentos Tecnológicos mais Recentes e Futuro Tratamento

As tecnologias disponíveis e tradicionalmente utilizadas para tratar os efluentes das refinarias têm acompanhado os níveis de remoção de poluentes cada vez mais exigentes impostos pela legislação ambiental. As inovações que se têm verificado não são tanto relativas às tecnologias de tratamento dos efluentes mas sim às alterações introduzidas nos processos de refinação para diminuir os subprodutos gasosos, líquidos e sólidos e incrementar a eficiência energética.

Para evitar a produção de efluentes ácidos, deve investir-se no uso de catalisadores como $\text{BF}_3/\text{Al}_2\text{O}_3$, $\text{SbF}_5/\text{SiO}_2$, zeólitos H-b, $\text{CF}_2\text{SO}_3\text{H}$ fixado em sílica, etc. (IPPC, 2001). Young e

Rivera (1985) descobriram que o fenol podia ser estequiometricamente convertido em metano e dióxido de carbono num digestor anaeróbio de lamas.

Fang *et al* (1996) concluíram que o fenol podia ser removido em águas residuais num reactor UASB (*upflow anaerobic sludge blanket*). Posteriormente, Fang *et al* (2004) demonstraram que o fenol poderá ser removido de águas residuais num reactor contínuo (UASB) à temperatura ambiente sem nenhum co-substrato orgânico.

A indústria de refinação do petróleo continuará a melhorar as operações de tratamento para minimizar as quantidades de hidrocarbonetos nas suas correntes líquidas. Estas águas são contaminadas por pequenos vazamentos, derrames e água de processo, que serão submetidas a uma série de tratamentos para reduzir a concentração dos poluentes. Espera-se que os novos projectos sejam baseados nos modelos de refinarias antigas, com objectivo de melhorar o sistema de tratamento destas águas. O esforço em engenharia poderá ser aplicado nessa solução, para reduzir o consumo de energia, minimizar o uso de produtos químicos, reduzir o custo de operação e minimizar a lama química (e, portanto, os custos com a eliminação dos resíduos produzidos). Isto tornaria possível a promoção de um sistema de tratamento que possa funcionar com baixo consumo de energia, sem a adição de produtos químicos e sem produção significativa de lamas, podendo recuperar 100% dos hidrocarbonetos nas correntes líquidas contaminadas. Embora não seja provável a concepção desse sistema, existem algumas Refinarias técnicas de separação forçada por gravidade que têm servido de referência.

II.7 Considerações Finais

As Refinarias de petróleo enfrentam um desafio contínuo no seu desenvolvimento devido ao facto do estilo de vida da nossa sociedade estar baseado no consumo de petróleo.

A gestão operacional adequada das refinarias é de extrema importância para diminuir os níveis de poluição, reduzir o consumo de água e energia e os desperdícios de matérias-primas e produtos acabados. Esta meta poderá ser alcançada mediante um controlo interno, que englobe a recuperação e reciclagem de subprodutos do processo, a recirculação da água e a redução de derrames e fugas nas tubagens, a diminuição da quantidade de resíduos a serem tratados, contribuindo deste modo para a redução das despesas e melhorando a qualidade dos efluentes a serem tratados.

A reutilização da água em refinarias minimiza a necessidade de captação de água superficial ou subterrânea ou o consumo de água da rede pública.

A revisão bibliográfica efectuada, bem como a informação obtida, permite concluir que a redução dos compostos fenólicos e dos sulfuretos deverá ser efectuada tanto quanto possível na origem, isto é, são recomendados tratamentos parciais das correntes com maiores concentrações destes poluentes. Por outro lado, o tratamento biológico na variante lamas activadas, com a remoção prévia de óleos e gorduras, neutralização, igualização e, eventualmente, oxidação química, é unanimemente apontado como o processo de tratamento capaz de produzir um efluente de melhor qualidade.

O custo do tratamento secundário varia consideravelmente dependendo das operações unitárias nele utilizadas. Os processos de lamas activadas são menos dispendiosos em termos construtivos mas com custos de operação superiores; por outro lado, a um leito percolador está associado um custo de investimento superior mas os custos de operação são mais reduzidos.

Torna-se necessário procurar quantificar sempre o benefício decorrente da redução de poluentes na fonte que, associado a uma linha de tratamento que inclua um processo biológico, garante a qualidade pretendida para o efluente depurado.

Referências

- Annadurai, G., Juang, R. S., Lee, D. J., Microbiological degradation of phenol using mixed liquors of *Pseudomonas putida* and activated sludge. *Waste Manage. (Oxford)*, **22**, 703-710 (2002).
- Azad, H. S., *Industrial Wastewater Management Handbook*. McGraw-Hill Book Company, New York, 1976.
- Beychok, M. R., *Aqueous Wastes from Petroleum and Petrochemical Plants*. Wiley, 1967.
- Canizares, P., Martinez, F., Garcia-Gomez, J., Saez, C., Rodrigo, M. A., Combined electrooxidation and assisted electrochemical coagulation of aqueous phenol wastes. *J. Appl. Electrochem*, **32**, 1241-1246 (2002).
- Decreto-Lei nº 236/98. Qualidade das águas, em função dos seus principais usos, e normas de descarga das águas residuais na água e no solo, *Diário da República*, I Série-A, nº 176, de 1 de Agosto de 1998.
- Demirci, S., Erdogan, B., Ozcimder, R., Wastewater treatment at the petroleum refinery, Kirikkale, Turkey using some coagulants, and Turkish clays as coagulant aids. *Water Res.*, **32**, 3495-3499 (1998).
- Dold, P. L., Current practice for treatment of petroleum refinery wastewater and toxics removal. *Water Qual. Res. J. Can.*, **24**, 363-390 (1989).
- Douglas, J. M., Process synthesis for waste minimization. *Ind. Eng. Chem. Res.*, **31**, 238-243 (1992).
- Fang, H. H. P., Chen, T., Li, Y. Y., Chui, H. K., Degradation of phenol in wastewater in an upflow anaerobic sludge blanket reactor. *Water Res.*, **30**, 1353-1360 (1996).
- Fang, H. H. P., Liu, Y., Ke, S. Z., Zhang, T., Anaerobic degradation of phenol in wastewater at ambient temperature, in Trends in Sustainable Production. *Water Sci. Technol.*, **49**, 95-102 (2004).
- Hoogendoorn, G. C., Abellon, R. D., Essens, P. J. M., Wessenlingh, J. A., Desorption of volatile electrolytes in a tray column (sour water stripping). *Chem. Eng. Res. Des.*, **66A**, 483-502 (1988).
- IPPC (2001) Integrated Pollution Prevention and Control. Best Available Techniques for Mineral Oil and Gas Refineries. E. Comission.
- Jones, Harold, R., Pollution Control in the Petroleum Industry, Noyes Data Corporation, New Jersey. (1973).
- Jou, C. J. G., Huang, G. C., A pilot study for oil refinery wastewater treatment using a fixedfilm bioreactor. *Adv. Environ. Res.*, **7**, 463-469 (2003).
- Lee, S. Y., Lee, J. M., Lee, D., Lee, I., Improvement in steam stripping of sour water through an industrial-scale simulation. *Korean J. Chem. Eng.*, **21**, 549-555 (2004).

- Lund, H. F., *Industrial Pollution Control Handbook*. McGraw-Hill Book Company, New York, 1971.
- Melin, G. A., Niedzwiecki, J. L., Goldstein, A. M., Optimum design of sour water strippers. *Chem. Eng. Prog.*, **71**, 78-82 (1975).
- Mohan, D., Chander, S., Single component and multi-component adsorption of phenols by activated carbons. *Colloids Surf., A*, **177**, 183-196 (2001).
- NIEAD/COPPE, *Curso de Tratamento de Efluentes na Indústria de Petróleo; Núcleo Interdisciplinar de Estudos Ambientais e Desenvolvimento* - NIEAD, COPPE/UFRJ 2002.
- Soko, W., Treatment of refinery wastewater in a three-phase fluidized bed bioreactor with a low density biomass support. *Biochem. Eng. J.*, **15**, 1-10 (2003).
- Soria, F. L., Chavarria, J. M., *Técnicas de Defensa del Medio Ambiente. Labor, S. A. edition, Barcelona*, 1978.
- Thiele, R., Brettschneider, O., Repke, J. U., Thielert, H., Wozny, G., Experimental investigations of foaming in a packed tower for sour water stripping. *Ind. Eng. Chem. Res.*, **42**, 1426-1432 (2003).
- UNEP, *Environmental Management Practices in Oil Refineries and Terminals. - An Overview*; United Nations Environment Programme, Paris, 1987.
- Yavuz, Y., Koparal, A. S., Electrochemical oxidation of phenol in a parallel plate reactor using ruthenium mixed metal oxide electrode. *J. Hazard. Mat.*, **136**, 296-302 (2006).
- Young, L. Y., Rivera, M. D., Methanogenic degradation of four phenolic compounds. *Water Res.*, **19**, 1325-1332 (1985).
- Zhong, J., Sun, X., Wang, C., Treatment of oily wastewater produced from refinery processes using flocculation and ceramic membrane filtration. *Sep. Purif. Technol.*, **32**, 93-98 (2003).

III. Estação de Tratamento de Águas Residuais da Refinaria do Porto

III.1 Considerações Gerais

A Refinaria da GALP, no Porto, encontra-se localizada no Complexo Industrial de Matosinhos entre a Boa-Nova e o Cabo do Mundo e foi inaugurada em 5 de Junho de 1970. Esta infra-estrutura ocupa uma área aproximada de 200 ha, dispõe duma capacidade de destilação instalada de 4,8 Mt/ano e a sua configuração processual privilegia a produção simultânea de combustíveis, lubrificantes, produtos aromáticos de base (BTX) para a indústria petroquímica, solventes industriais e ceras de petróleo. É considerada um importante pólo industrial do Norte do País e a única que, a nível nacional, produz aromáticos e lubrificantes.

Possui uma estação de tratamento de águas residuais (ETAR) - Unidade 7000, construída juntamente com a Refinaria que, em 1988, sofreu uma profunda remodelação com vista ao aumento da capacidade de tratamento dos efluentes, permitindo inclusivamente a sua reutilização para fins industriais. A água tratada, e não reutilizada, é enviada para o mar, através de um emissário submarino, em condições que não prejudicam quer a fauna e a flora marinhas, quer os eventuais utilizadores das praias.

As águas residuais da Refinaria são a mistura de todos os efluentes líquidos gerados nas actividades da instalação industrial, incluindo esgoto doméstico. A ETAR dispõe de uma

capacidade de 450 m³/h, e inclui tratamento preliminar, primário, físico-químico, biológico e de afinação, bem como bacias de tempestade com uma capacidade de 10 000 m³. O efluente final é descarregado no mar e as lamas produzidas são removidas da instalação para o exterior com o recurso a uma empresa contratada para o efeito.

III.2 Parâmetros Típicos de Operação

O efluente sofre sucessivamente os seguintes processos de tratamento:

- a) Tratamento físico em decantadores dos tipos *American Petroleum Institute* (API) e *Parallel-Plates-Interceptor* (PPI), para eliminação de hidrocarbonetos e matérias em suspensão;
- b) Tratamento físico-químico em tanques de neutralização, coagulação e flutuação para correcção do pH e eliminação de sulfuretos, matérias em suspensão e hidrocarbonetos residuais;
- c) Tratamento biológico por lamas activadas em duas unidades distintas que funcionam em paralelo, para remoção de substâncias biodegradáveis;
- d) Tratamento de afinação com vista à reutilização de água na Refinaria, envolvendo clarificação, cloragem, arejamento mecânico e filtração.

Do processo de tratamento obtêm-se, além de água clarificada, hidrocarbonetos líquidos que são recuperados e lamas que são removidas por uma empresa especializada. O espessamento e desidratação de lamas são efectuados nas instalações da Refinaria e a água recuperada destes processos segue para a cabeça da ETAR.

Os caudais a tratar são, em tempo seco, cerca de 300 m³/h e, em tempo de chuva, cerca de 450 m³/h.

ESTAÇÃO DE TRATAMENTO DE ÁGUAS RESIDUAIS DA REFINARIA DO PORTO

Os parâmetros típicos de operação são os seguintes para os principais órgãos de tratamento:

a)	Pré - separadores (CB 7031 A/B)	
	caudal máximo em tempo chuvoso	450 m ³ /h
	tempo de retenção	33 min
	velocidade superficial	18 m/h
b)	Separadores (CB 7004 A 1/2/3 e CB 7004 1/2/4)	
	caudal total para os dois separadores	453 m ³ /h
c)	Câmara de oxidação e coagulação (CB 7035/7036)	
	caudal	453 m ³ /h
	tempo de retenção	4 min
d)	Flutuador por ar dissolvido (CB 7037)	
	carga hidráulica máxima, incluindo recirculação	4,2 m/h
	razão de recirculação	40% do afluente máx.
	tempo de retenção	62 min
	pressão de saturação máxima	4,5 atm
e)	Floculador – clarificador (CB 7071)	
	caudal	453 m ³ /h
	tempo de retenção	16 min
f)	Tanque de arejamento (CB 7041)	
	caudal	350 m ³ /h
	carga de CBO ₅	1176 kg/d
	remoção de CBO ₅	82,2%
	carga mássica de CBO ₅	0,245 kg/kg MLSS.d
	concentração de MLSS	3 kg/m ³
	concentração de MLVSS	2,1 kg/m ³
	tempo de retenção	4,6 h
	oxigénio requerido	62 kg/h
g)	Decantador secundário (CB 7042)	
	caudal, incluindo recirculação	550 m ³ /h
	carga hidráulica	0,88 m/h
	tempo de retenção	2,5 h
	carga sobre o descarregador	5 m ³ /m.h
h)	Espressor de lamas (CB 7011)	
	caudal	4,22 m ³ /h
	teor de água nas lamas à entrada	98,75%
	carga superficial	22,5 kg/kg MLSS.d.m ²
	tempo de retenção	47 h

III.3 Descrição do Sistema Geral do Tratamento de Águas Residuais

Considerações Prévias

O esquema geral de tratamento, representado na Figura III.1, engloba as seguintes etapas sucessivas:

a) Fase líquida

- Pré-tratamento
 - remoção prévia de óleo e lamas nos pré-separadores;
 - elevação dos efluentes dos pré-separadores;
 - retenção de caudais excedentários nas bacias de tempestade e a sua posterior elevação para o circuito de tratamento;
 - separação de óleos nos PPI's (*Parallel-Plates-Interceptors*).
- Tratamento físico-químico
 - Neutralização e oxidação dos sulfuretos;
 - Coagulação/floculação química;
 - flutuação.
- Tratamento biológico por lamas activadas - média carga
 - arejamento mecânico;
 - decantação.
- Tratamento com vista à reutilização dos efluentes
 - cloragem;
 - filtração;
 - arejamento mecânico.

b) Lamas

- Espessamento

c) Óleos

- Elevação para o circuito de recuperação de hidrocarbonetos “slops”.

Para o estudo do funcionamento e da avaliação da eficiência de remoção dos poluentes na estação de tratamento da Refinaria de Porto, foram identificados os seguintes pontos de amostragem:

- (01) corrente de saída dos PPI's;
- (02) corrente de saída da câmara de oxidação de sulfuretos e coagulação (COSC);
- (03) corrente de saída do tanque de flutuação por ar dissolvido (FAD);
- (04) corrente de saída do tanque de arejamento (TA);
- (05) corrente de saída do decantador secundário (DS);
- (06) corrente de saída da bacia de arejamento mecânico (BAM).

Na Figura III.1 e Figura III.2 são apresentados o diagrama processual simplificado e os produtos químicos usados no sistema de tratamento, respectivamente.

Diagrama Processual – ETAR

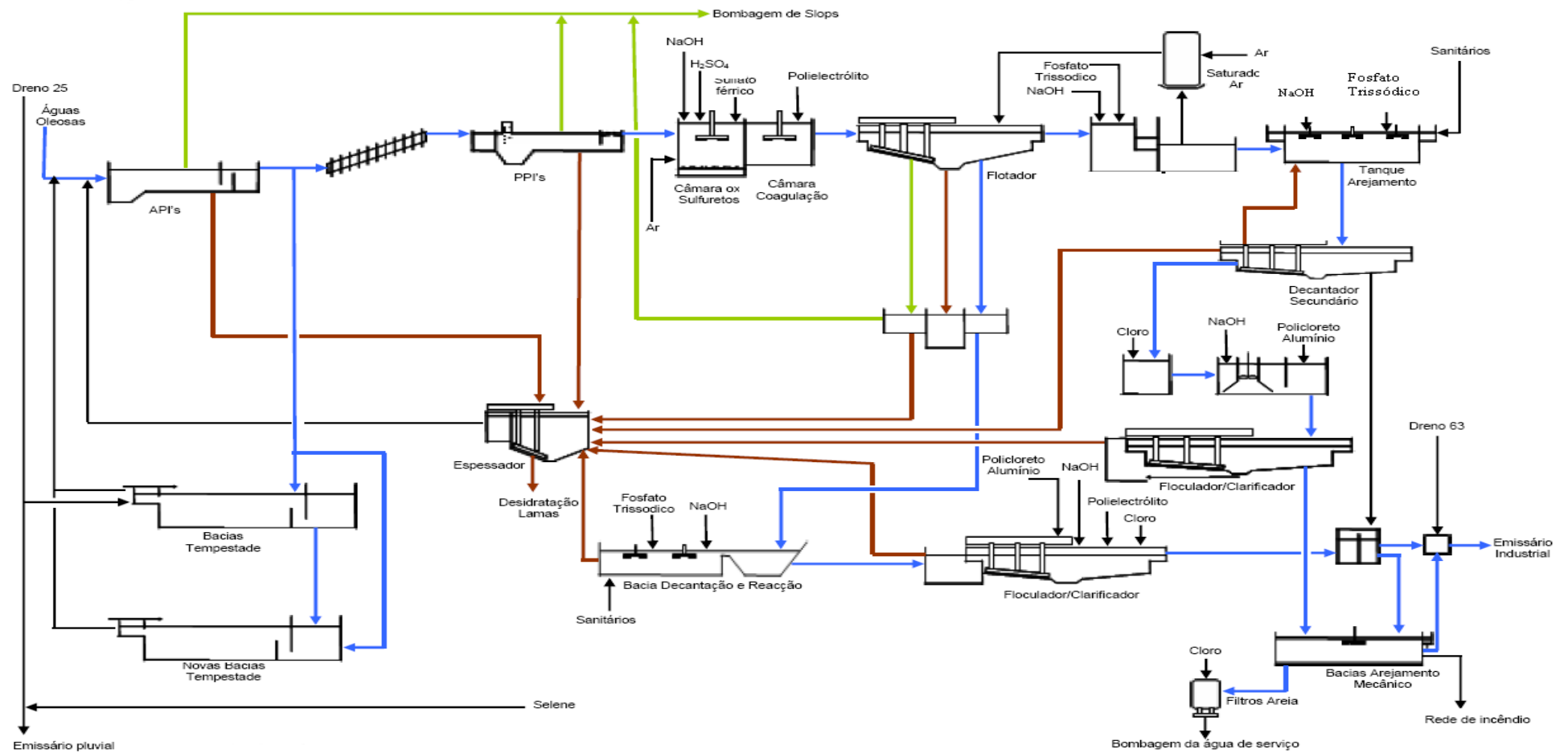


Figura III.1 Diagrama processual simplificado.

ESTAÇÃO DE TRATAMENTO DE ÁGUAS RESIDUAIS DA REFINARIA DO PORTO

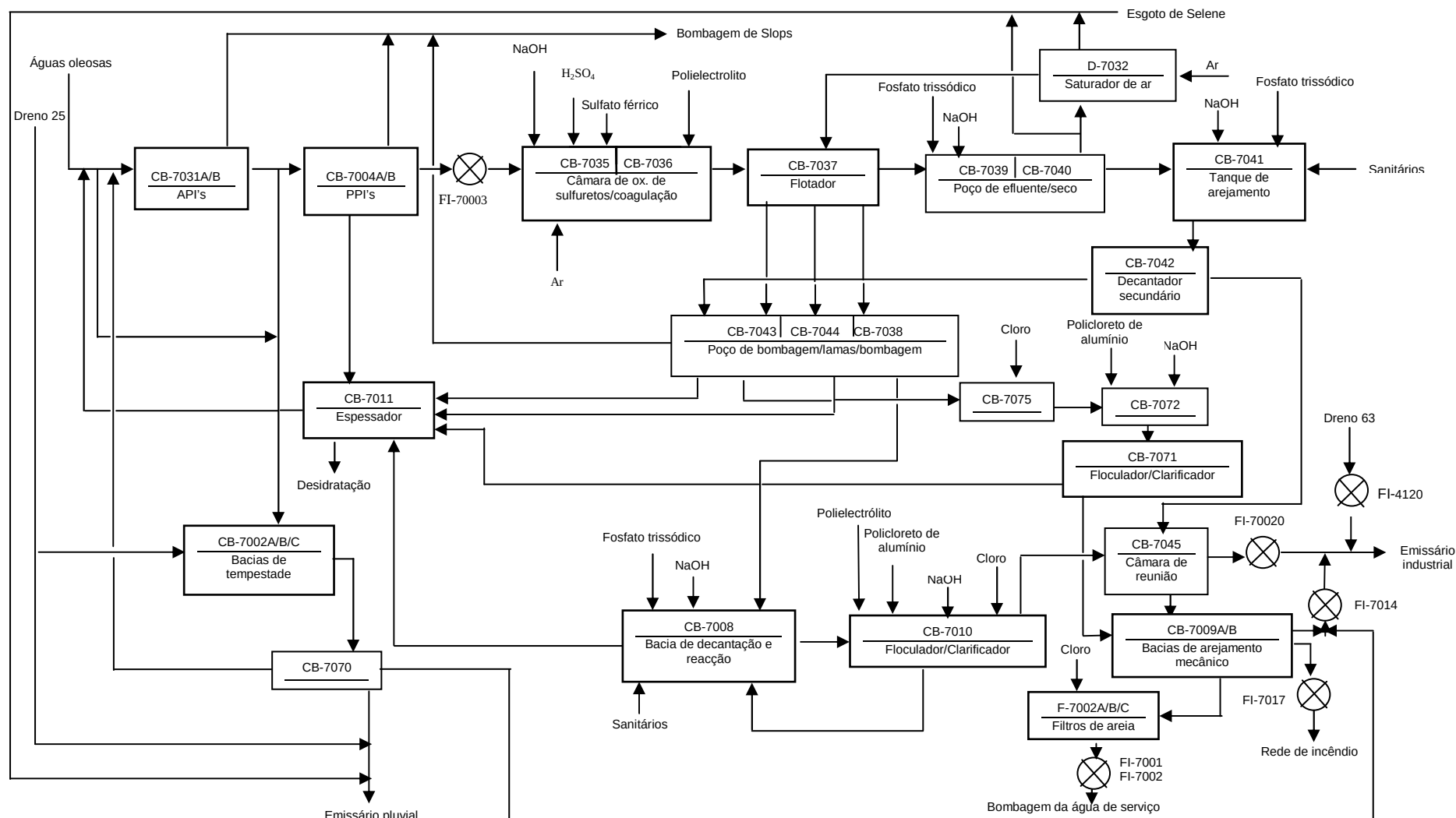


Figura III.2 Diagrama de produtos químicos.

III.3.1 Pré-Tratamento

Remoção Prévia de Óleos e Lamas

Atendendo aos altos teores de óleo normalmente presentes nos efluentes a tratar (industriais e águas pluviais poluídas), o pré-tratamento destes efluentes inclui dois pré-separadores (CB 7031 A/B).

A diferença de densidades óleo/água residual permite a separação destes fluidos, sendo os óleos recolhidos à superfície através de raspadores de gorduras (*oil-skimmers*), descarregados em seguida no poço de bombagem dos pré-separadores (CB 7032) e, finalmente, elevados para “slops”.

As lamas resultantes da deposição dos sólidos decantáveis no fundo dos pré-separadores são bombadas para o espessador de lamas (CB 7011).

Elevação dos Efluentes dos Pré-separadores

Os efluentes dos pré-separadores são bombeados na estação elevatória (CB 7031 A/B) para os separadores de óleo “PPI’s” (CB 7004 A/B).

Retenção de Caudais Excedentários nas Bacias de Tempestade

Quando os caudais a bombear ultrapassam a capacidade máxima de elevação do parafuso de Arquimedes em serviço, isto é, $Q > 450\text{m}^3/\text{h}$, os volumes excedentários são temporariamente armazenados nas bacias de tempestade (CB 7002 A/B/C e CB 7064/ 65).

Separadores de Óleo nos PPI’s

O caudal total de efluentes dos pré-separadores é conduzido aos separadores de óleo (CB 7004 A 1/2/3 e CB.7004 B 1/2/4), na relação 1/2, atendendo a que as capacidades destes órgãos são dupla uma da outra.

A etapa de pré-tratamento completa-se assim nos PPI’s, que promovem uma eficiente separação óleo/água residual e, também, a remoção de sólidos suspensos. Cada um deles consiste numa câmara longitudinal preenchida por conjuntos de pratos paralelos, na qual se

estabelece um regime laminar que, associado à diferença de densidades, permite uma boa separação.

Os óleos são recolhidos através de raspadores de óleos, designados por “oil-skimmers”, escoando-se para os poços de bombagem (CB 7006 e CB 7080) e daí são elevados para “slops”.

As lamas produzidas nos PPI's são descarregadas nos poços de bombagem (CB 7004 A 1/2/3 e CB 7004 B 1/2/4), para serem elevadas para o espessador de lamas (CB 7011).

Nos períodos de chuva, a eficiência dos pré-separadores diminui, cabendo aos PPI's compensar esse decréscimo de rendimento, de modo a serem atingidos os níveis de remoção fixados para a fase de pré-tratamento (pré-separadores e PPI's).

III.3.2 Tratamento Físico-Químico

Após pré-tratamento, os efluentes são submetidos ao tratamento químico que tem por objectivo a correcção do pH e a eliminação dos elementos tóxicos ou inibidores do subsequente tratamento biológico, tais como hidrocarbonetos e sulfuretos.

Neutralização e Oxidação dos Sulfuretos

A correcção do pH é efectuada injectando reagentes neutralizantes - ácido sulfúrico ou soda cáustica - cujas dosagens são reguladas mediante controlo automático deste parâmetro.

Paralelamente, procede-se à injeção de sulfato férrico, sendo a dosagem proporcional ao caudal a tratar. Este reagente serve de catalisador na oxidação dos sulfuretos a tiosulfatos; contrariamente aos sulfuretos, os tiosulfatos não prejudicam o tratamento biológico. O ar necessário à operação é introduzido em contínuo no fundo da câmara de neutralização e oxidação dos sulfuretos (CB 7035/7036), dispondo-se para o efeito de compressores rotativos e de difusores de bolha fina.

A fim de homogeneizar a solução, a câmara de neutralização está equipada com um electro-agitador.

Coagulação/Floculação Química

No processo de coagulação é usado sulfato férrico para provocar a desestabilização das partículas coloidais, por neutralização das cargas eléctricas e retenção num precipitado. A floculação é promovida pela adição de um polielectrólito catiónico (polímero catiónico de carga intermédia, poliacrilamida de alto peso molecular, numa solução de densidade 1,04 g/L).

A agitação mecânica lenta permite a agregação das partículas coaguladas, produzindo-se flocos volumosos, separados posteriormente por flutuação.

Flutuação

A flutuação, por acção de ar dissolvido, faz a separação dos flocos formados no processo de coagulação/floculação das águas residuais. Assim, os efluentes provenientes da operação de coagulação/floculação são introduzidos na base do tanque de flutuação (CB 7037) onde entram em contacto com bolhas finas de ar que se libertam na descompressão dos efluentes do sistema de pressurização. Estas bolhas aderem às partículas em suspensão, formando conjuntos com massa volúmica inferior à da fase líquida e com movimento ascensional, sendo removidos à superfície do tanque.

A produção das bolhas gasosas é obtida num sistema de pressurização, como se descreve a seguir:

- uma fracção do caudal do efluente do tanque de flutuação (cerca de 30 a 40%) é recirculada para um reservatório, onde é saturada com ar comprimido (à pressão de 2.5 kg/cm²) e enviada para o fundo do tanque;
- o ar necessário à saturação do efluente recirculado é fornecido por compressor alternativo ou, em caso de avaria deste, pela rede de ar comprimido da Refinaria;
- a mistura ar/efluente recirculado entra no reservatório saturada de ar e, deste, escoar-se para o tanque de flutuação onde se processa a sua descompressão, permitindo a formação de bolhas de ar cuja acção é essencial para a remoção de matéria flutuável.

III.3.3 Tratamento Biológico por Lamas Activadas - Média Carga

Depois da flutuação as águas são sujeitas a um tratamento biológico por lamas activadas, num sistema de média carga que compreende fundamentalmente:

- fornecimento de oxigénio às águas residuais no tanque de arejamento;
- formação neste tanque de um “licor misto” constituído por água residual, sólidos e biomassa, assegurando a oxidação biológica;
- decantação secundária para separação das lamas do efluente final;
- recirculação duma quantidade bem determinada de lamas para o tanque de arejamento, de forma a garantir a concentração desejada de SSV (sólidos suspensos voláteis);
- extracção das lamas em excesso.

Como se referiu, as reacções de degradação biológica têm lugar no tanque de arejamento, sendo o oxigénio necessário ao desenvolvimento das bactérias fornecido por arejadores de superfície. Estes equipamentos asseguram igualmente a agitação do “licor misto”, de modo a evitar o depósito de lamas e homogeneizar a mistura dos flocos bacterianos e águas residuais.

Bacias de Decantação e Reacção (CB 7008)

Parte do sobrenadante da flutuação é bombeado para o sistema de tratamento biológico inicial. Esta água entra na chamada bacia de reacção (tanque de arejamento) onde se promove a bioconversão da matéria orgânica por bactérias aeróbias adaptadas, que a oxidam e transformam em produtos de metabolismo e biomassa (lamas).

Para enriquecimento do meio em material eminentemente biodegradável, e para assegurar a presença de microrganismos, o esgoto sanitário é bombeado igualmente para o reactor. O equilíbrio em nutrientes (P e N) é conseguido à custa da injeção controlada de fosfato trissódico.

O efluente passa depois para a bacia de decantação, onde as lamas depositam, sendo depois recirculadas para a bacia de reacção (tanque de arejamento) para manter a concentração de biomassa a um nível adequado, ou purgadas quando se atinge um determinado volume.

Floculador-Clarificador (CB 7010)

A fim de adequar o efluente tratado a uma reutilização industrial, a água decantada na unidade CB 7008 é clarificada no floculador-clarificador com injeção de cloro, policloreto de alumínio, polielectrólito e hidróxido de sódio.

As lamas depositadas na zona de decantação deste órgão são permanentemente recirculadas para a zona de reacção, pois promovem a floculação, sendo as excedentárias remetidas para o espessador.

Tanque de Arejamento (CB 7041)

Para o novo tratamento biológico seguem, por gravidade, as restantes águas provenientes da flutuação, ou seja, as que não foram conduzidas para o sistema de tratamento biológico primitivo. Estas águas, depois de receberem nutrientes, vão entrar no tanque de arejamento onde a eliminação dos poluentes orgânicos é feita por via microbiológica.

O oxigénio necessário ao desenvolvimento das bactérias é transferido pela acção de arejadores de superfície, que também asseguram a agitação do conteúdo do tanque, de modo a evitar a deposição de lamas.

Decantador Secundário (CB 7042)

Após o tratamento biológico, as águas são conduzidas para o decantador secundário onde pontes raspadoras, de fundo e de superfície, asseguram a separação entre a água clarificada e as lamas (que ficam à superfície e no fundo).

As lamas ou são recirculadas para o início do tratamento biológico ou são purgadas para o espessador.

Floculador-Clarificador (CB 7071)

A água residual depois de decantada na unidade CB 7042 é enviada para outro floculador-clarificador (CB 7071) com injeção de cloro, hidróxido de sódio e policloreto de alumínio.

As lamas depositadas na zona de decantação deste órgão são, em parte, permanentemente recirculadas para a zona de reacção, sendo as excedentárias remetidas para o espessador.

Bacias de Arejamento Mecânico (CB 7009 A/B)

As águas clarificadas, por qualquer dos processos descritos, são dirigidas para as bacias de arejamento mecânico (CB-7009 A/B) ou para o emissário industrial, sofrendo uma primeira acção de cloragem, por injeção de água clorada na tubagem de alimentação.

Nas bacias, que funcionam como reserva de água tratada, a água sofre um arejamento prolongado, produzido por turbinas superficiais flutuantes, com vista a conseguir-se a oxidação dos produtos mais dificilmente oxidáveis.

A partir daqui, a água é bombeada para a refinaria, para ser reutilizada como água de serviço, sendo a excedentária descarregada no mar através do emissário industrial.

III.3.4 Tratamento das Lamas e Óleos

As lamas produzidas na instalação são elevadas para o espessador de lamas que promove a sua concentração e homogeneização, de modo a reduzir tanto quanto possível os caudais a eliminar.

Afluem ao espessador, por bombagem, lamas de diversa natureza, a saber:

- lamas primárias do pré-tratamento dos efluentes, provenientes dos pré-separadores e PPI's;
- lamas primárias do pré-tratamento físico químico, provenientes do fundo do flutuador;
- lamas biológicas em excesso, provenientes do decantador secundário;
- escumas do tratamento biológico, recolhidas à superfície do decantador secundário.

Uma vez espessadas, as lamas são removidas por uma empresa especializada em processamento de lamas. Estas passam por um processo de desidratação e depois são depositadas em contentores adequados antes de serem enviadas para o destino final. As águas do processo de desidratação são encaminhadas para novo circuito de tratamento.

Relativamente aos óleos recuperados no processo de tratamento, há a considerar:

- óleos do pré-tratamento, provenientes dos pré-separadores, bacias de tempestade e PPI's;
- óleos do tratamento físico-químico, recolhidos à superfície da unidade de flutuação.

O óleo recolhido nas diversas fases de tratamento é enviado, depois de condicionamento adequado, para a armazenagem de petróleo bruto (“slops”).

III.4 Problemas de Funcionamento

Águas residuais provenientes de refinarias de petróleo podem apresentar concentrações muito variáveis de sólidos dissolvidos, óleos e gorduras, hidrocarbonetos alifáticos e aromáticos, ácidos orgânicos, sulfuretos, fenóis, compostos de azoto, cloretos e metais. Com base nestas características gerais, o tratamento das águas residuais pode apresentar alguns problemas:

- é necessária uma elevada área de terreno para sua implementação, principalmente se o tratamento inclui processos biológicos aeróbios;
- o aumento do caudal de água residual à entrada da ETAR poderá estar associado a um aumento da concentração de contaminantes ou provocar flutuações nas cargas poluentes e produzir fortes oscilações de pH, sendo difícil controlar as reacções de ajuste de pH e as dosagens de coagulante para obter uma água tratada correctamente;
- os pré-separadores e separadores de óleos e gorduras devem manter-se sempre em bom estado de funcionamento e nunca poderão exceder a sua capacidade, pois este processo é fundamental para o aumento da eficiência nos outros órgãos de tratamento. Um excesso de óleos e gorduras poderá reduzir a eficiência de remoção no sistema de tratamento;
- é necessário um fornecimento contínuo de oxigénio (ar) e em quantidade adequada. No caso da ocorrência de avarias, ou de obras, provocarem falhas no fornecimento de oxigénio, este terá que ser provisoriamente garantido através de outros meios. Caso contrário, a eficiência da estação de tratamento pode diminuir de tal forma que, no pior cenário, pode dar-se a ruptura completa do processo biológico;
- a dificuldade no controlo da população de microrganismos requer um rigoroso acompanhamento das condições óptimas de pH, temperatura e nutrientes. Alterações no meio fazem os microrganismos alterar também o seu metabolismo, ou ainda, a aclimação de cultura microbiana a determinados compostos pode promover diferentes possibilidades de transformação;
- há necessidade de um tempo relativamente longo para que os efluentes atinjam os padrões exigidos. Pequenas diferenças na estrutura dos compostos, ou na composição dos efluentes, podem afectar significativamente o bom funcionamento de um processo

biológico: se a cultura de microrganismos não reconhecer uma certa substância pode não degradá-la, ou ainda, pode transformá-la em produtos mais tóxicos;

- para evitar problemas de corrosão é necessário efectuar o ajuste de pH, o que é feito com doseamento de ácido sulfúrico ou hidróxido de sódio, mediante controlador automático. O valor de pH não deve ser muito baixo para não afectar o processo biológico aeróbio, inibindo o crescimento bacteriano (deve ter-se em conta que no processo de lamas activadas, por exemplo, são produzidos cerca de 0,9 kg de CO₂ por kg de CQO removida);
- nos períodos de maior pluviosidade são armazenados volumes elevados de águas residuais nas bacias de tempestades, que podem emitir maus cheiros provocados por sulfuretos e outros produtos derivados do petróleo;
- o tratamento biológico por lamas activadas poderá apresentar alguns problemas operacionais que incluem: dificuldades de sedimentação da lama devido a valores da razão alimento/microrganismos inadequados; produção de polímeros extra-celulares, constituídos por lípidos, proteínas e carboidratos que afectam negativamente a sedimentação de lamas biológicas; inibição pela presença de compostos tóxicos, o que exige um tempo muito longo de retenção de lamas; longos períodos de aclimação ou de arranque e de produção de grande quantidade de lama biológica (Tyagi *et al.*, 1992);
- a injeção de cloro deve ser muito bem controlada para evitar a formação de compostos organoclorados;
- a não existência de tratamento prévio de águas ácidas na origem pode proporcionar uma redução da eficiência no sistema de tratamento de águas residuais; nesse caso deve ser efectuada a correcção do pH do efluente antes da entrada na ETAR.

III.5 Considerações finais

O sistema de tratamento da Refinaria do Porto da Galp Energia, designado “Unidade 7000”, tem como principais funções a redução das descargas de poluentes nas águas receptoras, seja através da redução do volume de água utilizada nos processos de refinação, seja pela diminuição das substâncias contaminantes da água, e assegurar que os limites legais dos parâmetros de descarga sejam cumpridos.

A estação de tratamento de águas residuais da refinaria de petróleo de Porto é dotada de tecnologia recente para o tratamento de efluentes líquidos comuns a este sector de actividade.

Porém, uma vez que alguns dos compostos a tratar apresentam uma elevada toxicidade, torna-se imperativo avaliar as tecnologias instaladas, com o objectivo de melhorar a eficiência de remoção desses poluentes.

Tecnologias alternativas, como processos oxidativos avançados, podem ser promissoras, mas a sua aplicação carece de estudos aprofundados. Os tratamentos baseados em processos biológicos são os mais frequentes, uma vez que permitem o tratamento de grandes volumes de efluente, transformando compostos orgânicos biodegradáveis, com custos relativamente baixos.

Para o tratamento de águas residuais oleosas, é necessário, no entanto, efectuar previamente uma caracterização completa, dada a complexidade e diversidade de compostos presentes.

A principal aplicação deste tipo de processo é a remoção da matéria orgânica presente nas águas residuais industriais, usualmente medida na forma de carência bioquímica de oxigénio (CBO_5), carência química de oxigénio (CQO) ou carbono orgânico total (COT). Nos últimos anos, o grande desenvolvimento da microbiologia tem propiciado o aparecimento de diversas alternativas que viabilizam o tratamento biológico de efluentes industriais (Liang *et al.*, 2003).

A maioria dos estudos encontrados na literatura descreve a composição de águas residuais das refinarias com base na CBO_5 e CQO (Demirci *et al.*, 1998; Jou e Huang, 2003; Sokól, 2003; Zhong *et al.*, 2003). Esses parâmetros são úteis na concepção e avaliação das etapas de tratamento mas não fornecem informação sobre a composição específica das águas residuais, que é importante para saber se, após tratamento, poderão reunir as condições exigidas e regulamentadas para serem enviadas para o meio receptor.

É importante salientar também que, nos trabalhos destinados a desenvolver procedimentos de remediação de efluentes, é necessário contar com um rigoroso esquema de avaliação dos processos escolhidos. O desaparecimento de espécies químicas consideradas poluentes nem sempre é um critério seguro porque outras espécies, eventualmente tóxicas, podem ser geradas durante o tratamento. Diversos trabalhos de investigação reportam uma rápida transformação de compostos tóxicos, mas com o aparecimento de substâncias com poder de mutagenicidade muito maior do que os compostos originais (Srivastava e Tyagi, 1995). Tanaka *et al* (1996) estudaram a biodegradação do herbicida p-nitrofenil-2,4,6-triclorofenil éter (CNP). Os autores

observaram uma rápida degradação do CNP com formação de amino-CNP. Porém, o produto da degradação apresentou maior mutagenicidade que o composto original.

Referências

- Demirci, S., Erdogan, B., Ozcimder, R., Wastewater treatment at the petroleum refinery, Kirikkale, Turkey using some coagulants, and Turkish clays as coagulant aids. *Water Res.*, **32**, 3495-3499 (1998).
- Jou, C. J. G., Huang, G. C., A pilot study for oil refinery wastewater treatment using a fixedfilm bioreactor. *Adv. Environ. Res.*, **7**, 463-469 (2003).
- Liang, C., Das, K. C., McClendon, R. W., The influence of temperature and moisture contents regimes on the aerobic microbial activity of a biosolids composting blend. *Bioresour. Technol.*, **86**, 131-137 (2003).
- Sokól, W., Treatment of refinery wastewater in a three-phase fluidized bed bioreactor with a low density biomass support. *Biochem. Eng. J.*, **15**, 1-10 (2003).
- Srivastava, S. K., Tyagi, R., Competitive adsorption of substituted phenols by activated carbon developed from the fertilizer waste slurry. *Water Res.*, **29**, 483-488 (1995).
- Tanaka, Y., Iwasaki, H., Kitamori, S., Biodegradation of herbicide chlornitrofen (CNP) and mutagenicity of its degradation products. *Water Sci. Technol.*, **34**, 15-20 (1996).
- Tyagi, R. D., Tran, F. T., Chowdhury, A. K. M. M., Performance of RBC coupled to a polyurethane foam to biodegrade petroleum refinery wastewater. *Environ. Pollut.*, **76**, 61-70 (1992).
- Zhong, J., Sun, X., Wang, C., Treatment of oily wastewater produced from refinery processes using flocculation and ceramic membrane filtration. *Sep. Purif. Technol.*, **32**, 93-98 (2003).

IV. Avaliação do Desempenho das Principais Unidades de Tratamento

IV.1 Campanhas de Monitorização

Com o objectivo de determinar a eficiência dos processos de tratamento, as correntes de entrada e saída nas diferentes unidades foram caracterizadas em cinco campanhas de amostragem, efectuadas em diferentes épocas do ano (período seco e chuvoso):

- Campanha 1: 18/7/2006
- Campanha 2: 25/6/2007
- Campanha 3: 14/8/2007
- Campanha 4: 10/10/2007
- Campanha 5: 3/12/2007

Na Tabela IV.1 são apresentados os parâmetros analisados, os métodos analíticos usados, o respectivo limite de detecção e os equipamentos utilizados.

AVALIAÇÃO DO DESEMPENHO DAS PRINCIPAIS UNIDADES DE TRATAMENTO

Tabela IV.1 Métodos analíticos e equipamentos utilizados nas análises.

Parâmetro	Método	Aparelho	Limite de Detecção	Marca/Modelo	Referência Bibliográfica
pH	Electrométrico	Medidor de pH	-	HANNA INSTRUMENTS	Standard Methods (1998) APHA 4500-H
SST	Gravimétrico	Balança	0,5 mg/L	...	Standard Methods (1998) APHA 2540-D
SSV	Gravimétrico	Balança	0,5 mg/L	...	Standard Methods (1998) APHA 2540-E
HTP	Partição - Infravermelho	Espectrofotómetro	0,1 mg/L	BOMEM	Standard Methods (1998) APHA 5520-F
Óleos e Gorduras	Partição - Infravermelho	Espectrofotómetro	0,1 mg/L	...	Standard Methods (1998)
	Partição - Gravimétrico	Balança	0,5 mg/L		APHA 5520-D
CQO	Refluxo Aberto	Digestor	10 mg O ₂ /L	G. VITTADINI	Standard Methods (1998) APHA 5520-B
CBO ₅	Diluições	Eléctrodo de OD	< 1,0 mg O ₂ /L	ORION 97-08-00	Standard Methods (1998) APHA 5210-B
Sulfuretos	Iodométrico	-	0,01 mg/L	-	Standard Methods (1998) APHA 4520-F
Azoto Total	Persulfato/Brucina	Espectrofotómetro	1 mg NO ₃ ⁻ /L	PYE UNICAM PU 8600 UV/VIS	Standard Methods (1998) APHA 4500-N
Fenóis	Extracção com Clorofórmio Método fotométrico	Espectrofotómetro	0,5 mg/L	PYE UNICAM PU 8600 UV/VIS	(AFNOR, 1976)
Cloretos	Argentimétrico	-	0,5 mg Cl ⁻ /L	-	Standard Methods (1998) APHA 4500-Cl ⁻ B
Condutividade Eléctrica	Condutimétrico	Condutímetro	0,1µs/cm	HANNA INSTRUMENTS	Standard Methods (1998) APHA 2510-A

Na determinação de azoto total, devido ao elevado teor de óleos e gorduras presente na amostra, foi necessário fazer uma centrifugação durante 15 minutos, para separar essas substâncias. A amostra foi retirada da camada aquosa e diluída (20 a 40x) antes de proceder à determinação experimental, de acordo com o método indicado (APHA, 1998).

Os óleos e gorduras e hidrocarbonetos totais foram determinados em 200 mL de amostra, à saída dos separadores e PPI's e da câmara de oxidação de sulfuretos e coagulação. Como ao longo do processo de tratamento se verificou uma redução significativa da concentração de óleos e gorduras e hidrocarbonetos, a determinação destes parâmetros à saída da unidade de flutuação por ar dissolvido e do tanque de arejamento foi efectuada numa amostra de 400 mL e, à saída do decantador secundário e da bacia de arejamento mecânico, foram necessários 1000 mL de amostra para obter um valor de concentração superior ao limite de detecção.

Na determinação dos sólidos em suspensão, utilizou-se 100 mL de amostra à saída de separadores PPI, câmara de oxidação de sulfuretos e coagulação, tanque de flutuação por ar dissolvido e tanque de arejamento, e 200 mL de amostra à saída do decantador secundário e bacia de arejamento mecânico.

Para a determinação de CBO_5 foi necessário efectuar diluições das amostras de 40 a 60 vezes nos dois primeiros pontos de amostragem, de 20 a 40 vezes no terceiro e quarto pontos de amostragem e, nos dois últimos pontos de amostragem, de 10 a 20 vezes (ver pontos de amostragem no Capítulo3).

IV.2 Resultados de Caracterização

Os resultados obtidos nas cinco campanhas de amostragem, realizadas com o objectivo de analisar as várias correntes líquidas da ETAR, são apresentados no Apêndice A (Tabela A.1 a Tabela A.30) e nas Figura IV.1 a Figura IV.16.

A Figura IV.1 representa os valores de pH ao longo do processo de tratamento.

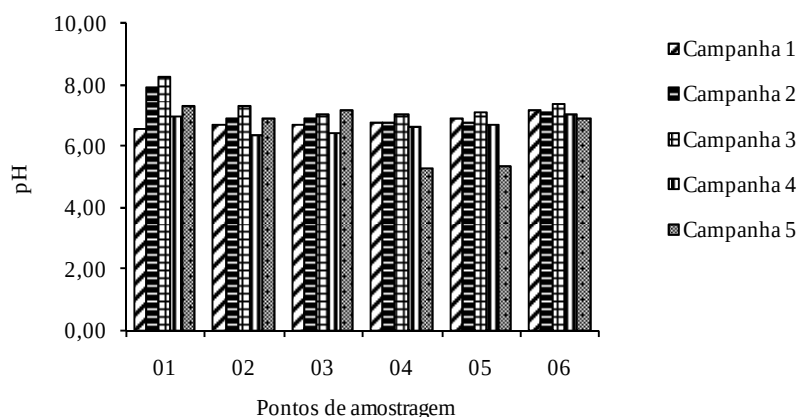


Figura IV.1 Variação de pH ao longo do processo de tratamento.

Os resultados obtidos indicam que os valores de pH se situam na gama de 5,0 a 8,5. O pH à saída dos PPI's apresenta um valor ligeiramente elevado na segunda e terceira campanha de amostragem (7,93 e 8,29, respectivamente) em comparação com as outras campanhas. No entanto, este valor tende a estabilizar para condições aproximadamente neutras, ao longo do processo de tratamento.

AVALIAÇÃO DO DESEMPENHO DAS PRINCIPAIS UNIDADES DE TRATAMENTO

Na quinta campanha de amostragem registou-se uma ligeira diminuição de pH (para um valor da ordem de 5) no tanque de arejamento e no decantador secundário, o que poderá afectar a eficiência de degradação da matéria orgânica no reaktor biológico (lamas activadas).

Os resultados obtidos para a concentração de sólidos suspensos totais (SST) ao longo do processo de tratamento são apresentados na Figura IV.2.

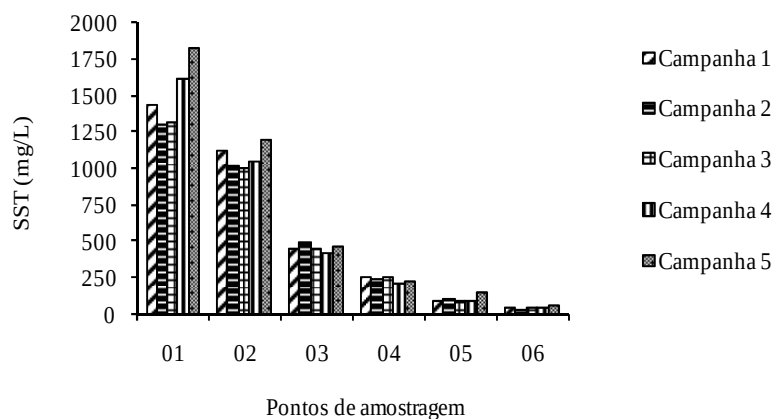


Figura IV.2 Variação da concentração de sólidos em suspensão total ao longo do processo de tratamento.

Verifica-se uma variação considerável de concentração de SST à saída de PPI's nas diferentes campanhas, o que poderá estar relacionado com o período de recolha da amostra (tempo seco ou chuvoso), com o tipo de produto a ser refinado, assim como com o caudal de águas residuais afluentes à ETAR.

Independentemente da variabilidade da concentração de SST nas diferentes campanhas de amostragem, constatou-se que, ao longo do processo de tratamento, as concentrações de SST diminuíram significativamente, atingindo no final valores inferiores a 60 mg/L (ver Apêndice A). De salientar que o valor mais elevado ocorreu em Dezembro de 2007, com tempo chuvoso.

Na Figura IV.3 são apresentados os resultados obtidos da concentração de sólidos suspensos voláteis (SSV) ao longo do processo de tratamento.

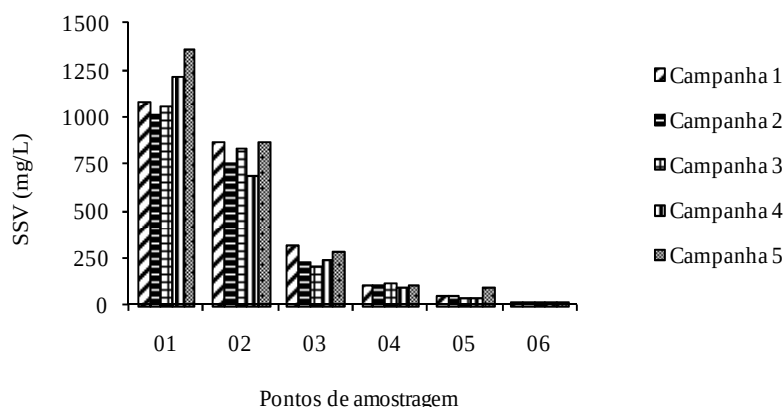


Figura IV.3 Variação da concentração de sólidos suspensos voláteis ao longo de processo de tratamento.

A evolução da concentração de SSV ao longo do processo de tratamento acompanha a concentração de SST. A variação de concentração nas etapas iniciais de tratamento, para as diferentes campanhas de amostragem, vai diminuindo ao longo do processo de tratamento, atingindo-se no final valores médios inferiores a 15 mg/L (ver apêndice A).

A relação entre sólidos voláteis e sólidos suspensos totais, ao longo do processo de tratamento, pode ser visualizada na Figura IV.4.

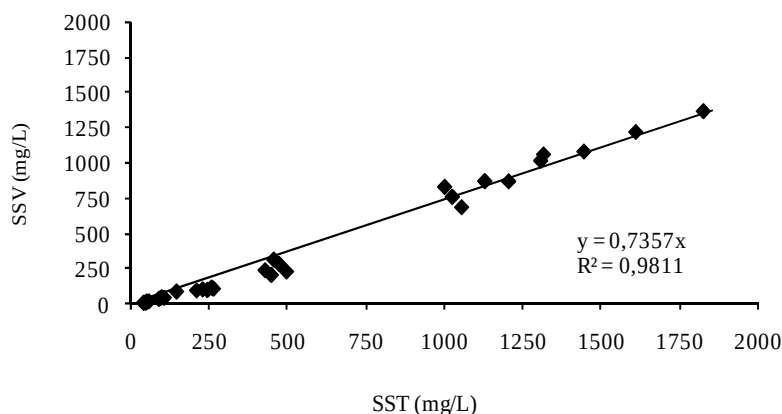


Figura IV.4 Relação de SSV e SST ao longo do processo de tratamento.

A figura mostra uma correlação entre as duas grandezas. Para o conjunto das 5 campanhas realizadas, a concentração de SSV no efluente a tratar representa cerca de 74% do teor de SST.

Os resultados obtidos para a concentração de hidrocarbonetos totais (HTP) ao longo do processo de tratamento estão apresentados na Figura IV.5.

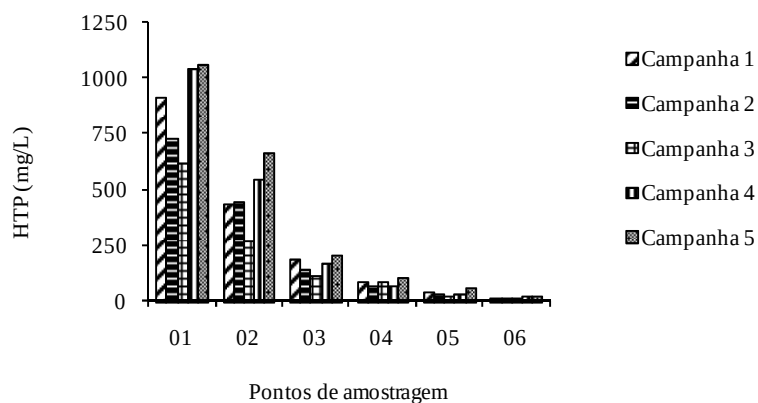


Figura IV.5 Variação da concentração de hidrocarbonetos totais ao longo de processo de tratamento.

A concentração de hidrocarbonetos totais de petróleo (HTP) à saída dos PPI's e da câmara de oxidação de sulfuretos e coagulação (COSC) varia consideravelmente nas diferentes campanhas. Estas correntes apresentaram valores elevados de concentração de hidrocarbonetos nas campanhas 4 e 5, em comparação com os resultados obtidos nas outras campanhas. Consequentemente, o efluente à saída da bacia de arejamento mecânico (efluente final) apresenta valores de concentração de hidrocarbonetos totais de 14,2 mg/L e 16,1 mg/L, respectivamente para as campanhas 4 e 5, valores acima do limite de descarga (VLE=10 mg/L). Este resultado poderá ter sido provocado pelo mau funcionamento dos separadores, interrupção dos órgãos de tratamento para manutenção, excesso de hidrocarbonetos no efluente a tratar, oscilações no valor de pH e/ou possível existência de inibidores (por exemplo, sulfuretos, fenóis) do tratamento biológico por lamas activadas.

A relação entre HTP e SSV ao longo de processo de tratamento está apresentada na Figura IV.6.

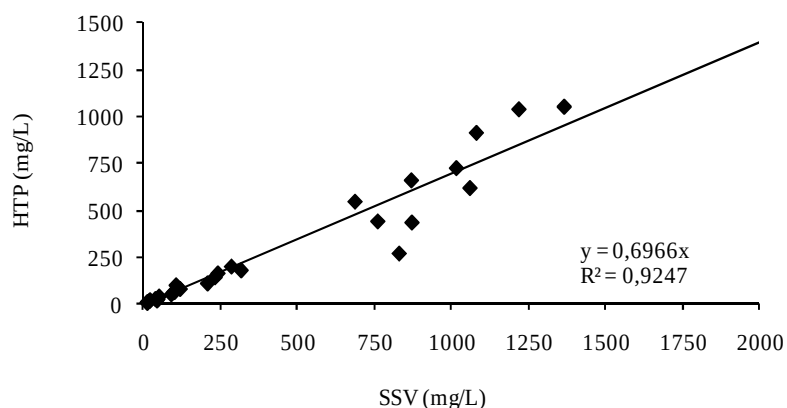


Figura IV.6 Relação entre HTP e SSV ao longo do processo de tratamento.

Existe uma boa correlação entre os resultados dos dois parâmetros. A partir da Figura IV.6 pode concluir-se que cerca de 70% da matéria volátil em suspensão (SSV) corresponde a partículas de hidrocarbonetos.

Na Figura IV.7 apresentam-se os resultados obtidos para a concentração de óleos e gorduras ao longo do processo de tratamento.

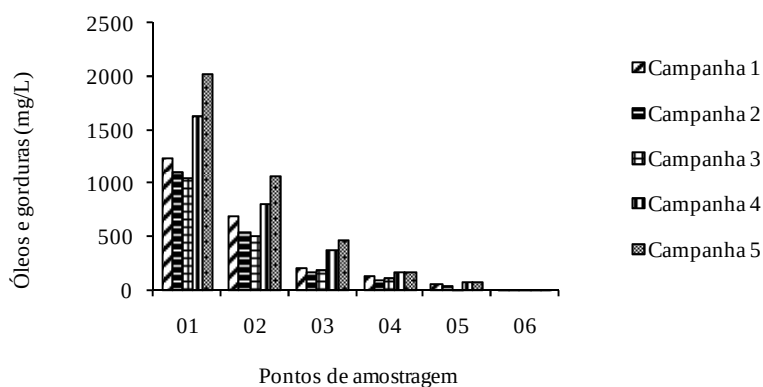


Figura IV.7 Variação da concentração de óleos e gorduras ao longo de processo de tratamento.

Como aconteceu para os hidrocarbonetos, os resultados de concentração de óleos e gorduras obtidos na quarta e quinta campanhas são bastante superiores aos obtidos nas outras campanhas de amostragem.

A relação entre hidrocarbonetos totais e os óleos e gorduras, ao longo do processo de tratamento, está representada na Figura IV.8.

AVALIAÇÃO DO DESEMPENHO DAS PRINCIPAIS UNIDADES DE TRATAMENTO

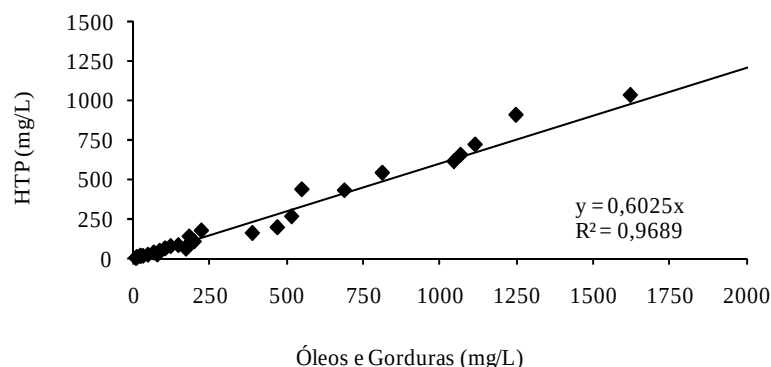


Figura IV.8 Relação entre os hidrocarbonetos totais e óleos e gorduras ao longo de processo de tratamento.

Os resultados obtidos mostram que existe uma boa correlação entre os dois parâmetros e indicam que a concentração de hidrocarbonetos totais (HTP) no efluente a tratar representa cerca de 60% do teor de óleos e gorduras.

Os resultados obtidos para a carência química de oxigênio (CQO) ao longo do processo de tratamento estão representados na Figura IV.9.

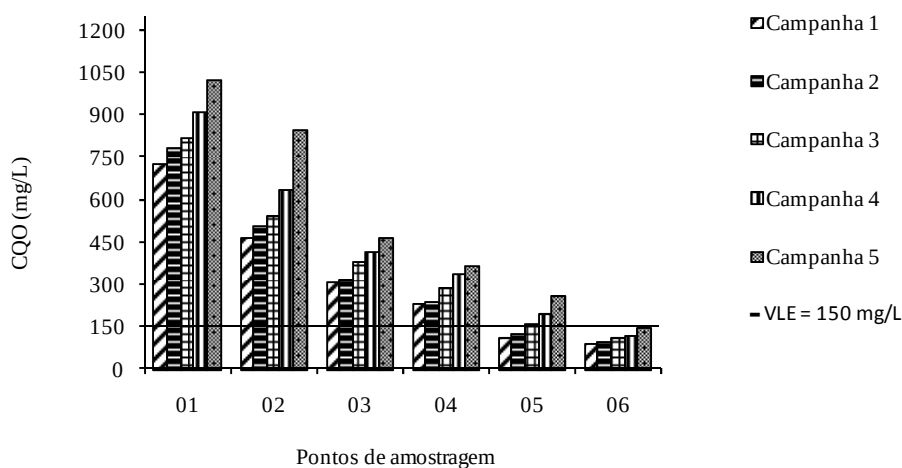


Figura IV.9 Variação da concentração de carência química de oxigênio ao longo de processo de tratamento.

Os valores da CQO no efluente são mais elevados na quarta e quinta campanhas. No entanto, mesmo para estas campanhas os valores no efluente final estão abaixo do valor limite de emissão (VLE=150 mg/L).

Na Figura IV.10 são apresentados os resultados obtidos para a concentração de carência bioquímica de oxigénio (CBO_5) ao longo do processo de tratamento.

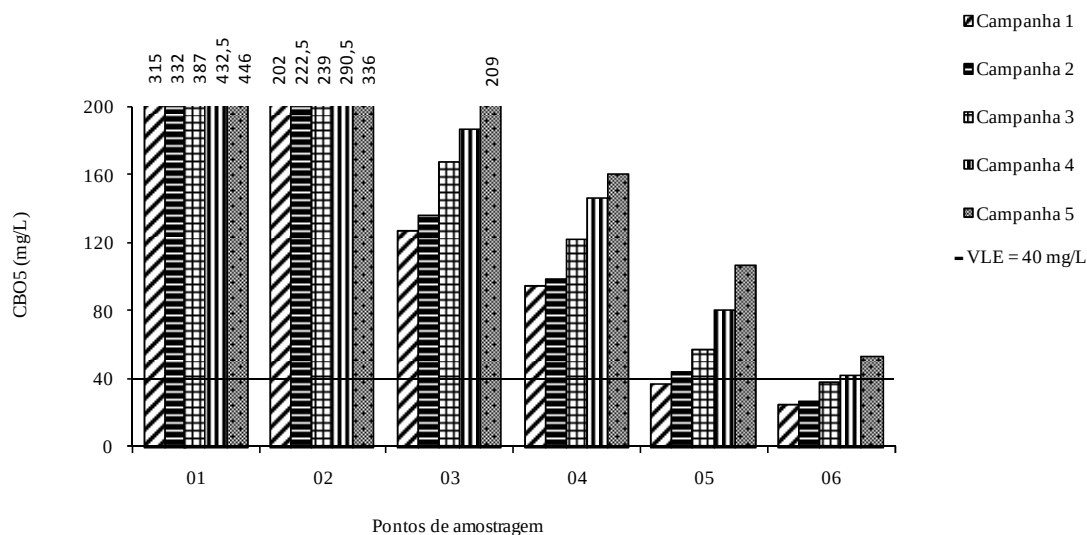


Figura IV.10 Variação da concentração de carência bioquímica de oxigénio ao longo de processo de tratamento.

Tal como nos parâmetros anteriores, os valores de carência bioquímica de oxigénio (CBO_5) são mais elevados nas duas últimas campanhas de amostragem, resultando no efluente final valores de 42,4 mg/L e de 52,7 mg/L, que excedem ligeiramente o valor limite de emissão (VLE = 40 mg/L).

A Figura I.11 mostra que há uma boa correlação entre as concentrações de CBO_5 e CQO, com o CBO_5 a representar cerca de 44% do valor de CQO.

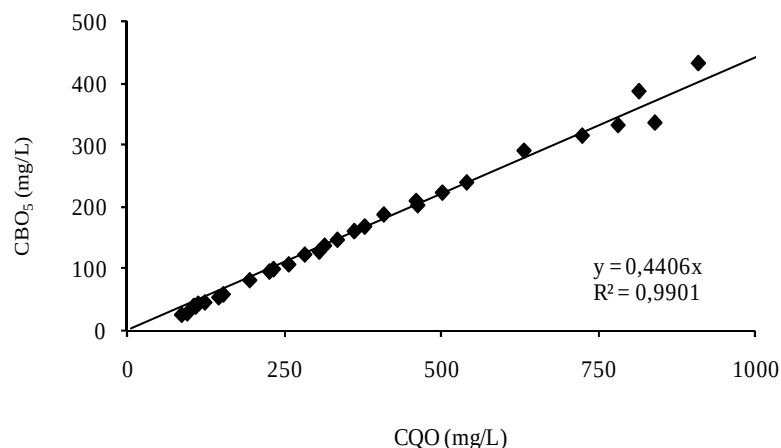


Figura IV.11 Relação entre CBO₅ e CQO ao longo do processo de tratamento.

O valor da relação CBO₅/CQO indica que o efluente é moderadamente biodegradável.

Na Figura IV.12 são apresentados os resultados da concentração de sulfuretos ao longo do processo de tratamento.

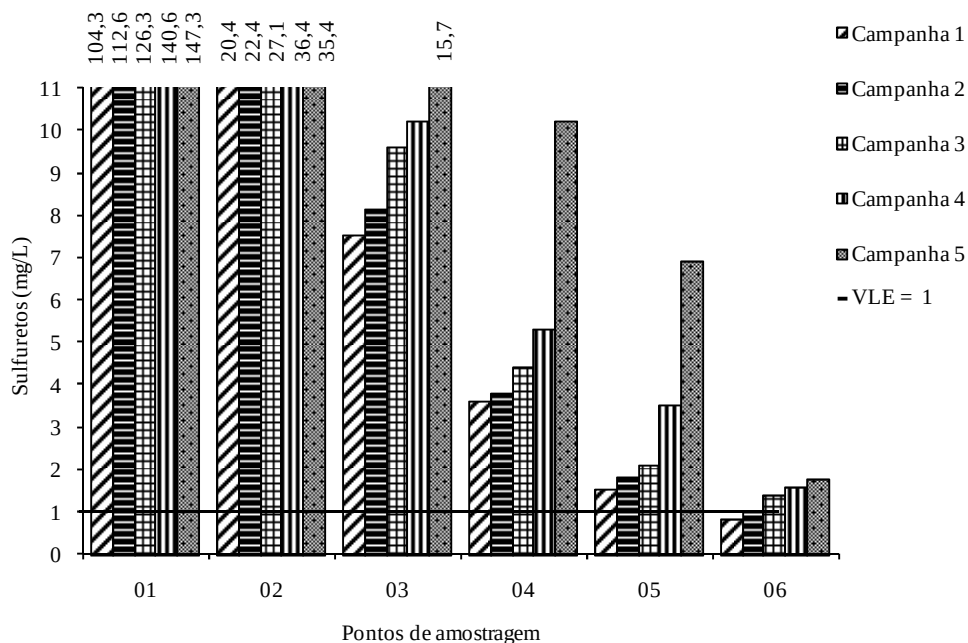


Figura IV.12 Variação da concentração de sulfuretos ao longo do processo de tratamento.

Os resultados indicam uma maior concentração de sulfuretos à saída dos PPI's na quarta e quinta campanhas, 140,6 e 147,3 mg/L, respectivamente. O efluente final, na terceira, quarta e quinta campanha, apresenta concentrações de sulfuretos de 1,4, 1,6 e 1,8 mg/L,

respectivamente, que excedem o valor limite de emissão (VLE=1,0 mg/L). Este fenómeno poderá ter sido provocado por uma menor eficiência de remoção na câmara de oxidação de sulfuretos e coagulação e/ou interrupção do funcionamento de alguns órgãos para manutenção.

Na Figura IV.13 são apresentados os resultados obtidos para a concentração de azoto total ao longo do processo de tratamento.

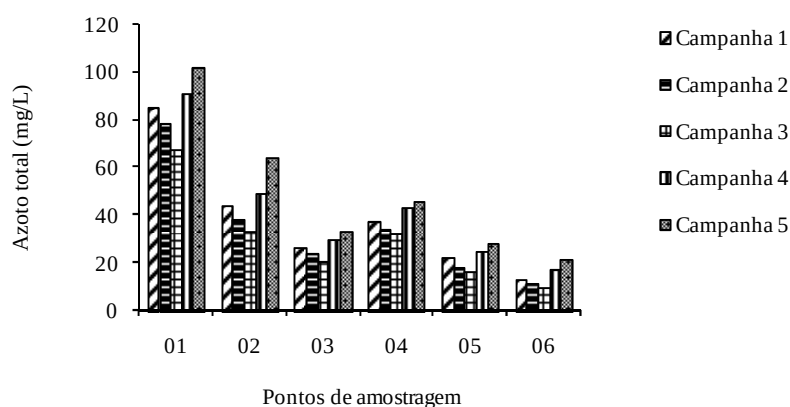


Figura IV.13 Variação da concentração de azoto total ao longo do processo de tratamento.

Verifica-se que há uma redução gradual da concentração de azoto total. No entanto, a jusante do tanque de arejamento (ponto 04), o azoto total sofre um aumento da concentração, que tem origem na introdução de esgoto doméstico nesta etapa do tratamento, de modo a garantir que a remoção de matéria orgânica não é limitada pela falta de nutrientes.

Na Figura IV.14 são apresentados os resultados obtidos para a concentração de fenóis ao longo do processo de tratamento.

AVALIAÇÃO DO DESEMPENHO DAS PRINCIPAIS UNIDADES DE TRATAMENTO

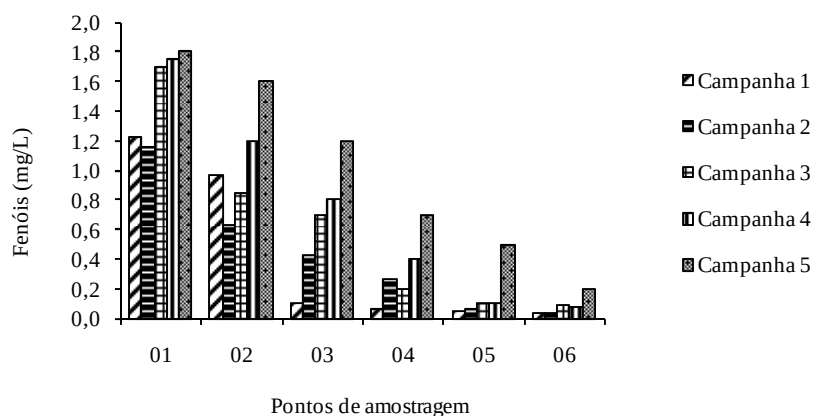


Figura IV.14 Variação da concentração de fenóis ao longo do processo de tratamento.

A concentração de fenol vai diminuindo gradualmente ao longo do processo de tratamento. À saída da ETAR, os valores estão compreendidos entre 0,04 mg/L e 0,2 mg/L, cumprindo o valor limite de emissão (VLE=0,5 mg/L).

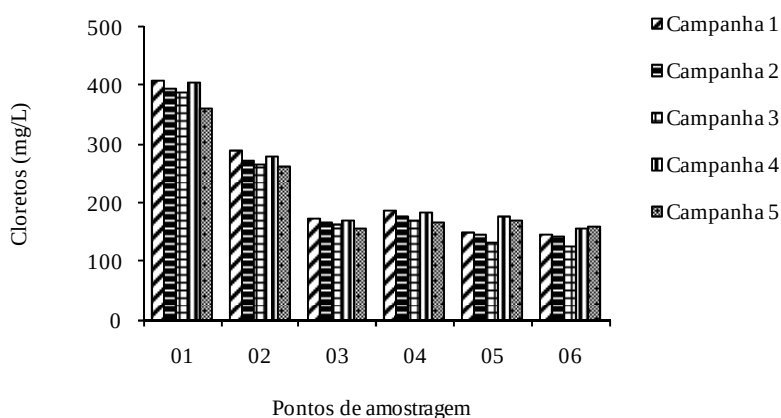


Figura IV.15 Variação da concentração de cloretos ao longo do processo de tratamento.

Os resultados obtidos para a concentração de cloretos (Figura IV.15) indicam um aumento à saída do tanque de arejamento e do decantador secundário em todas as campanhas de amostragem, o que poderá estar relacionado com a introdução de esgoto doméstico, coagulante (poli-cloreto de alumínio) e cloro na fase de clarificação.

Na Figura IV.16 são apresentados os resultados da condutividade eléctrica ao longo do processo de tratamento.

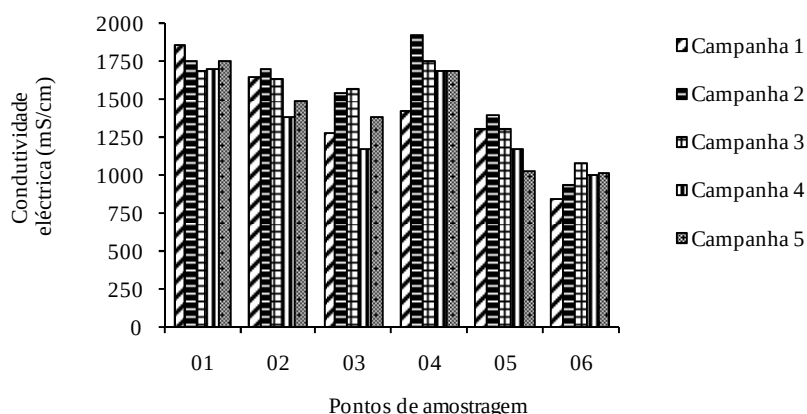


Figura IV.16 Variação de condutividade eléctrica ao longo de processo de tratamento.

A condutividade eléctrica sofre um ligeiro aumento à saída do tanque de arejamento em todas as campanhas de amostragem, o que estará relacionado com a introdução de cloreto, sódio e outros iões presentes no esgoto doméstico.

IV.3 Eficiência de Remoção de Poluentes

Os resultados obtidos para as eficiências de remoção dos poluentes que entram na ETAR, durante as cinco campanhas de amostragens realizadas, são apresentados no Apêndice A₂ (Tabela A.1 a Tabela A.30).

Os resultados da eficiência de remoção de SST ao longo do processo de tratamento são apresentados na Figura IV.17.

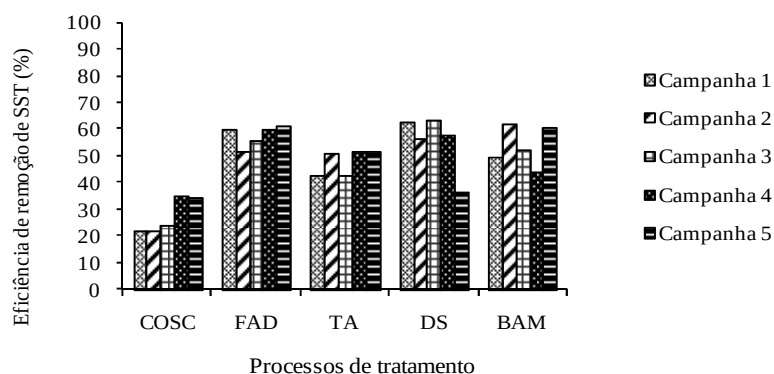


Figura IV.17 Eficiência de remoção de sólidos em suspensão total ao longo do processo de tratamento.

AVALIAÇÃO DO DESEMPENHO DAS PRINCIPAIS UNIDADES DE TRATAMENTO

Verifica-se que as maiores eficiências de remoção de SST ocorrem na unidade de flutuação por ar dissolvido (FAD), no decantador secundário (DS) e na bacia de arejamento mecânico (BAM), com valores compreendidos entre 40 e 63%. A menor percentagem de remoção acontece na câmara de oxidação de sulfuretos e coagulação (COSC) e está na gama dos 20 a 35%.

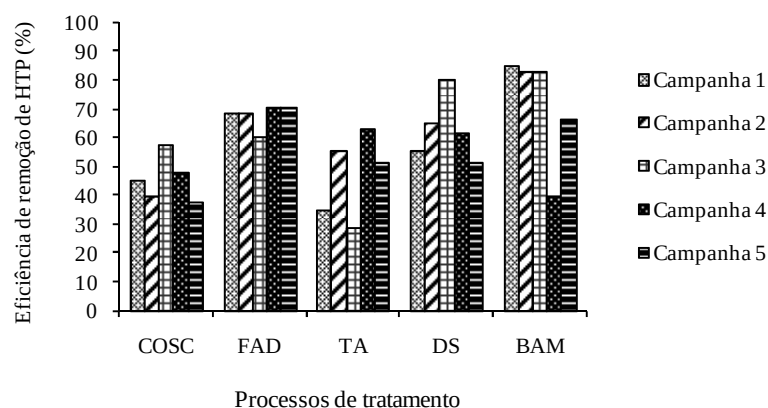


Figura IV.18 Eficiência de remoção de hidrocarbonetos totais ao longo do processo de tratamento.

Os resultados de remoção de hidrocarbonetos apresentados na Figura IV.18 indicam uma maior taxa de remoção na unidade de flutuação por ar dissolvido (DAF), no decantador secundário (DS) e na bacia de arejamento mecânico (BAM). A remoção é menor na câmara de oxidação de sulfuretos e coagulação (COSC) e no tanque de arejamento (TA).

Os valores da eficiência de remoção de óleos e gorduras ao longo de processo de tratamento são apresentados na Figura IV.19.

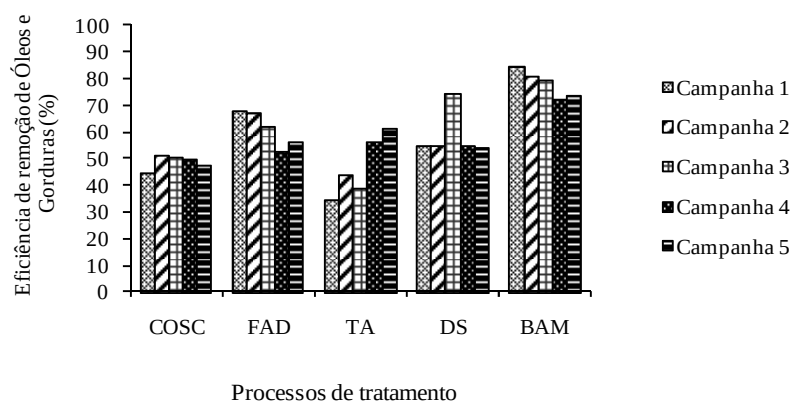


Figura IV.19 Eficiência de remoção de óleos e gorduras ao longo do processo de tratamento.

Tal como para os HTP, a eficiência de remoção de óleos e gorduras em todas campanhas de amostragem foi maior no tanque de flutuação por ar dissolvido, no decantador secundário e na bacia de arejamento mecânico.

Na Figura IV.20 são apresentados os resultados da relação entre a eficiência de remoção de HTP e óleos e gorduras ao longo do processo de tratamento. A figura mostra que as eficiências de remoção são semelhantes para os dois parâmetros, o que está de acordo com a correlação verificada entre as respectivas concentrações.

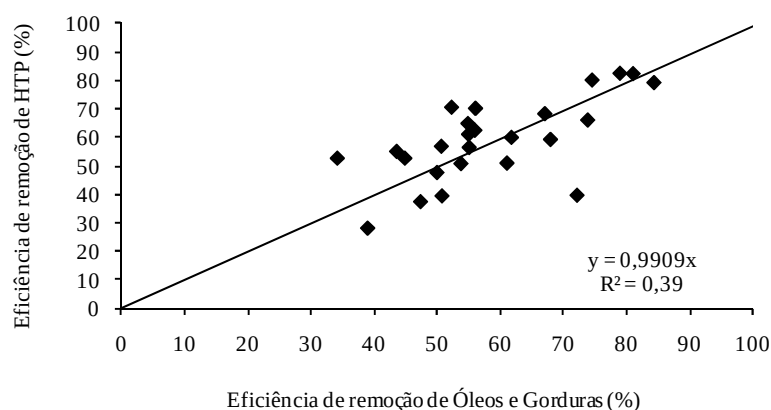


Figura IV.20 Relação entre a eficiência de remoção de HTP e óleos e gorduras ao longo do processo de tratamento.

Na Figura IV.21 é apresentada a eficiência de remoção de CQO ao longo do processo de tratamento.

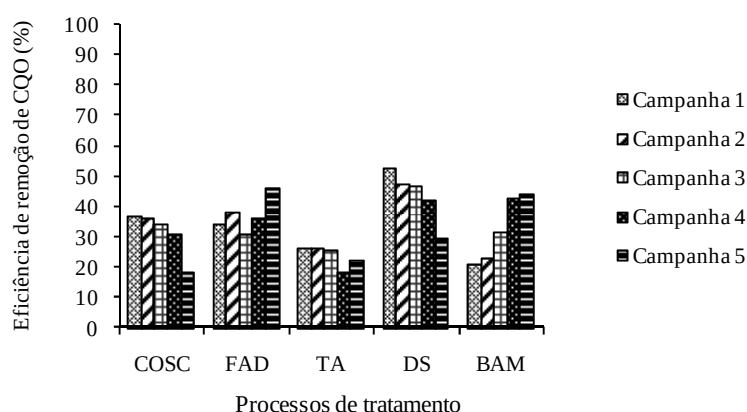


Figura IV.21 Eficiência de remoção da carência química de oxigênio ao longo do processo de tratamento.

A eficiência de remoção de CQO é mais elevada na unidade de flutuação por ar dissolvido, no decantador secundário e na bacia de arejamento mecânico e menor nos restantes órgãos de

tratamentos. O facto de se ter obtido um valor superior no decantador secundário relativamente ao reactor biológico explica-se pelo facto de se ter determinado a CQO total à saída do tanque de arejamento (incluindo, portanto, a biomassa em suspensão).

Na Figura IV.22 apresentam-se os resultados da eficiência de remoção de CBO_5 ao longo do processo de tratamento.

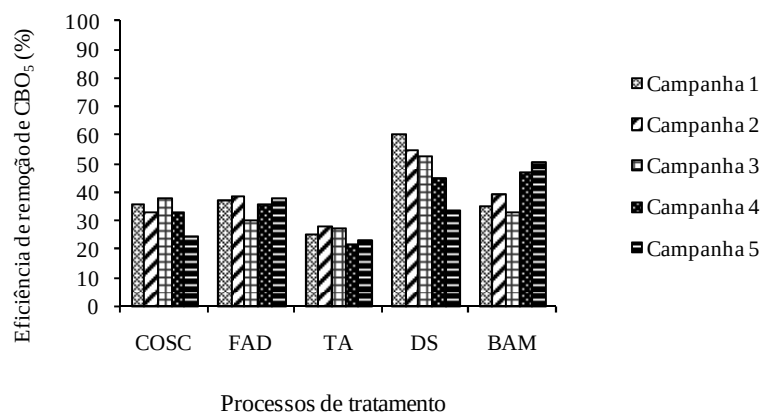


Figura IV.22 Eficiência de remoção da carência bioquímica de oxigénio ao longo do processo de tratamento.

A eficiência de remoção de CBO_5 apresenta resultados semelhantes aos encontrados para a CQO. De salientar que a remoção CBO_5 é relativamente baixa no tanque de arejamento (TA) do sistema de lamas activadas, o que leva a crer que não estará a funcionar em condições optimizadas.

A Figura IV.23 mostra uma eficiência de remoção semelhante para CBO_5 e CQO, ao longo do processo de tratamento, o que está de acordo com a correlação verificada entre as concentrações dos dois parâmetros.

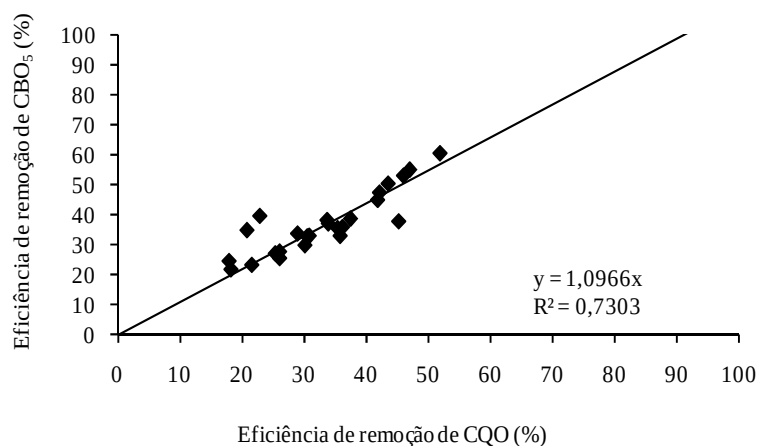


Figura IV.23 Relação entre a eficiência de remoção de CBO₅ e CQO ao longo do processo de tratamento.

Na Figura IV.24 está representada a eficiência de remoção dos sulfuretos ao longo do processo de tratamento.

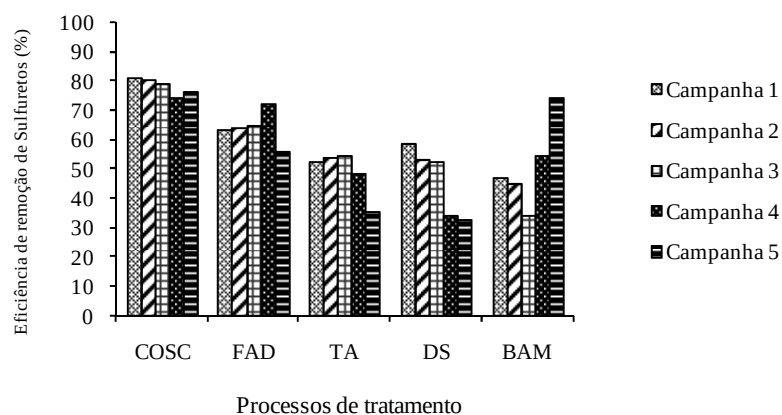


Figura IV.24 Eficiência de remoção dos sulfuretos ao longo do processo de tratamento.

Tal como seria de esperar, a maior remoção de sulfuretos é conseguida na câmara de oxidação de sulfuretos e coagulação, em todas campanhas de amostragem. As eficiências de remoção obtidas estão na gama de 74 a 80%. No tanque de flutuação por ar dissolvido, a jusante, ainda se verifica uma eficiência de remoção de sulfuretos na gama de 60% a 72%. Nos três últimos órgãos de tratamento analisados (tanque de arejamento, decantador secundário e bacia de arejamento mecânico) obtêm-se menores eficiências de remoção, com excepção da bacia de arejamento mecânico, na 5ª campanha, o que deve estar relacionado com a oxidação de sulfuretos nessa bacia (BAM) por adição de cloro.

A eficiência de remoção de fenóis ao longo de processo de tratamento é apresentada na Figura IV.25.

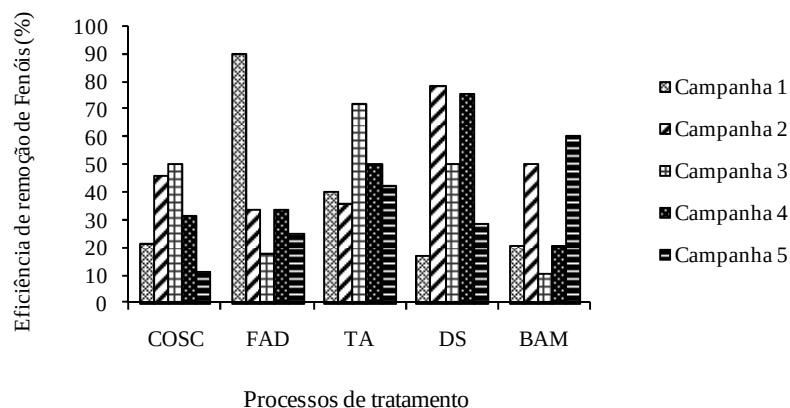


Figura IV.25 Eficiência de remoção dos fenóis ao longo do processo de tratamento.

Os resultados obtidos para a eficiência de remoção de fenóis ao longo do processo de tratamento indicam uma variação irregular de campanha para campanha. A maior taxa de remoção de fenóis foi conseguida na primeira campanha de amostragem, na unidade de flutuação por ar dissolvido (89,7%). No decantador secundário, na segunda e quarta campanhas de amostragem, também se obtiveram eficiências de remoção elevadas (75 e 78%, respectivamente). No tanque de arejamento, a maior eficiência de remoção foi obtida na 3ª campanha (71,4%).

Apesar de toda esta variabilidade, é importante destacar que o efluente à saída da bacia de arejamento mecânico (efluente final) apresenta um teor em fenóis reduzido em todas as campanhas de amostragem, abaixo do valor limite de emissão (VLE= 0,5 mg/L).

IV.3.1 Eficiência de Remoção Global

As eficiências de remoção global dos principais poluentes foram calculadas para as cinco campanhas de amostragem (Figura IV.26).

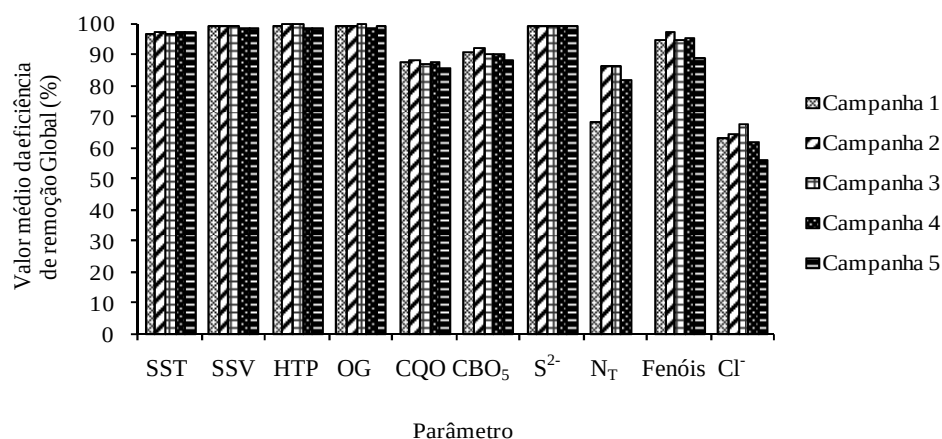


Figura IV.26 Eficiência de remoção de diferentes parâmetros nas cinco campanhas de amostragem.

Os resultados indicam uma eficiência de remoção global, nas cinco campanhas, na gama dos 87 a 99% para todos os parâmetros analisados, com exceção de cloretos e azoto total que apresentam taxas de remoção, respectivamente, na gama dos 56 - 68% e 68 - 86%.

IV.4 Discussão dos Resultados

Como seria de esperar, há uma redução gradual da concentração de SST, SSV, HTP, óleos e gorduras, CQO, CBO₅, sulfuretos, azoto total, fenóis e cloretos ao longo do processo de tratamento das águas residuais da refinaria de Petróleo de Porto.

O processo tratamento apresenta, contudo, algumas deficiências pontuais em termos de remoção de poluentes, devido ao excessivo teor de matéria orgânica em suspensão e à quantidade elevada de óleos e gorduras a remover. O estudo experimental realizado demonstrou que, à saída dos separadores, a concentração de óleos e gorduras é ainda elevada, o que poderia ter um efeito negativo sobre a remoção de alguns poluentes, como sulfuretos e fenóis, a jusante. Na realidade, verificou-se que no efluente final a concentração de fenóis cumpriu sempre o valor limite de emissão (VLE=0,5 mg/L) e a concentração de sulfuretos só em algumas campanhas excedeu, embora ligeiramente, o VLE (1,0 mg/L).

O valor do pH do efluente da refinaria do Porto varia entre 5 e 9, dependendo da matéria-prima e do modo como as operações estão a ser conduzidas. Este parâmetro deve ser sempre controlado e ajustado de modo a que se obtenha uma maior eficiência de remoção da carga poluente, sobretudo nos processos de coagulação/floculação química, oxidação dos sulfuretos

e biológico. As melhores eficiências de remoção foram obtidas para valores de pH na gama de 6,5 a 7,5.

De acordo com o estudo efectuado por Altas e Büyükgüngö (2008), os sulfuretos presentes nas águas residuais das refinarias podem ser removidos com sais de Fe^{2+} e Fe^{3+} , com eficiências entre 62 e 95%, dependendo do valor de pH. No entanto, o ião Fe^{2+} pode ser facilmente oxidado pelo oxigénio do ar, formando-se $\text{Fe}(\text{OH})_3$ a pH neutro ou fracamente alcalino.

O azoto total apresenta uma taxa de remoção baixa ou mesmo nula, provavelmente devido à introdução de azoto orgânico e azoto amoniacal (esgoto doméstico) no tratamento biológico.

A deficiente remoção de cloretos poderá estar relacionada com a introdução de esgoto doméstico ou compostos que geram cloretos, como o coagulante e o cloro na etapa de clarificação.

Verificou-se que a condutividade eléctrica sofre uma ligeira oscilação ao longo do processo de tratamento que poderá dever-se à adição de sulfato férrico, policloreto de alumínio, fosfato trissódico, cloro, ácido sulfúrico e hidróxido de sódio.

Na Tabela IV.2 são apresentados os resultados obtidos para as concentrações médias de poluentes à saída da ETAR da Refinaria e os respectivos valores limite de emissão (VLE), estabelecidos no Decreto-Lei n.º 236/98 de 1 de Agosto.

Tabela IV.2 Concentração de poluentes à saída da ETAR e valores limite de emissão.

Parâmetro		À saída (1)	Legislação –VLE (2) (Decreto-Lei n.º 236/98 de 1 de Agosto)
pH	----	7,13	6,0-9,0
SST	mg/L	48,8	60
Óleos e Gorduras	mg/L	13,7	15
HTP	mg/L	8,9	15
CQO	mg/L	108,8	150
CBO ₅	mg/L	36,9	40
Sulfuretos	mg/L	1,3	1,0
Azoto Total	mg/L	13,8	15
Fenóis	mg/L	0,09	0,5

(1) Valores médios dos resultados experimentais obtidos no efluente final, considerando as cinco campanhas de amostragem efectuadas.

(2) Valores limite de emissão como média aritmética das médias referentes aos dias de laboração de um mês.

Os resultados da Tabela IV.2 indicam que a concentração de sulfuretos excede, embora ligeiramente, o valor limite de emissão à saída da ETAR da Refinaria de Petróleo de Porto. Os restantes parâmetros analisados cumpriram, para o conjunto das 5 campanhas de amostragem efectuadas, o valor limite de emissão.

IV.5 Conclusões

A avaliação do desempenho das principais unidades de tratamento de águas residuais da Refinaria de Petróleo do Porto da Galp Energia foi efectuada com base nos seguintes parâmetros: pH, sólidos suspensos totais, hidrocarbonetos totais, óleos e gorduras, carência química de oxigénio, carência bioquímica de oxigénio, sulfuretos, azoto total, fenóis, cloretos e condutividade eléctrica. Concluiu-se, de um modo geral, que o sistema de tratamento funciona regularmente e que reduz a concentração de poluentes produzidos nas suas instalações. O sistema de tratamento biológico por lamas activadas apresenta, no entanto, eficiências de remoção de CBO₅ e CQO relativamente baixas. Também a eliminação de sulfuretos na câmara de oxidação não ultrapassa valores da ordem de 80%.

O tratamento biológico de águas residuais com estas características é problemático, devido à presença de compostos fenólicos que apresentam problemas de inibição. Pela sua baixa biodegradabilidade, alta toxicidade e impacto ecológico, a United States Environmental Protection Agency (USEPA) apela à redução do teor de fenol nas águas residuais para valores inferiores a 1 mg/L (Hallenbeck e Cunningham, 1986).

De acordo com a literatura (Nemerow e Agardy, 1998), o processo de lamas activadas é o mais eficaz para remoção de materiais orgânicos por via microbiológica; tipicamente, este processo remove 70 a 95% de CBO₅, 30 a 70% de CQO e 65 a 99% de fenóis e cianetos.

No presente trabalho obtiveram-se eficiências de remoção médias no tratamento biológico por lamas activadas de 25,2% para CBO₅, 23,4% para CQO e 47,8% para fenóis, valores significativamente inferiores aos reportados na literatura. Para os restantes parâmetros obtiveram-se as seguintes percentagens médias de remoção: 47,6% para SST, 46,8% para óleos e gorduras, 49,8% para HTP e 48,5% para sulfuretos.

Dos valores obtidos para a eficiência de remoção ao longo do processo de tratamento da ETAR da Refinaria do Porto (eficiência acumulada) dos parâmetros analisados, pode-se

AVALIAÇÃO DO DESEMPENHO DAS PRINCIPAIS UNIDADES DE TRATAMENTO

concluir que o sistema remove significativamente os principais poluentes, com a exceção do azoto total e dos cloretos. A eficiência média de remoção global obtida foi de 96,7% para SST, 98,7% para SSV, 99,1% para HTP, 99,1% para óleos e gorduras, 87,3% para CQO, 90,5% para CBO₅, 99% para sulfuretos, 68% para azoto total, 94,6 para fenóis e 62,8% para cloretos.

Conclui-se, portanto, que a ETAR da Refinaria do Porto remove os principais poluentes entre 60 a 99%. Entretanto, deve promover-se estudo de investigação para a remoção de sulfuretos, CBO₅, azoto e cloretos.

Referências

- AFNOR, Norme Experimentale, Essais des Eaux, *Détermination de l'indice phénol*, T 90-109, AFNOR, avril 1976.
- Altas, L., Buyukgungor, H., Sulfide removal in petroleum refinery wastewater by chemical precipitation. *J. Hazard. Mat.*, **153**, 462-469 (2008).
- APHA, American Water Works Association and Water Pollution Control Federation. 20th eds. Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater, Washington, D.C. APHA, AWWA, WEF, 1998.
- Decreto-Lei nº 236/98. Qualidade das águas, em função dos seus principais usos, e normas de descarga das águas residuais na água e no solo, *Diário da República*, I Série-A, nº 176, de 1 de Agosto de 1998.
- Hallenbeck, W. H., Cunningham, K. M., *Quantitative Risk Assessment for Environmental and Occupational Health*. Lewis Publishers, Chelsea, Mich, p. 121-130, 1986.
- Nemerow, N. L., Agardy, F. J., *Strategies of industrial and hazardous waste management*. 2nd Eds, Van Nortrand Reinhold, New York, 1998.

V. Remoção de Sulfuretos

V.1 Introdução

O sulfureto de hidrogénio é um gás ligeiramente mais pesado do que o ar, tóxico, corrosivo e muito solúvel em água. É um composto que pode resultar da presença de sulfureto (S^{2-}) na água, por alteração do pH, da decomposição anaeróbia de matéria orgânica ou, em particular, da redução de sulfatos.

As águas residuais das refinarias de petróleo para além de serem altamente contaminadas por mistura de hidrocarbonetos, compostos nitrogenados, compostos orgânicos oxigenados e elementos metálicos, contêm compostos de enxofre (Speight, 1999). A acumulação de sulfuretos pode causar problemas que incluem a corrosão das canalizações de drenagem das águas residuais, a libertação de maus cheiros para a atmosfera, a ameaça para a segurança e saúde dos trabalhadores que a ele estão expostos, devido à sua toxicidade, e os impactos negativos sobre o posterior tratamento das águas residuais (Syrett, 1977; Gudas e Hack, 1979; U.S. EPA, 1985; Ko *et al.*, 2006).

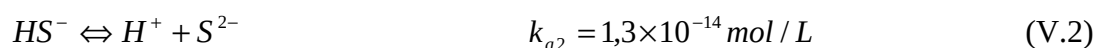
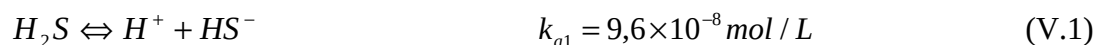
A especiação dos sulfuretos nas águas residuais das refinarias de petróleo depende de uma série de factores, como o tipo de petróleo a ser refinado, a velocidade de escoamento das águas residuais, a concentração de matéria orgânica, a concentração de sulfuretos, a temperatura da água e a ausência de oxigénio (Joyce, 2001).

Os efluentes típicos das refinarias de petróleo podem conter 1 ou 2 mg/L de sulfuretos mas, nalguns casos, dependendo das características do petróleo bruto a refinar, a concentração de sulfuretos nas águas residuais pode atingir 150 mg/L (Marshall, 1973; Altas e Buyukgungor, 2008).

Jacobs e Edwards (1998), num estudo das águas sulfídricas de refinarias de petróleo, concluíram que os sulfuretos são extremamente corrosivos para metais como o ferro, o zinco, o cobre e o cádmio. Oxidam-se em meio aquoso, formando ácido sulfúrico (ou sulfato), que provoca a corrosão da pintura do equipamento metálico e das condutas de água.

O sulfureto de hidrogénio e os sulfuretos de metais alcalinos e alcalino-terrosos são solúveis em água (Sienko e Plane, 1974). Os sais solúveis dissociam-se em iões sulfureto que reagem com os hidrogeniões na água, formando o anião hidrogeno-sulfureto (HS^-) ou sulfureto de hidrogénio (H_2S). As concentrações relativas destas espécies dependem do pH da água e a concentração de sulfureto de hidrogénio aumenta com a diminuição do pH.

Por outro lado, o sulfureto de hidrogénio é um ácido fraco que em meio aquoso se pode dissociar em HS^- e S^{2-} , de acordo as seguintes equações químicas de equilíbrio (Fu e Shen, 1990):



O sulfureto de hidrogénio é a forma mais importante do enxofre em águas residuais e pode prevalecer em equilíbrio com ião hidrogénio-sulfureto (HS^-) e sulfureto (S^{2-}) em solução aquosa e volatilizar, passando para a atmosfera (Lyn e Taylor, 1992).

Para $pH = 7$ a espécie H_2S representa 50% do sulfureto dissolvido, mas quando o pH é de 6,0, representa mais de 90%.

A oxidação do sulfureto de hidrogénio depende da temperatura, do pH e da força iónica. A sua eficiência aumenta com o aumento da temperatura e do pH, até 8. Acima de $pH = 8$, a velocidade de oxidação não depende do pH (Millero *et al.*, 1987).

Durante o transporte dos efluentes e/ou na ETAR, a presença de quantidades elevadas de matéria orgânica e de compostos químicos redutores, a temperatura muitas vezes superiores à temperatura ambiente, provoca uma diminuição do teor de oxigénio dissolvido e pode contribuir deste modo para o aumento da concentração dos sulfuretos (Gao *et al.*, 2001).

O processo de tratamento de águas residuais está sujeito a variações de parâmetros operacionais como o caudal e a concentração de contaminantes, que podem afectar a eficiência de remoção de sulfuretos no tanque de oxidação. Embora algumas dessas variações possam ser previstas ou controladas, a taxa de remoção será mais afectada com perturbações extremas (cargas de choque). De acordo com Wani *et al* (2008), a quantidade de substrato orgânico e as cargas de choque afectam a reacção da oxidação dos sulfuretos.

A utilização de compostos de ferro, como catalisadores, para a remoção de sulfureto de hidrogénio por oxidação com o oxigénio do ar, não é um procedimento inovador. A maioria dos estudos realizados dizem respeito ao tratamento de águas residuais contaminadas com sulfuretos por precipitação, métodos de oxidação química e métodos de oxidação biológica, aplicados de forma independente.

No presente trabalho, estudou-se a remoção de sulfuretos do efluente da refinaria de petróleo por oxidação química. Determinou-se a eficiência da remoção usando diferentes tipos de catalisador e oxidante, a diferentes concentrações e temperaturas.

Finalmente efectuou-se o estudo cinético da reacção de oxidação dos sulfuretos e determinaram-se as respectivas constantes cinéticas dos modelos aplicados.

V.2 Métodos de Remoção de Sulfuretos

O interesse pela remoção dos sulfuretos em águas residuais das refinarias de petróleo é cada vez maior por razões ambientais, de saúde, de emissão de cheiros desagradáveis, e de segurança e corrosão. Uma concentração de 1 ppm de sulfureto de hidrogénio pode provocar irritação e acima de 10 ppm provocar efeitos tóxicos nos organismos vivos (WHO, 1981).

Como se referiu anteriormente, os sulfuretos podem ser eliminados das águas residuais por métodos de precipitação, oxidação química e biológica (Buisman *et al.*, 1990; Janssen *et al.*, 1999).

A precipitação química é feita com iões metálicos de transição para converter os sulfuretos em sulfuretos metálicos insolúveis, na forma de precipitado, mediante um controlo do pH (Spceece, 1996; Poulton *et al.*, 2002; Altas e Buyukgungor, 2008).

A oxidação, catalítica ou não, dos sulfuretos pode ser efectuada com oxigénio (do ar ou puro), com hipoclorito de sódio (cloração), ozono (ozonização), permanganato de potássio e peróxido de hidrogénio (NSF, 1976; Watkins, 1977; Train, 1979; Hill, 1984; Janssen *et al.*, 1999; Nordstrom e Alpers, 1999). Em todos estes processos, além de enxofre elementar, pode também obter-se como produto final, tiosulfato ($S_2O_3^{2-}$), sulfato (SO_4^{2-}) e sulfito (SO_3^{2-}).

Os métodos físico-químicos convencionais para remoção de sulfuretos de águas residuais de refinarias de petróleo implicam grandes investimentos e custos elevados de funcionamento, e podem produzir lamas, difíceis de tratar ou com custos de deposição elevados. Têm-se realizado vários estudos no sentido de encontrar uma solução mais económica, tendo-se chegado ao método de oxidação biológica, que tem como finalidade biodegradar os sulfuretos por meio de microrganismos, na presença de nutrientes (Sublette e Sylvester, 1987; Cho *et al.*, 1992; Buisman e Prins, 1994).

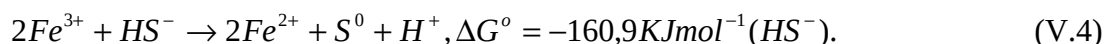
V.2.1 Precipitação

Os sulfuretos dissolvidos nas águas residuais de refinarias de petróleo podem ser removidos por precipitação química, utilizando iões metálicos como: alumínio (Al^{3+}), manganês (Mn^{2+}), ferro (Fe^{2+} ; Fe^{3+}), níquel (Ni^{2+}), cobalto (Co^{2+}), cobre (Cu^{2+}), cádmio (Cd^{2+}), chumbo (Pb^{2+}) e zinco (Zn^{2+}) (Chen e Morris, 1972b; Vazquez *et al.*, 1989; Khanal *et al.*, 2003; Nielsen *et al.*, 2005a; Nielsen *et al.*, 2005c).

Embora o sulfureto de ferro seja mais solúvel do que os sulfuretos de zinco, cobre, níquel, cobalto etc., os sais de ferro (Fe^{2+} ou Fe^{3+}) são frequentemente usados por razões económicas e de toxicidade (Kaksonen *et al.*, 2003).

De acordo com Zhang *et al* (2008) o ião Fe^{2+} pode reagir com os sulfuretos e formar um precipitado (sulfureto ferroso), enquanto que o ião Fe^{3+} pode remover os sulfuretos por oxidação a enxofre elementar, como indicam as reacções químicas que se seguem:





Tanto o ião ferroso como o férrico são eficazes no processo de remoção de sulfuretos dissolvidos, mas na literatura existem afirmações contraditórias sobre o uso e a eficiência destes produtos. Jameel (1989) refere que o cloreto ferroso é duas vezes mais eficaz na remoção de sulfuretos dissolvidos em comparação com o cloreto férrico. Por outro lado, Tomar e Abdullah (1994) concluíram que uma solução de sal férrico é ligeiramente mais eficaz que uma solução de sal ferroso, ou seja, a quantidade de sal férrico necessária à remoção de sulfureto é 20% menor do que a de sal ferroso. O estudo efectuado por Padival *et al* (1995) revela que a mistura de sais ferroso e férrico é mais eficaz para remover sulfuretos dissolvidos em águas residuais das refinarias de petróleo do que cada um dos sais usados individualmente.

V.2.2 Oxidação Química

Oxidação com Oxigénio ou Ar

Os sulfuretos podem ser eliminados quimicamente com a injeção do oxigénio puro ou de ar. Os estudos efectuados por Chen e Morris (1972a) e Fomchenko *et al* (1999) permitiram concluir que a reacção química dos sulfuretos com oxigénio é complexa e pode ocorrer com a formação dos poli-sulfuretos intermediários, para uma relação elevada de sulfureto/oxigénio. A precipitação do enxofre pode limitar a formação dos poli-sulfuretos mas, para uma relação baixa sulfureto/oxigénio, ocorre a oxidação directa a tiosulfato e a outros aniões oxidados, para pH neutro.

Em comparação com os outros métodos de remoção dos sulfuretos, o uso do oxigénio tem muitas vantagens, tais como: redução do custo em produtos químicos, não necessita de tratamento e eliminação de lamas, não causa problemas de precipitação no reactor, melhora a estabilidade do processo e pode converter os sulfuretos a enxofre elementar (Khanal, 2002).

O processo de oxidação do sulfureto com o oxigénio (puro ou do ar) pode ser representado pelas seguintes reacções químicas (Alhajji e Reda., 1994):





Oxidação Catalítica com Ar

Quando a concentração dos sulfuretos nas águas residuais é superior a 50 mg/L há inibição do metabolismo bacteriano (Elvers *et al.*, 1989). Nestes casos, torna-se necessário usar métodos menos convencionais de tratamento antes do tratamento biológico. O método mais eficaz e vantajoso para a eliminação de substâncias tóxicas em fase líquida baseia-se em reacções catalíticas em que a oxidação é completa (Cadena e Peters, 1988; Millero *et al.*, 1989; Sharma *et al.*, 1997; Puig *et al.*, 2005).

O processo de oxidação catalítica dos sulfuretos com oxigénio permite remover cerca de 90% de sulfuretos presentes em águas residuais das refinarias de petróleo (Pashke *et al.*, 1997). Basicamente, este processo de tratamento consiste no arejamento do efluente contaminado com sulfuretos, em presença de um catalisador, por um período 60 a 360 minutos, aproximadamente. A dosagem do catalisador e a quantidade/pressão do ar a injectar depende da concentração dos sulfuretos presentes na água residual.

Como se referiu anteriormente, iões metálicos como Al^{3+} , Mn^{2+} , Fe^{2+} , Fe^{3+} , Ni^{2+} , Co^{2+} , Cu^{2+} , Cd^{2+} , Pb^{2+} e Zn^{2+} são usados como catalisadores para aumentar a velocidade de oxidação dos sulfuretos em presença do oxigénio (Chen e Morris, 1972b; Vazquez *et al.*, 1989).

De acordo com Nanba *et al* (2001), as possíveis reacções químicas de oxidação catalítica dos sulfuretos em presença de oxigénio podem ser representadas da forma seguinte:



Yao e Millero (1996) efectuaram estudos da oxidação dos sulfuretos com oxigénio em presença de um ião metálico como catalisador e concluíram que o enxofre elementar é o principal produto deste processo. A utilização de Fe^{2+} , Fe^{3+} e Ni^{2+} revelou-se mais eficiente, com uma taxa de remoção dos sulfuretos na ordem dos 90 a 100%. Os iões Co^{2+} , Al^{3+} e Mn^{2+} apresentaram uma eficiência de remoção inferior (14 a 65% dos sulfuretos).

Oxidação com Peróxido de Hidrogénio

Para uma razão de 1,3 - 4,0 mg/L de H_2O_2 para 1mg/L de S^{2-} a percentagem de remoção dos sulfuretos atinge 85-100%. No entanto, este método apresenta a desvantagem do curto tempo de vida do peróxido de hidrogénio (menos de 90 min, dependendo da temperatura) (Chang *et al.*, 2007; Zhang *et al.*, 2008).

Ao adicionar H_2O_2 observa-se um aumento da concentração de sulfatos e uma diminuição da concentração de sulfuretos nas águas residuais tratadas. Ksibi (2006) concluiu que as concentrações de sulfureto e sulfato são inversamente proporcionais e para $\text{pH} = 8,62$, os sulfuretos e sulfitos são oxidados pelo peróxido de hidrogénio a sulfatos, de acordo com seguintes reacções químicas:



Oxidação com cloro

O processo de oxidação de sulfuretos com cloro pode ocorrer com a transformação de sulfuretos em enxofre elementar, em função do pH (U.S. EPA, 1992). A eficiência deste processo é baixa devido à reacção do cloro com outros componentes das águas residuais. O cloro pode ser adicionado em solução aquosa (por exemplo, hipoclorito de sódio) ou directamente, na forma gasosa. A reacção química de oxidação é lenta para baixas concentrações de sulfuretos, nomeadamente abaixo de 1 mg/L (Tomar e Abdullah, 1994).

Oxidação com Permanganato de Potássio

De acordo com U.S. EPA (1991) o permanganato de potássio (KMnO_4) é um forte oxidante e, no processo de remoção dos sulfuretos em águas residuais, converte o sulfureto em sulfato. É fornecido normalmente no estado sólido, mas é usado em solução (à volta de 6%). Apresenta a desvantagem de ter um valor comercial elevado.

V.2.3 Oxidação Biológica

A oxidação biológica começou a ser utilizada na década de 1920 para resolver o problema da emissão de cheiro desagradável e o tratamento de solos industriais com biofiltros surge nos Estados Unidos durante a década de 1950, mas esta operação não foi bem compreendida (Carlson e Leiser, 1966). Os compostos causadores de maus cheiros são formados durante a redução bioquímica das matérias inorgânicas ou orgânicas. Muitos solos que apresentam uma pequena capacidade de adsorção química de H_2S , que depende do teor de ferro no solo (Bohn e Fu-Yong, 1989). Concluiu-se que a eficiência de biofiltração no solo e a oxidação microbiana de compostos orgânicos, levando à formação de biomassa e produtos não tóxicos e inodoros como produtos de oxidação do sulfureto, que fornece energia para as células e origina a formação de enxofre elementar e sulfato (Ottengraf, 1986).

O sulfureto de hidrogénio presente nas águas residuais das refinarias de petróleo pode ser removido pelos microrganismos (Trudinger, 1961). Diversos grupos de microrganismos podem oxidar os sulfuretos a enxofre em condições aeróbias e anaeróbias, incluindo:

- Bactérias sulfurosas (aeróbias, por exemplo: *Thiobacillus*, *Beggiatoa*, *Thiothrix*, etc.)
- Bactérias verdes sulfurosas (anaeróbicas; fototróficas por exemplo: *Chlorobium*, etc.)
- Bactérias púrpuras sulfurosas (anaeróbicas; fototróficas, por exemplo: *Chromatium*, *Thiocapsa*, etc.

A maior proporção de enxofre encontra-se na crosta terrestre, em forma de sulfatos minerais, tais como o gesso, e sulfuretos minerais como pirite de ferro. Os oceanos constituem um importante reservatório de enxofre, principalmente na forma de sulfato inorgânico.

Na Figura V.1 apresenta-se um diagrama do ciclo do enxofre, que inclui o processo de oxidação biológica de sulfuretos.

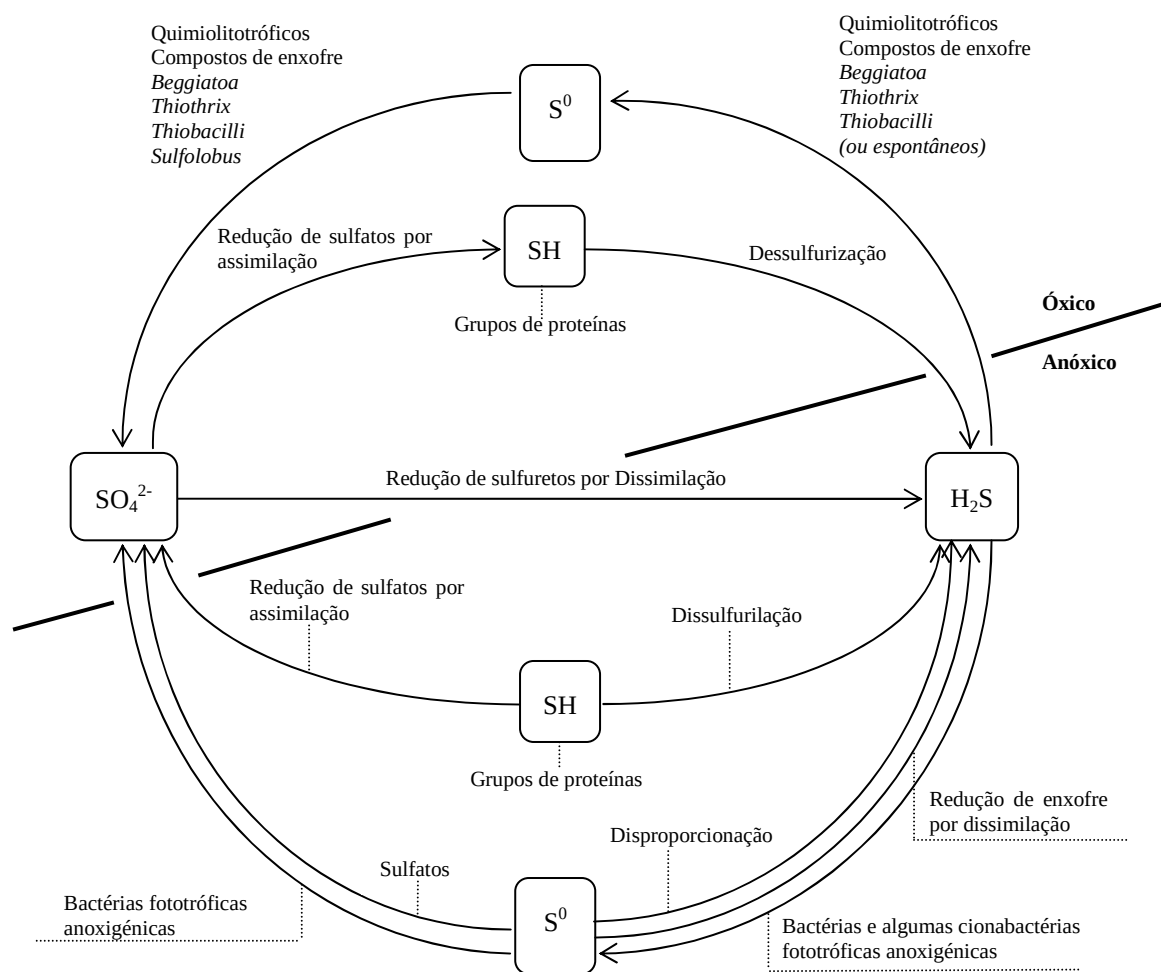


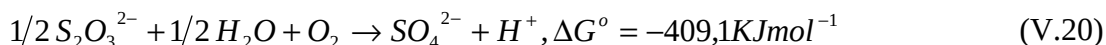
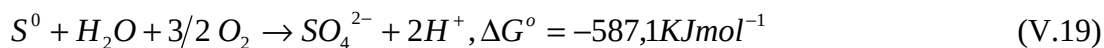
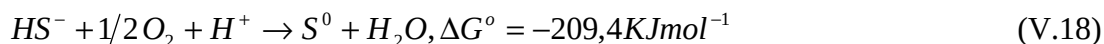
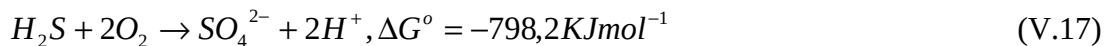
Figura V.1 Ciclo do enxofre: processo de oxidação dos sulfuretos (Madigan et al., 2000).

O processo de formação de sulfureto de hidrogénio (redução bioquímica das matérias orgânicas e inorgânicas) pode ser representado pela seguinte reacção química global:



Oxidação Biológica Aeróbia de Sulfuretos

A maior parte da energia é libertada quando o sulfureto é oxidado completamente a sulfato como se observa na eq. (V.17). A oxidação de sulfuretos ocorre frequentemente nas etapas de formação de enxofre elementar como produto intermédio eq. (V.18) e (V.19) e, quando o oxigénio é limitante, a oxidação prossegue apenas com formação de enxofre. As células podem depositar o enxofre dentro ou fora das suas membranas celulares. O processo pode ocorrer com a formação de tiosulfato eq. (V.20) (Yang, 1992):

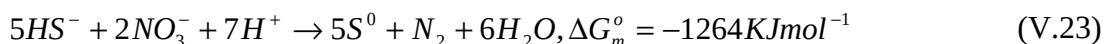
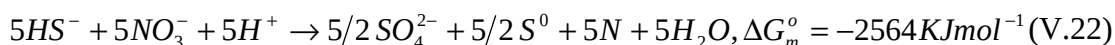
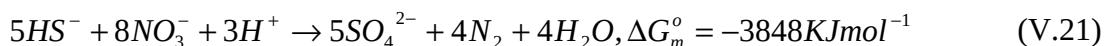


Yang e Allen (1994a), (1994b) realizaram estudos da eficiência de remoção de sulfureto, com concentração na gama de 5 a 2650 ppm, em função de diferentes variáveis como a temperatura, o tempo de residência, a razão de recirculação e o pH das águas residuais e concluíram que os sulfuretos podem ser removidos com uma eficiência superior a 99,9%.

Estudos efectuados por Bentzen (1995), Kelly (1997), Nemati (2001) e Okabe *et al* (2003) demonstram que algumas espécies bacterianas podem remover sulfuretos em águas residuais das refinarias por oxidação com adição de nitratos ou nitritos, oxidando os sulfuretos a enxofre elementar.

Nielsen *et al* (2005b) e Yang *et al* (2005) estudaram a cinética do processo de oxidação biológica de sulfuretos em águas residuais e concluíram que no processo anóxico, em que o aceitador final de electrões é o nitrato, existe a possibilidade de formação de enxofre elementar e, logo que a concentração de sulfuretos atinja valores muito baixos, verifica-se a formação de sulfatos. Quando o nitrato é utilizado como aceitador de electrões, a oxidação de sulfuretos a enxofre é feita com um aumento do pH, enquanto que a oxidação de enxofre a sulfato ocorre com uma diminuição do pH.

De acordo com Gadekar *et al* (2006) e Cai *et al* (2008) o processo de oxidação de sulfuretos pode ser representado pelas seguintes reacções químicas:



De acordo com o padrão de variação da energia livre de Gibbs, a reacção representada na eq. (V.21) ocorre rapidamente com a formação de sulfato como produto principal. No entanto, por razões económicas, a reacção da eq. (V.23) é preferível devido à formação de enxofre elementar como produto principal da reacção. Assim, é evidente que a relação S/N é um factor essencial para o tratamento simultâneo de efluentes com sulfuretos e nitratos. A literatura apresenta resultados de algumas investigações relacionadas com este processo e destaca a importância da relação S/N no controlo deste tipo de reacção (Campos *et al.*, 2007).

A oxidação de sulfuretos com nitrato pode ser importante para remover os sulfuretos, além da oxidação biológica, como verificaram Gardner e Stewart (2002) e Kjellerup *et al* (2005). Estes autores concluíram que a relação estequiométrica da reacção química é 0,5 mole de sulfureto para 1 mole de nitrato. A oxidação biológica de sulfuretos é mais rápida do que a oxidação química, o que significa uma eficiência de remoção de sulfuretos superior em comparação com a oxidação química (4 a 34%). Estes resultados são comparáveis aos obtidos por Mahmood *et al* (2007), que relataram que o processo biológico de remoção dos sulfuretos remove cerca de 89-90%. No entanto, a eficiência de remoção dos sulfuretos no processo de oxidação (química ou biológica) depende de factores como a concentração de sulfuretos, matéria orgânica, tempo de retenção, temperatura, pH, SSV e força iónica.

Oxidação Biológica Anaeróbia dos Sulfuretos

A digestão anaeróbia é um dos mais antigos processos de conversão de resíduos orgânicos a metano. Diversas espécies microbianas participam no processo interagindo em associação sintrófica, directa e indirectamente, e competindo por substratos, na ausência de oxigénio.

O diagrama da biodegradação da matéria orgânica em regime anaeróbio está representado na Figura V.2.

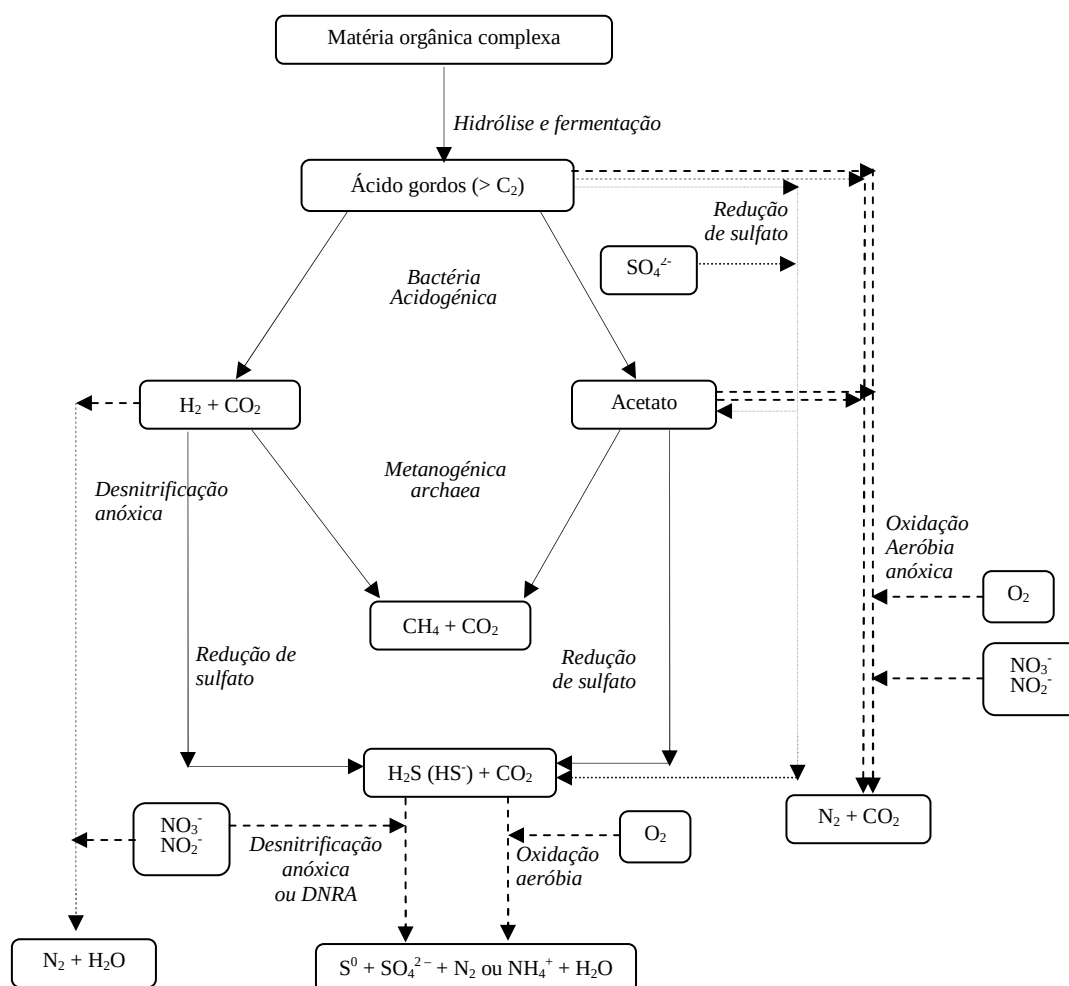
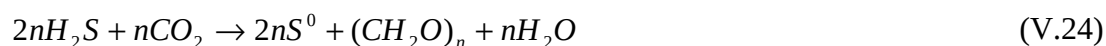


Figura V.2 Diagrama de biodegradação da matéria orgânica e oxidação de H_2S (Cirne et al., 2008).

O processo biológico anaeróbio de remoção dos sulfuretos em águas residuais é efectuado por meio de microrganismos das espécies *Chlorobiaceae* e *Chromatiaceae* e pode ser representado pela seguinte reacção química (van Niel, 1932):

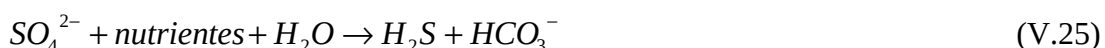


Maree e Hill (1989) demonstraram que os sulfuretos podem ser removidos biologicamente em águas residuais ácidas (com ácido sulfúrico), sem neutralização prévia com uma solução alcalina. Isto deve-se ao aumento da alcalinidade durante o processo de oxidação dos sulfuretos. No reactor anaeróbio, o H_2S pode reagir com metais pesados e precipitá-los na forma de sulfuretos metálicos. Os metais pesados podem, além disso, ser precipitados selectivamente através do controlo de pH. A recuperação selectiva de metais pesados foi

demonstrada por Hammack (1992), numa experiência efectuada com cobre e ferro em três reactores em série, com valores de pH de 1,6, 3,8 e 6,2 respectivamente, concluindo que estes metais eram separados selectivamente por borbulhamento de gás (de H_2S).

A desvantagem deste método de tratamento é que os sulfuretos são removidos biologicamente a partir de um efluente com uma fonte de carbono orgânico como substrato, fazendo com que seja elevado o teor de carbono orgânico residual, e exigindo um tratamento a jusante do reactor anaeróbio. No entanto, esta limitação é superada através da substituição da fonte de carbono orgânico por uma mistura de gases como H_2 , CO e CO_2 (Preez *et al.*, 1991).

Nos processos anaeróbios, bactérias redutoras de sulfato são capazes de utilizar sulfato como aceitador de electrões para formar sulfureto de hidrogénio. Este processo conduz a um aumento do pH da água.



V.3 Estudo Experimental

Estudou-se o processo de oxidação catalítica dos sulfuretos, determinando a eficiência de remoção dos sulfuretos com diferentes tipos de catalisadores e de oxidantes: Fe^{3+} (sulfato férrico), Mn^{2+} (sulfato de manganês), oxigénio do ar, hipoclorito de sódio e peróxido de hidrogénio.

V.3.1 Tipo de Amostra

Nos estudos da remoção de sulfuretos utilizaram-se amostras pontuais, colhidas manualmente à saída dos separadores PPIs – (*Parallel-Plates-Interceptor* CB 7004 A 1/2/3 e CB 7004 B 1/2/4) da ETAR da Refinaria. As amostras foram armazenadas em recipiente de boca larga, em quantidade suficiente para analisar os parâmetros pretendidos.

V.3.2 Métodos Analíticos

Para a análise dos sulfuretos seguiu-se o método iodométrico descrito em Standard Methods-4420 (APHA *et al.*, 1998).

O pH da amostra foi controlado usando um medidor de pH da marca *HANNA INSTRUMENTS*, modelo *HI 8424*.

V.3.3 Procedimento Experimental

Oxigénio do ar como oxidante e Fe^{3+} ou Mn^{2+} como catalisadores

Foram introduzidos em cada um de cinco gobelés de 800 ml, 500ml de amostra recolhida no dia 7/2/06. Em seguida adicionou-se a solução de sulfato férrico (0,3, 0,6, 1,2, 2,4, e 2,8 mg/L) ou de sulfato de manganês (0,1, 0,25, 0,5, 1,0, e 1,5 mg/L), de modo a obter diferentes concentrações e procedeu-se ao arejamento com difusores de ar colocados no fundo de cada gobelé, durante 30 minutos.

O ensaio foi efectuado à temperatura ambiente, aproximadamente 20°C, e a pH 6,8. Na amostra inicial, e nas obtidas após o tratamento de oxidação, determinou-se a concentração de sulfureto. A concentração inicial de sulfuretos na amostra a tratar era de 156 mg/L.

NaOCl e H_2O_2 como oxidantes e Fe^{3+} como catalisador

Para o estudo da oxidação de sulfuretos usando sulfato férrico como catalisador e hipoclorito de sódio e peróxido de hidrogénio como oxidantes, a amostra foi recolhida no dia 5/4/06.

Devido ao mau funcionamento de alguns órgãos (por razões de manutenção) do sistema de tratamento de águas residuais da Refinaria, a amostra continha muitas partículas em suspensão, pelo que foi submetida a filtração por vácuo antes dos ensaios. Os ensaios foram efectuados à temperatura ambiente, aproximadamente 20°C, e a pH entre 6,4 e 6,9. A concentração inicial de sulfuretos na amostra a tratar era de 148 mg/L.

NaOCl e H_2O_2 como oxidantes e Mn^{2+} como catalisador

O estudo de remoção de sulfureto pelo método de oxidação foi efectuado com a mesma amostra do ensaio anterior e com o mesmo valor da concentração inicial de sulfuretos (148 mg/L). Os ensaios foram realizados à temperatura ambiente, aproximadamente 20°C, a um pH entre 6,4 e 6,9.

V.4 Resultados e Discussão

V.4.1 Oxidação de Sulfuretos com Oxigénio do Ar e $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$ ou MnSO_4 como catalisadores

O estudo da oxidação dos sulfuretos com a solução de sulfato férrico e sulfato manganês como catalisadores e o oxigénio de ar como oxidante foi efectuada para os mesmos valores de concentração inicial de sulfureto, temperatura e pH.

A partir dos valores de concentração inicial de sulfureto (156 mg/L) calcularam-se, após oxidação, as eficiências de remoção apresentadas na Figura V.3.

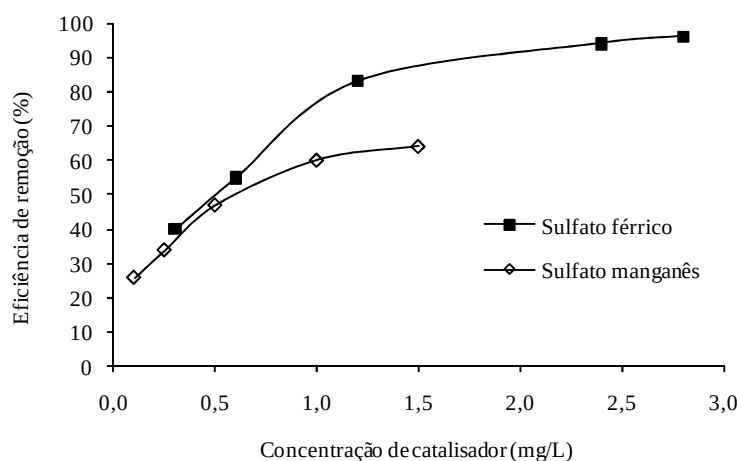


Figura V.3 Eficiência da remoção dos sulfuretos por oxidação com oxigénio do ar e sulfato de $\text{Fe}^{3+}/\text{Mn}^{2+}$ como catalisador.

A oxidação foi efectuada num efluente que ainda continha um elevado teor de hidrocarbonetos, óleos e gorduras e outros poluentes, tendo-se obtido uma eficiência de remoção de sulfuretos de 83% com uma concentração de 1,2 mg/L de sulfato férrico. Para aumentar a remoção para 94% foi necessário duplicar a concentração de sulfato férrico. Quando se utiliza sulfato de manganês como catalisador, a eficiência de remoção de sulfuretos parece não ultrapassar 60-64%, independentemente da concentração utilizada.

Os resultados obtidos na oxidação de sulfuretos com oxigénio de ar em presença de sulfato férrico são praticamente semelhantes, em termos da eficiência de remoção, aos encontrados na ETAR da Refinaria de Porto. Em cinco campanhas de amostragem realizadas na ETAR, à saída de câmara de oxidação de sulfuretos e coagulação, a eficiência de remoção dos

sulfuretos situou-se na gama de 74,1 a 80,4%, para uma dosagem de 4,5 mg/L de sulfato férrico (catalisador) em presença do oxigénio.

No ensaio realizado à escala laboratorial obteve-se uma eficiência de remoção de sulfuretos de 94% com uma dosagem inferior de sulfato férrico (2,4 mg/L), o que indica que a dosagem do catalisador (sulfato férrico) usada na ETAR poderá estar em excesso.

V.4.2 Oxidação de Sulfuretos com NaOCl e H₂O₂ e Fe³⁺ como catalisador

Na Figura V.4 apresentam-se os resultados da percentagem de remoção dos sulfuretos em função da concentração de oxidante, usando Fe³⁺ como catalisador.

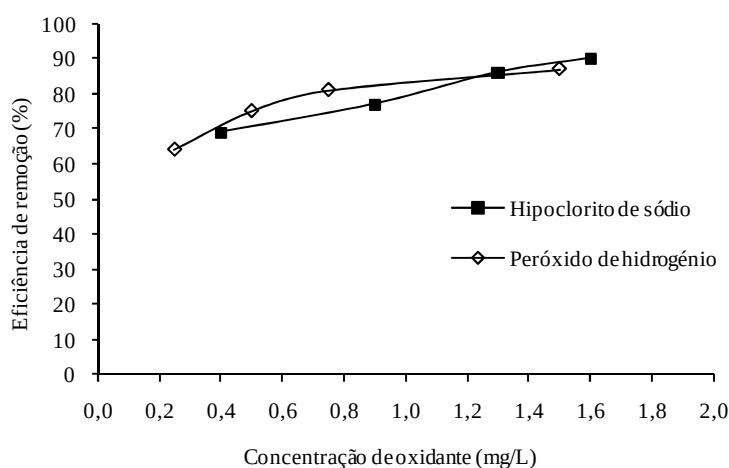


Figura V.4 Eficiência da remoção dos sulfuretos por oxidação com hipoclorito de sódio e peróxido de hidrogénio e Fe³⁺ como catalisador ($C_{Fe^{3+}} = 1,2$ mg/L).

Os resultados indicam que com uma concentração de hipoclorito de sódio de 0,4 mg/L foi possível remover 69% dos sulfuretos presentes na água residual, à temperatura ambiente. A taxa máxima de remoção (90%) foi atingida com uma concentração de 1,6 mg/L de NaOCl.

O peróxido de hidrogénio comportou-se de modo semelhante ao hipoclorito de sódio: uma concentração de 0,25 mg/L de H₂O₂ foi suficiente para se obter a remoção de 64% de sulfuretos enquanto que com uma concentração de 1,5 mg/L se obteve uma remoção máxima de 87%. Embora com uma maior dosagem de hipoclorito se pudesse ter obtido um melhor resultado, com o peróxido parece não haver vantagem em aumentar a dosagem.

V.4.3 Oxidação de Sulfuretos com NaOCl e H₂O₂ e Mn²⁺ como catalisador

Na Figura V.5 apresentam-se os resultados da eficiência de remoção dos sulfuretos por oxidação catalítica com o hipoclorito de sódio e peróxido de hidrogénio, utilizando Mn²⁺ como catalisador. Variou-se a concentração de hipoclorito entre 0,4 - 1,6 mg/L e a concentração de peróxido de hidrogénio entre 0,26-1,5 mg/L, mantendo constante a concentração de Mn²⁺ (1,0 mg/L).

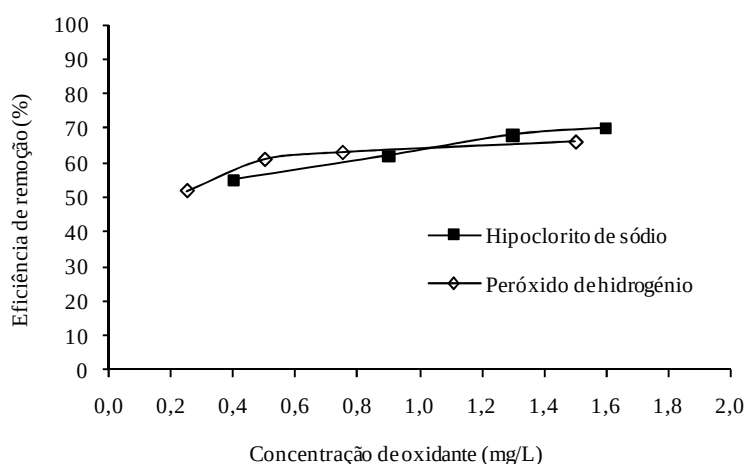


Figura V.5 Eficiência da remoção dos sulfuretos por oxidação com hipoclorito de sódio e peróxido de hidrogénio e Mn²⁺ como catalisador ($C_{Mn^{2+}} = 1,0$ mg/L).

Os resultados obtidos indicam que é necessária uma concentração de 0,9 mg/L de hipoclorito de sódio para se conseguir uma eficiência de remoção de sulfuretos de 62%, enquanto que com o peróxido de hidrogénio basta uma concentração de 0,5 mg/L para uma remoção semelhante (61%). A eficiência de remoção de sulfuretos com estes dois oxidantes, na presença de manganês como catalisador, situa-se entre 60 e 70%, embora com o hipoclorito de sódio pudesse ainda aumentar ligeiramente para concentrações superiores a 1,6 mg/L.

Na Figura V.6 comparam-se os resultados obtidos com os diferentes oxidantes e catalisadores.

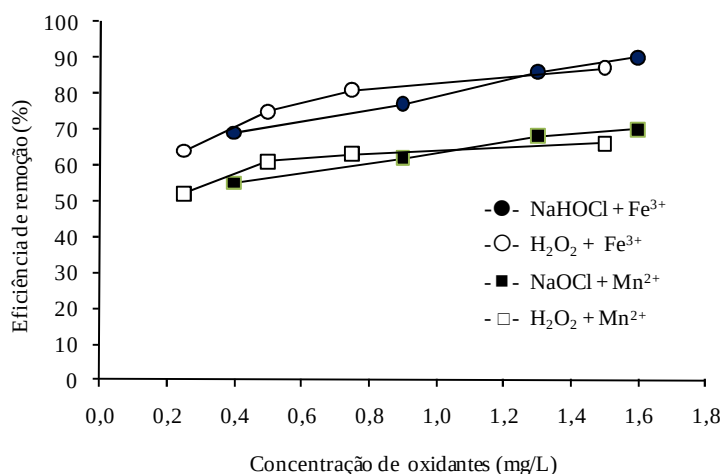


Figura V.6 Eficiência da remoção dos sulfuretos por oxidação com diferentes catalisadores e oxidantes.

Quando a oxidação não é feita com oxigénio do ar, concluiu-se que a melhor combinação é de NaOCl/Fe³⁺, que conduziu a uma eficiência de remoção de sulfuretos de 90%. Entretanto, com a combinação H₂O₂/Fe³⁺, obteve-se uma taxa de remoção de 87% (Figura V.4).

V.4.4 Estudo Cinético da Oxidação dos Sulfuretos com O₂/Fe³⁺

Para o estudo cinético da oxidação dos sulfuretos com oxigénio do ar e utilizando Fe³⁺ como catalisador, procedeu-se de seguinte modo:

A 500 ml de amostra adicionou-se 1 mL de solução de sulfato férrico (1,2 mg/L) e mergulhou-se na água um difusor de ar para fornecimento de oxigénio. Ao fim de 5, 10, 20 e 30 minutos foram recolhidas amostras para determinação da concentração de sulfuretos ao longo do tempo.

Considerando a equação geral de oxidação dos sulfuretos (Dalai e Tollefson, 1998):



Os resultados obtidos foram ajustados aos modelos cinéticos de pseudo-primeira ordem e pseudo-segunda ordem:

Modelo cinético de pseudo-primeira ordem

$$C_t = C_0 \times e^{-k_1 t} \quad (V.27)$$

Modelo cinético de pseudo-segunda ordem

$$C_t = \frac{C_0}{1 + k_2 C_0 t} \quad (\text{V.28})$$

em que:

C_t concentração de sulfureto no tempo t (mol/L)

C_0 concentração inicial de sulfureto ($t=0$)

k_1 constante cinética da reacção de oxidação de pseudo-primeira ordem (s^{-1})

k_2 constante cinética da reacção de oxidação de pseudo-segunda ordem ($L \text{ mol}^{-1} s^{-1}$)

O ajuste não linear dos modelos cinéticos aos resultados experimentais foi feito usando a aplicação informática Fig. P da Biosoft. Os parâmetros obtidos foram: $k_1 = 0,0013 \pm 0,0002 \text{ s}^{-1}$, com $R^2 = 0,9944$ e um nível de confiança 95% e $k_2 = 0,4 \pm 0,1 \text{ L mol}^{-1} \text{ s}^{-1}$, com $R^2 = 0,9874$ e um nível de confiança de 95%.

Os resultados sugerem que o modelo de pseudo-primeira ordem é o que ajusta melhor os resultados experimentais.

Na Figura V.7 estão representados os resultados experimentais, e os previstos pelos dois modelos, para o processo de oxidação catalítica dos sulfuretos (Fe^{3+} como catalisador) com oxigénio de ar, à temperatura ambiente. A figura comprova que o modelo cinético de 1ª ordem é o que melhor ajusta os resultados obtidos.

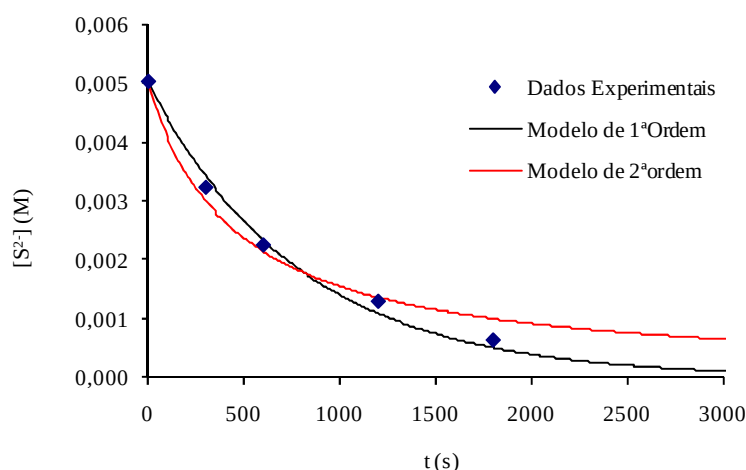


Figura V.7 Variação da concentração de sulfuretos ao longo do tempo. Resultados experimentais e modelos de 1ª e 2ª ordem ($C_{(Fe^{3+})} = 1,2 \text{ mg/L}$; $C_i(S^{2-}) = 161 \text{ mg/L}$).

V.4.5 Efeito de Temperatura na Oxidação dos Sulfuretos

O efeito de temperatura na oxidação dos sulfuretos foi avaliado ajustando o modelo cinético de pseudo-primeira ordem aos resultados experimentais obtidos em experiências realizadas às temperaturas de 293, 298, 303, 308 e 313 K.

Nas Figura V.8 apresenta-se a evolução da concentração de sulfuretos ao longo do tempo, para os diferentes valores da temperatura, e ajustes ao modelo cinético de pseudo-primeira ordem.

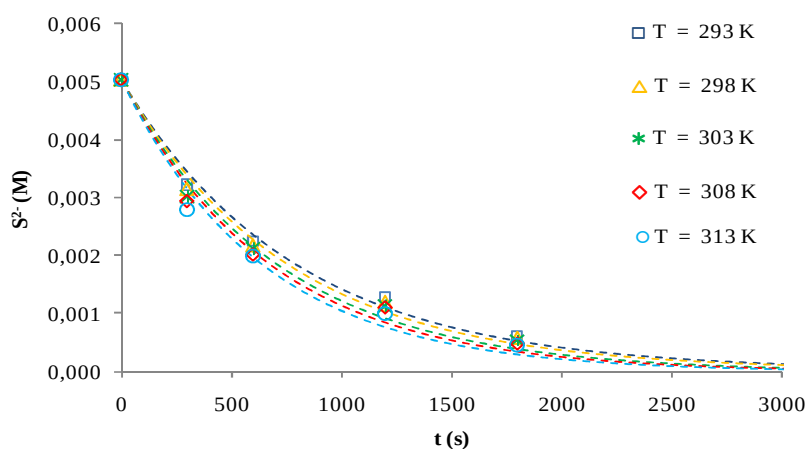


Figura V.8 Efeito de temperatura na oxidação de sulfuretos.

Com os resultados obtidos pode concluir-se que a velocidade da reacção aumenta ligeiramente quando a temperatura passa de 293 para 313 K.

O tempo de residência no tanque de oxidação de sulfuretos na ETAR da Refinaria é de 4 min e com uma eficiência de remoção média de sulfuretos de 78%. No entanto, do estudo efectuado da eficiência de remoção de sulfuretos no processo de oxidação, obteve uma eficiência de remoção de 87% à temperatura ambiente (293 K) e, 88; 89; 90 e 91% respectivamente para as temperaturas de 298, 303, 308 e 313 K.

Na Tabela V.1 apresentam-se os valores das constantes cinéticas (k_1), com o respectivo intervalo de confiança a 95%, obtidos no ajuste ao modelo cinético de pseudo-primeira ordem, em função da temperatura.

Tabela V.1 Constantes cinéticas para diferentes temperaturas, coeficiente de correlação do ajuste e variância para ajuste do modelo de pseudo-1ª ordem aos resultados experimentais.

Modelo cinético de pseudo-primeira ordem			
T (K)	k_1 (s ⁻¹)	R ²	S_R^2
293	0,0013±0,0002	0,9944	2,531×10 ⁻⁸
298	0,0013±0,0002	0,9942	2,705×10 ⁻⁸
303	0,0014±0,0002	0,9932	3,25×10 ⁻⁸
308	0,0015±0,0002	0,9907	4,296×10 ⁻⁸
313	0,0016±0,0003	0,9893	5,054×10 ⁻⁸

Como referimos anteriormente, a velocidade de uma reacção depende da temperatura em que ela ocorre. À medida que a temperatura aumenta, as moléculas movem-se mais rapidamente e, portanto, colidem com maior frequência. As moléculas também transportam mais energia cinética. Assim, a proporção de colisões que podem superar a energia de activação da reacção aumenta com a temperatura.

A maneira de explicar a relação entre temperatura e a velocidade de uma reacção é supor que a constante de velocidade depende da temperatura em que a reacção ocorre. Em 1889, Svante Arrhenius mostrou que a relação entre a temperatura e a constante de velocidade de uma reacção se podia representar pela seguinte equação:

$$k(T) = k_0 e^{-\frac{E_a}{RT}} \quad (\text{V.29})$$

onde:

k_0 factor pré-exponencial (s^{-1})

E_a energia de activação da reacção ($J.mol^{-1}$)

R constante dos gases perfeitos ($J.mol^{-1}.K^{-1}$)

T temperatura absoluta (K)

Se a energia de activação for constante, na gama de temperatura em estudo, a eq. (V.29) pode ser linearizada:

$$\ln(k) = \ln(k_0) - \frac{E_a}{R} \frac{1}{T} \quad (V.30)$$

Na Figura V.9 estão representados os valores de $\ln(k)$ em função de $1/T$.

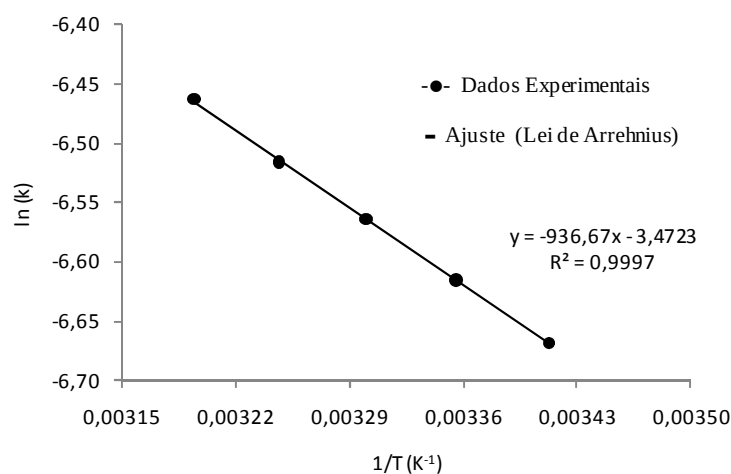


Figura V.9 Variação de $\ln(k)$ em função do inverso da temperatura.

O ajuste de resultados experimentais com os parâmetros cinéticos de Arrhenius, foram obtidos $E_a = 7787,47 \pm 84 J.mol^{-1}$ e $k_0 = 0,031 \pm 0,002 s^{-1}$, para a temperatura de 293, 298, 303, 308 e 313 K.

Quanto maior for o valor da E_a menor será a velocidade de reacção a uma dada temperatura, e maior será o declive da curva $(\ln k) \times (1/T)$. Uma energia de activação alta corresponde a uma velocidade de reacção que é muito sensível à temperatura.

V.5 Conclusão

O estudo da oxidação catalítica de sulfuretos com diferentes catalisadores e oxidantes permitiu concluir que os sulfuretos existentes nos efluentes da refinaria podem ser removidos efectivamente com o ião férrico (Fe^{3+}) ou ião manganês (Mn^{2+}) em presença de oxidantes como oxigénio de ar, hipoclorito de sódio e peróxido de hidrogénio. Estes resultados podem ser comparados com o estudo efectuado por Altas e Buyukgungor (2008), que concluíram que os sulfuretos de águas residuais de refinaria podem ser removidos por iões Fe^{2+} e/ou Fe^{3+} , com uma eficiência de remoção de 62-95%.

Altas e Buyukgungor (2008) concluíram que o ião Fe^{2+} é mais económico do que outros iões metálicos (catalisadores) para a remoção de sulfuretos em águas residuais de refinarias de petróleo, com um valor elevado de pH. No entanto, o ião Fe^{3+} é mais eficaz para valores de pH próximos de 7. A ETAR da Refinaria de Porto utiliza o sulfato férrico como catalisador com o valor de pH aproximadamente neutro e remove cerca de 74 a 80% de sulfuretos.

O estudo da remoção de sulfuretos por oxidação catalítica com oxigénio de ar permitiu concluir que a eficiência de remoção dos sulfuretos depende da concentração e do tipo de catalisador.

Verificou-se que o ião férrico é o catalisador que conduz a uma maior eficiência de remoção dos sulfuretos: para uma concentração mínima de 0,6 mg/L removeu-se cerca de 55% de sulfuretos. O valor máximo de eficiência de remoção (96%) foi atingido com uma concentração de 2,8 mg/L. Apesar do ião férrico ser o catalisador de referência, o ião manganês também poderá ser usado como catalisador no processo de oxidação dos sulfuretos, embora a percentagem de remoção se situe entre 26 e 64%. Yao e Millero (1996) obtiveram o mesmo resultado num trabalho realizado sobre a oxidação dos sulfuretos com catalisadores metálicos.

Os oxidantes utilizados (oxigénio do ar, hipoclorito de sódio e peróxido de hidrogénio) conduziram a diferentes valores da eficiência de remoção de sulfuretos. No entanto, pode-se

concluir que o hipoclorito de sódio e o oxigénio do ar deverão ser considerados como oxidantes de preferência, uma vez que conduzem a uma maior eficiência de remoção (90 e 94%).

De acordo com Ozgul *et al* (2008), o aumento da temperatura aumenta a eficiência de remoção dos sulfuretos. No presente estudo, verificou-se que a remoção catalítica dos sulfuretos com oxigénio à temperatura ambiente é eficiente, mas registou-se um aumento significativo da oxidação dos sulfuretos, com oxigénio do ar e Fe^{3+} , quando a temperatura passou de 308 para 313 K.

O estudo efectuado no processo de oxidação de sulfuretos permitiu concluir que a eficiência de remoção aumenta ligeiramente com o aumento de temperatura no tanque de oxidação de sulfuretos e coagulação.

Referências

- Alhajji, J. N., Reda, M. R., Sulfide removal from seawater with waste catalysts. *Water Res.*, **28**, 2377-2381 (1994).
- Altas, L., Buyukgungor, H., Sulfide removal in petroleum refinery wastewater by chemical precipitation. *J. Hazard. Mat.*, **153**, 462-469 (2008).
- APHA, AWWA, WEF, *American Water Works Association and Water Pollution Control Federation*. Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater, 20th Edition. American Public Health Association, Washington, DC, 1998.
- Bentzen, G., Smith, A. T., Bennet, D., Webster, N. J., Reinholt, F., Sletholt, E., Hobson, J., Controlled dosing of nitrate for prevention of H₂S in a sewer network and the effects on the subsequent treatment process. *Water Sci. Technol.*, **31**, 293-302 (1995).
- Bohn, H. L., Fu-Yong, H. C., Hydrogen Sulfide Sorption by Soils. *Soils Sci. Soc. Am. J.*, **53**, 1914-1917 (1989).
- Buisman, C., Ijspeert, P., Janssen, A., Lettinga, G., Kinetics of Chemical and Biological Sulphide Oxidation in Aqueous Solutions. *Water Res.*, **24**, 667-671 (1990).
- Buisman, C. J. N., Prins, W. L., 1994. Symposium "Biological Water Streams, in Environmental Technology and Waste Gas Cleaning". Heidelberg.
- Cadena, F., Peters, R. W. J., Evaluation of chemical oxidizers for hydrogen sulfide control. *J. Water Pollut. Control Fed.*, **60**, 1259-1263 (1988).
- Cai, J., Zheng, P., Mahmood, Q., Effect of sulfide to nitrate ratios on the simultaneous anaerobic sulfide and nitrate removal *Bioresour. Technol.*, **99**, 5520-5527 (2008).
- Campos, J. L., Carvalho, S., Portela, R., Mosquera-Corral, A., Méndez, R., Kinetics of denitrification using sulphur compounds: effects of S/N ratio, endogenous and exogenous compounds. *Bioresour. Technol.*, **99**, 1293-1299 (2007).
- Carlson, D. A., Leiser, C. P., Soil Beds for the Control of Sewage Odors. *J. Water Pollut. Control Fed.*, **38**, 829-840 (1966).
- Chang, Y. J., Chang, Y. T., Chen, H. J., A method for controlling hydrogen sulfide in water by adding solid phase oxygen. *Bioresour. Technol.*, **98**, 478-483 (2007).
- Chen, K. Y., Morris, J. C., Kinetics of Oxidation of Aqueous Sulfide by Oxygen. *Environ. Sci. Technol.*, **6**, 529-537 (1972a).
- Chen, K. Y., Morris, J. C., Oxidation of sulfide by O₂: catalysis and inhibition. *J. Sanit. Eng. Div.*, **98**, Proceedings of the ASCE, 98(SAI), 215-227 (1972b).
- Cho, K. S., Hirai, M., Shoda, M., Degradation of hydrogen sulfide by *Xanthomonas* sp. Strain DY44 isolated from peat. *Appl. Environ. Microbiol.*, **58**, 1183-1189 (1992).

- Cirne, D. G., Zee, F. P. v. d., Fernandez-Polanco, M., Fernandez-Polanco, F., Control of sulphide during anaerobic treatment of S-containing wastewaters by adding limited amounts of oxygen or nitrate. *Rev. Environ. Sci. Biotechnol.*, **7**, 93-105 (2008).
- Dalai, A. K., Tollefson, E. L., Kinetics and Reaction Mechanism of Catalytic Oxidation of Low Concentrations of Hydrogen Sulfide in Natural Gas Over Activated Carbon. *Can. J. Chem. Eng.*, **76**, 902-914 (1998).
- Elvers, B., Hawkins, S., Ravenscroft, M., *Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry*, 1989.
- Fomchenko, N. V., Shcheblykin, I. N., Biryukov, V. V., Cleaning concentrated refinery wastewaters from sulfides, phenols, and ammonia nitrogen. *Chem. Pet. Eng.*, **35**, (1999).
- Fu, X. C., Shen, W., *Physical-Chemistry*. vol. 4. China Higher Education Publisher pp. 247–248, 1990.
- Gadekar, S., Nemati, M., Hill, G. A., Batch and continuous biooxidation of sulphide by *Thiomicrospira* sp. CVO: Reaction kinetics and stoichiometry. *Water Res.*, **40**, 2436-2446 (2006).
- Gao, L., Keener, T. C., Zhuang, L., Siddiqui, K. F., A Technical and economic comparison of biofiltration and wet chemical oxidation (scrubbing) for odor control at wastewater treatment plants. *Environ. Eng. Policy*, **2**, 203-212 (2001).
- Gardner, L. R., Stewart, P. S., Action of glutaraldehyde and nitrite against sulfate-reducing bacterial biofilms. *J. Ind. Microbiol. Biotechnol.*, **29**, 354–360 (2002).
- Gudas, J. P., Hack, H. P., *Sulfide Induced Corrosion of Copper Nickel Alloys*. Corrosion, 1979.
- Hammack, R. W., *U S Bureau of Mines, Pittsburg, Pennsylvania, Personal communication.*, 1992.
- Hill, J. M. (1984) The Acute Toxicity of Hydrogen Sulphide. A Literature Review and Application to Storm Sewage Discharges. Report ER 675-M.
- Jacobs, S., Edwards, M., Sulfide scale catalysis of copper corrosion *Water Res.*, **34**, 62-73 (1998).
- Jameel, P., The use of ferrous chloride to control dissolved sulfides in interceptor sewers. *J. Water Pollut. Control Fed.*, **61**, 230-236 (1989).
- Janssen, A. J. H., Lettinga, G., Keizer, A., Removal of hydrogen sulphide from wastewater and waste gases by biological conversion to elemental sulphur colloidal and interfacial aspects of biologically produced sulphur particles. *Colloids Surf., A*, **151**, 389-397 (1999).
- Joyce, J., *An overview of Methods and Approaches for Estimating and Solving Odor and Corrosion Problems in Collection Systems*. Odor and Corrosion: Prediction and

- Control in Collection Systems and Wastewater Treatment Plants, Water Environmental Federation, Alexandria, 2001.
- Kaksonen, A. H., Riekkola-Vanhanen, M. L., Puhakka, J. A., Optimization of Metal Sulphide Precipitation in Fluidized-bed Treatment of Acidic Wastewater. *Water Res.*, **37**, 255-266 (2003).
- Kelly, D. P., Shergill, J. K., Lu, W. P., Wood, A. P., Oxidative metabolism of inorganic sulfur compounds by bacteria. *J. Gen. Microbiol.*, **71**, 95-107 (1997).
- Khanal, S. K., *Single-Stage Anaerobic Treatment of High Sulfate Wastewater with Oxygenation to Control Sulfide Toxicity. HKUST Institutional Repository*. Ph.D. Thesis, Department of Civil Engineering, The Hong Kong University of Science and Technology, Hong Kong, 2002.
- Khanal, S. K., Shang, C., Huang, J. C., Use of ORP (oxidation–reduction potential) to control oxygen dosing for online sulfide oxidation in anaerobic treatment of high sulfate wastewater. *Water Sci. Technol.*, **47**, 183-189 (2003).
- Kjellerup, B. V., Veeh, R. H., Sumithraratne, P., Thomsen, T. R., Buckingham-Meyer, K., Frolund, B., Sturman, P., Monitoring of microbial souring in chemically treated, produced-water biofilm systems using molecular techniques. *J. Ind. Microbiol. Biotechnol.*, **32**, 163–170 (2005).
- Ko, T. H., Chu, H., Lin, H. P., Peng, C. Y., Red soil as a regenerable sorbent for high temperature removal of hydrogen sulfide from coal gasd Mater. *J. Hazard. Mater.*, **B 136**, 776-783 (2006).
- Ksibi, M., Chemical oxidation with hydrogen peroxide for domestic wastewater treatment. *J. Chem. Eng.*, **119**, 161-165 (2006).
- Lyn, T. L., Taylor, J. S., Assessing sulfur turbidity formation following chlorination of hydrogen sulfide in ground water. *J Am. Water Works Assn.*, **84**, 103-112 (1992).
- Madigan, M. T., Martinko, J. M., Parker, J. *Brock Biology of Microorganisms*, 9th Edition. Upper Saddle River, NJ: Prentice-Hall., 2000.
- Mahmood, Q., Zheng, P., Cai, J., Wu, D., Hu, B., Jinye, L., Anoxic sulfide biooxidation using nitrite as electron acceptor. *J. Hazard. Mater.*, **147**, 249–256 (2007).
- Maree, J. P., Hill, E., Biological removal of sulphate from industrial effluents and concomitant production of sulphur. *Water Sci. Technol.*, **21**, 265-276 (1989).
- Marshall, S., *Pollutant Removal Handbook*. Noyes Data Corporation. Park Ridge, 1973.
- Millero, F. J., Hubinger, S., Fernandez, M., Garnett, S., Oxidation of H₂S in Seawater as a Function of Temperature, pH, and Ionic Strength. *Environ. Sci. Technol.*, **21**, 439-443 (1987).
- Millero, F. J., LeFerriere, A., Fernandez, M., Hubinger, S., Hershey, J. P., Oxidation of H₂S with H₂O₂ in natural waters. *Environ. Sci. Technol.*, **23**, 209-213 (1989).

- Nanba, K., Matsuo, T., Nimura, Y., Enhancement of sulfide auto-oxidation by metal ion in artificial seawater and a seawater which is a possible source of aoshio. *Fisheries sci.*, **67**, 14-20 (2001).
- Nemati, M., Jenneman, G. E., Voordouw, G., Mechanistic study of microbial control of hydrogen sulfide production in oil reservoirs. *Biotechnol. Bioeng.*, **74**, 424-434 (2001).
- Nielsen, A. H., Lens, P., Vollertsen, J., Hvitved-Jacobsen, T., Sulfide-iron interactions in domestic wastewater from a gravity sewer. *Water Res.*, **39**, 2747-2755 (2005a).
- Nielsen, A. H., Vollertsen, J., Hvitved-Jacobsen, T., Kinetics and stoichiometry of sulfide oxidation by sewer biofilms. *Environ. Water Res.*, **39**, 4119-4125 (2005b).
- Nielsen, A. H., Yongsiri, C., Hvitved-Jacobsen, T., Vollertsen, J., Simulation of sulfide buildup in wastewater and atmosphere of sewer networks. *Water Sci. Technol.*, **52**, 201-208 (2005c).
- Nordstrom, D. K., Alpers, C. N., *Geochemistry of Acid Mine Waste*. in Plumlee, G.S., and Logsdon, M.J. eds. The environmental geochemistry of mineral deposits: processes, methods and health issues: Reviews in Economic Geology, 133-160, 1999.
- NSF (1976) Behavior of H₂S in the atmosphere and its effects on vegetation. Report to the National Science Foundation. Report # NSF/RA-760398. Report to the National Science Foundation. Report N°. NSF/RA760398. N. p. PB-262733.
- Okabe, S., Ito, T., Satoh, H., Watanabe, Y., Effect of nitrite and nitrate on biogenic sulfide production in sewer biofilms determined by the use of microelectrodes. *Water Sci. Technol.*, **47**, 281-288 (2003).
- Ottengraf, S. P. P., *Exhaust Gas Purification*. Chapter (12) in Biotechnology 8. H Verlagsgesellschaft, Weinheim, Germany: 425-452, 1986.
- Ozgul, G., Koparal, A. S., Removal of hydrogen sulfide by electrochemical method with a batchwise operation. *Sep.Purif. Technol.*, **62**, 654-658 (2008).
- Padival, N. A., Weiss, J. S., Arnold, R. G., Control of *Thiobacillus* by means of microbial competition-implications for corrosion of concrete sewers. *Water Environ. Res.*, **67**, 201-205 (1995).
- Pashke, A. R., Hwang, Y. S., Johnson, D. W., Catalytic oxidation of sulfide wastewater from a cellulose sponge making operation. *Water Environ. Fed.*, (1997).
- Poulton, S. W., Krom, M. D., Rijn, J. V., raiswell, R., The use of hydrous irons (III) oxides for the removal of hydrogen in aqueous systems. *Water Res.*, **36**, 825-834 (2002).
- Preez, L. A., Maree, J. P., Jackson-Moss., C. A., Biological sulphate removal from mining effluents by utilising producer gas as energy source. In: *Proc. of the Int. Mine Water Conf.*, Ljubliana, Yugoslavia. Sept. (1991).

- Puig, S., Corominas, L., Vives, M. T., Balaguer, M. D., Colprim, J., Development and implementation of a real-time control system for nitrogen removal using OUR and ORP as end points. *Ind. Eng. Chem. Res.*, **44**, 3367-3373 (2005).
- Sharma, V. K., Smith, J. O., Millero, F. J., Ferrate (VI) Oxidation of Hydrogen Sulfide. *Environ. Sci. Technol.*, **31**, 2486-2491 (1997).
- Sienko, M. J., Plane, R. A., *Chemical principles and properties*. 2nd edition. McGraw-Hill eds., New York, N Y, 1974.
- Spceece, R. E. (1996) *Anaerobic Biotechnology for Industrial Wastewaters*. Archeae Press. Tennessee.
- Speight, J. G., The chemical and physical structure of petroleum: effects on recovery operations *J. Pet. Sci. Technol.* , **22**, 3-15 (1999).
- Sublette, K. L., Sylvester, N. D., Oxidation of hydrogen sulfide by continuous cultures of *Thiobacillus denitrificans*. *Biotechnol. Bioeng.*, **29**, 690-758 (1987).
- Syrett, A., Accelerated Corrosion of Copper in Flowing Pure Water Contaminated with Oxygen and Sulfide. *Corrosion*, **33**, 257-262 (1977).
- Tomar, M., Abdullah, T. H. A., Evaluation of chemicals to control the generation of malodorous hydrogen-sulfide in wastewater. *Water Res.*, **28**, 2545-2552 (1994).
- Train, R. E., *Quality Criteria for Water*. Castle House Publishing Ltd, London, 1979.
- Trudinger, A. P., T hiosulphate oxidation and cytochromes in *Thiobacillus* **X**. I. Fractionation of bacterial extracts and properties of cytochromes *J. Biochem.*, **78**, 673-680 (1961).
- U.S. EPA (1985) Design Manual: Odor and Corrosion Control in Sanitary Sewerage Systems and Treatment Plants. EPA/625/1-85/018.
- U.S. EPA (1991) Hydrogen sulphide corrosion in wastewater collection and treatment system. EPA/ 430/09-91-010.
- U.S. EPA (1992) Detection, Control, and Correction of Hydrogen Sulfide Corrosion in Existing Wastewater System. Office of Wastewater Enforcement and Compliance. DC, 20460.
- van Niel, C. B., *On the morphology and physiology of the purple and green sulfur bacteria*. Archives of Microbiology 3:1-112, 1932.
- Vazquez, G. F., Zhang, J., Millero, F. J., Effects of metals on the rateof the oxidation of H₂S in seawater. *Geopys. Res. Lett.*, **16**, 1363-1366 (1989).
- Wani, A. H., Branion, R. M. R., Lau, A. K., Biological oxidation of hydrogen sulfide under steady and transient state conditions in an immobilized cell biofilter. *Bioresour. Technol.*, **99**, 583-588 (2008).
- Watkins, J. P., Controlling sulfur compounds in wastewater. *Chem. Eng.*, **84**, 61-65 (1977).

WHO, *World Health Organization, Environmental Health Criteria* 19, 1981.

Yang, W., Vollertsen, J., Hvitved-Jacobsen, T., Anoxic sulfide oxidation in wastewater of sewer networks. *Water Sci. Technol.*, **52**, 191-199 (2005).

Yang, Y., *Biofiltration for control of Hydrogen Sulfide*, Ph. D. Thesis in Environmental Engineering. University of Florida, Gainesville, FL: 199 p, 1992.

Yang, Y., Allen, E. R., Biofiltration Control of Hydrogen Sulfide. 1. Design and Operational Parameters *J. Air Waste Manage. Assoc.*, **44**, 863-868 (1994a).

Yang, Y., Allen, E. R., Biofiltration Control of hydrogen Sulfide. 2. Kinetics, Biofilter Performance and Maintenance. *J. Air Waste Manage. Assoc.*, **44**, 1315-1321 (1994b).

Yao, W., Millero, F. J., Oxidation of hydrogen sulfide by hydrous Fe(III) oxides in seawater. *Mar. Chem.*, **52**, 1-16 (1996).

Zhang, L., Schryver, P. D., Gusseme, B. D., Muynck, W. D., Boon, N., Verstraete, W., Chemical and biological technologies for hydrogen sulfide emission control in sewer systems: A review *Water Res.*, **42**, 1-12 (2008).

VI. Coagulação/Floculação Química

VI.1 Introdução

A coagulação/floculação química é um processo de tratamento utilizado para remover substâncias em suspensão ou na forma coloidal. Os fenómenos de coagulação e de floculação estão associados a vários mecanismos de actuação que dependem tanto das condições do tratamento como das características das partículas a remover. A coagulação consiste essencialmente na desestabilização dos colóides, permitindo a formação de núcleos embrionários de flocos. A floculação promove o contacto das partículas desestabilizadas e fomenta o crescimento dos micro-flocos recém formados, dando origem a uma massa com melhores características de sedimentação (velocidade de sedimentação entre 2,5 e 3 m h⁻¹, tendo em conta os valores considerados normais para decantadores).

Os efluentes líquidos das refinarias de petróleo estão contaminados principalmente por hidrocarbonetos, óleos e gorduras e outros compostos orgânicos, que diminuem a concentração de oxigénio na água, devido à formação de um filme à superfície, produzindo, além disso, efeitos nocivos sobre a fauna e flora aquática, causando a morte de animais e plantas, além de comprometer diversos ecossistemas.

As concentrações de hidrocarbonetos variam significativamente, mesmo entre diferentes instalações da mesma indústria. Na indústria do petróleo, por exemplo, a mistura de óleo e

água (água oleosa) ocorre nas operações de extracção, transporte e refinação, assim como durante a utilização do óleo e de seus derivados.

O processo de coagulação/floculação química tem sido utilizado para remover poluentes de águas oleosas em refinarias de petróleo (Andrew *et al.*, 2000; Gryta *et al.*, 2001; Nadarajah *et al.*, 2002). Têm sido realizados vários estudos para avaliar a eficiência de remoção de poluentes por coagulação e floculação química no tratamento de efluentes contaminados por hidrocarbonetos, com o objectivo de otimizar o desempenho, ou seja, a selecção dos coagulantes mais adequados, a determinação das dosagens necessárias e do valor do pH e, ainda, a avaliação do efeito da adição de um floculante (Sletten *et al.*, 1995).

Os coagulantes mais utilizados no tratamento de águas residuais são sais de alumínio (alúmen) ou de ferro, cal ou polímeros. A dose do coagulante varia numa vasta gama, visando obter a máxima eficiência de remoção de poluentes com uma dosagem mínima e um valor de pH óptimo (Odegaard, 1989; Caceres, 1993; Watanabe *et al.*, 1993; Szpak *et al.*, 1996).

Nunez *et al* (1999) investigaram o processo de coagulação/floculação para remoção de matéria orgânica de águas residuais utilizando sais de ferro, alumínio e polímeros de alumínio, tendo concluído que a eficiência máxima de remoção de matéria orgânica (expressa em CQO) estava compreendida entre 45 e 75%.

A eficiência do processo de coagulação/floculação depende do agente coagulante, da respectiva dosagem, do pH, da temperatura, da força iónica, da natureza e da concentração da matéria orgânica, dos sólidos totais dissolvidos, do tamanho e da distribuição das partículas coloidais e em suspensão, etc. (Semmens e Field, 1980; Randtke, 1988). O tempo e o gradiente de velocidade são importantes para aumentar a probabilidade de choque entre as partículas e a formação de flocos. O controlo do valor de pH é o factor principal para a remoção dos colóides (Franceschi *et al.*, 2002). A remoção da matéria orgânica é, por conseguinte, influenciada por vários factores, podendo variar entre 10% e 90% (Randtke, 1988).

Um dos mecanismos de desestabilização de partículas coloidais nas águas residuais consiste na neutralização de cargas na superfície da camada fixa (ou de Stern). Um coagulante catiónico fornece cargas eléctricas positivas para reduzir as negativas (potencial zeta) dos colóides, permitindo deste modo a colisão entre as partículas de modo que se formem flocos

(Cai *et al.*, 2006). Este processo envolve duas fases distintas: mistura rápida, na qual o coagulante dissolvido é rapidamente disperso em todo o líquido, por meio de forte agitação; e, em seguida, a floculação que é promovida por uma agitação lenta e por um período mais longo.

Nos processos de coagulação estão também envolvidas reacções químicas, mecanismos de desestabilização química das partículas, com tamanho muito variável, entre 0,01 a 1 μm (Livke *et al.*, 1989; Yamagushi, 1997).

A dosagem óptima de floculante é um factor essencial no tratamento de efluentes. Um aumento da concentração de floculante poderá aumentar a flutuabilidade de flocos, tornando-os difíceis de sedimentar (Chang *et al.*, 2006).

As partículas em suspensão formam flocos de maiores dimensões, que serão posteriormente retirados do líquido por sedimentação (ou flutuação), desde que a diferença de densidade entre a matéria suspensa e o líquido seja suficiente. Essas partículas podem também ser removidas ou separadas por filtração. Porém, o processo de filtração para separação de partículas não necessita de uma floculação prévia, uma vez que as partículas formadas pela coagulação são de tamanho suficiente para permitir a sua remoção (Gregory, 1977; Rossini *et al.*, 1999).

VI.1.1 Mecanismos de Coagulação

De acordo com Bratby (1980), Mohamed e Bernard (1996), Gregor *et al* (1997) e Eckenfelder (2000), o processo de coagulação pode ser explicado pelos seguintes mecanismos:

- *Compressão da Camada Difusa*

A coagulação proporciona a desestabilização das partículas coloidais através da adição de iões de cargas contrárias. No sistema bifásico (sólido-líquido) com muitas partículas coloidais, umas aproximam-se das outras e/ou chocam devido ao seu movimento contínuo e desordenado (movimento browniano), permitindo uma interacção entre as camadas difusas, que depende da atracção entre as partículas, devida às forças de *van der Waals*, e repulsão devida às forças electrostáticas.

■ *Adsorção e Neutralização de Carga*

O mecanismo de neutralização de cargas da partícula ocorre quando há adsorção de uma quantidade definida de íons de carga contrária (que se formam por dissociação do coagulante) à superfície das partículas.

As macromoléculas naturais ou sintéticas (polieletrólitos) apresentam uma forte tendência de agregação nas interfaces. Os sais de Fe^{3+} e Al^{3+} utilizados como coagulantes, são muitas vezes considerados como polieletrólitos, porque formam elementos hidrolisados polinucleares, $\text{Me}_q(\text{OH})_n^{z+}$, que são prontamente adsorvidos na interface partícula-água. Por esta razão, é plausível considerar que a desestabilização dos colóides no sistema é proporcional aos complexos de Fe^{3+} ou de Al^{3+} formados, que são cineticamente produtos intermédios na eventual precipitação do hidróxido de metal. A quantidade de polímero adsorvido e a dosagem de coagulante necessária para promover a desestabilização dos colóides dependem da quantidade de colóides presentes. Existe uma dependência “estequiométrica” entre a dosagem de coagulante e a concentração de colóides.

■ *Retenção num Precipitado*

Quando um sal metálico como o sulfato de alumínio ou o cloreto férrico, ou o óxido de cálcio (CaO), ou o hidróxido de cálcio $\text{Ca}(\text{OH})^{2+}$, são usados como coagulantes, em concentrações suficientemente altas para causar a rápida precipitação de um hidróxido de metal, $\text{Al}(\text{OH})_3$ e $\text{Fe}(\text{OH})_3$, por exemplo, ou de um carbonato de metal (CaCO_3), as partículas coloidais são envolvidas pelos precipitados e, como este mecanismo não depende da neutralização das cargas dos colóides, a dosagem ótima de coagulante pode não corresponder à concentração de colóides a remover.

■ *Adsorção e Formação de Pontes*

O mecanismo de pontes poliméricas está bem estabelecido para sistemas que empregam polímeros não iónicos, mas também é aplicado a sistemas onde as partículas e o polímero apresentam cargas opostas. As diversas etapas do mecanismo de pontes são:

- i. *Difusão do polímero em suspensão:* devido ao seu alto peso molecular os polímeros em solução apresentam alta viscosidade e baixa velocidade de difusão. Os polímeros são, então, solubilizados através de uma curta e vigorosa agitação do meio.

- ii. *Adsorção na interface sólido-líquido*: após a difusão, os polímeros migram para a interface sólido-líquido, onde ocorre a adsorção. A molécula adere à superfície da partícula em um ou mais locais activos, deixando livre, estendida na solução, o restante da cadeia. Têm sido sugeridos diversos mecanismos de adsorção de macromoléculas na interface partícula-água. Entre eles destacam-se a adsorção por permuta iónica, interacção electrostática, interacção química, interacção hidrofóbica e pontes de hidrogénio. A energia livre de adsorção é resultante do somatório das diversas contribuições.
- iii. *Compressão do polímero adsorvido na interface*: ao longo do tempo, outros locais da cadeia começam a adsorver na partícula, ficando o resto da cadeia estendido em direcção a solução sob a forma de laços e caudas. Dá-se uma compressão da cadeia do polímero na superfície da partícula.
- iv. *Colisão entre as partículas e formação de pontes*: após a adsorção das cadeias de polímeros na superfície das partículas, os laços estendidos em direcção à solução formam pontes entre as partículas adjacentes. A resistência dos flocos depende do número de pontes e, portanto, do número de laços e caudas disponíveis.

Se for adicionado um excesso de polímero, poderá ocorrer a re-estabilização do sistema (Bratby, 1980).

O efeito da temperatura no processo de coagulação é importante. O tempo de formação dos flocos é muito menor a baixa temperatura quando se usa um sal de alumínio como coagulante. Inversamente, o uso de um coagulante férrico a baixa temperatura resulta geralmente numa rápida formação de flocos e a turvação residual mantém-se igual ou inferior à obtida com alumínio a temperatura mais elevada (Ernest *et al.*, 1995).

VI.1.2 Potencial Zeta

O Potencial Zeta pode ser definido como o potencial médio numa superfície esférica imaginária (superfície de corte), dentro da qual o líquido se encontra estacionário durante um processo electrocinético. Corresponde ao potencial eléctrico entre a superfície externa da camada compacta e o meio líquido no qual a partícula se movimenta (Roessler *et al.*, 2002).

O Potencial Zeta é uma função da carga da camada difusa e quanto maior a densidade e extensão desta camada, maior será a velocidade da partícula dispersa sob a acção de um campo eléctrico, ao passo que o atrito entre as partículas e o líquido diminui (Krajewski *et al.*, 1996; Hunter, 1998). O Potencial Zeta é positivo quando as partículas migram do pólo positivo para o negativo, e negativo quando ocorre o contrário (Eckenfelder, 2000).

As forças de *Van der Waals*, mais representativas que as forças gravitacionais, diminuem à medida que aumenta a distância entre as partículas, não tendo efeito significativo, a não ser quando as partículas estão muito próximas. Nesta situação, as forças de *Van der Waals* provocam a aderência entre as partículas, formando aglomerados passíveis de serem removidos. Para que isso ocorra, é necessário reduzir a força de repulsão electrostática, ou seja, o Potencial Zeta (Acedo-Carrillo *et al.*, 2006).

Segundo Castellote *et al* (2006) e Sangmin *et al* (2007) o potencial zeta pode ser calculado pela equação de Helmholtz-Smoluchowski:

$$\zeta = \frac{4\pi\mu E_m}{\varepsilon} \quad (\text{VI.1})$$

em que,

μ viscosidade da suspensão (P)

ε constante dieléctrica do meio (água: 80,36 a 20°C; 81,95 a 15°C)

E gradiente de potencial (V/cm)

E_m mobilidade electroforética (=v/E) (V cm²/s)

v mobilidade (cm/s)

O ponto isoeléctrico é uma medida muito importante, uma vez que se relaciona com a estabilidade das partículas, e corresponde a um valor nulo do Potencial Zeta (Nelson, 2005).

VI.1.3 Mecanismo de Floculação

A agregação de partículas é fundamental para melhorar a eficácia de separação de sólido/líquido, que é promovida pela adição de aditivos poliméricos (polielectrólitos). Para

cada flocculante, predomina a interacção e os mecanismos de agregação e retenção de flocos, permitindo otimizar o processo de floculação.

Os processos que ocorrem em simultâneo durante a floculação são: adsorção de moléculas poliméricas na superfície das partículas, reagrupamento das cadeias poliméricas adsorvidas, colisões entre as partículas desestabilizadas para formar agregados (flocos) e o aumento de tamanho de flocos (Gregory, 1985; Berlin e Kislenko, 1995; Biggs *et al.*, 2000). A importância destes processos depende das características do flocculante: estrutura e peso molecular, concentração, densidade; das características das partículas suspensas: tamanho e densidade; e das características das águas a tratar: pH, condutividade iónica e finalmente, de factores como o tempo de contacto, a intensidade e a turbulência, entre outros (Berlin e Kislenko, 1995; Bremmell *et al.*, 1998).

As diferenças nas concentrações óptimas de polielectrólitos (por unidade de massa molecular), bem como na composição e estrutura de flocos formados justificam o facto de que a agregação das partículas suspensas possa ocorrer por diversos mecanismos. Como foi referido anteriormente, dependendo da natureza do polímero e do carácter de sua interacção com a superfície da partícula, podem ocorrer dois principais mecanismos de floculação:

- a) Formação de ponte como um resultado da adsorção de uma macromolécula sobre a superfície de várias partículas;
- b) Neutralização superficial de cargas

VI.1.4 Coagulantes

Os coagulantes podem ser orgânicos, inorgânicos, poliméricos e de origem biológica (aniónicos ou catiónicos). A selecção de um coagulante para o tratamento de efluentes depende das características da água a tratar. A um efluente que apresenta partículas coloidais com cargas negativas deve ser aplicados coagulantes catiónicos e vice-versa.

Os coagulantes mais usados no processo de tratamento das águas residuais são os inorgânicos, como sais de alumínio e férricos (Nunez *et al.*, 1999). Estes coagulantes catiónicos trivalentes neutralizam as cargas negativas dos colóides. Os iões trivalentes como alumínio (Al^{3+}) e férrico (Fe^{3+}) são dez vezes mais eficientes do que os iões bivalentes (O'Melia, 1972). Assim, para além das suas propriedades coagulantes, são capazes de formar maior quantidade de

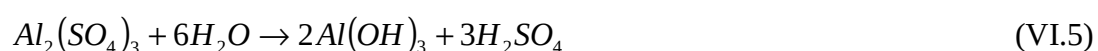
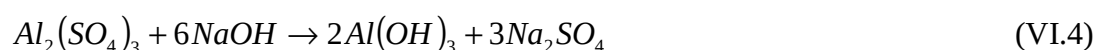
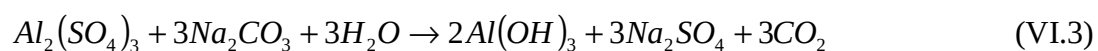
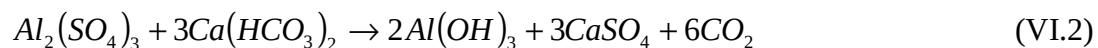
flocos devido à sua capacidade de produzir hidróxidos gelatinosos e hidratados, a um valor de pH em níveis adequados. Estes hidróxidos desestabilizam as partículas coloidais e são removidos por decantação gravítica (Eilbeck e Mattock, 1987).

Os coagulantes orgânicos podem também ser usados para o tratamento de águas residuais. Os polielectrolitos orgânicos catiónicos apresentam a vantagem de neutralizar directamente as cargas negativas das partículas coloidais (Semerjian e Ayoub, 2003).

A eficiência de remoção depende do valor de pH do efluente a tratar. A remoção de poluentes com um sal férrico é, em geral, mais eficaz quando o valor de pH se situa entre 4 e 5; com sais de alumínio, a maior taxa de remoção ocorre muitas vezes a pH 5 - 6 (Pikkarainen *et al.*, 2004).

A eliminação de compostos aromáticos simples e de ácido salicílico por coagulação tem sido bastante estudada, provavelmente devido ao facto destes compostos terem sido considerados como modelo estrutural da matéria orgânica, mas também porque a sua adsorção sobre diferentes sólidos tem sido objecto de vários estudos. Segundo Stumm e Morgan (1962), a eliminação de ácido salicílico por coagulação com Al^{3+} faz-se em duas etapas: a primeira consiste na formação de um complexo solúvel, a segunda na precipitação do complexo. A precipitação do complexo é importante para pH > 5,5 quando há precipitação dos hidróxidos. Sikora e McBride (1989) propuseram o mesmo mecanismo para a eliminação de compostos orgânicos com Al^{3+} .

De acordo com Koohestanian *et al* (2008), as reacções químicas de coagulação com sulfato de alumínio podem ser representadas da seguinte maneira:



VI.1.5 Floculantes

Em geral, a floculação é promovida pela adição de produtos químicos, designados como floculantes, mediante uma agitação lenta durante alguns minutos.

Os floculantes orgânicos são essencialmente polímeros (Rey e Varsanik, 1986) e podem ser naturais ou sintéticos. Entre os floculantes naturais destacam-se amidos, gomas, alginatos e produtos baseados em quitina, colas e gelatinas. Os sintéticos são poliacrilamida (PAM), ácido poliacrílico, ácido poli-estireno sulfônico, DADMAC (poli-cloreto de dialil dimetil amônio), etc. Os polímeros sintéticos podem ser iônicos (catiônicos ou aniônicos) e não iônicos.

Os polímeros floculantes fazem aumentar a capacidade de floculação, em dosagens baixas, na gama de 1-5 ppm, são fáceis de manusear, não são sensíveis ao pH do meio e produzem flocos maiores e mais estáveis (Bratby, 1980).

Os **polímeros naturais** como os polissacáridos são moderadamente eficientes devido ao seu baixo peso molecular, mas resistem às forças de atrito, são biodegradáveis, baratos e disponíveis facilmente a partir de recursos florestais e agrícolas (Barkert e Hartmann, 1988). Com estes polímeros é necessária uma concentração relativamente maior para a formação de flocos. A biodegradabilidade dos polímeros naturais reduz a sua vida útil, que deve ser devidamente controlada (Singh *et al.*, 2000).

Os **polímeros sintéticos** são muito mais eficazes do que os naturais, devido à sua versatilidade (podem ser produzidos de forma controlada, em termos de peso molecular, estrutura química e grupos funcionais). No entanto, são pouco biodegradáveis e pouco resistentes às forças de atrito.

Têm sido feitas várias tentativas para combinar as melhores propriedades de ambos, ligando os polímeros sintéticos aos naturais (Swarson *et al.*, 1993; Singh, 1995).

Os polímeros modificados com uma pequena quantidade de grupos hidrofóbicos, solúveis em água, têm sido objecto de grande interesse nos últimos anos (Landoll, 1981; Turner *et al.*, 1985; Taylor e Nasr-El-Din, 1998; Candau e Selb, 1999; Riess, 2003). Os polímeros modificados hidrofobicamente, eficazes na remoção de contaminantes orgânicos em águas

residuais oleosas, levam à formação de redes transitórias (Yahaya *et al.*, 2001). Este comportamento permite a formação de pontes, que é útil no processo de floculação.

Estes polímeros incluem os hidrofóbicos associados a poliacrilatos (Booth e Linke, 1964; Jacques *et al.*, 1988), VTMS (*vinyl trimethyloxysilane*), (Zhao *et al.*, 2002) quitosana modificada hidrofobicamente (Bratskaya *et al.*, 2006), policatiões modificados hidrofobicamente (Dragan *et al.*, 2002), etc.

Na Tabela VI.1 são apresentados alguns coagulantes e floculantes usados para tratamento de águas residuais (<http://www.kurita.com.br/adm/download/ETA.pdf>).

Tabela VI.1 Coagulantes e floculantes usados no tratamento de efluentes.

Coagulante ou Floculante	Função
Al ₂ (SO ₄) ₃ - Sulfato de alumínio PAC – Policloreto de alumínio FeCl ₃ – Cloreto férrico FeSO ₄ – Sulfato ferroso	Catiões polivalentes (Al ³⁺ , Fe ³⁺ , Fe ²⁺ , etc.) neutralizam as cargas eléctricas das partículas coloidais em suspensão e os hidróxidos metálicos (por exemplo, Al ₂ (OH) ₃), ao adsorverem as partículas, promovem uma floculação parcial.
Ca(OH) ₂ – Hidróxido de cálcio	Utilizado como agente controlador do pH. Porém, os iões cálcio actuam também como agentes de neutralização das cargas eléctricas superficiais, funcionando como um coagulante inorgânico.
Polímeros aniónicos e não-iónicos	Formação de “pontes” entre as partículas já coaguladas e a cadeia do polímero, produzindo flocos de maior dimensão.
Polímeros catiónicos	Neutralização das cargas eléctricas superficiais que envolvem os sólidos suspensos e o aumento de tamanho de flocos formados (via formação de pontes). São usados no tratamento de lamas orgânicas.
Policatiões	São polieletrólitos catiónicos de baixo peso molecular, que possuem como função principal a neutralização de cargas eléctricas superficiais e o aumento do tamanho de flocos. São usados em substituição de coagulantes inorgânicos convencionais.

VI.2 Estudo Experimental

O estudo do processo de coagulação/floculação química, à escala laboratorial, teve como objectivo avaliar a eficiência de remoção de partículas coloidais, matéria orgânica dissolvida e sólidos suspensos presentes na corrente que alimenta a unidade de coagulação/floculação química da ETAR da Refinaria do Porto.

VI.2.1 Tipo de Amostra

As amostras foram colhidas manualmente na unidade CB-7035/7036 (câmara de oxidação dos sulfuretos/coagulação), num recipiente de boca larga e congeladas à chegada ao laboratório. Foram usadas amostras diferentes, embora recolhidas no mesmo local, para o estudo com cada coagulante.

VI.2.2 Reagentes Utilizados

- *PAX-18*: Solução de poli-hidroxiclreto de alumínio (17% Al_2O_3), densidade $1,36 \pm 0,02 \text{ g/cm}^3$. A solução de trabalho foi obtida por diluição (50 vezes) do produto comercial.

O poli-hidroxiclreto de alumínio (*PAX-18*), da marca comercial Quimitécnica, é um produto aplicado em tratamentos de águas e efluentes. Pode hidrolizar e formar um precipitado de hidróxido de alumínio.

- $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 16\text{H}_2\text{O}$: produto na forma sólida com 17,0-17,1% de Al_2O_3 . A solução de trabalho foi preparada com uma concentração de 10 g/L.

O sulfato de alumínio ($\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 16\text{H}_2\text{O}$, da marca comercial Quimitécnica, é constituído por partículas de dimensão variável, dependendo do grau de moagem. É usado como coagulante no tratamento de água para consumo humano e águas residuais industriais. É ligeiramente ácido, na forma de sal hidratado ou em solução. Em soluções aquosas muito diluídas hidrolisa formando precipitados de hidróxido de alumínio. Na forma de sal hidratado é estável à temperatura ambiente. Com o aumento de temperatura perde progressivamente a água de cristalização, tornando-se anidro acima de 316°C .

- $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$: Solução de sulfato férrico com concentração de $44,0 \pm 1,0\%$ diluída 20 vezes (2,2%).

O sulfato férrico ($\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$, da marca comercial Quimitécnica, é fornecido em solução para o tratamento de águas. Este coagulante reage, com forte libertação de calor, com bases fortes. Apresenta o risco de reacção violenta com oxidantes,

nomeadamente cloritos. Em contacto com hipoclorito origina a libertação de cloro (gás tóxico).

- *NALCO 71408*: Polímero catiónico de carga intermédia, poliacrilamida de alto peso molecular, com densidade 1,04 g/L.

As fichas técnicas dos coagulantes e floculante são apresentadas no Apêndice C.

VI.2.3 Equipamentos

- Medidor de pH, marca *HANNA INSTRUMENTS*, modelo *HI8424*.
- *Jar Tester*, marca *VELP SCIENTIFICA*, modelo *JLT6 t*.

VI.2.4 Procedimento Experimental

VI.2.4.1 Ensaios em Descontínuo

O estudo de coagulação/floculação química em descontínuo foi efectuado com os coagulantes poli-hidroxicloreto de alumínio (*PAX-18*), sulfato de alumínio ($\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 16\text{H}_2\text{O}$), sulfato férrico ($\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$) e o floculante *NALCO 71408*.

As amostras de água residual previamente congeladas foram descongeladas para a realização dos ensaios.

Num copo de vidro de 800 ml, colocou-se 500 ml da amostra decantada e ajustou-se o pH em função do coagulante utilizado.

Adicionou-se a solução de coagulante (ml a ml) à amostra e submeteu-se a agitação rápida (manualmente durante cerca de 1 min) e lenta (cerca de 3 min), entre adições. Foi interrompido o ensaio logo que se formaram flocos visíveis a olho nu. Registou-se o volume de solução de coagulante adicionado e calculou-se a respectiva concentração na água residual.

Foram realizados seis ensaios, em seis copos de 800 ml, usando a concentração de coagulante previamente determinada e variou-se o pH na gama 5 – 8. Agitou-se rapidamente (150 rpm, 3 min), e depois lentamente (20 rpm, 20 min) no *Jar Tester*. Deixou-se sedimentar durante 15 min.

Registou-se o valor de pH que conduziu ao melhor resultado visual (dimensão dos flocos formados e limpidez da água) e avaliou-se a eficiência do coagulante a partir da determinação do carbono orgânico total dissolvido (COT), da carência química de oxigénio (CQO) e da turvação.

Os seis ensaios foram repetidos, fazendo variar a concentração de coagulante e mantendo fixo o valor do pH. Registou-se a concentração que conduziu ao melhor resultado quantitativo.

Avaliou-se a eficiência de floculante *NALCO 71408* (adição no final da mistura rápida), após a utilização de poli-hidroxiclreto de alumínio, sulfato de alumínio e sulfato férrico como coagulantes, para se determinar a combinação que conduz a um melhor desempenho em termos de formação e tamanho dos flocos.

A Figura VI.1 mostra o equipamento utilizado para estes ensaios.



Figura VI.1 Aparelho utilizado nos ensaios de coagulação/floculação química em descontinuo.

VI.2.4.2 Ensaios em Contínuo

O estudo de coagulação/floculação química em contínuo foi efectuado com poli-hidroxiclreto de alumínio (*PAX-18*) e o floculante *NALCO 71408*.

Antes do início dos ensaios, as amostras contidas em garrações de 5 L, foram misturadas num recipiente de 60 Litros para homogeneização.

A Figura VI.2 mostra o esquema da instalação utilizada.

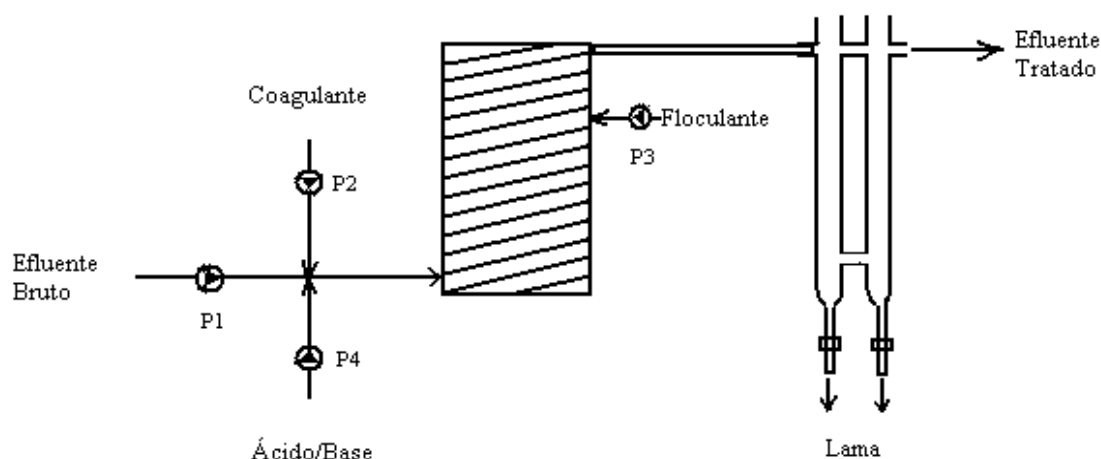


Figura VI.2 Esquema de instalação utilizada no estudo da coagulação/floculação química em contínuo.

A unidade de tratamento de coagulação/floculação química em contínuo dispunha de uma bomba peristáltica (P₁) e três bombas doseadoras (P₂, P₃ e P₄). A primeira bomba (P₁) permitia regular o caudal de alimentação do efluente a tratar, a segunda e a terceira (P₂ e P₃) destinavam-se à injeção de coagulante e floculante, respectivamente. Finalmente, a quarta bomba (P₄) permitia a injeção da solução de hidróxido de sódio, para que o pH se mantivesse aproximadamente neutro.

A corrente de alimentação era misturada, à entrada do reator (tubo de plástico enrolado em hélice, com um volume útil de 500 mL), com o coagulante *PAX-18*, o floculante *NALCO 71408* e solução de NaOH, para a formação de flocos, e, seguidamente enviada para um tubo inclinado em U (volume útil de 500 mL), onde se completava a formação dos flocos e se iniciava o processo de sedimentação. Este tubo dispunha na sua parte superior de dois pequenos tubos, sendo o primeiro para a entrada do efluente com flocos em suspensão e o segundo para a saída do efluente tratado. Na parte inferior do tubo existia uma saída para a retirada de lamas sedimentadas. À saída, o efluente tratado passava por um pequeno recipiente para medição do pH.

Eram efectuadas análises de CQO, COT e turvação, antes e depois do tratamento, para calcular a eficiência do processo.

A Figura VI.3 mostra a instalação utilizada.



Figura VI.3 Instalação utilizada no estudo da coagulação/floculação química em contínuo.

VI.2.5 Parâmetros Analíticos e Métodos

Na Tabela VI.2 são apresentados os métodos e equipamentos utilizados na determinação de carbono orgânico total e da turvação. Os métodos e equipamentos utilizados na determinação da CQO e dos hidrocarbonetos totais estão referidos na caracterização dos efluentes da Refinaria (Tabela IV.1).

Tabela VI.2 Métodos analíticos e equipamentos utilizados nas análises.

Parâmetro	Método	Aparelho	Gama	Marca/Modelo	Referência Bibliográfica
COT	Oxidação catalítica	Total Organic Carbon Analyzer	0-25 mg/L 25-100 mg/L	Shimadzu 5000 A	Standard Methods (1998) APHA 5000-A
Turvação	Nefelometria	Turbidímetro	0-10000 NTU	MERCK TURBQUANT 3000 IR	Standard Methods (1998) APHA 2130-A E

VI.3 Resultados e Discussão

VI.3.1 Ensaios em Descontínuo

VI.3.1.1 Coagulante PAX-18

Na amostra em estudo determinou-se o pH, COT, CQO e turvação (Tabela VI.3), antes do tratamento de coagulação/floculação.

Tabela VI.3 Características de Água Residual (amostra recolhida em 22/01/2007).

Parâmetro	Unidade	Valor Antes do Tratamento *	Desvio Padrão
pH		6,94	± 0,01
COT	mg/L	97,5	± 0,6
CQO	mg/L	580	± 4
Turvação	NTU	76	± 4

*- Valor médio de três medições

a) Efeito do pH

Neste ensaio usou-se uma dosagem mínima da solução de coagulante *PAX-18* de 27,2 mg $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{L}$ e variou-se o pH na gama de 4 a 9.

A Figura VI.4 apresenta-se os resultados da eficiência de remoção de CQO, COT e turvação em função do pH.

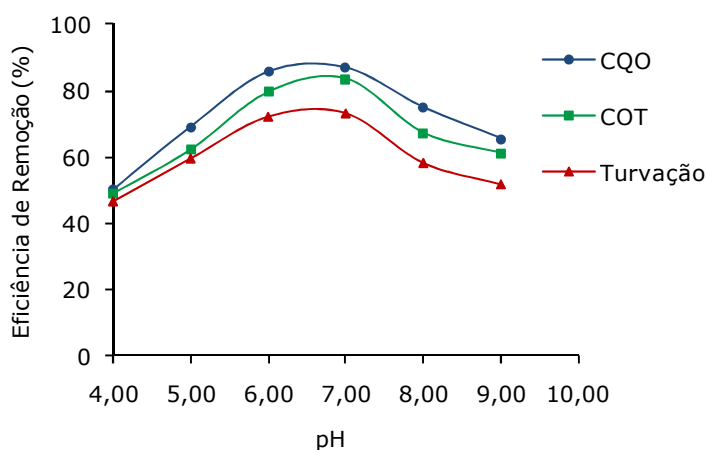


Figura VI.4 Eficiência de Remoção de COT, CQO e turvação em função de pH (concentração de coagulante *PAX-18*= 27,2 mg $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{L}$).

Os resultados obtidos indicam que o pH afecta a eficiência do processo. Verificou-se uma maior eficiência de remoção para pH 6-7 (87% da CQO, 84% de COT e 73% de turvação).

b) Efeito da Concentração de Coagulante

O efeito da concentração de coagulante na eficiência do processo foi estudado fazendo variar a concentração do coagulante e mantendo o pH num valor da gama óptima (pH=6).

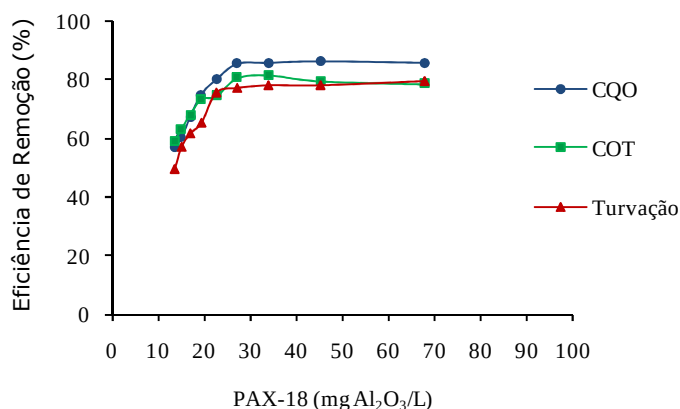


Figura VI.5 Remoção de COT, CQO e turvação em função da concentração de coagulante, pH=6.

Os resultados da eficiência de remoção de CQO, COT e turvação para diferentes dosagens de PAX-18 são apresentados na Figura VI.5.

Os resultados sugerem que uma concentração de PAX-18 de 19,4 mg Al₂O₃/L é suficiente para remover 75% de CQO, 73% de COT e 65% de turvação, a pH 6. No entanto, verificou-se que a eficiência de remoção aumenta significativamente com o aumento da concentração deste coagulante até o valor de 27,2 a 34,0 mg Al₂O₃/L, mantendo-se constante para concentrações superiores. As eficiências máximas de remoção de CQO, COT e turvação foram, respectivamente, 85, 81 e 77%.

VI.3.1.2 Coagulante Sulfato de Alumínio

Na Tabela VI.4 apresentam-se os resultados obtidos na caracterização do efluente usado nos ensaios com este coagulante.

Tabela VI.4 Características de Água Residual (amostra recolhida em 29/01/2007).

Parâmetro	Unidade	Valor Antes do Tratamento *	Desvio Padrão
pH		8,83	± 0,01
COT	mg/L	92,6	± 0,5
CQO	mg/L	516,7	± 4
Turvação	mg/L	73,1	± 3

*- Valor médio de três medições

a) Efeito de pH

O efeito do pH no processo de coagulação foi estudado para uma dosagem mínima de coagulante de 20 mg $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{L}$, variando o pH na gama de 4 a 9.

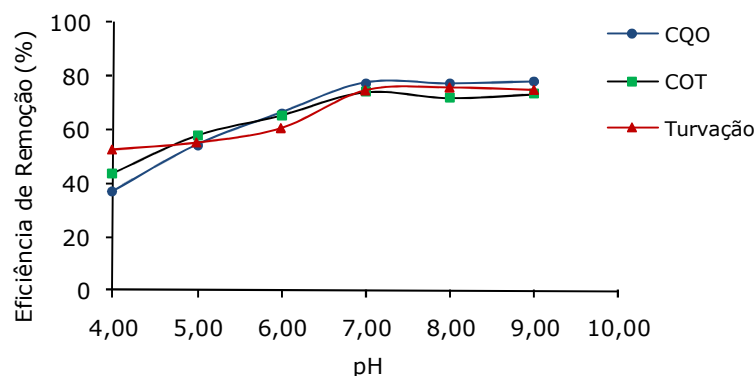


Figura VI.6 Remoção de COT, CQO e turvação em função de pH (concentração de coagulante=20 mg $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{L}$).

A Figura VI.6 mostra os resultados de remoção de CQO, COT e turvação em função de pH. Os resultados indicam que a eficiência de remoção depende do valor de pH. Verificou-se que o valor de pH ótimo, para este tipo de coagulante, está na gama de 7 a 9. A máxima eficiência de remoção conseguida foi de 78% da CQO, 74% de COT e 76% de turvação.

b) Efeito da Concentração de Coagulante

Mantendo o valor do pH em 7, valor mínimo da gama ótima, de acordo com o ensaio anterior, estudou-se o efeito da concentração de coagulante no processo de tratamento. Os resultados obtidos são apresentados na Figura VI.7.

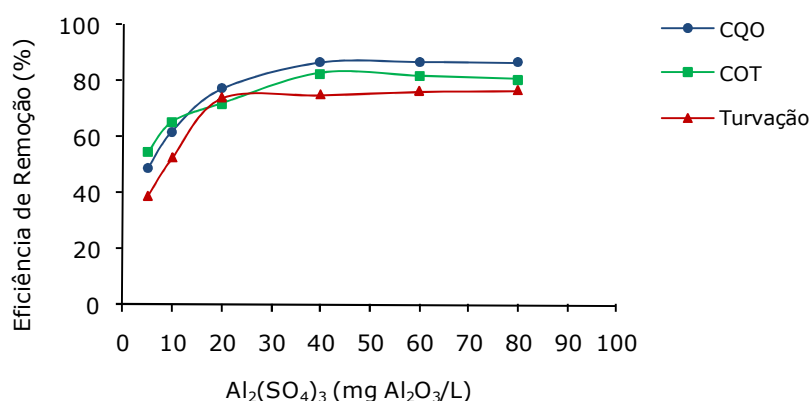


Figura VI.7 Remoção de COT, CQO e turvação em função da concentração de coagulante (pH=7).

Os resultados obtidos indicam que a eficiência de remoção de CQO, COT e turvação depende da concentração de sulfato de alumínio/óxido de alumínio. O aumento da dosagem de coagulante aumenta significativamente a eficiência de remoção, até uma concentração de 40 mg $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{L}$, para a qual se obtêm eficiências de remoção de 87% para CQO, 83% para COT e 76% para turvação.

VI.3.1.3 Coagulante Sulfato Férrico

Na Tabela VI.5 apresentam-se os resultados de caracterização da água residual estudada.

Tabela VI.5 Características de Água Residual (amostra recolhida em 7/02/2007).

Parâmetro	Unidade	Valor Antes do Tratamento *	Desvio Padrão
pH		8,82	$\pm 0,01$
COT	mg/L	98,4	$\pm 0,5$
CQO	mg/L	573	± 4
Turvação	mg/L	79,2	± 3

*- Valor médio de três medições

a) Efeito de pH

O efeito do pH no processo de coagulação foi estudado para uma dosagem mínima de sulfato férrico de 14 mg/L e variou-se o pH na gama de 4 a 9.

Na Figura VI.8 apresentam-se os resultados de remoção de CQO, COT e turvação em função do pH.

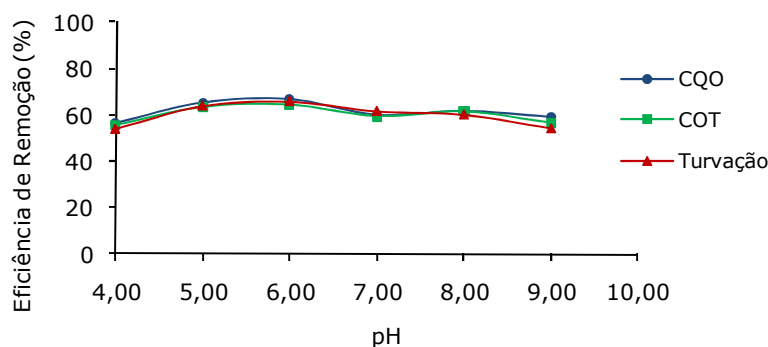


Figura VI.8 Remoção de COT, CQO e turvação em função de pH (concentração de coagulante=14 mg/L).

Os resultados indicam que a eficiência de remoção máxima, com sulfato férrico como coagulante, está na gama de pH 5-6, respectivamente 67% para a CQO, 64% para o COT e 66% para a turvação.

b) Efeito da Concentração de Coagulante

O estudo do efeito da concentração de Sulfato de Férrico foi efectuado variando as concentrações de coagulante e mantendo constante o valor de pH em 6,0, considerado o valor de pH óptimo, com base nos resultados do ensaio anterior.

Na Figura VI.9 apresentam-se os resultados de remoção de, CQO, COT e turvação em função da concentração de coagulante.

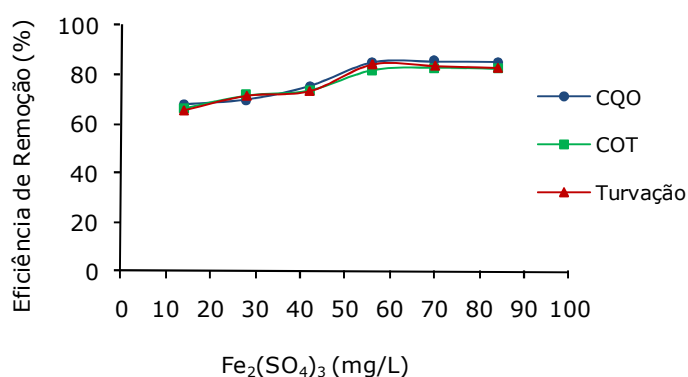


Figura VI.9 Remoção de COT, CQO e turvação em função da concentração de coagulante (pH=6).

Os resultados obtidos indicam que a eficiência de remoção aumenta com o aumento da concentração de coagulante. A máxima remoção foi conseguida, a pH=6, para concentrações

de coagulante superiores a 56 mg/L, com eficiências de remoção de 85% de CQO, 82% de COT e 84% de turvação.

Na Figura VI.10 e Figura VI.11 é feita a comparação da eficiência de remoção de COT, CQO e turvação para os três coagulantes ensaiados, em função do pH e da concentração, respectivamente.

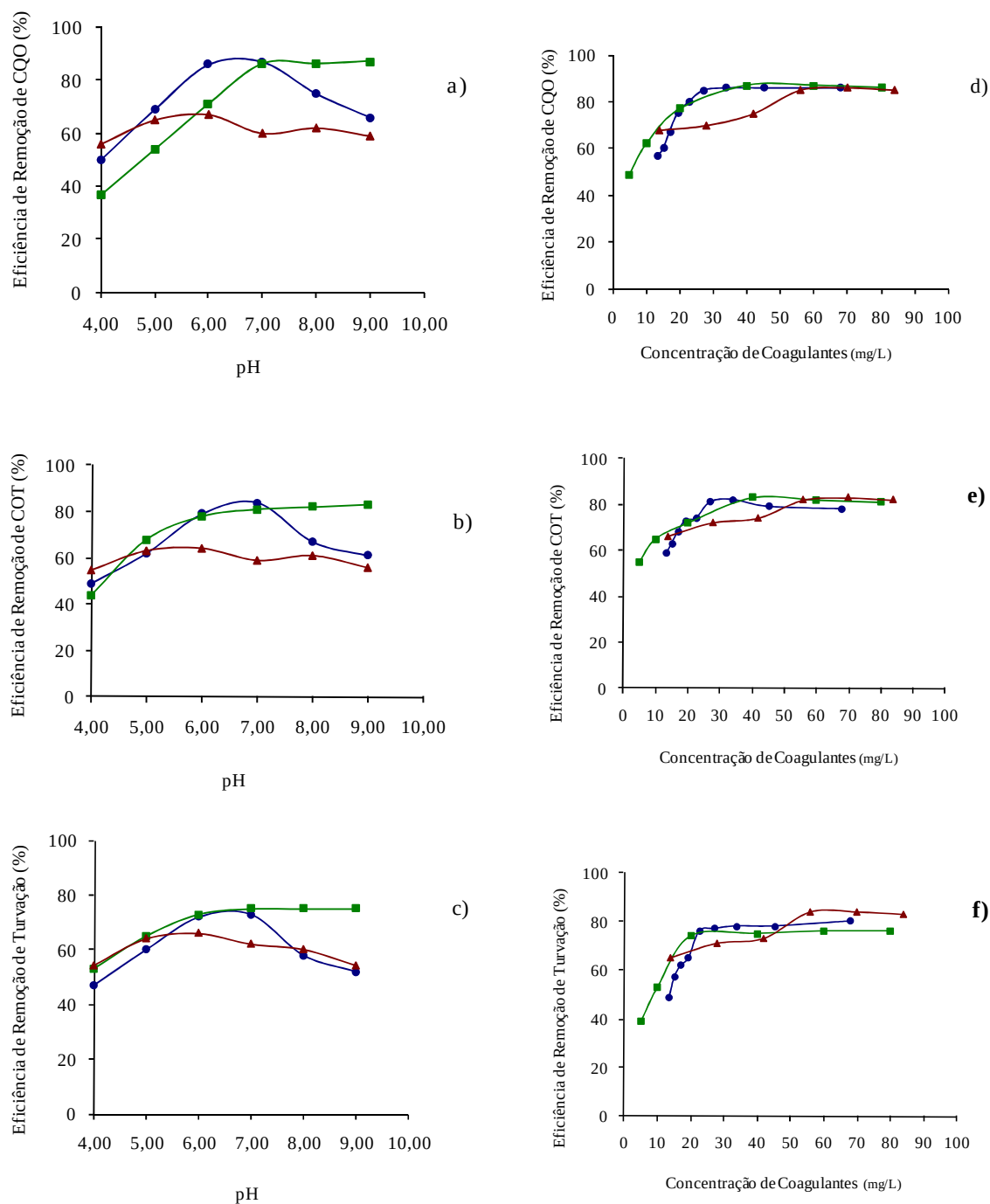


Figura VI.10 Eficiência de remoção de CQO (a), COT (b) e Turvação (c) em função do pH. —●—PAX-18, concentração = 27,2 mg $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{L}$; —■—Sulfato de alumínio, concentração = 20 mg/L; —▲—Sulfato férrico, concentração = 14 mg/L

Figura VI.11 Eficiência de remoção de CQO (d), COT (e) e Turvação (f) em função da concentração de coagulante. —●—PAX-18, pH = 6; —■—Sulfato de alumínio, pH = 7; —▲—Sulfato férrico, pH = 6

Os resultados obtidos nos ensaios indicam que a coagulação/floculação química é um processo de tratamento eficiente para remover as partículas coloidais, a matéria orgânica dissolvida e os sólidos suspensos.

Comparando os três coagulantes estudados, verifica-se que todos proporcionam boas eficiências de remoção de CQO, COT e turvação, no tratamento do efluente da ETAR da Refinaria, não apresentando diferenças significativas em termos da taxa de remoção de poluentes. Comprovou-se que o PAX-18 apresenta maior eficiência de remoção com o valor de pH na gama de 6-7, o sulfato de alumínio na gama de 7-9 e o sulfato férrico na gama 5-6.

VI.3.1.4 Efeito da Adição do Floculante (NALCO 71408)

O efeito da adição do floculante foi estudado em presença dos coagulantes PAX-18, sulfato de alumínio e sulfato férrico para se verificar a melhor combinação de coagulante/floculante.

PAX-18/NALCO 71408

a) Efeito do pH

O efeito do pH no processo de coagulação/floculação química foi estudado com uma dosagem do PAX-18 de 34,0 mg $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{L}$, concentração do produto NALCO de 4,2 mg/L e pH na gama de 5 – 9. Por observação visual, verificou-se que os flocos maiores se formaram a $\text{pH} \approx 7$.

b) Efeito da Concentração do Floculante

Fixando o valor do pH da amostra em 7, aproximadamente, e a concentração de PAX-18 em 34,0 mg $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{L}$, avaliou-se o efeito da concentração do produto NALCO 71408, para valores de 2,1; 4,2; 6,2; 8,3 e 10,4 mg/L. Verificou-se que, para a concentração de 4,2 mg/L, se formaram flocos de maior tamanho, pelo que esta foi considerada a dosagem ótima de floculante para este tipo de efluente.

Sulfato de Alumínio/NALCO 71408

a) Efeito de pH

O efeito do pH foi avaliado na gama de 5 – 9, com a concentração de sulfato de alumínio de 60 mg $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{L}$ e 4,2 mg/L do produto *NALCO 71408*. Por observação visual, verificou-se que para o valor de pH na gama de 7 a 9 se formou maior quantidade de flocos.

b) Efeito da Concentração do Floculante

Fixado o pH ótimo em ≈ 7 e a concentração do sulfato de alumínio em 40 mg $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{L}$, avaliou-se o efeito da concentração do floculante para valores de 2,1; 4,2; 6,2; 8,3 e 10,4 mg/L. Verificou-se que, para a dosagem de 6,2 mg/L, se formaram flocos de maior tamanho. Esta foi considerada a dosagem ótima de floculante.

Sulfato Férrico/NALCO 71408

a) Efeito de pH

Variou-se o pH na gama de 4,5 – 8,5, com uma concentração de solução de sulfato férrico de 56 mg/L e 4,2 mg/L do floculante. Por observação visual, verificou-se que para $pH \approx 6,0$ se formou maior quantidade de flocos.

b) Efeito da Concentração do Floculante

Uma vez fixado o pH em $\approx 6,0$ e a concentração do sulfato férrico em 56 mg/L, avaliou-se o efeito da concentração do produto *NALCO 71408* (2,1; 4,2; 6,2; 8,3 e 10,4 mg/L). Verificou-se que a concentração de 4,2 mg/L de floculante originou flocos de maior tamanho.

Dos resultados obtidos, pode concluir-se que o melhor par coagulante/floculante é a combinação de *PAX-18/NALCO 71408*. Para o valor de pH aproximadamente 7, concentração de coagulante de 34,0 mg $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{L}$ e de floculante de 4,2 mg/L, formaram-se flocos de maior tamanho. Com esta combinação atingem-se as maiores eficiências de remoção (CQO-97%, COT-90%, turvação-88%) em comparação com os outros pares coagulante/floculante.

VI.3.2 Ensaios em Contínuo

O estudo de coagulação/floculação química em sistema contínuo foi efectuado com a combinação que conduziu aos melhores resultados de eficiência de remoção de CQO, COT e turvação: *PAX-18/NALCO 71408*.

a) Efeito de pH sobre a Eficiência do Processo

Na Tabela VI.6 são apresentados os resultados obtidos para a eficiência de remoção de CQO, COT, turvação e uma estimativa da quantidade de lamas produzidas, em função do pH, para uma dosagem de coagulante de 28,6 mg $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{L}$ e de floculante de 4,5 mg/L. O caudal de alimentação foi de $Q \approx 1,4 \text{ L/h}$.

Tabela VI.6 Efeito do pH sobre a Eficiência do Processo.

Ensaio	pH	$\eta_{\text{remoção}}$ CQO (%)	$\eta_{\text{remoção}}$ COT (%)	$\eta_{\text{remoção}}$ Turvação (%)	Produção de Lamas (mL/L)
1	4,02	34,8	30,0	42,6	120
2	4,56	41,3	38,1	46,9	140
3	5,03	56,5	58,5	57,2	150
4	6,24	62,5	60,6	66,5	170
5	7,15	84,2	81,9	80,8	240
6	7,54	84,8	84,4	82,3	240
7	8,32	63,0	64,3	66,1	185
8	9,43	64,1	66,5	64,7	180

Os resultados obtidos indicam que a eficiência máxima de remoção de CQO, COT e turvação é conseguida para valor de pH aproximadamente de 7,0, com uma produção de lama de 240 mL/L.

b) Efeito da Concentração do Coagulante sobre a Eficiência do Processo

A Tabela VI.7 apresenta os valores médios da eficiência de remoção de CQO, COT e turvação em função da concentração de coagulante, com uma dosagem de floculante de 4,5 mg/L, caudal de alimentação de 1,4 L/h, $\text{pH} \approx 7,0$ e a respectiva estimativa da quantidade de lamas produzidas.

Tabela VI.7 Efeito da Dosagem do Coagulante sobre a Eficiência do Processo.

Ensaio	PAX-18 (mg Al ₂ O ₃ /L)	$\eta_{remoção}$ CQO (%)	$\eta_{remoção}$ COT (%)	$\eta_{remoção}$ Turvação (%)	Produção de Lamas (mL/L)
1	10,3	57,2	54,6	57,9	142,5
2	19,9	65,5	62	65,1	187,5
3	28,6	84	81,6	80,5	235
4	41,2	84,1	81,1	81,6	228,5
5	55,0	84,2	80,9	81,2	234

Os resultados sugerem que uma concentração de 19,9 mg Al₂O₃/L de PAX-18 é suficiente para remover 65,5% de CQO, 62% de COT e 65,1% de turvação, a pH 7. Entretanto, verificou-se que a eficiência de remoção aumenta consideravelmente com o aumento da concentração deste coagulante até o valor de 28,6 mg Al₂O₃/L, mantendo-se constante para concentrações superiores. As eficiências máximas de remoção de CQO, COT e turvação foram, respectivamente, 84,1, 81,6 e 80,5%.

c) Efeito da Concentração do Floculante sobre a Eficiência do Processo

Na Tabela VI.8 são apresentados os resultados (valores médios) da eficiência de remoção da CQO, COT, turvação e uma estimativa de quantidade de lamas produzidas em função da concentração de floculante. A concentração de coagulante foi de 28,6 mg Al₂O₃/L, o caudal de alimentação de 1,4 L/h e o pH $\approx$ 7,0.

Tabela VI.8 Efeito da Concentração do Floculante sobre a Eficiência do Processo.

Ensaio	NALCO -71408 (mg/L)	$\eta_{remoção}$ CQO (%)	$\eta_{remoção}$ COT (%)	$\eta_{remoção}$ Turvação (%)	Produção de Lamas (mL/L)
1	2,3	57,2	54,6	57,9	142,5
2	3,0	65,5	62	65,1	187,5
3	4,5	84	81,6	80,5	235
4	5,2	84,1	81,1	81,6	228,5
5	6,1	84,2	80,9	81,2	234

Os resultados obtidos sugerem que a concentração de floculante (NALCO 71408) de 4,5 mg/L poderá ser a mais indicada para este processo.

d) Efeito do Tempo de Residência sobre a Eficiência do Processo

Na Tabela VI.9 são apresentados os resultados (valores médios) de eficiência de remoção da CQO, COT, turvação e da quantidade estimada de lama produzida em função do tempo de

residência hidráulico (θ) na unidade de coagulação. Fez-se variar o tempo de residência variando o caudal entre 0,9 e 2,4 L/h. Mantiveram-se constantes a concentração de coagulante (28,6 mg $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{L}$), floculante (4,5 mg/L) e pH ($\approx 7,0$).

Tabela VI.9 Efeito do Tempo de Residência sobre a Eficiência do Processo.

Ensaio	θ (min)	$\eta_{\text{remoção}}$ CQO (%)	$\eta_{\text{remoção}}$ COT (%)	$\eta_{\text{remoção}}$ Turvação (%)	Produção de Lamas (mL/L)
1	33	62,8	65,2	70,2	152,3
2	21	84	81,6	80,5	235
3	17	82,2	79,6	78,3	205
4	12	85,3	82,4	81,4	240

A partir dos resultados obtidos verifica-se que o tempo de residência hidráulico de 12 min foi o que conduziu a maiores eficiências de remoção de CQO, COT e turvação (85,3, 82,4 e 81,4%, respectivamente).

VI.4 Conclusões

O estudo de coagulação/floculação química permitiu concluir que o pH é um factor importante, uma vez que afecta todos os equilíbrios de hidrólise produzidos no processo de coagulação, com a formação de iões complexos em solução, e que são determinantes para o tipo de sedimentação e, por conseguinte, para a eficiência de remoção.

A selecção de agentes coagulantes e floculantes adequados é essencial para um tratamento eficaz de efluentes da refinaria de petróleo, devido à complexidade dos contaminantes orgânicos que possam existir. A escolha de velocidades de agitação apropriadas para as fases de coagulação e floculação pode contribuir para o aumento da eficiência do processo.

Concluiu-se, neste trabalho, que o pH óptimo no processo de tratamento por coagulação/floculação química, utilizando sulfato férrico como coagulante, está na gama 5,0 - 6,0; para o sulfato de alumínio, 7,0 - 9,0; para o PAX-18, 6,0 - 7,0.

A eficiência de remoção de CQO situou-se na gama 45 - 85%, aproximadamente. Este mesmo resultado foi encontrado por Dimoglo *et al.* (2004) e Inan *et al.* (2004) nos seus trabalhos de investigação sobre o processo de coagulação/floculação química de águas residuais.

Com base no estudo efectuado do processo de coagulação em descontínuo (*jar tests*), pode-se concluir o seguinte:

- Com uma dosagem de 38,1 mg $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{L}$ do coagulante *PAX-18* e um valor de pH próximo da neutralidade, conseguiu-se uma eficiência de remoção de 69% de CQO, 68% de COT e 62% de turvação. Entretanto, com uma dosagem de 70,7 mg $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{L}$ foram obtidas eficiências máximas de remoção de CQO, COT e turvação, respectivamente de 97, 90 e 88%.
- A concentração de 60 mg $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{L}$ de sulfato de alumínio, com o valor de pH aproximadamente neutro, conduziu a uma eficiência de remoção de 80% de CQO, 89% de COT e 75% de turvação.
- A concentração de 50 mg/L de sulfato férrico permitiu obter eficiências de remoção de CQO, COT e turvação, respectivamente de 88, 78 e 87%, com um valor de pH=6.

Para os três tipos de coagulante estudados (*PAX-18*, sulfato de alumínio e sulfato férrico) foi adicionado o floculante *NALCO 71408* em sistema descontínuo e concluiu-se que a combinação do *PAX-18* com o floculante *NALCO 71408* permitiu obter flocos de grande tamanho em comparação com outras combinações, para concentrações de coagulante e floculante, respectivamente de 38,1 mg $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{L}$ e 4,2 mg/L.

O estudo da coagulação/floculação química em contínuo permitiu concluir que a concentração de 19,9 mg $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{L}$ de coagulante (*PAX-18*) com a dosagem de 4,5 mg/L do floculante (*NALCO 71408*) é suficiente para remover 65,5% de CQO, 62% de COT e 65,1% de turvação, a pH 7. Entretanto, verificou-se que a eficiência de remoção aumenta consideravelmente com o aumento da concentração deste coagulante até ao valor de 28 mg $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{L}$, mantendo-se constante para concentrações superiores. As eficiências máximas de remoção de CQO, COT e turvação foram, respectivamente, 84,1, 81,6 e 80,5%.

Os resultados obtidos no sistema descontínuo e contínuo no processo de coagulação e floculação química não são idênticos, existindo, porém, algumas semelhanças entre eles. No sistema descontínuo a concentração óptima do coagulante dose da ordem de 38 mg $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{L}$, enquanto que no sistema contínuo está entre 19,9 a 28,6 mg $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{L}$. Em ambos os sistemas se formaram flocos com maiores tamanhos para concentrações de floculante de 4,2 a 4,5 mg/L.

Com base nestes resultados pode-se concluir que o funcionamento da etapa de coagulação e floculação química na ETAR da Refinaria poderá aumentar a sua eficiência de remoção com um ligeiro aumento da concentração de coagulante *PAX-18* de 20 para 30 mg $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{L}$ aproximadamente, visto que o sistema utiliza 20 mg $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{L}$ deste coagulante e remove apenas 30,8% de CQO. O tempo de residência hidráulico utilizado na ETAR da Refinaria neste processo é de 4 min, que deve ser considerado baixo e deverá ser, no mínimo, duplicado para aumentar a eficiência do processo, ou seja, um aumento do tempo de residência hidráulico poderá possibilitar uma maior aglomeração de partículas e a formação de maiores flocos, uma vez que do estudo efectuado a escala laboratorial se concluiu que o tempo de residência hidráulico de 12 min foi o que conduziu a maiores eficiências de remoção de CQO, COT e turvação (85,3, 82,4 81,4%, respectivamente).

Referências

- Acedo-Carrillo, J. I., Rosas-Durazo, A., Herrera-Urbina, R., Rinaudo, M., Goycoolea, F. M., Valdez., M. A., Zeta Potential and Drop Growth of Oil in Water Emulsions Stabilized with Mesquite Gum. *Carbohydr. Polym.*, **65**, 327-336 (2006).
- Andrew, K., Graeme, G., Jeff, G., Brian, R. S., Flocculation and coalescence of oil-in-water poly (dimethylsiloxane) and emulsion. *Colloid Interf. Sci.*, **227**, 390-397 (2000).
- APHA, AWWA, WEF, *American Water Works Association and Water Pollution Control Federation*. Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater, 20th Edition. American Public Health Association, Washington, DC, 1998.
- Barkert, H., Hartmann, J., *Flocculants in Encyclopedia of Industrial Chemistry*. 5th edn. VCH, Weinheim, 11A:251, 1988.
- Berlin, A. A., Kislenko, V. N., Kinetic model of suspension flocculation by polymers. *Colloid Surf.*, **104**, (1995).
- Biggs, S., Habgood, M., Jameson, G. J., Yan, Y., Aggregate structures formed via a bridging flocculation mechanism. *Chem. Eng. J.*, **80**, 13–22. (2000).
- Booth, R. B., Linke, W. F., Process for the production of high molecular weight copolymers of diallyl ammonium monomers and acrylamide monomers in solution US, Patent No. 3147218 (1964).
- Bratby, J., *Coagulation and Flocculation: with an Emphasis on Water and Wastewater Treatment*. Uplands Press, Cryodon, England, UK 1980.
- Bratskaya, S., Avramenko, V., Schwarz, S., Philippova, I., Enhanced flocculation of oil-in-water emulsions by hydrophobically modified chitosan derivatives. *Colloids Surf., A*, **275**, 168-176 (2006).
- Bremmell, K. E., Jameson, G. J., Biggs, S., Kinetic polyelectrolyte adsorption at the solid/liquid interface interaction forces and stability. *Colloid Surf.*, **139**, 199–211 (1998).
- Caceres, L., Comparison of lime and alum treatment of municipal waste water. *Water Sci. Technol.*, **27**, 261-264 (1993).
- Cai, K., Frant, M., Bossert, J., Hildebrand, G., Liefeth, K., Jandt, D. K., Surface Functionalized Titanium Thin Films: Zeta-Potential, Protein Adsorption and Cell Proliferation. *Colloids Surf., B*, **50**, 1-8 (2006).
- Candau, F., Selb, J., Hydrophobically modified polyacrylamides prepared by micellar polymerization. *Adv. Colloid Interface Sci.*, **79**, 149-172 (1999).
- Castellote, M. I., Llorente, I., Andrade, C., Influence of the Composition of the Binder and the Carbonation on the Zeta Potential Values of Hardened Cementitious Materials. *Cem. Concr. Res.*, **36**, 1915-1921 (2006).

- Chang, M. R., Leea, D. J., Lai, J. Y., Nanoparticles in Wastewater from a Science-Based Industrial Park-Coagulation Using Polyaluminum Chloride. *J. Environ. Manage.*, **85**, 1009-1014 (2006).
- Dimoglo, A., Akbulut, H. Y., Cihan, F., Karpuzcu, M., Petrochemical wastewater treatment by means of clean electrochemical technologies. *Clean Techn. Environ. Policy*, **6**, 288-295 (2004).
- Dragan, S., Maftuleac, A., Dranca, I., Ghimici, L., Lupascu, T., Flocculation of montmorillonite by some hydrophobically modified polycations containing quaternary ammonium salt groups in the backbone. *J. Appl. Polym. Sci.*, **84**, 871-876 (2002).
- Eckenfelder, W. W. J., *Industrial Water Pollution Control*. 3rd eds. McGraw-Hill, London, UK, 2000.
- Eilbeck, W. J., Mattock, G., *Chemical Processes in Wastewater Treatment*. Ellis Harwood Ltd, Chichester, England, 1987.
- Ernest, A. N., Bonner, J. S., Autenrieth, R. L., Determination of Particle Collision Efficiencies for Flocculent Transport Models. *J. Environ. Eng.*, **121**, 320-329 (1995).
- Franceschi, M., Girou, A., Carro-Diaz, A. M., Maurette, M. T., Puech-Costes, E., Optimisation of the Coagulation-Flocculation Process of Raw Water by Optimal Design Method. *Water Res.*, **36**, 3561-3572 (2002).
- Gregor, J. E., Nokes, C. J., Fenton, E., Optimising Natural Organic Matter Removal from Low Turbidity Waters by Controlled pH Adjustment Of Aluminium Coagulation. *Water Res.*, **31**, 2949-2958 (1997).
- Gregory, J., Stability and Flocculation of Colloidal Particles. *Effluents Water J.*, **17**, 515-521 (1977).
- Gregory, J., 1985. The action of polymeric flocculants, flocculation, in: Proceedings of Sedimentation and Consolidation, Engineering Foundation Conference, Georgia, USA,125–137.
- Gryta, M., Karakulski, K., Morawski, A. W., Purification of oily wastewater by Hybrid UF/MK. *Water Res.* , **35**, 3665-3669 (2001).
- Pastor, J. R., Carvalho, A. R. P., Zibordi, G., Tratamento químico para estações de tratamento de água. *Kurita - Soluções em Engenharia de Tratamento de Água*, <http://www.kurita.com.br/adm/download/ETA.pdf> (acedido em 22-05-2009).
- Hunter, R. J., Recent developments in the electroacoustic characterisation of colloidal suspensions and emulsions. *Colloids Surf., A*, **141**, 35-65 (1998).
- Inan, H., Dimoglo, A., Simsek, H., Karpuzcu, M., Olive oil mill wastewater treatment by means of electro-coagulation. *Sep. Purif. Techol.*, **36**, 23-31 (2004).
- Jacques, D. F., Mead, B., Bock, J., Hydrophobically associating polymers for oily water clean-up. US, US Patent No. 4734205 (1988).

- Koohestanian, A., Hosseini, M., Abbasian, Z., The Separation Method for Removing of Colloidal Particles from Raw Water. *J. Agric. Environ. Sci.*, **4**, 266-273 (2008).
- Krajewski, A., Malavolti, R., Piancastelli, A., Albumin Adhesion on some biological and non-biological glasses and connection with their Z-potentials. *Biomater.*, **17**, 53-60 (1996).
- Landoll, L. M., Copolymers of ethylene oxide with long chain epoxides, US Patent 4,304,902. (1981).
- Livke, V. A., Ostrovka, V. I., Gendruseva, N. P., Tertiary coagulation treatment of aniline dye industry wastewater. *Soviet. J. Water Chem. Technol.*, **11**, 115-117 (1989).
- Mohamed, R., Bernard, L., Mécanisme de la Précipitation de L' Acide Salicylique par Coagulation par le Fer Ferrique. *Water Res.*, **30**, 1149-1160 (1996).
- Nadarajah, N., Singh, A., Ward, O. P., De-emulsification of petroleum oil emulsion by a mixed bacterial culture. *Process Biochem.*, **37**, 1135-1141 (2002).
- Nelson, D. L., *Cox MM Lehninger Principles of Biochemistry*. 4th eds. W. H. Freeman, 2005.
- Nunez, L. A., Fuente, E., Martinez, B., Garcia, P. A., Slaughter house wastewater treatment using ferric and aluminum salts and organic polyelectrolites. *J. Environ. Sci.*, **34**, 721-736 (1999).
- O'Melia, C. R., *Coagulation and flocculation*. In *Physicochemical Processes for Water Quality Control*, ed. W. J. Weber. Wiley Interscience, New York, 1972.
- Odegaard, H., *Appropriate technology for wastewater treatment*. In: Environmental Engineering Series. Van Nostrandt Reinhold, New York., 1989.
- Pikkarainen, A. T., Judd, S. J., Jokela, J., Gillberg, L., Pre-coagulation for Microfiltration of an Upland Surface Water. *Water Res.*, **38**, 455-465 (2004).
- Randtke, S. J., Organic contaminant removal by coagulation and related process combinations. *J. Am. Water Works Assn.*, **80**, 40-56 (1988).
- Rey, F. A., Varsanik, R. C., *Application and function of synthetic polymeric flocculants in waste water treatment*. In: Glass JE (ed) *Water soluble polymers beauty with performance*. American Chemical Society, Washington, DC, 1986.
- Riess, G., Micellization of block copolymers. *Prog. Polym. Sci.*, **28**, 1107-1170 (2003).
- Roessler, S., Zimmermann, R., Scharnweber, D., Werner, C., Worch, H., Characterization of Oxide Layers on Ti6Al4V and Titanium by Streaming Potential and Streaming Current Measurements. *J. Colloids Surf., B*, **26**, 387-395 (2002).
- Rossini, M., Garcia, G. J., Galluzzo, M., Optimization of the Coagulation-Flocculation Treatment: Influence of Rapid Mix Parameters. *Water Res.*, **33**, 1817-1826 (1999).

- Sangmin, S., Inseok, K., Yoon-Kyoung, C., A New Method to Measure Zeta Potentials of Microfabricated Channels by Applying a Time-Periodic Electric Field in a T-Channe. *Colloids Surf., A*, **24**, 228-235 (2007).
- Semerjian, L., Ayoub, G. M., High-pH–magnesium coagulation–flocculation in wastewater treatment. *Adv. Environ. Res.*, **7**, 389-403 (2003).
- Semmens, M. J., Field, T. K., Coagulation: Experiences on Organics Removal. *J Am. Water Works Assn.*, **74**, 476-483 (1980).
- Sikora, F. J., McBride, M. B., Aluminum Complexation by Catechol as Determined by Ultraviolet Spectrophotometry. *Environ. Sci. Technol.*, **23**, 349-356 (1989).
- Singh, R. P., *Polymers and other advanced materials: emerging technologies and business opportunities*. Advanced turbulent drag reducing and flocculating materials based on polysaccharides. In: Mark, J.E. and Fai, T.J., Editors eds. Plenum Press, New York, p. 227, 1995.
- Singh, R. P., Tripathy, T., Karmakar, G. P., Rath, S. K., Karmakar, N. C., Pandey, S. R., Novel biodegradable flocculants based on polysaccharides. *Curr. Sci.*, **78**, 798-803 (2000).
- Sletten, R. S., Benjamin, M. M., Horng, J. J., Ferguson, J. F., Physical-chemical treatment of landfill leachate for metals removal. *Wat. Res.*, **29**, 2376-2386 (1995).
- Stumm, W., Morgan, J. J., Chemical Aspects of Coagulation. *J. Am. Water Works Assn.*, **54**, 971-994 (1962).
- Swarson, C. L., Shogren, R. L., Fanta, G. F., Imam, S. H., Starch-plastic materials preparation, physical properties and biodegradability (A Review of Recent USAD Research). *J. Environ. Polym. Degrad.*, **1**, 155-166 (1993).
- Szpak, J., Woods, D., Bouchard, K., Critique jar testing for the design of coagulation–flocculation systems. *Water Qual. Res. J. Can.*, **31**, 51-64 (1996).
- Taylor, K., Nasr-El-Din, H. A., Water-soluble hydrophobically associating polymers for improved oil recovery: a literature review. *J. Petrol. Sci. Eng.*, **19**, 265-280 (1998).
- Turner, S. R., Siano, D. B., Bock, J., Acrylamide–alkylacrylamide copolymer. US Patent 4,520,182 (1985).
- Watanabe, Y., Kanemoto, Y., Takeda, K., Ohno, H., Removal of soluble and particulate organic material in municipal wastewater by chemical flocculation and biofilm processes. *Water Sci. Technol.*, **27**, 201-209 (1993).
- Yahaya, G. O., Ahdab, A. A., Ali, S. A., Abu-Sharkh, B. F., Hamad, E. Z., Solution behavior of hydrophobically associating water-soluble block copolymers of acrylamide and *N*-benzylacrylamide. *Polymer*, **42**, 3363-3372 (2001).
- Yamagushi, H., Coagulation treatment of industrial wastewaters from silicone wafer manufacturing. *Jpn. Kokai Tokkyo Koho*, **2**, p. 7 (1997).

Zhao, H. C., Zhu, T., Wu, J., Xi, B. S., Role of protein kinase in the effect of sound stimulation on the PM H⁺-ATPase activity of *Chrysanthemum callus* *Colloids Surf., B*, **26**, 335-340 (2002).

VII. Flutuação

VII.1 Introdução

O desenvolvimento da indústria mundial nos últimos cem anos não teria sido possível sem a descoberta do processo de flutuação. Os processos físicos tradicionais, gravíticos, magnéticos e electrostáticos, baseados nas propriedades naturais dos minerais, não teriam possibilitado a produção necessária dos metais básicos como cobre, chumbo, zinco e níquel a partir dos sulfuretos minerais. Também não teria sido possível a produção actual dos metais nobres, nem a produção do fosfato necessário para o desenvolvimento da agricultura. Além disso, a maioria da produção mundial de minério de ferro, necessário à produção de aço nos níveis de consumo actual, só se tornou possível nas últimas décadas com a utilização em larga escala do processo de flutuação (Pearson, 1976; Aplan, 1999).

O processo de flutuação por ar dissolvido (*DAF*) foi desenvolvido como um método de separação de partículas no início do século XX e, desde então, tem sido utilizado em muitas aplicações, incluindo a clarificação das águas residuais, em particular, águas residuais de refinarias, a separação de sólidos suspensos em estações de tratamento de água para consumo humano, o espessamento e separação de lamas biológicas, a remoção/separação de iões e o tratamento de minerais ultra-finos (Gochin e Solari, 1983). Por flutuação tem sido possível remover sólidos orgânicos, óleos e gorduras, compostos orgânicos dissolvidos e algas.

O processo é muito utilizado no tratamento de águas residuais das refinarias de petróleo, das fábricas de produtos petroquímicos e de processamento de gás natural e de instalações industriais semelhantes, permitindo a separação de diversos poluentes, como colóides, precipitados, iões, microrganismos, proteínas dispersas, emulsões de óleos e gorduras na água e partículas suspensas no meio líquido (Matis e Lazaridis, 2002; Rubio *et al.*, 2002; Ross *et al.*, 2003; Carissimi e Rubio, 2005). É um método eficaz para separar partículas em suspensão de baixa densidade e para reduzir a turvação de efluentes altamente coloridos (Al-Shamrani *et al.*, 2002). A DAF também é usada em processos de tratamento de efluentes por lamas activadas (Offringa, 1995).

A flutuação induzida por ar dissolvido, DAF, consiste, normalmente, na pressurização de uma parte do efluente clarificado, na presença de ar em quantidade suficiente para se atingir um valor próximo da saturação, resultando uma mistura ar-líquido que é posteriormente conduzida para a unidade de flutuação, que se encontra, aproximadamente, à pressão atmosférica. Assim, libertam-se bolhas de ar que, na sua ascensão até à superfície, arrastam consigo, sólidos, óleos e gorduras, hidrocarbonetos ou flocos de lama. No final, o líquido clarificado é retirado pela parte inferior do tanque de flutuação.

As microbolhas de ar aderem às partículas provocando um aumento da sua flutuabilidade. De acordo com Al-Shamrani *et al* (2002) o sistema de flutuação por ar dissolvido pode apresentar-se em três configurações distintas:

- a) Flutuação por pressurização de toda a alimentação – sistema de flutuação em que todo o caudal da alimentação passa pelo reservatório de pressurização e em seguida é encaminhado para o tanque de flutuação onde se formam as microbolhas. Este tipo de operação aplica-se quando as partículas não necessitam de floculação, mas é necessário dissolver ar a uma pressão elevada para se libertar um grande volume de bolhas gasosas.
- b) Flutuação por pressurização de parte da alimentação – sistema de flutuação com divisão do caudal a montante da bomba de pressurização, em que parte do efluente é encaminhada para o reservatório de pressurização e a outra parte é alimentada directamente ao tanque de flutuação. Este tipo de operação justifica-se quando as partículas a separar por flutuação são de natureza abrasiva e podem danificar a bomba

de pressão ou quando a concentração de partículas em suspensão na alimentação é baixa.

- c) Flutuação com pressurização de parte de efluente tratado (recirculação) – sistema de flutuação em que parte da água tratada é novamente pressurizada e recirculada para o tanque de flutuação. Este tipo de operação justifica-se quando o efluente a tratar foi submetido anteriormente ao processo de coagulação/floculação química e os flocos formados são facilmente destruídos.

O sistema de flutuação com pressurização de parte de efluente tratado (recirculação) é também o processo mais usado na remoção de óleos e gorduras (Luthy *et al.*, 1978; Zouboulis e Avranas, 2000; Englert *et al.*, 2009). A formação de pequenas bolhas de ar, com diâmetro inferior a 100 μm , dá-se quando a corrente do efluente tratado, saturada com ar, é recirculada e injectada no tanque de flutuação através de injectores.

A eficiência de remoção é maior em sistemas com recirculação do que sem recirculação, na medida em que para águas com maior concentração de partículas pode não haver ar suficiente para revestir todas as partículas e que, a uma dada pressão, a solubilidade do ar numa água limpa é superior. Desta forma, é mais eficiente usar efluente clarificado do que pressurizar directamente a água residual (Al-Shamrani *et al.*, 2002).

O processo de formação das bolhas de ar pode ocorrer em duas fases, sendo a primeira a de formação do núcleo e a segunda de crescimento (Rykaart e Haarhoff, 1995). A primeira etapa começa espontaneamente após a redução de pressão no bocal de saída ou difusor, sendo produzidos núcleos na água super-saturada. Depois o excesso de ar na água saturada é transferido para a fase gasosa, começando uma segunda etapa de intensificação do crescimento das bolhas. Durante esta etapa, o volume total de ar permanece constante, mas as bolhas crescem devido à coalescência e à diminuição da pressão hidrostática, aumentando assim a flutuação dos sólidos suspensos no tanque (Rijk *et al.*, 1994).

A produção de microbolhas é importante na medida em que a sua velocidade ascensional é menor do que a das bolhas maiores, garantindo um maior tempo de residência no tanque de flutuação, o que aumenta a probabilidade de colisões entre partículas e bolhas. A fim de produzir microbolhas no tanque de flutuação, é recomendado uma pressão de saturação na gama de 3-5 atm (40-70 psig) (Edzwald *et al.*, 1992).

A concentração de bolhas de ar resultante da mistura da corrente de recirculação pressurizada com o efluente a tratar afecta a remoção das partículas. Este factor é considerado um parâmetro importante na concepção e no funcionamento de processo de flutuação por ar dissolvido (Bratby e Marais, 1975; Edzwald, 1995).

Estudos efectuados por Hyde *et al* (1977) e, posteriormente, por Zabel (1984) permitiram concluir que a eficiência de remoção de sólidos suspensos no processo de flutuação por ar dissolvido pode atingir 90%.

Numa análise do número e tamanho das bolhas produzidas no processo *DAF*, Fukushi *et al* (1998) concluíram que o diâmetro médio das bolhas é constante, independentemente da abertura do orifício e da redução da pressão, desde que a pressão no saturador seja superior a 392 kPa.

Num estudo sobre o desempenho da saturação, Bratby e Marais (1975) chegaram à conclusão de que é difícil saturar água plenamente a pressões inferiores de 350 kPa. Estes autores relatam que a saturação completa foi alcançada para pressões superiores a 350 kPa a 55 cm de profundidade num saturador cheio com anéis de *Raschig* de 25 mm. Concluíram também que o tipo de válvula, a concentração das partículas e o grau da turbulência na câmara de flutuação tem um efeito desprezável na eficiência do processo de flutuação. No entanto, as suas conclusões, no que diz respeito ao tipo de válvulas, estão em desacordo com as de Rykaart e Haarhoff (1995). Estes autores sugerem que a geometria da válvula tem efeito significativo sobre o tamanho das bolhas. As bolhas mais pequenas conduzem a um processo de separação mais eficiente, as bolhas grandes podem criar perturbações hidráulicas na subida para a superfície.

O tamanho óptimo de bolhas sugerido por Cassell *et al* (1975) e Collins e Jameson (1976), para a maioria dos sistemas de tratamento, é de cerca de 50 μm . Outros trabalhos que envolvem o cálculo das distribuições de tamanho das bolhas em sistemas de flutuação por ar dissolvido indicam que as bolhas podem atingir um estado estável para tamanhos compreendidos entre 10 e 100 μm , sendo a média dos diâmetros de 40 μm . No estado estacionário pressupõe-se que a dimensão dependerá da pressão de saturação, caudal de recirculação e geometria dos bicos injectores (Takahashi *et al.*, 1979).

A quantidade de ar disponível para o processo *DAF* é controlada pela pressão de saturação e pelo caudal de recirculação do efluente tratado. No entanto, o estudo experimental do tratamento de águas residuais, fazendo variar a pressão e a razão de recirculação, mostrou que a qualidade da água tratada depende exclusivamente da quantidade do ar introduzido no sistema, e não dos valores individuais da pressão ou do caudal de recirculação (Hyde *et al.*, 1977). Estes autores concluíram que a melhor forma prática de controlar e variar a quantidade de ar fornecido é através da variação da razão de recirculação. Edzwald *et al* (1992) avaliaram as necessidades de ar para o tratamento de três tipos de água contaminada, com carbono orgânico dissolvido, argila e algas, e concluíram que uma razão de recirculação de 8% a uma pressão de 483 kPa conduziram a uma eficiência de remoção de 70%, que foi suficiente para tratar com sucesso os três tipos de água.

A eficiência de remoção aumenta com o número de partículas que ficam envolvidas por bolhas de ar. A partir do momento em que as partículas estão todas revestidas, todo o ar introduzido é desperdício. A razão ar/sólidos (A/S), eq. (V.1), que relaciona a quantidade de ar libertado com a quantidade de sólidos presente na água, é um parâmetro muito importante no dimensionamento de tanques de flutuação. Assim, a eficiência aumenta com a razão A/S até um valor limite. A escolha de menor valor da razão A/S a que corresponde uma eficiência próxima da máxima garante que não há excesso de bolhas de ar.

A coagulação/floculação, como pré-tratamento, constitui um requisito essencial para o aumento da eficiência de remoção de sólidos suspensos no processo de flutuação por ar dissolvido (Gregory e Zabel, 1990). Por exemplo, Malley (1990) concluiu que a remoção do carbono orgânico dissolvido (COD) dependia do processo de pré-tratamento. O tratamento por *DAF* de efluentes contaminados com óleos e gorduras pode produzir um efluente final com 10-15 mg/L de óleos e gorduras, removendo maior quantidade de óleos emulsionados em águas residuais de efluentes de refinarias provenientes do pré-tratamento químico (Boyd *et al.*, 1971; Leech, 1987).

O processo de flutuação depende fortemente da carga - das partículas e das bolhas. A taxa máxima de flutuação pode ser atingida quando o potencial zeta das partículas é zero (Collins e Jameson, 1976; Sato *et al.*, 1979). A adição de produtos químicos que destroem a acção de agentes emulsificantes, superando os efeitos das forças repulsivas da dupla camada eléctrica,

permite que gotas de óleo pequenas se transformem em gotas maiores (Kamel *et al.*, 1978; Singh, 1994).

Vrablik (1957) mostrou que as bolhas libertadas após a pressurização (140 a 350 kPa) variam de tamanho, de 30 a 120 μm . A flutuação por ar dissolvido permite maior flexibilidade do processo, porque pode utilizar uma faixa de pressão maior, possibilitando um controlo mais eficiente da quantidade de ar libertado que, associado ao pequeno tamanho das bolhas, constitui a principal vantagem no tratamento de efluentes.

VII.1.1 Tipos de Flutuação

Para além da flutuação gravítica natural, em que se aproveita o facto de as partículas terem uma massa volúmica menor que a do líquido que as contém, os processos de flutuação podem ser classificados de acordo com o método de produção das bolhas.

Na flutuação por ar dissolvido, as bolhas gasosas podem formar-se por despressurização da água previamente saturada com ar sob pressão, mas também por aplicação de vácuo a uma água saturada com ar dissolvido à pressão atmosférica.

A electroflutuação é um processo utilizado para tratamento de efluentes radioactivos, resíduos contendo tintas e emulsões de pintura, no qual a obtenção das bolhas de hidrogénio (H_2) e oxigénio (O_2) é feita por electrólise da água.

Em suspensões de algas, pode ocorrer a autoflutuação, caso o meio se torne suficientemente supersaturado com o oxigénio dissolvido produzido na fotossíntese.

Na flutuação por ar disperso, a formação de bolhas de ar é feita por agitação do líquido, à pressão atmosférica, e os diâmetros das bolhas produzidas são relativamente grandes, cerca de 1000 μm , quando comparados com o tamanho dos sólidos (Maia e Bezerra, 1981).

VII.1.2 Relação Ar/Sólidos e outros Parâmetros do Processo

De acordo com Eckenfelder (2000) a eficiência de um sistema *DAF* depende, principalmente, da relação ar/sólidos, *A/S*, pois é determinante ter uma quantidade de bolhas de ar suficiente para fazer flutuar substancialmente todos os sólidos suspensos presentes. Se a quantidade de ar for insuficiente, poderá resultar apenas numa flutuação parcial dos sólidos, e uma

quantidade de ar excessiva poderá não produzir qualquer melhoria do processo. O parâmetro A/S pode ser definido como a relação entre a quantidade de ar libertada no tanque de flutuação e a quantidade de sólidos presentes no efluente (kg de ar /kg SST) (Chung e Kim, 1997). O melhor valor desta relação é variável com o tipo de partículas suspensão e, por essa razão, deve ser determinada experimentalmente numa célula de flutuação de laboratório e, posteriormente, à escala piloto, se possível.

Para um sistema a funcionar em descontínuo, no qual parte do efluente tratado é pressurizado, a razão A/S pode ser calculada pela seguinte equação (Roux e Badenhorst, 2005):

$$A/S = \frac{\rho_{ar} S_a (f \times P - 1)V}{R \times X_a} \quad (\text{VII.1})$$

em que,

A/ S razão ar/sólidos (kg ar/kg SST);

ρ_{ar} densidade do ar à temperatura ambiente: 1,2 g/L a 20 °C;

S_a solubilidade do ar na água, à pressão atmosférica, função de temperatura (mL/L);

f fracção de saturação do ar dissolvido à pressão P, no saturador, que, na prática, varia entre 0,5 (pressurização total) e 0,8 (com recirculação). Em trabalhos à escala laboratorial, onde se promove a dissolução do ar na água até à saturação, pode assumir-se $f=1$;

P pressão absoluta (atm);

V volume de efluente a tratar (L);

R volume de água (efluente clarificado) pressurizada (L);

X_a concentração inicial de SST ou óleos, gorduras, hidrocarbonetos ou outras substâncias imiscíveis com a água (mg/L).

Para uma determinada água residual, o aumento da razão A/S só pode ser conseguido através do aumento da quantidade de ar, visto que a concentração de sólidos suspensos/líquidos

imiscíveis é praticamente constante. Além da razão A/S, o projecto das unidades *DAF* envolve a selecção de valores de outros parâmetros, tais como: existência ou não de recirculação, pressão de operação, razão de recirculação e tempo de residência na câmara de pressurização e no tanque de flutuação. As variáveis que reflectem as características do efluente a tratar, num processo *DAF* em contínuo, incluem o caudal de alimentação, a carga e o tipo de sólidos e a temperatura.

VII.2 Estudo Experimental

Estudou-se a eficiência de remoção de hidrocarbonetos totais (HTP) da corrente de entrada no sistema de flutuação da ETAR da Refinaria, pelo processo de flutuação por ar dissolvido, para diferentes valores da razão de recirculação, de modo a determinar o valor óptimo (ou valor aconselhado para a operação) da razão A/S.

VII.2.1 Instalação

A instalação utilizada nos ensaios era constituída por (Figura VII.1):

- Câmara de pressurização com válvula de retenção
- Sistema de injeção de ar
- Célula de flutuação (Proveta graduada)

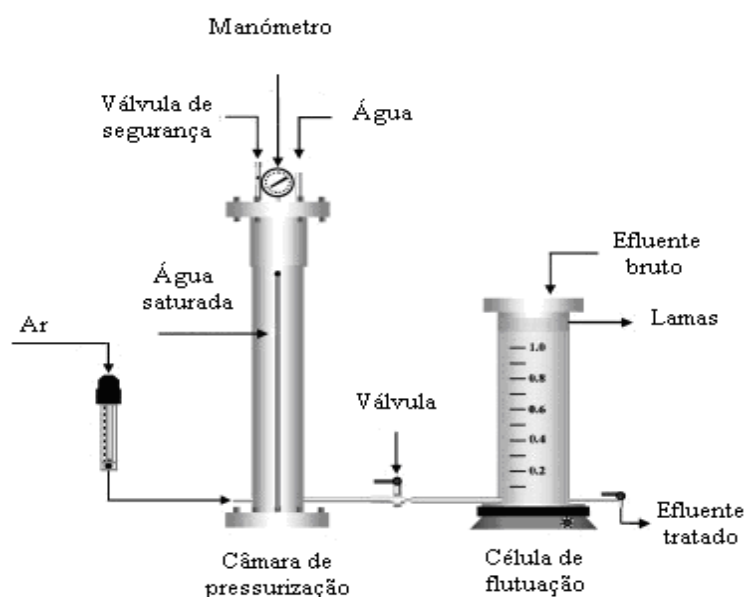


Figura VII.1 Representação esquemática da instalação laboratorial de flutuação por ar dissolvido.

VII.2.2 Tipo de Amostra

Para a determinação do teor de hidrocarbonetos totais, bem como para o estudo da respectiva eficiência de remoção, utilizaram-se amostras pontuais, colhidas manualmente à saída da câmara de oxidação dos sulfuretos/coagulação (Unidade CB-7036). As amostras foram armazenadas em recipiente de boca larga, em quantidade suficiente para os ensaios e para a caracterização inicial.

VII.2.3 Métodos Analíticos

O teor de hidrocarbonetos totais foi determinado pelo método de partição- gravimétrico (*Standard Methods- 5520*).

VII.2.4 Procedimento Experimental

Como não se dispunha de água residual tratada, introduziu-se água da torneira na câmara de pressurização até cerca de 3/4 do volume e fechou-se a válvula de entrada de água. Em seguida aplicou ar comprimido à câmara (através da válvula existente no topo) e pressurizou-se na gama de 3-4 kg/cm².

Retirou-se o tubo do ar comprimido e deixou dissolver o ar na água durante ± 10 minutos, agitando ligeiramente a câmara. Encheu-se com água o tubo de plástico ligado à torneira inferior até ficar sem ar, introduziu-se rapidamente na proveta que continha a água residual a tratar e lentamente transferiu-se a água saturada de ar até perfazer 1000 ml.

Esperou-se que as gotículas de hidrocarbonetos existentes no efluente atingissem a superfície (± 20 min). Retirou-se pelo tubo de saída da proveta (próximo do fundo) uma amostra do efluente tratado. Transferiu-se esta água para a câmara de pressurização e repetiu-se mais uma vez o ensaio, colocando nova amostra de água residual na célula de flutuação (proveta). Determinou-se o teor de hidrocarbonetos totais na água residual tratada (recolhida perto do fundo da proveta) para avaliar a respectiva eficiência de remoção.

VII.3 Resultados e Discussão

Numa primeira fase, realizaram-se 3 ensaios, mantendo constante o valor de r (R/V) e variando a pressão. Adicionalmente realizaram-se 2 ensaios mantendo a pressão no valor máximo anteriormente ensaiado (4 atm) e fazendo variar a razão de recirculação (r). Calcularam-se os respectivos valores da razão A/S e calculou-se a percentagem de remoção de hidrocarbonetos (HTP) para cada ensaio.

Na Tabela VII.1 apresentam-se os resultados obtidos.

Tabela VII.1 Eficiência de remoção de hidrocarbonetos em função de pressão e da razão de recirculação.

Ensaio	P (atm)	r (R/V)	A/S (Kg ar/kg HTP)	HTP _{inicial} (mg/L)	HTP _{final} (mg/L)	$\eta_{remoção}$ (%)
1	3	1	0,024	875	332	62
2	3,5	1	0,044	875	260	70
3	4	1	0,071	875	174	80
4	4	0,7	0,095	875	210	76
5	4	1,5	0,122	875	112	87

Estes resultados permitem concluir que, na gama estudada, a pressão de 4 atm é a mais apropriada para a remoção de hidrocarbonetos por flutuação por ar dissolvido.

Mantendo a pressão em 4 atm, efectuaram-se outros ensaios, com novas amostras recolhidas na refinaria do Porto (Unidade CB-7036), para estudar o efeito da razão de recirculação e, por

consequência, da razão A/S, na eficiência de remoção de hidrocarbonetos. Os resultados obtidos são apresentados na Tabela VII.2.

Tabela VII.2 Eficiência de remoção de hidrocarbonetos em função da razão de recirculação para uma pressão de 4 atm..

Ensaio	r (R/V)	A/ S (Kg ar/kg HTP)	HTP _{inicial} (mg/L)	HTP _{final} (mg/L)	$\eta_{remoção}$ (%)
1	0,8	0,032	1264	657	48
2	0,18	0,050	1264	605	52
3	0,25	0,071	1264	526	58
4	0,33	0,095	1264	452	64
5	0,43	0,122	1264	416	67
6	0,5	0,154	1264	353	72
7	0,66	0,190	1264	312	75
8	0,8	0,234	1264	274	78
9	1,0	0,285	1264	210	83
10	1,2	0,349	1264	174	86
11	1,5	0,428	1264	150	88
12	1,9	0,530	1264	98	92
13	2,3	0,666	1264	67	95
14	3,0	0,856	1264	65	95
15	4,0	1,142	1264	62	95
16	5,66	1,617	1264	60	95

Na Figura VII.2 apresenta-se a relação entre a eficiência de remoção de hidrocarbonetos e a razão A/S.

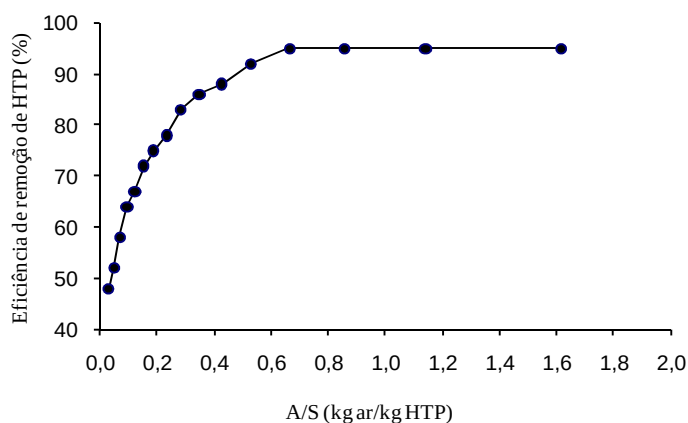


Figura VII.2 Representação gráfica da eficiência de remoção em função da razão A/S.

Os resultados obtidos indicam que a eficiência de remoção de HTP aumenta com a razão A/S até $A/S = 0,6 \text{ kg ar/kg HTP}$. A este valor corresponde uma eficiência máxima de remoção de 95%.

Na ETAR da Refinaria de Porto, a eficiência de remoção de HTP à saída do tanque de flutuação por ar dissolvido está na gama de 60 a 70%, para uma pressão de 4,5 atm e uma razão $A/S = 0,37 \text{ kg ar/kg HTP}$.

VII.4 Conclusões

O estudo do processo de flutuação por ar dissolvido (sistema descontínuo) das águas residuais da Refinaria de petróleo do Porto permitiu concluir que este tipo de tratamento conduz a uma elevada taxa de remoção de hidrocarbonetos totais.

A eficiência de remoção de hidrocarbonetos aumenta com a razão A/S até $0,6 \text{ kg ar/kg HTP}$.

Para a razão A/S óptima a eficiência máxima de remoção de HTP foi de 95%. Este valor da eficiência de remoção comprova o resultado dos estudos efectuados por Hyde *et al* (1977), Zabel (1984) e Al-Shamrani *et al* (2002). Os autores concluíram que a eficiência de remoção de hidrocarbonetos para este tipo de efluente se situa na gama 90 - 95%.

Neste trabalho, concluiu-se que para $A/S = 0,6 \text{ kg ar/kg HTP}$ se removeu cerca de 95% de hidrocarbonetos totais. No entanto, na ETAR da Refinaria, $A/S = 0,4 \text{ kg ar/kg HTP}$, o que conduz a uma eficiência de remoção de hidrocarbonetos na gama 60 - 70%. Baseado nestes resultados, a ETAR poderá melhorar a eficiência de remoção no tanque de flutuação por ar dissolvido aumentando a razão A/S para $0,6 \text{ kg ar/kg HTP}$, aproximadamente.

Referências

- Al-Shamrani, A. A., James, A., Xiao, H., Separation of oil from water by dissolved air flotation *Colloids Surf., A*, **209**, 15-26 (2002).
- Aplan, F., The historical development of coal flotation in the United States. in: B. K. In: Parekh, Miller, J.D., (Eds.), *Advances in Flotation Technology*. SME, Littleton, CO, the United States, (1999), pp. 269-287
- Boyd, J. L., Shell, G. L., Dahlstrom, D. A., 1971. Treatment of oily wastewater to meet regulatory standards. AICHE Conference, Toledo, OH.
- Bratby, J., Marais, G. R., Saturator performance in dissolved-air (pressure) flotation. *Water Res.*, **9**, 929-936 (1975).
- Carissimi, E., Rubio, J., 2005. Advances in Particulates Aggregation-Flotation Separation. *Proceedings in Centenary of Flotation Symposium, Brisbane, Australia*. 415-423
- Cassell, E. A., Kaufman, K. M., Matuevic, E., The effects of bubble size on microflotation. *Water Res.*, **9**, 1017-1024 (1975).
- Chung, T. H., Kim, D. Y., Significant of pressure and recirculation in sludge thickening by dissolved air flotation. *Water Sci. Technol.*, **36**, 223-230 (1997).
- Collins, G. L., Jameson, G. J., Experiments on the flotation of fine particles : The influence of particle size and charge *Chem. Eng. Sci.*, **31**, 985-991 (1976).
- Eckenfelder, W. W. J., *Industrial Water Pollution Control*. 3rd eds. McGraw-Hill, London, UK, 2000.
- Edzwald, J. K., Principles and applications of dissolved air flotation. *Water Sci. Technol.*, **31**, 1-23 (1995).
- Edzwald, J. K., Walsh, J. P., Kaminski, G. S., Dunn, H. J., Flocculation and Air Requirements for Dissolved Air Flotation. *J. Am. Water Works Assn.*, **84**, 92-100 (1992).
- Englert, A. H., Rodrigues, R. T., Rubio, J., Dissolved air flotation (DAF) of fine quartz particles using an amine as collector. *Int. J. Miner. Process.*, **9**, 27-34 (2009).
- Fukushi, K., Matsui, Y., Tambo, N., Dissolved air flotation: Experiments and kinetic analysis. *J Water Suppl: Res. Technol. Aqua.*, **47**, 76-86 (1998).
- Gochin, R. J., Solari, J. A., *Dissolved air flotation for recovery of fine cassiterite*. Transactions of the Institute of Mining and Metallurgy, Sect. C 92, C52-58., 1983.
- Gregory, R., Zabel, T., in: F. W. Pontius (Ed.), *Water Quality and Treatment*, 4th ed., McGraw-Hill, New York, 1990, p. 7 Chapter 7.
- Hyde, R. A., Miller, D. G., Packham, R. F., Richards, W. N., Water clarification by flotation. *J. Am. Water Works Assn.*, **69**, 369 p. (1977).

- Kamel, A., Sabet, V., Sadek, H., Srivasava, S. N., *The role of non-ionic surfactants in emulsion stability*. Prog. Colloid & Polymer Sci. eds. Springer Berlin / Heidelberg, 33-40, 1978.
- Leech, C. A., *Oil Flotation Processes for Cleaning Oil Field Produced Water*. Shell Offshore, Inc., Bakersfield, CA, 1987.
- Luthy, R. G., Selleck, R. E., Galloway, T. R., Removal of emulsified oil with organic coagulants and dissolved air flotation. *J. Water Pollut. Control Fed.*, **50**, 331-346 (1978).
- Maia, J. C. C., Bezerra, J. F. M., 1981. Aplicação de Flotação por ar Dissolvido no Tratamento de Efluentes Líquidos Industriais. *In Congresso Brasileiro de Engenharia Sanitária e Ambiental*, 11. Anais. Fortaleza, ABES.
- Malley, J. J. P., Removal of Organic Halide Precursors by Dissolved Air Flotation vs. Conventional Water Treatment. *Environ. Technol.*, **11**, 1161-1168 (1990).
- Matis, K. A., Lazaridis, N. K., 2002. Dispersed-air vs. dissolved-air flotation: a comparison applied to metal-loaded goethite. In: Proc. 34th Int. Conf. on Mining and Metallurgy. Bor, Yugoslavia, pp. 240–246.
- Offringa, G., Dissolved Air Flotation in Southern Africa. **31**, (1995).
- Pearson, S. C., 1976. Factors Influencing Oil Removal Efficiency in Dissolved Air Flotation Units. *4th Annual Industrial Pollution Conference*, Houston, Texas, USA.
- Rijk, S. E. D., Graaf, J. H. J. M. V. D., Blanken, J. G. D., Bubble size in flotation thickening. *Water Res.*, **28**, 465-473 (1994).
- Ross, C. C., Valentine, G. E., Smith, B. M., Pierce, J. P., 2003. Recent Advances and Applications of Dissolved Air Flotation for Industrial Pretreatment. *Presented at: The Industrial Water/Wastewater Program North Carolina AWWA/WEA Conference, Greensboro-North Carolina*.
- Roux, M. P., Badenhorst, J., Fungal treatment of an edible-oil-containing industrial effluent. *World J. Microbiol. Biotechnol.*, **21**, 947-953 (2005).
- Rubio, J., Souza, M. L., Smith, R. W., Overview of Flotation as a Wastewater Treatment Technique. *Miner. Eng.*, **15**, 139-155 (2002).
- Rykaart, E. M., Haarhoff, J., Behaviour of air injection nozzels in dissolved air flotation. *Water Sci. Technol.*, **31**, 25-35 (1995).
- Sato, Y., Murakami, Y., Hirose, T., Yamamoto, H., Uryu, Y., Removal of emulsified oil particles by dissolved air flotation. *J. Chem. Eng. Jpn.*, **12**, 454-459 (1979).
- Singh, B. P., Chemical resolution of petroleum emulsion. *Chem. Eng. World*, **20**, 203-209 (1994).

- Takahashi, T., Miyahara, T., Nishizaki, Y., Separation of oily water by bubble column. *J. Chem. Eng. Jpn.*, **12**, 394-399 (1979).
- Vrablik, E. R., 1957. An evaluation of circular gravity type separation and dissolved-air flotation for treating oil refinery waste water. *Twelfth Industrial Waste Conference, Purdue University, Lafayette, Indiana*, May 13-15.
- Zabel, T., The Scientific Basis of Flotation. in: i. K. J. I. (Ed.), Martinus Nijhof Publishers, The Hague, (1984), pp. p. 349
- Zouboulis, A. I., Avranas, A., Treatment of oil-in-water emulsions by coagulation and dissolved-air flotation. *Colloids Surf., A*, **172**, 153-161 (2000).

VIII. Tratamento Biológico por Lamas Activadas

VIII.1 Introdução

O processo de tratamento biológico por lamas activadas foi pela primeira vez introduzido na Inglaterra em 1914 e é actualmente um dos mais aplicados no tratamento de águas residuais domésticas e industriais em todo o mundo. O processo de lamas activadas baseia-se na existência de uma cultura microbiológica, constituída por diversos micro e macro-organismos que metabolizam substâncias inorgânicas e orgânicas presentes no efluente a tratar. O sistema é composto, de uma forma geral, por um reactor biológico (tanque de arejamento) e um decantador secundário, que separa a biomassa da fase líquida, sendo parte da biomassa recirculada para o reactor (Atlas, 1981; Bartha, 1986; Cerniglia e Heitkamp, 1989; Yakimov *et al.*, 1998).

A componente biótica é representada pelos decompositores ou produtores primários (bactérias e fungos que obtêm a energia directamente da matéria orgânica dissolvida) e pelos consumidores ou predadores (flagelados heterotróficos, protozoários ciliados, rizopódios, e pequenos metazoários que se alimentam de bactérias e outros organismos). O aumento da biodegradabilidade depende especialmente das bactérias químio-heterotróficas e do tipo e quantidade das substâncias orgânicas e inorgânicas dissolvidas na água (*licor misto*) (Henze *et al.*, 1986).

O arejamento é necessário para satisfazer as necessidades em oxigénio das bactérias químio-heterotróficas aeróbias, as quais metabolizam, obtendo a energia por respiração, os substratos orgânicos do *licor misto*, formando CO₂, H₂O, outros compostos oxidados e biomassa celular. O oxigénio é também necessário para as bactérias químio-autotróficas nitrificantes, as quais obtêm energia através da oxidação do azoto amoniacal a nitrato, sendo a fonte de carbono o CO₂. O oxigénio é ainda importante para os consumidores, nomeadamente os protozoários e os metazoários (Georgia *et al.*, 2008).

O sucesso deste tipo de processo assenta na rápida e aproximadamente completa separação entre a fase líquida e a biomassa celular, que é designada por lama biológica e aparece sob a forma de flocos no decantador secundário. Os sistemas de lamas activadas são dimensionados assumindo que a separação das lamas biológicas da fase líquida é uma operação altamente eficiente, obtendo-se, por conseguinte, um efluente secundário de boa qualidade, em termos de sólidos em suspensão. Tal objectivo não poderá ser alcançado sem um controlo frequente da biomassa do reactor biológico e dos parâmetros com ela relacionados (Smets *et al.*, 2003).

A denominação Lamas Activadas provém do facto de este sistema envolver a produção de uma massa activa de microrganismos capazes de estabilizar uma água residual na presença de oxigénio. Existem muitas variantes deste processo, no entanto, no essencial, elas são similares (Tchobanoglous e Burton, 1991).

Os hidrocarbonetos podem ser selectivamente biodegradados por microrganismos em diferentes condições de temperatura e pressão. A degradação pode dar-se em regime aeróbio ou anaeróbio (Coates *et al.*, 1997; Korda *et al.*, 1997; Ra *et al.*, 2000; Puig *et al.*, 2005).

Entre os micro-organismos que podem ser utilizados para o tratamento biológico de efluentes de Refinarias de petróleo, os fungos têm sido mais eficientes para degradar compostos xenobióticos e outros de grandes cadeias moleculares que, em geral, são difíceis de biodegradar. Os fungos sobrevivem e crescem em meios com concentrações elevadas de compostos recalcitrantes e são capazes de utilizá-los como fonte de energia (Eggen e Majcherczyk, 1998; Linardi, 2004). Estes micro-organismos produzem enzimas extracelulares oxidativas, capazes de romper a cadeia longa de compostos policíclicos aromáticos em compostos assimiláveis. Essa atividade é intensificada com a adição de um substrato primário, de fácil assimilação, como a glicose (Griffin, 1994). Entretanto, Santaella *et al* (2005) sugerem que a glicose seja adicionada somente nos reactores, para acelerar o crescimento

inicial dos fungos. Outro mecanismo que melhora a eficiência de remoção de compostos tóxicos pelos fungos é a sua aplicação em processos de degradação com células imobilizadas (Godjevargova *et al.*, 2003).

Segundo Eggen e Majcherczyk (1998), os fungos filamentosos são os mais eficientes na produção de enzimas extracelulares oxidativas (*proteases, celulasas, ligninases, lactases*, entre outras). Entre eles, o *Aspergillus niger* tem uma eficiência comprovada na degradação de compostos recalcitrantes presentes em efluentes da indústria farmacêutica, da produção de azeite (águas ruças), da castanha de caju, do fabrico de cerveja, de refinarias de petróleo e em águas residuais de solos agrícolas contaminados por pesticidas (Vassilev *et al.*, 1997), a um pH óptimo de 3-4 (Griffin, 1994).

A remoção de matérias orgânicas no reactor biológico passa por mecanismos físico-químicos complexos e depende de vários parâmetros: condições operacionais no reactor (temperatura, carga orgânica e hidráulica, concentração de nutrientes, presença ou ausência de oxigénio dissolvido, elementos-traço, etc), características do efluente (concentração e distribuição de tamanho de partículas e cargas, pH, etc.) e características físicas (configuração do reactor, grau de mistura, distribuição de tamanho de partículas, etc.) (Mahmoud *et al.*, 2003)

Os efluentes das Refinarias de petróleo possuem compostos nitrogenados tais como: amónia, nitrito e nitrato, em concentrações bastante variáveis, sendo que os teores elevados de amónia são uma das principais preocupações para a operação dos sistemas de tratamento. Por outro lado, estes compostos são essenciais para a nutrição e metabolismo dos fungos, que têm capacidade para utilizar amónia directamente (anabolismo) ou a partir da redução de nitratos. De uma forma geral, utilizam as fontes inorgânicas de azoto, mas podem também extraí-lo de fontes orgânicas (Griffin, 1994). Por isso é que a utilização de fungos para o tratamento de efluentes das Refinarias de petróleo pode ser uma alternativa viável.

Os fungos podem adaptar-se às mais variadas concentrações de oxigénio, utilizando desde o oxigénio livre até fontes de oxigénio combinado e, dependendo da concentração de oxigénio no meio em que se encontram, utilizam cadeias metabólicas alternativas (desnitrificação e amonificação), além da respiração aeróbia convencional (Takaya, 2002). Essa capacidade de adaptação confere aos fungos inúmeras vantagens sobre as bactérias quando da utilização em sistemas de tratamento de águas residuais.

Na biodegradação aeróbia o aceitador final de electrões é o oxigénio molecular, a respiração diz-se aeróbia e os microrganismos respectivos designam-se por estritamente aeróbios; quando os microrganismos geram energia por fermentação e só existem num meio sem oxigénio designam-se por estritamente anaeróbios.

Há ainda microrganismos que são capazes de viver quer na presença, quer na ausência de oxigénio molecular e são chamados microrganismos facultativos. Quando o aceitador final de electrões é um composto oxidado (NO_3^- , NO_2^-), diz-se que o processo é anóxico.

Neste capítulo apresenta-se o estudo do tratamento biológico por lamas activadas da água residual à entrada do tanque de arejamento da ETAR da Refinaria de Petróleo do Porto, com o objectivo de avaliar a eficiência de remoção dos compostos biodegradáveis e determinar os parâmetros estequiométricos e cinéticos do processo.

VIII.2 Modelação Matemática

Num sistema de tratamento biológico por lamas activadas, podem admitir-se, para efeitos de modelação matemática, as seguintes hipóteses (Eckenfelder, 1991; Metcalf e Eddy, 1991; Eckenfelder, 2000):

- o conteúdo do reactor é perfeitamente agitado, isto é, a concentração de substrato e a biomassa é constante em qualquer ponto de reactor;
- a remoção de substrato só ocorre no reactor, isto é, no decantador secundário há apenas uma separação física da biomassa;
- a quantidade de biomassa no decantador secundário é pequena face à quantidade no reactor, pelo que o volume usado no cálculo do tempo de residência médio das células (θ_c) é apenas o volume do reactor (esta hipótese não é verdadeira quando se usa oxigénio puro como fonte de oxigénio, situação em que 50% da biomassa pode estar no decantador secundário);
- a recirculação de biomassa do fundo do decantador secundário para o reactor é contínua.

Na Figura VIII.1 está representado o diagrama de fluxo de tratamento biológico por lamas activadas.

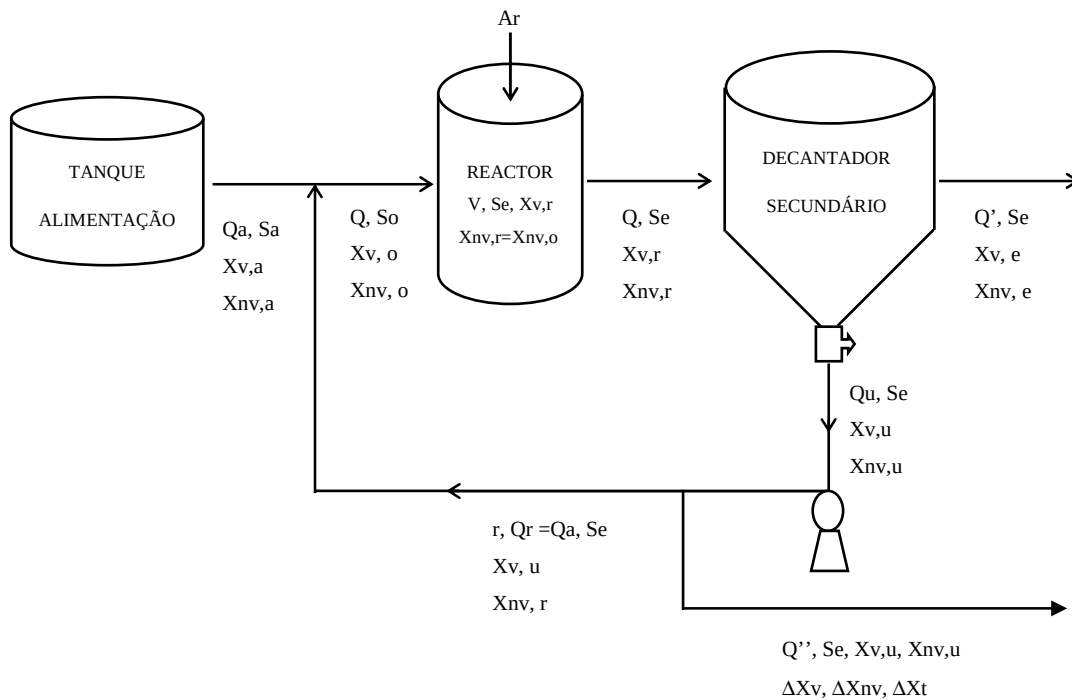


Figura VIII.1 Esquema de um processo de tratamento biológico de lamas activadas.

em que:

Q_a - caudal de alimentação nova (água residual a tratar)

Q_r - caudal de recirculação de lama

r - razão de recirculação ($r = Q_r / Q_a$)

Q - caudal de alimentação combinada [$Q = Q_a + Q_r = Q_a(1 + r)$]

Q'' - caudal de lama em excesso ($Q_a = Q' + Q''$)

Q_u - caudal de descarga do decantador secundário ($Q_u = Q' + Q_r = Q' + rQ_a$)

S_i - concentração de substrato solúvel na corrente i

$X_{v,i}$ - concentração de matéria volátil em suspensão (MVS ou SSV) na corrente i

TRATAMENTO BIOLÓGICO POR LAMAS ACTIVADAS

$X_{nv,i}$ - concentração de matéria não volátil em suspensão (MNVS ou SSNV) na corrente i

ΔX_v - excesso de biomassa a remover do sistema

ΔX_{nv} - excesso de MNVS a remover do sistema

ΔX_t - total de lama em excesso a remover ($\Delta X_t = \Delta X_v + \Delta X_{nv} + Q_a X_{v,a}$)

V - volume do reactor

Índice i:

a - alimentação nova (água residual a tratar)

o - alimentação combinada

r - efluente do reactor

e - efluente final

u - descarga de fundo do decantador secundário

O tempo de residência médio do líquido no sistema pode ser calculado pelas expressões:

$$\theta_a = \frac{V}{Q_a} \quad (\text{VIII.1})$$

$$\theta = \frac{V}{Q} \quad (\text{VIII.2})$$

O tempo de residência médio das células, ou idade da lama biológica, é dado pela expressão:

$$\theta_c = \frac{X_{v,r} V}{Q'' X_{v,u} + Q' X_{v,e}} \quad (\text{VIII.3})$$

Ao exprimir a biomassa em matéria volátil em suspensão (MVS ou SSV), há que ter em conta os sólidos suspensos voláteis presentes na alimentação ($X_{v,a}$), que se admite atravessarem o

reactor sem sofrerem degradação significativa. Nesse caso, a equação (VIII.3) deve ser escrita como:

$$\theta_c = \frac{X_{v,r} V}{Q'' X_{v,u} + Q' X_{v,e} - Q_a X_{v,a}} \quad (\text{VIII.4})$$

No caso particular de $X_{v,e} = 0$ e $X_{v,a} = 0$, resulta:

$$\theta_c = \frac{X_{v,r} V}{Q'' X_{v,u}} = \frac{X_{v,r} V}{\Delta X_v} \quad (\text{VIII.5})$$

Balanço material à matéria volátil em suspensão (MVS ou SSV):

$$\frac{dX_{v,r}}{dt} V = Q_a X_{v,a} - (Q'' X_{v,u} + Q' X_{v,e}) + r_g V \quad (\text{VIII.6})$$

em que r_g é a velocidade efectiva de produção de biomassa, ou seja, é a diferença entre as velocidades específicas de crescimento (μ) e decaimento (b) da biomassa.

Em estado estacionário e atendendo a que $r_g = (\mu - b) X_{v,r}$, obtem-se:

$$Q_a X_{v,a} = Q'' X_{v,u} + Q' X_{v,e} - (\mu - b) X_{v,r} V \quad (\text{VIII.7})$$

Admitindo $X_{v,a} = 0$, resulta:

$$\frac{Q'' X_{v,u} + Q' X_{v,e}}{X_{v,r} V} = (\mu - b) \quad (\text{VIII.8})$$

Tendo presente a relação entre a velocidade específica de crescimento da biomassa (μ) e a velocidade de degração do substrato $r_s \left(\mu = -a \frac{r_s}{X_{v,r}} \right)$, resulta:

$$\frac{1}{\theta_c} = -a \frac{r_s}{X_{v,r}} - b \quad (\text{VIII.9})$$

em que a representa a fracção de matéria orgânica utilizada na síntese de novo material celular.

Balanço material ao substrato (estado estacionário):

$$QS_o = QS_e - r_s V$$

ou seja,

$$\frac{S_o - S_e}{\theta} = -r_s \quad (\text{VIII.10})$$

Substituindo a eq. (VIII.10) em (VIII.9), obtém-se:

$$X_{v,r} = \frac{a(S_o - S_e)\theta_c}{(1 + b\theta_c)\theta} = \frac{a(S_a - S_e)\theta_c}{(1 + b\theta_c)\theta_a} \quad (\text{VIII.11})$$

em que $\theta_a = \frac{V}{Q_a}$

VIII.2.1 Razão de Recirculação de Biomassa

A razão de recirculação de biomassa, r , determina-se a partir de um balanço mássico à MVS no decantador secundário, admitindo $X_{v,e} = 0$:

$$QX_{v,r} = \Delta X_v + Q_a X_{v,a} + rQ_a X_{v,u}$$

Como foi referido atrás, $Q_a X_{v,a}$ representa o caudal mássico de sólidos voláteis na água residual, dificilmente biodegradáveis, que atravessam o sistema sem sofrerem praticamente alteração.

Fazendo $Q = (1 + r)Q_a$, resulta:

$$r = \frac{Q_a X_{v,r} - \Delta X_v - Q_a X_{v,a}}{Q_a (X_{v,u} - X_{v,r})} \quad (\text{VIII.12})$$

Se $(\Delta X_v + Q_a X_{v,a}) \ll Q_a X_{v,r}$, obtém-se

$$r = \frac{X_{v,r}}{X_{v,u} - X_{v,r}} \quad (\text{VIII.13})$$

VIII.2.2 Necessidades de Oxigénio

O oxigénio é utilizado quer na oxidação do substrato para produção da energia indispensável às células, quer no processo de respiração endógena (ou auto-oxidação) da biomassa.

a) Oxidação do substrato para produção de energia

A massa de oxigénio necessário por unidade de tempo, m_1 , é dada pela expressão:

$$m_1 = a'(s_o - s_e)Q$$

ou

$$m_1 = a' \frac{s_a - s_e}{1 + r} Q = a'(s_a - s_e)Q_a$$

em que a' representa a razão entre a quantidade de oxigénio consumido e a quantidade de substrato removido, ou seja, é um parâmetro relacionado com a fracção de matéria orgânica utilizada para a produção de energia.

b) Respiração endógena

A massa de oxigénio necessário por dia, no processo de respiração endógena, m_2 , é dada pela expressão:

$$m_2 = b' X_{v,r} V$$

em que b' é a massa de oxigénio consumido por dia e por unidade de biomassa no reactor biológico, no processo de autoxidação das células.

A massa de oxigénio a fornecer ao reactor por dia, $m = m_1 + m_2$, será, então:

$$m_{(O_2)} = a'(s_a - s_e)Q_a + b' X_{v,r} V \quad (\text{VIII.14})$$

ou seja,

$$\frac{m_{(O_2)}}{X_{v,r} V} = a' \frac{(s_a - s_e)Q_a}{X_{v,r} V} + b' \quad (\text{VIII.15})$$

A representação de $\frac{m_{(O_2)}}{X_{v,r}V}$ em função de $\frac{(s_a - s_e)Q_a}{X_{v,r}V}$ origina uma recta cujo declive é o parâmetro a' e a ordenada de origem é o parâmetro b' .

VIII.2.3 Caudal de Lama em excesso, Q'' , e Caudal de Efluente Final, Q'

Efectuando um balanço mássico global à matéria volátil em suspensão e admitindo $X_{v,e} = 0$, resulta:

$$Q'' X_{v,u} = \Delta X_v + Q_a X_{v,a}$$

ou seja,

$$Q'' = \frac{\Delta X_v + Q_a X_{v,a}}{X_{v,u}} \quad (\text{VIII.16})$$

Por outro lado,

$$Q' = Q_a - Q'' \quad (\text{VIII.17})$$

VIII.2.4 Excesso de Lama a Remover

O excesso de biomassa a remover do sistema resulta de dois processos antagónicos:

- i. Produção de biomassa correspondente á síntese de novas células:

$$\text{MVS produzida} = a(s_o - s_e)Q$$

- ii. Destruição de biomassa por respiração endógena:

$$\text{MVS destruída} = bX_{v,r}V$$

O excesso de biomassa a remover do sistema por unidade de tempo (ΔX_v) será, então:

$$\Delta X_v = a(s_a - s_e)Q_a - bX_{v,r}V \quad (\text{VIII.18})$$

Dividindo ambos os membros por $(X_{v,r}V)$, obtém-se:

$$\frac{\Delta X_v}{X_{v,r} V} = a \frac{(s_a - s_e) Q_a}{X_{v,r} V} - b \quad (\text{VIII.19})$$

em que:

a - fracção de matéria orgânica destinada à síntese de novas células

b - velocidade de degradação do material celular por respiração endógena (auto-oxidação), i.e., fracção do material celular oxidado por unidade de tempo.

A representação de $\frac{\Delta X_v}{\Delta X_{v,r} V}$ em função de $\frac{(s_a - s_e) Q_a}{X_{v,r} V}$ permite calcular os parâmetros a e b .

A eq.VIII.18 pode, ainda, escrever-se na forma:

$$\Delta X_v = a(s_a - s_e)Q_a - bX_{v,r}(1 + r)Q_a \theta \quad (\text{VIII.20})$$

Para além de ΔX_v há a considerar no cálculo do excesso de lama a remover por unidade de tempo mais as duas parcelas seguintes:

- Excesso de matéria não volátil em suspensão:

$$\Delta X_{nv} = Q'' X_{nvu} = Q_a X_{nv,a} - Q X_{nv,e} = Q_a X_{nv,a} - (Q_a - Q') X_{nv,e} = Q_a (X_{nv,a} - X_{nv,e}) + Q' X_{nv,e} \quad (\text{VIII.21})$$

- Matéria volátil em suspensão presente na alimentação nova ($Q_a X_{v,a}$), que se admite atravessar o sistema sem sofrer alterações.

Admitindo $X_{v,e} = 0$, o excesso de lama a remover ΔX_t pode ser, então, calculado como:

$$\Delta X_t = \Delta X_v + Q_a (X_{nv,a} - X_{nv,e}) + Q'' X_{nv,e} + Q_a X_{v,a} \quad (\text{VIII.22})$$

VIII.2.5 Tempo de Residência Hidráulico no Reactor (TRH)

O tempo de residência hidráulico no reactor pode ser calculado segundo dois critérios distintos, escolhendo, em princípio o maior dos dois valores encontrados:

- i. A qualidade do efluente final é determinante, ou seja, é a velocidade de remoção do substrato que controla o processo.

Admitindo uma cinética de pseudo-primeira ordem ($r_s = -ks_e X_{v,r}$), um balanço material ao reactor conduz a:

$$Q = a(s_o - s_e) = -r_s V = ks_e X_{v,r} V$$

ou seja,

$$\theta = \frac{s_o - s_e}{ks_e X_{v,r}} = \frac{s_a - s_e}{ks_e X_{v,r} \cdot (1 + r)}$$

ou

$$\theta_a = \frac{s_a - s_e}{ks_e X_{v,r}} \quad (\text{VIII.23})$$

- ii. A razão substrato/microrganismos (A/M) é determinante, isto é, são as características de boa sedimentabilidade da lama biológica que controlam o processo.

Neste caso, como $A/M = \frac{s_o}{X_{v,r} \theta}$, resulta:

$$\theta = \frac{s_o}{X_{v,r} (A/M)} = \frac{s_a + rs_e}{(1 + r) X_{v,r} (A/M)}$$

ou

$$\theta_a = \frac{s_a - rs_e}{X_{v,r} (A/M)} \quad (\text{VIII.24})$$

Para o cálculo dos dois valores de θ é necessário calcular previamente as respectivas razões de recirculação.

Assim, se é a qualidade do efluente que é determinante,

$$r_1 = \frac{X_{v,r} - a(s_a - s_e) + b \frac{s_a - s_e}{ks_e} - X_{v,a}}{X_{v,u} - X_{v,r}} \quad (\text{VIII.25})$$

Se, pelo contrário, é a razão A/M que é determinante,

$$r_2 = \frac{[X_{v,r} - a(s_a - s_e)] \times \left(\frac{A}{M}\right) + bs_a - X_{v,a} \left(\frac{A}{M}\right)}{(X_{v,u} - X_{v,r}) \times \left(\frac{A}{M}\right) - bs_e} \quad (\text{VIII.26})$$

VIII.3 Estudo Experimental

O estudo experimental de tratamento biológico por lamas activadas foi efectuado para avaliar a eficiência de remoção de compostos biodegradáveis pela acção de microrganismos e determinar os respectivos parâmetros cinéticos e estequiométricos. Foi utilizado como inóculo uma amostra de biomassa em suspensão proveniente da ETAR da Refinaria do Porto (Unidade de tratamento CB-7041).

VIII.3.1 Instalação

A instalação utilizada para o estudo da tratabilidade biológica (lamas activadas) é constituída por um tanque de alimentação (que contém a água residual a tratar), um reactor biológico ou tanque de arejamento equipado com difusores no fundo para garantir o fornecimento de oxigénio e a agitação de toda a massa líquida (*licor misto*), um decantador secundário equipado como um sistema de recirculação de lamas e um tanque de armazenamento do efluente final (efluente tratado). Existem duas bombas peristálticas, de caudal regulável, uma para a alimentação do reactor e outra para a recirculação de lamas. Trata-se de um equipamento marca *VITTADINI*, modelo *BIO KONTROLL MARK 2* (Figura VIII.2).

A concentração de oxigénio dissolvido no reactor biológico foi medida diariamente com um aparelho marca *CRISON Instruments*, modelo *OXI 45*. Para se determinar a velocidade específica de consumo de oxigénio utilizou-se um aparelho marca *HANNA Instruments*, modelo *HI 9143*. O pH foi medido com o medidor já mencionado no capítulo 4, ponto 5.2.

Para a purga de lama em excesso, do fundo do decantador secundário, usou-se uma bomba peristáltica marca *WATSON MARLOW*, modelo 323. A lama era recolhida numa proveta de 1L.



Figura VIII.2 Esquema de um processo de tratamento biológico por lamas activadas.

VIII.3.2 Procedimento Experimental

Para os primeiros ensaios, recolheram-se amostras de água residual na ETAR da Refinaria de Porto, à entrada da Unidade CB-7041, nos dias 17/04/08, 23/04/08, 26/04/08, 29/04/08, 01/05/08, 03/05/08, 05/05/08, 07/05/08 e 20/05/08. Estes ensaios foram efectuados com diferentes valores de caudal à entrada do reactor biológico (0,3-0,5-0,7-1,0 e 1,2 L/h, respectivamente), mantendo constante a razão de recirculação de lama (0,5). Determinou-se a eficiência de remoção de CQO, COT, SST e calculou-se a velocidade de consumo de oxigénio e a taxa de produção de biomassa.

Seguindo o mesmo procedimento, realizaram-se novos ensaios com amostras recolhidas no mesmo local nos dias 26/05/08, 28/05/08, 30/05/08, 03/06/08, 06/06/08, 11/06/08 e 19/06/08. Foram efectuados ensaios com caudais à entrada do reactor biológico de 0,3-0,5-0,7-1,0-1,2 e 2 L/h, respectivamente, mas sem recirculação de lama.

VIII.3.3 Métodos Analíticos

Os métodos analíticos e equipamentos utilizados nas análises foram já descritos no capítulo 4 (Tabela IV.1).

VIII.4 Resultados e Discussão

VIII.4.1 Ensaio com Recirculação de Biomassa

Na Tabela VIII.1 são apresentados os resultados obtidos no processo de remoção de matéria orgânica, com recirculação de biomassa.

Tabela VIII.1 Resultados obtidos no processo biológico por lamas activadas com recirculação de biomassa.

Ensaio	Efluente bruto					Efluente tratado				
	Q _a L/h	pH -	CQO mg/L	COT mg/L	SST mg/L	Q L/h	pH -	CQO mg/L	COT mg/L	SST mg/L
1	0,3	6,95	400	84,17	812	0,8	6,53	20	10,88	10
2	0,5	6,66	415	85,89	832	1,0	7,30	25	12,65	15
3	0,7	6,63	410	88,09	842	1,2	7,20	31	14,19	20
4	1,0	6,54	435	84,64	867	1,5	7,56	45	14,86	25
5	1,2	7,06	440	85,60	890	1,7	7,03	50	15,97	34

Os resultados obtidos com os diferentes valores de caudais à entrada do sistema de tratamento indicam que a tratabilidade biológica deste tipo de água residual, em regime aeróbio, é muito satisfatória.

VIII.4.1.1 Eficiência de Remoção

Na Figura VIII.3 apresentam-se os resultados da eficiência de remoção de CQO, COT e SST no tratamento biológico por lamas activadas para diferentes valores do caudal de alimentação.

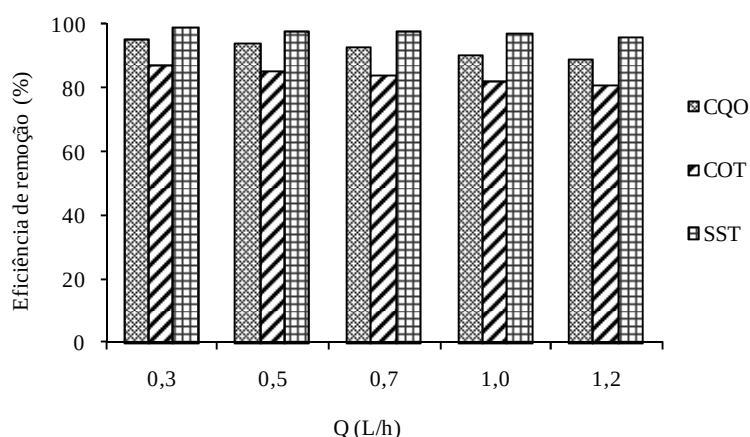


Figura VIII.3 Eficiência de remoção de CQO, COT e SST no sistema de tratamento biológico.

Para os caudais de 0,3 e 0,5 L/h (a que correspondem tempos de residência hidráulico no reactor de 20 e 12 h, respectivamente) obtiveram-se as maiores eficiências de remoção, designadamente 94 a 95% para a CQO, 85 a 87% para o COT e 98 a 99% para os SST.

A eficiência de remoção de CQO no tanque de arejamento (unidade CB 7041), calculada como o valor médio de 5 campanhas de monitorização, é apenas de 23% (Capítulo 4). Para isso contribui um baixo tempo de residência hidráulica (4,6 h) e uma baixa concentração de biomassa no reactor (106 mg SSV/L).

VIII.4.1.2 Cinética

Considerou-se, como se referiu anteriormente, um modelo cinético de pseudo-primeira ordem, em que a velocidade de degradação da matéria orgânica (substrato) é dada pela expressão:

$$r_s = -k(s_e - s_n)X_{v,r} \quad (\text{VIII.27})$$

Fazendo um balanço mássico ao reactor biológico perfeitamente agitado, em estado estacionário, obtem-se:

$$QS_o + r_s V = QS_e$$

$$Q \frac{(s_a - s_e)}{(1 + r)} = k(s_e - s_n)X_{v,r}V$$

$$\frac{Q(s_a - s_e)}{X_{v,r}(1 + r)V} = k(s_e - s_n) \quad (\text{VIII.28})$$

em que,

Q – caudal de alimentação nova (L/d)

V – volume do reactor (L)

r - razão de recirculação ($r = Q_R/Q_a$)

r_s – velocidade de consumo de substrato ($\text{kg m}^{-3} \text{ d}^{-1}$)

k – velocidade máxima de utilização do substrato por unidade de massa de microrganismos ($\text{mg MVS}^{-1} \text{ L d}^{-1}$)

S_a – concentração de substrato da água residual à entrada no reactor biológico (mg/L)

S_e – concentração de substrato à saída do reactor biológico (e do decantador secundário) (mg/L)

S_n – concentração residual de substrato não biodegradável (mg/L)

$X_{v,r}$ – concentração de matéria volátil em suspensão (MVS) solúvel no reactor (mg/L)

Se for possível assumir $S_n=0$, a expressão VIII.28 transforma-se em:

$$\frac{Q(S_a - S_e)}{X_{v,r}(1+r)V} = -kS_e \quad \text{ou} \quad \frac{Q_a(S_a - S_e)}{X_{v,r}V} = kS_e$$

Na Figura VIII.4 está representada a quantidade de substrato removido por unidade de volume do reactor, normalizada pela concentração de biomassa no reactor, em função da concentração de substrato à saída do reactor (eq.VIII.28).

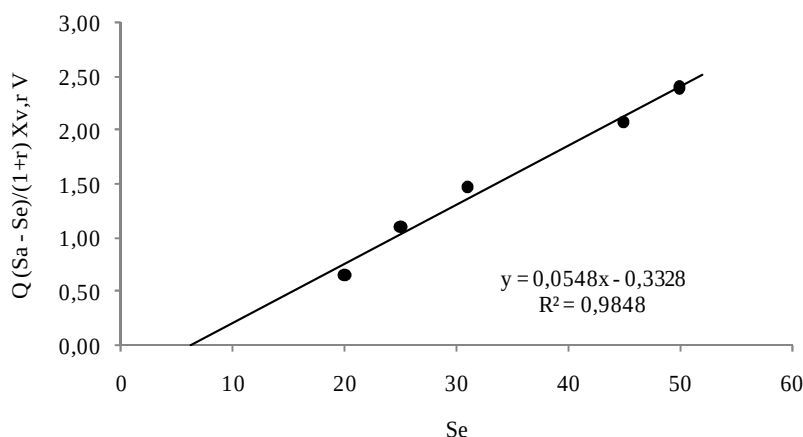


Figura VIII.4 Representação gráfica dos resultados experimentais para a determinação de k e S_n .

Da equação de ajuste ($R^2 = 0,9848$) conclui-se que $k = 0,055 \pm 0,004 \text{ mg SSV}^{-1}\text{Ld}^{-1}$ e $S_n = 6,1 \pm 1,8 \text{ mg/L}$ (concentração residual de substrato, não biodegradável), em que a incerteza está representada pelo erro padrão ($\pm \text{SE}$).

VIII.4.1.3 Consumo de Oxigénio

Os resultados obtidos para o consumo de oxigénio dissolvido ao longo do tempo e para a velocidade específica de consumo de oxigénio, respectivamente, são apresentados no Apêndice D.

O ajuste da massa de oxigénio consumido por unidade de volume do reactor, normalizada pela concentração de biomassa no reactor, em função da massa de substrato removido por unidade de volume do reactor, também normalizada pela concentração de biomassa no reactor (VIII.15), permite calcular os parâmetros a' e b' .

Na Figura VIII.5 apresenta-se o ajuste da eq.VIII.15 aos resultados experimentais.

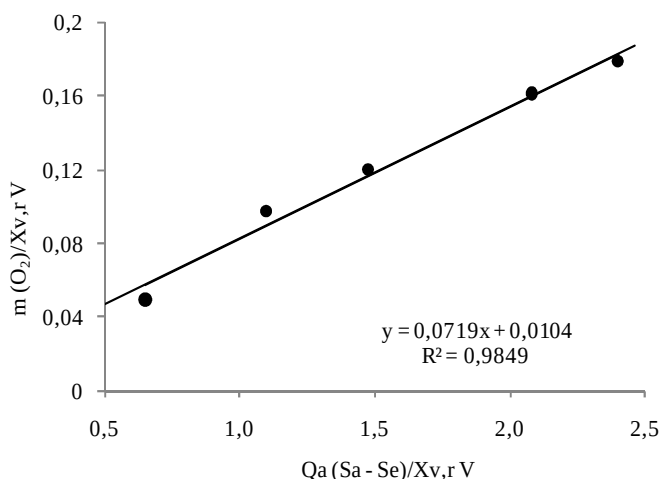


Figura VIII.5 Representação gráfica dos resultados experimentais para a determinação dos parâmetros a' e b' .

Do resultado de ajuste ($R^2 = 0,9849$) representado na Figura VIII.5 pode concluir-se que $a' = 0,071 \pm 0,005$ mg O_2 /mg CQO removida e $b' = 0,012 \pm 0,009$ mg O_2 /mg SSV no reactor.d.

VIII.4.1.4 Produção de Biomassa

O estudo sobre a produção de biomassa foi efectuado para determinar a acumulação de lama biológica no decantador secundário ao longo de tempo e calcular a quantidade de lama produzida em função da carga de CQO alimentada ao reactor.

A quantidade de lama produzida foi calculada a partir do volume obtido após um período de sedimentação de 30 min e da concentração de SST e SSV na lama sedimentada.

Na Tabela VIII.2 são apresentados os valores obtidos para a taxa de produção de lama em função da carga de CQO alimentada ao reactor.

Tabela VIII.2 Taxa de produção de biomassa em função do caudal de alimentação.

Caudal (Q_a) (L/d)	Tempo (t) (h)	CQO (S_a) (mg/L)	Volume de lama purgada (*) (L)	SST na lama purgada (*) (mg/L)	SSV na lama purgada (*) (mg/L)	Taxa de produção de lama (mg SST/d)	Taxa de produção de lama (mg SSV/d)
7,2	20	400	0,45	1364	1165	736,8	629
12,0	18	415	0,54	1889	1606	1360	1156,4
16,8	22	410	0,60	3330	2851	2179,6	1866,4
24,0	23	435	0,62	4353	3731	2816,3	2414
28,8	23	440	0,76	5124	4490	4063,3	3561,1

(*) Após um período de decantação de 30 minutos.

Os resultados indicam que a uma maior carga de CQO alimentada ao reactor, corresponde uma maior produção de biomassa (lama biológica).

Na Figura VIII.6 representa-se a produção de lama, em mg SST/d e mg SSV/d, em função da carga de CQO alimentada ao reactor (produto de Q_a por S_a).

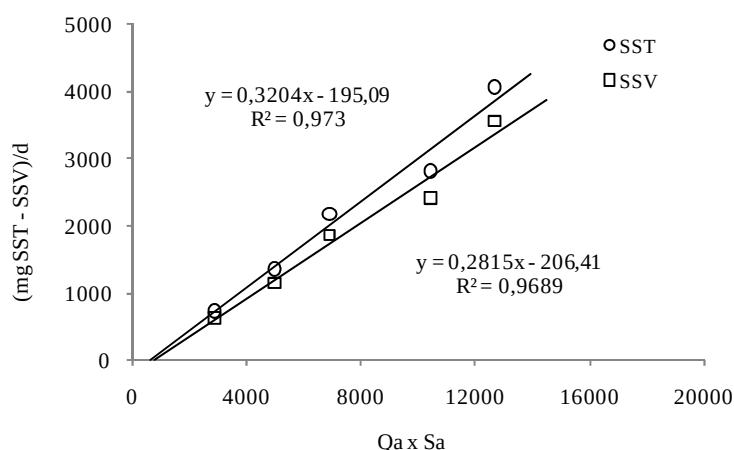


Figura VIII.6 Produção de lamas, em mg SST/d e mg SSV/d, em função da carga de CQO alimentada ao reactor.

A uma carga de CQO da ordem de 200 mg/L corresponde uma produção nula de SST/SSV. Tal significa que há uma fracção residual do substrato que não é degradada significativamente.

VIII.4.1.5 Cálculo de Excesso de Biomassa

Para calcular os parâmetros associados à produção e decaimento da biomassa – a e b , respectivamente – ajustou-se a eq.VIII.19 aos resultados experimentais obtidos. A produção

de biomassa por unidade de volume do reactor, normalizada por $X_{v,r}$, em função da matéria orgânica (CQO) removida por unidade de volume do reactor, também normalizada por $X_{v,r}$, está representada na Figura VIII.7.

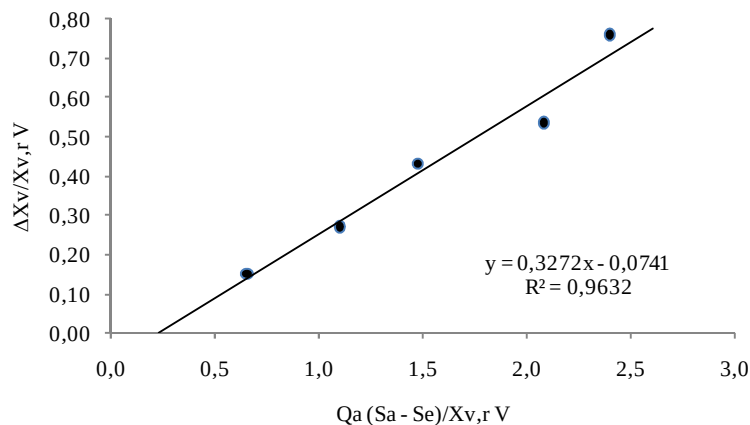


Figura VIII.7 Representação gráfica da produção de lama em função do substrato removido.

Do resultado do ajuste ($R^2 = 0,9632$) conclui-se que $a = 0,33 \pm 0,04$ mg SSV/mgCQO removida e $b = 0,07 \pm 0,06$ mg SSV/mg SSV no reactor.d.

Na Tabela VIII.3 comparam-se os resultados experimentais do excesso de lama a remover do com os valores calculados a partir dos parâmetros a e b (equação VIII.19).

Tabela VIII.3 Excesso de Biomassa a remover no sistema.

S_a	S_e	ΔX_v (exp)	$X_{v,r}$	V	ΔX_v (calculado)
(mg/L)	(mg/L)	(mg SSV/d)	(mg SSV/L)	(L)	(mg SSV/d)
400	20	629	700	6	584
415	25	1156,1	710	6	1215,6
410	31	1866,4	720	6	1763,2
435	45	2414	750	6	2729,1
440	50	3561,1	780	6	3328,3

Os resultados experimentais estão próximos dos valores calculados, com variações máximas da ordem de 11,5%.

VIII.4.2 Ensaios sem Recirculação de Biomassa

Na Tabela VIII.4 são apresentados os resultados obtidos no processo de tratamento biológico sem recirculação de biomassa.

Tabela VIII.4 Resultados obtidos no processo biológico sem recirculação de biomassa.

Ensaio	Efluente bruto					Efluente tratado				
	Q _a L/h	pH -	CQO mg/L	COT mg/L	SST mg/L	Q _e L/h	pH -	CQO mg/L	COT mg/L	SST mg/L
1	0,3	7,01	320	75,28	730	0,3	7,02	20	10,24	15
2	0,5	7,08	324	76,87	740	0,5	7,13	28	12,68	20
3	0,7	6,96	322	76,19	760	0,7	6,98	30	14,12	23
4	1,0	7,05	320	74,86	800	1,0	7,06	36	16,49	30
5	1,2	7,30	316	75,14	820	1,2	7,34	47	20,79	36
6	2,0	7,02	380	94,37	940	2,0	7,04	60	37,85	40

Para os mesmos valores de caudais à entrada do sistema de tratamento (sem recirculação de biomassa) verifica-se que a remoção de CQO, COT e SST diminui ligeiramente em comparação com o ensaio anterior, em que havia recirculação de biomassa para o reactor biológico.

VIII.4.2.1 Eficiência de Remoção

Na Figura VIII.8 apresentam-se os resultados da eficiência de remoção de CQO, COT e SST para diferentes valores do caudal de alimentação da água residual.

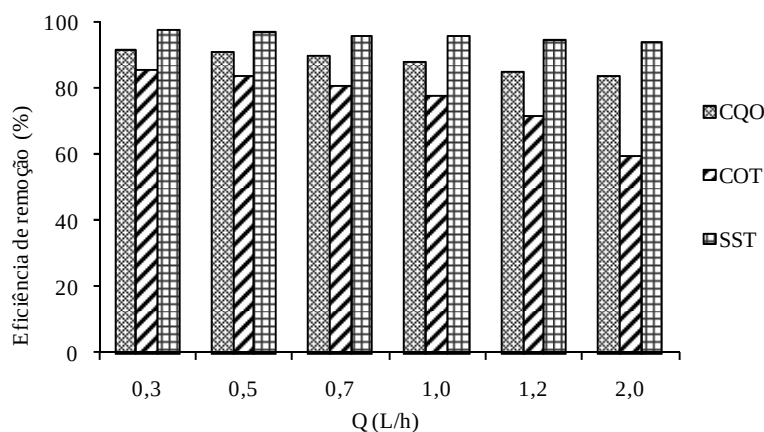


Figura VIII.8 Eficiência de remoção de CQO, COT e SST no sistema de tratamento biológico sem recirculação de biomassa.

Os resultados indicam que a eficiência de remoção de CQO, COT e SST no tratamento biológico sem recirculação de biomassa diminui ligeiramente com o aumento de caudal à entrada do reactor biológico, a que corresponde uma diminuição do tempo de residência no reactor. Apesar disso, mesmo para o caudal mais elevado de 2,0 L/h registaram-se eficiências de remoção razoáveis: 84% para CQO, 60% para COT e 94% para SST. O decréscimo

acentuado da remoção de COT à medida que aumenta o caudal de alimentação pode significar uma oxidação parcial de alguns compostos orgânicos presentes na água residual a tratar.

No tratamento biológico por lamas activadas com recirculação de biomassa obtiveram-se eficiências de remoção de 95% para CQO, 87% para COT e 99% para SST.

VIII.4.2.2 Cinética

Tal como anteriormente realizado para o sistema de tratamento por lamas activadas com recirculação de biomassa, procedeu-se ao estudo cinético para o sistema de tratamento sem recirculação de biomassa. Assumiu-se que a degradação da matéria orgânica segue um modelo cinético de pseudo-primeira ordem, tendo-se determinado a respectiva constante cinética de biodegradação (k). Além disso, determinou-se a fracção de matéria orgânica que é utilizada para a produção de energia (expressa pelo parâmetro a'), a fracção de matéria orgânica destinada à síntese de novas células (expressa pelo parâmetro a), a velocidade de decaimento do material celular por respiração endógena ou autooxidação (dada pelo parâmetro b) e a velocidade de consumo de oxigénio dissolvido no processo de autooxidação (dada pelo parâmetro b').

Na Figura VIII.9 estão representados os valores do consumo específico do substrato por unidade de volume do reactor em função da concentração do substrato no efluente tratado (eq.VIII.28), o que permite determinar a constante cinética k e a concentração residual de substrato não biodegradável (S_n).

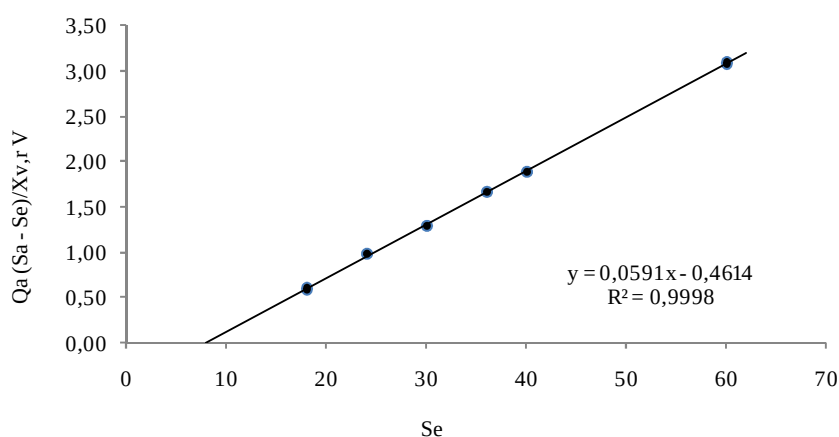


Figura VIII.9 Representação do ajuste dos resultados experimentais ao modelo de pseudo-1ª ordem.

Obteve-se um elevado coeficiente de correlação para o ajuste ($R^2 = 0,9998$) e os seguintes valores: $k = 0,0591 \pm 0,0004 \text{ mg SSV}^{-1}\text{Ld}^{-1}$ e $S_n = 7,8 \pm 0,3 \text{ mg/L}$ (concentração residual de substrato, não biodegradável), em que a incerteza está representada pelo erro padrão ($\pm \text{SE}$).

No tratamento biológico por lamas activadas com recirculação de biomassa obteve-se uma velocidade máxima de utilização do substrato (k) de $0,055 \pm 0,004 \text{ mg SSV}^{-1}\text{Ld}^{-1}$ e uma concentração residual de substrato (S_n) de $6,1 \pm 1,8 \text{ mg/L}$. A diferença dos valores de k para o sistema a operar em modos diferentes é de cerca de 7%. A diferença entre os valores de S_n não é estatisticamente significativa.

VIII.4.2.3 Consumo de Oxigénio

Os resultados relativos ao consumo de oxigénio ao longo do tempo e à velocidade de consumo de oxigénio, respectivamente, são apresentados no Apêndice B.

Na Figura VIII.10 está representado o consumo específico de oxigénio por unidade de volume do reactor em função do consumo específico do substrato (CQO), também por unidade de volume do reactor. Aplicando a eq.VIII.15 é possível obter, por ajuste linear, os valores dos parâmetros a' e b' .

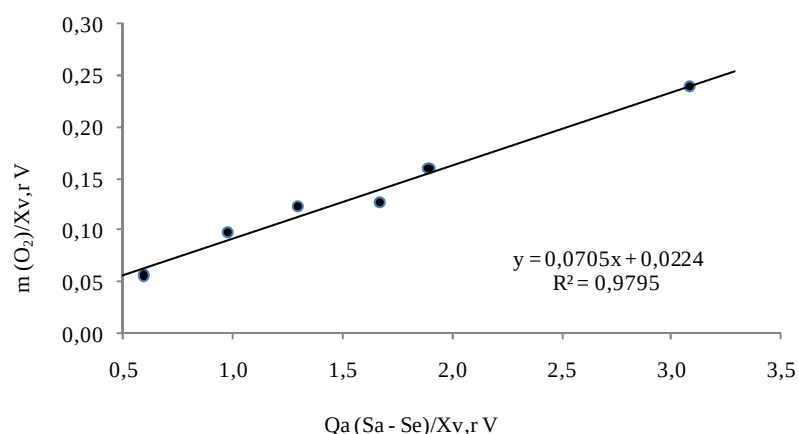


Figura VIII.10 Representação do consumo específico de oxigénio em função do consumo específico de matéria orgânica (CQO).

O ajuste aos resultados experimentais foi satisfatório ($R^2 = 0,9795$), tendo-se obtido os seguintes valores para os parâmetros: $a' = 0,069 \pm 0,004 \text{ mg O}_2/\text{mg CQO}$ removida e $b' = 0,024 \pm 0,007 \text{ mg O}_2/\text{mg SSV}$ no reactor.d.

No sistema de tratamento com recirculação de biomassa obteve-se o valor de $a' = 0,071 \pm 0,005 \text{ mgO}_2/\text{mgCQO}$ e $b' = 0,012 \pm 0,009 \text{ mg O}_2/\text{mgSSV}$ no reactor.d, pelo que não há diferenças estatisticamente significativas para os valores dos dois parâmetros, obtidos em diferentes regimes de funcionamento do sistema.

VIII.4.2.4 Produção de Biomassa

Seguindo um procedimento análogo ao utilizado anteriormente, realizaram-se ensaios para determinar a taxa de produção de lamas no tratamento biológico sem recirculação de biomassa. Na Tabela VIII.5 são apresentados os valores obtidos.

Tabela VIII.5 Taxa de produção de biomassa por dia sem recirculação de biomassa.

Caudal (Q_a) (L/h)	Tempo (t) (h)	CQO (S_a) (mg/L)	Volume de lama purgada (*) (L)	SST na lama purgada (*) (mg/L)	SSV na lama purgada (*) (mg/L)	Taxa de produção de lama (mg SST/d)	Taxa de produção de lama (mg SSV/d)
0,3	23	320	0,40	1525	1274	636,5	531,9
0,5	21	324	0,43	1990	1654	977,9	812,7
0,7	19	322	0,55	2830	2346	1966,1	1629,8
1,0	23	320	0,58	3620	3077	2190,9	1862,3
1,2	22	316	0,62	5074	4331	3431,9	2929,6
2,0	22	380	0,65	7499	6417	5317,5	4550

(*) Após um período de decantação de 30 minutos.

Tal como no ensaio anterior (com recirculação de biomassa), a um aumento da carga de CQO alimentada ao reactor corresponde uma maior produção de biomassa (lama biológica).

Na Figura VIII.11 está representada a produção de lama, em mg SST/d e mg SSV/d, em função da carga de CQO alimentada ao reactor (produto de Q_a por S_a).

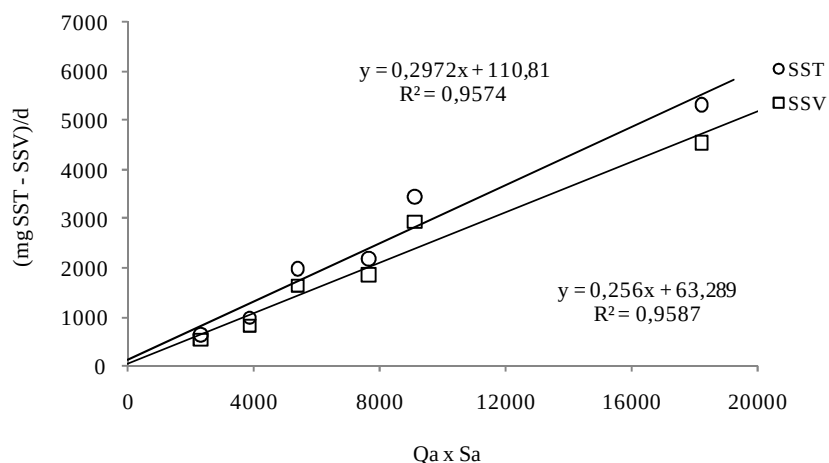


Figura VIII.11 Produção de lama, em mg SST/d e mg SSV/d, em função da carga de CQO alimentada ao reactor.

A uma baixa carga de CQO alimentada ao reactor corresponde uma produção de SST/SSV praticamente nula, como seria de esperar.

VIII.4.2.5 Excesso de Biomassa

A produção específica de biomassa por unidade de volume do reactor em função da quantidade de matéria orgânica (CQO) removida por unidade de volume do reactor está representada na Figura VIII.12.

Por ajuste dos resultados experimentais obtidos à (eq.VIII.19), é possível determinar os parâmetros a e b .

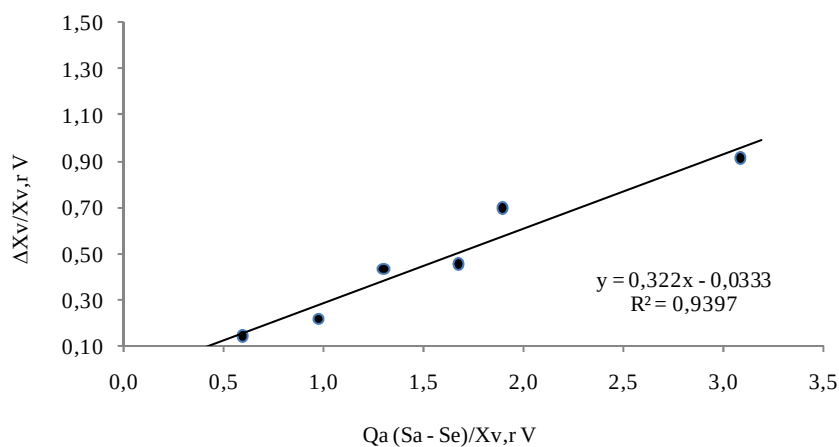


Figura VIII.12 Representação gráfica da produção de lama após a desidratação.

O ajuste é satisfatório ($R^2 = 0,9397$) e concluiu-se que $a = 0,32 \pm 0,04$ mg SSV/mg CQO removida e $b = 0,03 \pm 0,07$ mg SSV no reactor.d.

Na Tabela VIII.6 comparam-se os resultados experimentais do excesso de biomassa a remover do com os valores calculados (equação VIII.20).

Tabela VIII.6 Resultados obtidos para o excesso de lama a remover no sistema.

S_a	S_e	ΔX_v (exp)	$X_{v,r}$	V	ΔX_v (calculado)
(mg/L)	(mg/L)	(mg SSV/d)	(mg SSV/L)	(L)	(mg SSV/d)
320	18	531,9	610	6	578,3
324	24	812,7	615	6	1036,3
322	30	1629,8	630	6	1453,7
320	36	1862,3	680	6	2058,9
316	40	2929,6	700	6	2419,7
380	60	4550	830	6	4780,1

Tal como nos ensaios anteriores, os valores experimentais de ΔX_v estão próximos dos valores calculados (desvio máximo de 21,6%).

Na Tabela VIII.7 comparam-se os valores dos parâmetros cinéticos e estequiométricos obtidos no sistema de lamas activadas a operar com e sem recirculação de lama do decantador secundário.

Tabela VIII.7 Parâmetros cinéticos e estequiométricos obtidos nos ensaios de degradação biológica.

Parâmetro	Unidades	Sistema com	Sistema sem
		Recirculação de lama	Recirculação de lama
k	mg SSV ⁻¹ Ld ⁻¹	0,055	0,059
a'	mg O ₂ /mg CQO	0,071	0,069
b'	mg O ₂ /mg SSV.d	0,012	0,024
a	mg SSV/mg CQO	0,33	0,32
b	mg SSV/mg SSV.d	0,07	0,03

O tratamento de águas residuais na ETAR da Refinaria do Porto compreende um processo de tratamento biológico por lamas activadas com recirculação de biomassa, em que o caudal médio de alimentação é de 350 m³/h, a razão de recirculação de 0,5 e o tempo de residência hidráulico de 4,6 h. O volume do tanque de arejamento é de 1606 m³.

Para o conjunto das 5 campanhas de monitorização realizadas na ETAR (Capítulo 4 e Apêndice A) a corrente de saída da unidade de flutuação (corrente 03), que é alimentada ao

tanque de arejamento (unidade CB 7041) apresenta um valor médio de CBO_5 de 165,4 mg O_2/L , ligeiramente superior ao valor de projecto (140 mg O_2/L). A percentagem de remoção é apenas de 25%, muito inferior ao valor de projecto (82,2%). O valor médio da CQO na corrente de alimentação ao tanque de arejamento é de 373,2 mg O_2/L , sendo a percentagem de remoção de 23%.

A concentração média de biomassa (expressa em SSV) no reactor é de 106 mg/L, significativamente abaixo do habitual e do valor de projecto (2100 mg/L).

Utilizando estes valores e adoptando $k = 0,055 \text{ mg SSV}^{-1} \text{ L d}^{-1}$ (Tabela VIII.7) é possível calcular, pela eq. VIII.28, o valor da CBO_5 que seria de esperar à saída do tanque de arejamento da ETAR. Obteve-se um valor de 78 mg O_2/L que, apesar de elevado devido aos baixos valores da concentração de biomassa e de TRH, é inferior ao valor médio encontrado durante a monitorização da ETAR ($\text{CBO}_5 = 124,2 \text{ mg O}_2/\text{L}$).

Com os valores dos parâmetros a' e b' é possível calcular (eq. VIII.14) o consumo de oxigénio no tanque de arejamento (CB 7041). Obteve-se o valor de 53,2 kg/d, ligeiramente abaixo do valor de projecto (62 kg/d).

Com os valores dos parâmetros a e b é possível calcular (eq. VIII:20) a produção de biomassa, tendo-se obtido um valor de 11,9 kg SSV/d.

VIII.5 Conclusões

O trabalho realizado e a metodologia adoptada comprovaram a viabilidade técnica da utilização do processo de tratamento biológico por lamas activadas, aplicado a efluentes de refinarias de petróleo.

Nos ensaios realizados à escala laboratorial obtiveram-se elevadas eficiências de remoção de CQO (94-95%), COT (85-87%) e SST (98-99%).

A remoção de matéria orgânica é bem descrita por uma cinética de pseudo-primeira ordem, com valores da constante cinética k de 0,055 e 0,059 mg $\text{SSV}^{-1}\text{Ld}^{-1}$, obtidos com e sem recirculação de biomassa, respectivamente.

Para calcular o consumo de oxigénio no reactor biológico foram determinados os parâmetros a' e b' , com a instalação a funcionar também com e sem recirculação de biomassa. Para o sistema a operar com recirculação de biomassa obteve-se $a' = 0,071 \text{ mg O}_2/\text{mg CQO}$ e $b' = 0,012 \text{ mg O}_2/\text{mg SSV.d.}$

Os parâmetros relativos à síntese e destruição da biomassa, calculados para o sistema a funcionar com recirculação de biomassa, apresentaram, respectivamente, os seguintes valores: $a = 0,33 \text{ mg SSV}/\text{mg CQO}$ e $b = 0,07 \text{ mg SSV}/\text{mg SSV.d.}$

O valor da CBO_5 a esperar à saída do tanque de arejamento da ETAR, calculado a partir de um balanço mássico com a constante cinética determinada experimentalmente, é significativamente inferior ao encontrado durante a monitorização da ETAR.

A previsão do consumo de oxigénio no tanque de arejamento é cerca de 14% inferior ao valor de projecto.

Embora não tenha sido calculada a produção de biomassa no tanque de arejamento, é de admitir um valor relativamente pequeno, dada a baixa remoção de matéria orgânica.

A eficiência do sistema de tratamento biológico na ETAR pode melhorar se o tanque de arejamento operar com uma maior concentração de biomassa e um maior tempo de residência hidráulico. Uma medida possível seria aumentar a razão de recirculação para um valor de 0,8 a 1,0.

Referências

- Atlas, R. M., *Microbial degradation of petroleum hydrocarbons: an environmental perspective. Microb. Rev.* **45**:180-209., 1981.
- Bartha, R., Biotechnology of petroleum pollutant biodegradation. *Microb. Ecol.*, **12**, 155-172 (1986).
- Cerniglia, C. E., Heitkamp, M. A., Microbial degradation of polycyclic aromatic hydrocarbons in the aquatic environment. In: Varanasi, U., Editor, , 1989. *Metabolism of Polycyclic Aromatic Hydrocarbons in the Aquatic Environment*, CRC Press, Boca Raton, pp. 42-64. in: (1989), pp.
- Coates, J. D., Woodward, J., Allen, J., Philip, P., Lovley, D. R., Anaerobic degradation of polycyclic aromatic hydrocarbons and alkanes in petroleum-contaminated marine harbor sediments. *Appl. Environ. Microbiol.*, **63**, 3589-3593 (1997).
- Eckenfelder, W. W. J., *Industrial Water Pollution Control*. 3rd eds. McGraw-Hill, London, UK, 2000.
- Eckenfelder, W. W. W., *Industrial Water Pollution Control*. McGraw - Hill, London, UK, 1991.
- Eggen, T., Majcherczyk, A., Removal of polycyclic aromatic hydrocarbons (PAH) in contaminated soil by white rot fungus *Pleurotus ostreatus*. *Int. Biodeterior. Biodegrad.*, **41**, 111-117 (1998).
- Georgia, F. C., Eugênio, V. S. N., Anita, J. M., Petroleum degradation by aerobic microbiota from the Pampo Sul Oil Field, Campos Basin, Brazil *Org. Geochem.*, **39**, 1204-1209 (2008).
- Godjevargova, T., Ivanova, D., Alexieva, Z., Dimova, N., Biodegradation of toxic organic components from industrial phenol production waste water by free and immobilized *Trichosporon cutaneum* R57. *Process Biochem.*, **38**, 915-920 (2003).
- Griffin, D. H., *Fungal physiology*. 2. ed. New York: Wiley-Liss, 1994.
- Henze, M., Grady, C. P. L., Gujer, J. W., Marais, G. V. R., Matsuo, T. (1986) Task group on mathematical modelling for design and operation of biological wastewater treatment. Activated Sludge Model No. 1 Report , LAWPRC, London.
- Korda, A., Santas, P., Tenente, A., Santas, R., Petroleum hydrocarbon bioremediation: sampling and analytical techniques, in situ treatments and commercial microorganisms currently used. *Appl. Microbiol. Biotechnol.*, **48**, 677-686 (1997).
- Linardi, V. R., Biodegradation of phenol by a filamentous fungi isolated from industrial effluents - identification and degradation potencial. *Process Biochem.*, **39**, 1001-1006 (2004).

- Mahmoud, N., Zeeman, G., Gijzen, H., Lettinga, G., Solids removal in upflow anaerobic reactors, a review. *Bioresource Technol*, **90**, 1–9 (2003).
- Metcalf, Eddy, Treatment, Disposal, Reuse. *Wastewater Eng.*, (1991).
- Puig, S., Corominas, L., Vives, M. T., Balaguer, M. D., Colprim, J., Development and implementation of a real-time control system for nitrogen removal using OUR and ORP as end points. *Ind. Eng. Chem. Res.*, **44**, 3367-3373 (2005).
- Ra, C. S., Lo, K. V., Shin, J. S., Oh, J. S., Hong, B. J., Biological nutrient removal with an internal organic carbon source in piggery wastewater treatment *Water Res.*, **34**, 965-973 (2000).
- Santaella, S. T., Júnior, F. S., Gadelha, D. A., 2005. Remoção de fenol em reatores biológicos com fungos (RBF) utilizando meio suporte e água residuária sintética. In: 23º Congresso Brasileiro de Engenharia Sanitária e Ambiental, CBESA, Campo Grande: Associação Brasileira de Engenharia Sanitária e Ambiental - ABES.
- Smets, I. Y., Haegebaert, J. V., Carrette, R., Impe, J. F. V., Linearization of the activated sludge model ASM1 for fast and reliable predictions. *Water Res.*, **37**, 1831-1851 (2003).
- Takaya, N., Dissimilatory nitrate reduction metabolisms and their control in fungi. *J. Biosci. Bioeng.*, **94**, 506-510 (2002).
- Tchobanoglous, G., Burton, F. L., *Wastewater Engineering Treatment, Disposal and Reuse*, McGraw Hill Inc, New York, NY, 1991.
- Vassilev, N., Fenice, M., Federic, F., Azcon, R., Olive mill waste water treatment by immobilized cells of *Aspergillus niger* and its enrichment with soluble phosphate. *Process Biochem.*, **32**, 617-620 (1997).
- Yakimov, M. M., Golyshin, P. N., Lang, S., Moore, E. R. B., Abraham, W., Lünsdorf, H., Timmis, K. N., *Alcanivorax borkumensis* gen. nov., sp. nov., a new hydrocarbon-degrading and surfactant-producing marine bacterium. *Int. J. Syst. Bacteriol.*, **48**, 339-348 (1998).

IX. Conclusões e Sugestões de Trabalho Futuro

IX.1 Conclusões

Neste trabalho é feita uma análise do funcionamento de ETAR da Galp Energia – Complexo do Porto, no que se refere à eliminação dos principais poluentes: hidrocarbonetos, óleos e gorduras, sólidos suspensos, sulfuretos, azoto total, fenóis, cloretos e matéria orgânica.

De um modo geral, o sistema de tratamento funciona regularmente e reduz a concentração de poluentes produzidos nas suas instalações. O sistema de tratamento biológico por lamas activadas apresenta, no entanto, eficiências de remoção de CBO_5 e CQO relativamente baixas (cerca de 25%). Também a eliminação de sulfuretos na câmara de oxidação não ultrapassa valores da ordem de 80%.

Dos valores obtidos para a eficiência de remoção ao longo do processo de tratamento da ETAR da Refinaria do Porto (eficiência acumulada) dos parâmetros analisados, é possível concluir que o sistema remove significativamente os principais poluentes (entre 60-99%). No entanto, deve promover-se a remoção de sulfuretos, CBO_5 , azoto e cloretos.

Concluiu-se que poderia ser possível melhorar o desempenho das seguintes unidades de tratamento: oxidação/coagulação/floculação química, flutuação por ar dissolvido e tratamento biológico por lamas activadas. Foram, por isso, estudados os respectivos processos à escala laboratorial.

IX.1.1 Remoção de Sulfuretos

A eficiência de remoção dos sulfuretos nas águas residuais da Refinaria de petróleo do Porto foi efectuada com diferentes catalisadores e oxidantes: Fe^{3+} (sulfato férrico), Mn^{2+} (sulfato de manganês), hipoclorito de sódio, peróxido de hidrogénio e oxigénio do ar.

A. Combinação Sulfato Férrico/Oxigénio do Ar

A oxidação catalítica dos sulfuretos com o ião Fe^{3+} (catalisador) e oxigénio do ar (oxidante) conduziu a eficiências de remoção desde 83%, para uma concentração de sulfato férrico de 1,2 mg/L, até 96% para uma concentração de 2,8 mg/L. O resultado sugere que uma concentração de 1,2 mg/L de sulfato férrico poderá ser suficiente para uma remoção de sulfuretos com oxigénio do ar ligeiramente superior à máxima registada na ETAR (80,4% com 4,5 mg/L de sulfato férrico), à temperatura ambiente e pH 6,8.

B. Combinação Sulfato Manganês/Oxigénio do Ar

O sulfato de manganês, como catalisador, em presença de oxigénio do ar, como oxidante, parece ser, de acordo com resultados obtidos, menos eficiente do que o sulfato férrico no processo de oxidação dos sulfuretos. A taxa de remoção dos sulfuretos com sulfato de manganês variou de 26 a 64%. Com 1,5 mg/L de sulfato de manganês, obteve-se uma eficiência de remoção de 64% em presença do oxigénio do ar, nas mesmas condições de ensaio anterior (temperatura e pH).

C. Combinação Sulfato Férrico/ Hipoclorito de Sódio

A oxidação dos sulfuretos com sulfato férrico como catalisador (1,2 mg/L) e hipoclorito de sódio como oxidante (0,4 mg/L) conduziu a uma eficiência de remoção de 69%, à temperatura ambiente e pH na gama 6,4 - 6,9. A eficiência máxima de remoção (90%) foi conseguida com uma concentração de 1,6 mg/L de hipoclorito de sódio e 1,2 mg/L de sulfato férrico.

D. Combinação Sulfato Férrico / Peróxido de Hidrogénio

Uma concentração de 1,2 mg/L de sulfato férrico (catalisador) e 0,5 mg/L de peróxido de hidrogénio (oxidante) permitiu remover 75% dos sulfuretos presentes nas amostras. Mantendo constante a concentração do catalisador e aumentando a concentração do oxidante para 1,5 mg/L, obteve-se uma eficiência de remoção de 87%.

E. Combinação Sulfato Manganês / Hipoclorito de Sódio

Uma concentração de 1 mg/L de sulfato de manganês e 1,3 mg/L de hipoclorito de sódio permitiu remover 68% dos sulfuretos presentes numa amostra de água residual da Refinaria, à temperatura ambiente e pH na gama 6,5 - 6,8.

F. Combinação Sulfato de Manganês / Peróxido de Hidrogénio

Os resultados obtidos indicam que uma concentração de 1 mg/L de sulfato de manganês e 0,5 mg/L de peróxido de hidrogénio é suficiente para se remover 61% dos sulfuretos presentes na água, nas mesmas condições de temperatura e pH ao ensaio anterior.

IX.1.2 Estudo Cinético da Oxidação dos Sulfuretos

O estudo cinético da oxidação dos sulfuretos foi efectuado com sulfato férrico (catalisador de preferência) e oxigénio do ar.

O ajuste dos resultados experimentais ao modelo cinético de pseudo-primeira ordem conduziu a $k_1 = 0,0013 \pm 0,0002 \text{ s}^{-1}$, para um nível de probabilidade de 95% ($R^2 = 0,9944$).

De forma análoga, o ajuste ao modelo cinético de pseudo-segunda ordem conduziu a $k_2 = 0,4 \pm 0,1 \text{ L mol}^{-1} \text{ s}^{-1}$, com $R^2 = 0,9874$ e nível de probabilidade de 95%.

O efeito de temperatura na oxidação dos sulfuretos foi avaliado ajustando os modelos cinéticos de pseudo-primeira ordem e de pseudo-segunda ordem aos resultados experimentais obtidos em experiências realizadas às temperaturas de 293, 298, 303 308 e 313 K. Concluiu-se que o aumento da temperatura aumenta ligeiramente a eficiência de remoção de sulfuretos.

A qualidade do ajuste pelos dois modelos foi comparada recorrendo ao teste F (comparação de F experimental com o respectivo valor tabelado), e os resultados sugerem que o modelo cinético de pseudo-primeira ordem é o que melhor se ajusta aos resultados experimentais.

O estudo da oxidação dos sulfuretos com diferentes catalisadores e oxidantes permitiu concluir que os sulfuretos nas águas residuais da Refinaria podem ser removidos com o ião férrico ou o ião manganês, em presença de oxidantes como oxigénio de ar, hipoclorito de sódio e peróxido de hidrogénio.

O desafio consiste em encontrar uma combinação óptima dos recursos (concentração de catalisador e oxidante) para aumentar a eficiência de remoção. O factor chave poderá estar na mistura homogénea de produtos (oxidante e catalisador) para garantir um bom contacto no tanque de mistura e reacção.

A ETAR da Refinaria de Porto utiliza o sulfato férrico como catalisador (4,5 mg/L) e o oxigénio de ar como oxidante, com o valor de pH aproximadamente neutro e temperatura ambiente, obtendo-se uma remoção de sulfuretos de 74 a 80%.

No presente estudo concluiu-se que uma concentração de 2,8 mg/L de sulfato férrico em presença de ar é suficiente para remover 96% dos sulfuretos.

IX.1.3 Coagulação/Floculação Química

O estudo de coagulação/floculação química dos efluentes da Refinaria foi efectuado para avaliar a remoção de matéria orgânica dissolvida, coloidal e em suspensão.

a) Ensaio em Descontínuo

Coagulante: PAX-18

A maior eficiência de remoção de matéria orgânica e turvação verificou-se para pH na gama 6-7. Para pH 6 obteve-se uma remoção de 86% da CQO, 79% de COT e 72% da turvação e a pH 7, eficiências da ordem de 87% para a CQO, 84% para o COT e 73% para a turvação.

Uma dosagem de *PAX-18* de 19,4 mg $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{L}$ poderá ser suficiente para remover 75% da CQO, 73% de COT e 65% da turvação à temperatura ambiente e pH 6. A eficiência de remoção do processo aumentou substancialmente com o aumento da concentração de *PAX-18*.

Coagulante: Sulfato de Alumínio

O efeito do pH no processo de coagulação foi estudado para uma dosagem mínima do sulfato de alumínio de 20 mg $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{L}$.

Os resultados sugerem que, para referida dosagem do coagulante, o valor de pH óptimo está compreendido na gama 7-9. Para pH = 7 conseguiu-se uma eficiência de remoção de 78% da CQO, 74% de COT e 75% da turvação. Mantendo o valor do pH em 7, valor considerado

ótimo de acordo com o ensaio anterior, estudou-se o efeito da concentração de sulfato de alumínio. Uma dosagem de 20 a 40 mg $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{L}$ é suficiente para se atingir a máxima eficiência de remoção, na gama 75-87%, para CQO, COT e turvação.

Coagulante: Sulfato férrico

O sulfato férrico como coagulante proporcionou a maior eficiência de remoção da CQO, COT e turvação para valores de pH na gama de 5-6, à temperatura ambiente. Nestas condições, a eficiência de remoção foi de 68% para CQO, 66% para COT e 65% para a turvação. A remoção aumenta com o aumento da concentração de coagulante. A máxima eficiência foi conseguida a pH=6. Com uma concentração de coagulante de 56 a 84 mg/L removeu-se cerca de 85% de COT, 82% de CQO e 84% de turvação.

Coagulante/Floculante: PAX-18/NALCO 71408

A dosagem adequada de *NALCO 71408* para a formação de flocos com maiores dimensões foi de 4,2 mg/L, após a adição de 19,4 mg $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{L}$ de *PAX-18*, a pH neutro e à temperatura ambiente. No entanto, a quantidade de flocos aumentou significativamente com o aumento da concentração do coagulante até ao valor de 34,0 mg $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{L}$.

Coagulante/Floculante: Sulfato de Alumínio/NALCO 71408

O sulfato de alumínio utilizado conjuntamente com o floculante *NALCO 71408* origina uma maior quantidade de flocos para pH na gama 7 - 9. A concentração de 4,2 mg/L do floculante *NALCO 71408* foi considerada a dosagem ótima para um valor de pH na gama -7 - 9 e uma concentração de sulfato de alumínio de 40 mg $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{L}$.

Coagulante/Floculante: Sulfato Férrico/NALCO 71408

O sulfato férrico em presença do floculante *NALCO 71408* forma maior quantidade de flocos a $\text{pH} \approx 6,0$. Uma dosagem de 4,2 mg/L do floculante *NALCO 71408* foi suficiente para formar flocos de maior tamanho para pH aproximadamente 6 e uma concentração de sulfato férrico de 56 mg/L.

O método de observação visual permitiu concluir que o produto *NALCO 71408* poderá ser considerado como um excelente floculante no processo de coagulação/floculação química dos efluentes de refinarias de petróleo.

b) Ensaios em Contínuo

O estudo de coagulação/floculação química foi efectuado com os produtos *PAX-18* como coagulante e *NALCO 71408* como floculante, num sistema a funcionar em contínuo para remover CQO, COT e turvação.

Concluiu-se que a máxima eficiência de remoção de CQO, COT e turvação correspondia a um valor de pH aproximadamente 7, produzindo-se um volume de lama, após sedimentação de 30 min, na gama 185 - 240 mL/L, à temperatura ambiente.

Uma concentração do coagulante (*PAX-18*) de 28,6 mg $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{L}$ e de floculante (*NALCO 71408*) de 4,5 mg/L conduziu a uma eficiência de remoção de 84% para CQO, 81,6% para COT e 80,5% para turvação.

Para um caudal de 0,6667 mL/s, a que corresponde um tempo de residência hidráulico de 12 min, com concentrações de *PAX-18* e *NALCO 71408*, respectivamente, de 28,6 e 4,5 mg/L, obtiveram-se as maiores eficiências de remoção de CQO, COT e turvação (85,3, 82,4 e 81,4%, respectivamente).

A eficiência de remoção das partículas coloidais, matéria orgânica dissolvida e dos sólidos em suspensão nas águas residuais da Refinaria por coagulação/floculação química depende do pH, do tempo de residência hidráulico e das concentrações do coagulante e floculante.

O processo de tratamento de coagulação e floculação química na ETAR da Refinaria poderá ser melhorado mediante um aumento da concentração de coagulante *PAX-18* para 30 mg $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{L}$, aproximadamente. Na ETAR é utilizada uma concentração de 20 mg $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{L}$ deste coagulante e 4,5 mg/L de floculante (*NALCO 71408*), atingindo-se uma remoção média de CQO de 30,8%. No entanto, verificou-se através dos ensaios realizados, que, com concentrações de 28,6 e 4,5 mg/L de coagulante e floculante respectivamente, se pode atingir uma eficiência de remoção de CQO de 85,3%.

O tempo de residência hidráulico na etapa de coagulação/floculação da ETAR da Refinaria é de 4 min, valor relativamente baixo. Concluiu-se que um aumento do tempo de residência hidráulico poderá promover uma maior aglomeração de partículas e a formação de flocos e, deste modo, aumentar a eficiência do processo. O trabalho experimental mostrou que um

tempo de residência hidráulico de 12 min conduziu a maiores eficiências de remoção de CQO, COT e turvação (85,3, 82,4 e 81,4%, respectivamente).

IX.1.4 Flutuação

O estudo de processo de flutuação por ar dissolvido (*DAF*) foi efectuado para se avaliar a eficiência de remoção dos hidrocarbonetos totais de petróleo (HTP) para diferentes valores da razão de recirculação e determinar o valor óptimo (ou valor aconselhado para a operação) da razão A/S.

Os resultados sugerem que para este tipo de efluente a dissolução de ar deve ser feita à pressão de 4 atm.

A eficiência de remoção de HTP aumenta com a razão A/S até $A/S = 0,6$ kg ar/kg HTP, a que corresponde um valor máximo de 95%. A partir deste valor, a qualquer aumento na razão ar/hidrocarbonetos não corresponde um aumento da eficiência, uma vez que é de esperar que todas as partículas presentes na água estejam revestidas com microbolhas de ar, sendo um desperdício a libertação de uma quantidade superior de ar.

A ETAR da Refinaria de petróleo de Porto remove 60 a 70% de hidrocarbonetos para uma razão A/S de 0, 4 kg ar/kg HTP. A partir dos resultados experimentais obtidos, concluiu-se que, aumentando a razão A/S para 0,6 kg ar/kg HTP, se poderá aumentar significativamente a remoção de hidrocarbonetos no tanque de flutuação por ar dissolvido.

IX.1.5 Tratamento Biológico por Lamas Activadas

O estudo de tratamento biológico por lamas activadas teve por objectivo avaliar a eficiência de remoção de matéria orgânica (expressa em CQO e COT) e determinar parâmetros cinéticos e estequiométricos do processo, usando como inóculo biomassa do tanque de arejamento da ETAR da Refinaria.

a) Ensaios com recirculação de biomassa

A eficiência de remoção de CQO, COT e SST no tratamento biológico por lamas activadas com recirculação de biomassa diminui com o aumento de caudal à entrada do reator biológico, ou seja, com a diminuição de TRH.

CONCLUSÕES E SUGESTÕES DE TRABALHO FUTURO

Com os caudais de 0,3 e 0,5 L/h, a que corresponde TRH de 20 e 12 h, obteve-se a maior eficiência de remoção de matéria orgânica e partículas em suspensão, nomeadamente, CQO 94 a 95%, COT 85 a 87% e SST 98 a 99%.

O ajuste de um modelo cinético de pseudo-primeira ordem aos resultados experimentais conduziu a uma constante cinética $k = 0,055 \pm 0,004 \text{ (mg SSV/L)}^{-1} \text{ d}^{-1}$ e $S_n = 6,1 \pm 1,8 \text{ mg/L}$ (concentração residual de substrato, não biodegradável), em que a incerteza está representada pelo erro padrão ($\pm \text{SE}$).

A fracção de matéria orgânica utilizada para a produção de energia por oxidação está relacionada com o parâmetro $a' = 0,071 \pm 0,005 \text{ mg O}_2/\text{mg CQO removida}$ e o oxigénio consumido no processo de autooxidação é representado por $b' = 0,012 \pm 0,009 \text{ mg O}_2/\text{mg SSV.d}$.

A fracção de matéria orgânica utilizada para a síntese de novas células é dada pelo parâmetro $a = 0,33 \pm 0,04 \text{ mg SSV/mg CQO removida}$ e a velocidade de degradação do material celular por respiração endógena ou autooxidação é representada pelo parâmetro $b = 0,07 \pm 0,06 \text{ mg SSV/mg SSV no reactor.d}$.

b) Ensaio sem Recirculação de Biomassa

A eficiência de remoção de CQO, COT e SST diminui ligeiramente com o aumento de caudal à entrada do reactor biológico. Mesmo assim, para o caudal máximo utilizado de 2,0 L/h, obteve-se uma eficiência de remoção de 84% em CQO, 60% em COT e 94% em SST.

O ajuste de um modelo cinético de pseudo-primeira ordem aos resultados experimentais conduziu aos seguintes valores: $k = 0,0591 \pm 0,0004 \text{ (mgSSV/L)}^{-1} \text{ d}^{-1}$ e $S_n = 7,8 \pm 0,3 \text{ mg/L}$.

Para os parâmetros relativos ao consumo de oxigénio obtiveram-se os seguintes valores: $a' = 0,069 \pm 0,004 \text{ mg O}_2/\text{mg CQO removida}$ e $b' = 0,024 \pm 0,007 \text{ mg O}_2/\text{mg SSV no reactor.d}$.

A síntese e destruição da biomassa por auto-oxidação são representadas pelos parâmetros $a = 0,32 \pm 0,04 \text{ mg SSV/mg CQO removida}$ e $b = 0,03 \pm 0,07 \text{ mg SSV no reactor.d}$.

Calculando o valor da CBO_5 que seria de esperar à saída do tanque de arejamento da ETAR obteve-se um valor de $78 \text{ mg O}_2/\text{L}$ que, apesar de elevado, devido aos baixos valores da

concentração de biomassa e de TRH, é inferior ao valor médio encontrado durante a monitorização da ETAR ($\text{CBO}_5 = 124,2 \text{ mg O}_2/\text{L}$).

Com os valores dos parâmetros a' e b' calculou-se o consumo de oxigénio no tanque de arejamento, tendo-se obtido o valor de 53,2 kg/d, ligeiramente abaixo do valor de projecto (62 kg/d).

Com os valores dos parâmetros a e b foi possível calcular a produção de biomassa, tendo-se obtido um valor de 11,9 kg SSV/d.

IX.2 Sugestões para Trabalho Futuro

Com a experiência adquirida pode ser interessante dar continuidade a este trabalho, tendo em vista melhorar o desempenho de alguns processos de tratamento de efluentes das refinarias de petróleo.

Nessa perspectiva, sugere-se o seguinte:

- Estudar a separação óleo/água de forma a eliminar uma maior proporção de hidrocarbonetos, evitando interferências nos posteriores processos de tratamento;
- Prosseguir com o estudo da oxidação dos sulfuretos, usando diferentes catalisadores e oxidantes, em busca de uma maior eficiência de remoção deste poluente, uma vez que este contaminante mesmo em concentrações baixas apresenta risco elevado;
- Investigar a possibilidade de aumentar a eficiência de remoção da matéria orgânica no reactor biológico utilizando biomassa adaptada aos compostos orgânicos a degradar;
- Estudar formas de reduzir a emissão de cheiros desagradáveis para a atmosfera, provenientes dos efluentes retidos na bacia de tempestade;
- Avaliar as possibilidades de utilização de novos coagulantes e floculantes, com vista a melhorar o processo de coagulação/floculação química;
- Validar os resultados obtidos no presente estudo com efluentes reais de outras refinarias de petróleo e de unidades industriais geradoras de efluentes contaminados por óleos e gorduras;

CONCLUSÕES E SUGESTÕES DE TRABALHO FUTURO

- Identificar eventuais produtos de transformação de compostos tóxicos com um poder de mutagenicidade muito maior do que os compostos originais;
- Desenvolver estudos que permitam analisar, avaliar e otimizar a eficiência do sistema de tratamento (ETAR) em função do aumento da capacidade das bacias de tempestade (tanques de armazenamento de caudais excedentários).

A. Avaliação do Desempenho das Principais Unidades de Tratamento

A.1 Características de Água Residual

Primeira Campanha de Recolha das Amostras

Nas Tabela A.1 a Tabela A.6 são apresentados os resultados das análises da água residual da Refinaria do Porto em diferentes locais de amostragem.

Tabela A.1 Valores de parâmetros físico-químicos à saída dos separadores PPI.

CB 7004 A 1/2/3 e CB 7004 B 1/2/4 – Saída dos Separadores PPI				
Parâmetro		Valor 1	Valor 2	Valor Médio
pH	----	6,56	6,58	6,57
SST	mg/L	1443	1450,2	1446,6
SSV	mg/L	1075	1082	1078,5
HTP	mg/L	906	912	909
Óleos e Gorduras	mg/L	1256	1242	1249
CQO	mg/L	720	730	725
CBO ₅	mg/L	318	312	315
Sulfuretos	mg/L	102,1	106,5	104,3
Azoto Total	mg/L	83,4	85,6	84,5
Fenóis	mg/L	1,24	1,23	1,23
Cloretos	mg/L	408,2	412	410,1
Condutividade Eléctrica	µS/cm	1860	1854	1857

Tabela A.2 Valores de parâmetros físico-químicos à saída da câmara de oxidação e coagulação.

CB 7035/7036 – Saída de Câmara de Oxidação de Sulfuretos e Coagulação				
Parâmetro		Valor 1	Valor 2	Valor Médio
pH	----	6,73	6,74	6,73
SST	mg/L	1129	1131	1130
SSV	mg/L	868	870	869
HTP	mg/L	428	434	431
Óleos e Gorduras	mg/L	685	692	688,5
CQO	mg/L	459	466	462,5
CBO ₅	mg/L	204	200	202
Sulfuretos	mg/L	22,6	18,2	20,4
Azoto Total	mg/L	44,1	42,7	43,4
Fenóis	mg/L	0,97	0,98	0,97
Cloretos	mg/L	286,7	292,3	289,5
Condutividade Eléctrica	µS/cm	1637	1632	1634,5

APÊNDICE A

Tabela A.3 Valores de parâmetros físico-químicos à saída do tanque de flutuação por ar dissolvido.

CB 7037 – Saída do Flutuador por Ar Dissolvido				
Parâmetro		Valor 1	Valor 2	Valor Médio
pH	----	6,70	6,70	6,70
SST	mg/L	456	457	456,5
SSV	mg/L	315	316	315,5
HTP	mg/L	173,6	178,4	176
Óleos e Gorduras	mg/L	223	218	220,5
CQO	mg/L	301	310	305,5
CBO ₅	mg/L	125,7	128,3	127
Sulfuretos	mg/L	7,8	7,2	7,5
Azoto Total	mg/L	25,7	26,1	25,9
Fenóis	mg/L	0,1	0,1	0,1
Cloretos	mg/L	172,3	176,5	174,4
Condutividade Eléctrica	µS/cm	1276	1270	1273

Tabela A.4 Valores de parâmetros físico-químicos à saída do tanque de arejamento.

CB 7041 – Saída do Tanque de Arejamento				
Parâmetro		Valor 1	Valor 2	Valor Médio
pH	----	6,76	6,76	6,76
SST	mg/L	262	265	263,5
SSV	mg/L	112	108	110
HTP	mg/L	85	82	83,5
Óleos e Gorduras	mg/L	145,4	144,8	145,1
CQO	mg/L	222	230	226
CBO ₅	mg/L	93,6	95,4	94,5
Sulfuretos	mg/L	3,7	3,5	3,6
Azoto Total	mg/L	35,3	37,7	36,5
Fenóis	mg/L	0,06	0,06	0,06
Cloretos	mg/L	186,5	189,3	187,9
Condutividade Eléctrica	µS/cm	1415	1417	1416

Tabela A.5 Valores de parâmetros físico-químicos à saída do decantador secundário.

CB 7042 – Saída do Decantador Secundário				
Parâmetro		Valor 1	Valor 2	Valor Médio
pH	----	6,92	6,94	6,93
SST	mg/L	98	99	98,5
SSV	mg/L	49	50	49,5
HTP	mg/L	35,6	37,2	36,4
Óleos e Gorduras	mg/L	66,6	63,8	65,2
CQO	mg/L	107,5	109,3	108,4
CBO ₅	mg/L	37	38	37,5
Sulfuretos	mg/L	1,4	1,6	1,5
Azoto Total	mg/L	20,6	22,8	21,3
Fenóis	mg/L	0,05	0,05	0,05
Cloretos	mg/L	150,4	152,2	151,3
Condutividade Eléctrica	µ S/cm	1300	1298	1299

Tabela A.6 Valores de parâmetros físico-químicos à saída da bacia de arejamento mecânico.

CB 7009 A/B – Saída da Bacia de Arejamento Mecânico				
Parâmetro		Valor 1	Valor 2	Valor Médio
pH	----	7,21	7,20	7,20
SST	mg/L	51,1	48,3	49,7
SSV	mg/L	11,8	12,4	12,1
HTP	mg/L	8,5	6,7	7,6
Óleos e Gorduras	mg/L	10,6	9,8	10,2
CQO	mg/L	84	88	86
CBO ₅	mg/L	23,6	25,2	24,4
Sulfuretos	mg/L	0,9	0,7	0,8
Azoto Total	mg/L	13	11,2	12,1
Fenóis	mg/L	0,04	0,04	0,04
Cloretos	mg/L	145,5	148,3	146,9
Condutividade Eléctrica	µ S/cm	834	832	833

Segunda Campanha de Recolha das Amostras

As amostras analisadas foram recolhidas no dia 11/05/2007 na ETAR da Refinaria do Porto.

Nas Tabela A.7 a Tabela A.12 são apresentados os resultados das análises efectuadas nos diferentes locais de amostragem.

Tabela A.7 Valores de parâmetros físico-químicos à saída dos separadores PPI.

CB 7004 A 1/2/3 e CB 7004 B 1/2/4 – Saída dos Separadores PPI				
Parâmetro		Valor 1	Valor 2	Valor Médio
pH	----	7,94	7,92	7,93
SST	mg/L	1301	1316	1308,5
SSV	mg/L	1012,2	1014,4	1013,3
HTP	mg/L	717	725	721
Óleos e Gorduras	mg/L	1098	1134	1116
CQO	mg/L	780	784	782
CBO ₅	mg/L	328	336	332
Sulfuretos	mg/L	113,7	111,5	112,6
Azoto Total	mg/L	79,3	77,1	78,2
Fenóis	mg/L	1,13	1,17	1,15
Cloretos	mg/L	396,6	398,2	397,4
Condutividade Eléctrica	μS/cm	1758	1757	1757,5

Tabela A.8 Valores de parâmetros físico-químicos à saída da câmara de oxidação e coagulação.

CB 7035/7036 – Saída de Câmara de Oxidação de Sulfuretos e Coagulação				
Parâmetro		Valor 1	Valor 2	Valor Médio
pH	----	6,94	6,96	6,95
SST	mg/L	1023	1029	1026
SSV	mg/L	760	757	758,5
HTP	mg/L	431	443	437
Óleos e Gorduras	mg/L	542	556	549
CQO	mg/L	501	503	502
CBO ₅	mg/L	220	225	222,5
Sulfuretos	mg/L	23,5	21,3	22,4
Azoto Total	mg/L	38,3	36,7	37,5
Fenóis	mg/L	0,62	0,64	0,63
Cloretos	mg/L	271,8	276	273,9
Condutividade Eléctrica	μS/cm	1690	1693	1691,5

Tabela A.9 Valores de parâmetros físico-químicos à saída do tanque de flutuação por ar dissolvido.

CB 7037 – Saída do Flutuador por Ar Dissolvido				
Parâmetro		Valor 1	Valor 2	Valor Médio
pH	----	6,89	6,93	6,91
SST	mg/L	500	494	497
SSV	mg/L	229	232	230,5
HTP	mg/L	141	137	139
Óleos e Gorduras	mg/L	178,4	183	180,7
CQO	mg/L	312	316	314
CBO ₅	mg/L	135	138	136,5
Sulfuretos	mg/L	8,4	7,8	8,1
Azoto Total	mg/L	24,7	21,5	23,1
Fenóis	mg/L	0,42	0,42	0,42
Cloretos	mg/L	170,4	166,4	168,4
Condutividade Eléctrica	µ S/cm	1528	1532	1530

Tabela A.10 Valores de parâmetros físico-químicos à saída do tanque de arejamento.

CB 7041 – Saída do Tanque de Arejamento				
Parâmetro		Valor 1	Valor 2	Valor Médio
pH	----	6,80	6,82	6,81
SST	mg/L	246,2	242,4	244,3
SSV	mg/L	101	100	100,5
HTP	mg/L	60,5	64,5	62,5
Óleos e Gorduras	mg/L	105	99	102
CQO	mg/L	232	233	232,5
CBO ₅	mg/L	102	95	98,5
Sulfuretos	mg/L	4,2	3,4	3,8
Azoto Total	mg/L	34,7	32,5	33,6
Fenóis	mg/L	0,27	0,28	0,27
Cloretos	mg/L	178,3	174,3	176,3
Condutividade Eléctrica	µ S/cm	1916	1917	1916,5

APÊNDICE A

Tabela A.11 Valores de parâmetros físico-químicos à saída do decantador secundário.

CB 7042 – Saída do Decantador Secundário				
Parâmetro		Valor 1	Valor 2	Valor Médio
pH	----	6,74	6,76	6,75
SST	mg/L	109	104	106,5
SSV	mg/L	43	48	45,5
HTP	mg/L	19	25	22
Óleos e Gorduras	mg/L	44	48	46
CQO	mg/L	125	121	123
CBO ₅	mg/L	44,3	44,5	44,4
Sulfuretos	mg/L	1,7	1,9	1,8
Azoto Total	mg/L	18	17	17,5
Fenóis	mg/L	0,06	0,06	0,06
Cloretos	mg/L	150,3	144,5	147,4
Condutividade Eléctrica	µS/cm	1384	1382	1383

Tabela A.12 Valores de parâmetros físico-químicos à saída da bacia de arejamento mecânico.

CB 7009 A/B – Saída da Bacia de Arejamento Mecânico				
Parâmetro		Valor 1	Valor 2	Valor Médio
pH	----	7,10	7,12	7,11
SST	mg/L	42	39	40,5
SSV	mg/L	11	9,4	10,2
HTP	mg/L	4,3	3,5	3,9
Óleos e Gorduras	mg/L	9,5	7,9	8,7
CQO	mg/L	98	92	95
CBO ₅	mg/L	24,6	29	26,8
Sulfuretos	mg/L	0,8	1,2	1,0
Azoto Total	mg/L	12,8	8,8	10,8
Fenóis	mg/L	0,03	0,03	0,03
Cloretos	mg/L	144	140,4	142,2
Condutividade Eléctrica	µS/cm	925	923	924

Terceira Campanha de Recolha das Amostras

As amostras analisadas foram recolhidas no dia 24/07/2007 na ETAR da Refinaria do Porto.

Nas Tabela A.13 a Tabela A.18 são apresentados os resultados das análises efectuadas nos diferentes locais de amostragem.

Tabela A.13 Valores de parâmetros físico-químicos à saída dos separadores PPI.

CB 7004 A 1/2/3 e CB 7004 B 1/2/4 – Saída dos Separadores PPI				
	Parâmetro	Valor 1	Valor 2	Valor Médio
pH	----	8,29	8,29	8,29
SST	mg/L	1314,6	1320,6	1317,6
SSV	mg/L	1051	1064	1057,5
HTP	mg/L	611	618	614,5
Óleos e Gorduras	mg/L	1043	1050	1046,5
CQO	mg/L	813	818	815,5
CBO ₅	mg/L	385	389	387
Sulfuretos	mg/L	125,3	127,3	126,3
Azoto Total	mg/L	63,4	69,4	66,4
Fenóis	mg/L	1,7	1,7	1,7
Cloretos	mg/L	386,4	392,2	389,3
Condutividade Eléctrica	µS/cm	1682	1686	1684

Tabela A.14 Valores de parâmetros físico-químicos à saída da câmara de oxidação e coagulação.

CB 7035/7036 – Saída de Câmara de Oxidação de Sulfuretos e Coagulação				
	Parâmetro	Valor 1	Valor 2	Valor Médio
pH	----	7,28	7,27	7,3
SST	mg/L	1003	1001	1002
SSV	mg/L	826	830	828
HTP	mg/L	261	270	265,5
Óleos e Gorduras	mg/L	518	514	516
CQO	mg/L	538	543	540,5
CBO ₅	mg/L	241	237	239
Sulfuretos	mg/L	26,2	28	27,1
Azoto Total	mg/L	31,4	33,2	32,3
Fenóis	mg/L	0,8	0,9	0,85
Cloretos	mg/L	263,4	271,4	267,4
Condutividade Eléctrica	µS/cm	1625	1627	1626

APÊNDICE A

Tabela A.15 Valores de parâmetros físico-químicos à saída do tanque de flutuação por ar dissolvido.

CB 7037 – Saída do Flutuador por Ar Dissolvido				
Parâmetro		Valor 1	Valor 2	Valor Médio
pH	----	7,03	7,03	7,03
SST	mg/L	450	447	448,5
SSV	mg/L	201,4	211,6	206,5
HTP	mg/L	106	107	106,5
Óleos e Gorduras	mg/L	199	195	197
CQO	mg/L	384	372	378
CBO ₅	mg/L	163	172	167,5
Sulfuretos	mg/L	9,7	9,5	9,6
Azoto Total	mg/L	18,9	20,3	19,6
Fenóis	mg/L	0,7	0,7	0,7
Cloretos	mg/L	169,3	161,3	165,3
Condutividade Eléctrica	µS/cm	1558	1560	1559

Tabela A.16 Valores de parâmetros físico-químicos à saída do tanque de arejamento.

CB 7041 – Saída do Tanque de Arejamento				
Parâmetro		Valor 1	Valor 2	Valor Médio
pH	----	7,08	7,08	7,08
SST	mg/L	248	267	257,5
SSV	mg/L	119	116	117,5
HTP	mg/L	78	75,2	76,6
Óleos e Gorduras	mg/L	118,4	122	120,2
CQO	mg/L	280	285	282,5
CBO ₅	mg/L	119	125	122
Sulfuretos	mg/L	3,9	4,9	4,4
Azoto Total	mg/L	30,4	32	31,2
Fenóis	mg/L	0,2	0,2	0,2
Cloretos	mg/L	168,1	174,3	171,2
Condutividade Eléctrica	µS/cm	1742	1743	1742,5

Tabela A.17 Valores de parâmetros físico-químicos à saída do decantador secundário.

CB 7042 – Saída do Decantador Secundário				
Parâmetro		Valor 1	Valor 2	Valor Médio
pH	----	7,09	7,09	7,09
SST	mg/L	93,2	97,2	95,2
SSV	mg/L	40	45	42,5
HTP	mg/L	15,5	15,1	15,3
Óleos e Gorduras	mg/L	28,4	32,6	30,5
CQO	mg/L	156,4	148,4	152,4
CBO ₅	mg/L	56	59	57,5
Sulfuretos	mg/L	1,8	2,4	2,1
Azoto Total	mg/L	13,3	17,5	15,4
Fenóis	mg/L	0,1	0,1	0,1
Cloretos	mg/L	130,5	136,3	133,4
Condutividade Eléctrica	µS/cm	1299	1297	1298

Tabela A.18 Valores de parâmetros físico-químicos à saída da bacia de arejamento mecânico.

CB 7009 A/B – Saída da Bacia de Arejamento Mecânico				
Parâmetro		Valor 1	Valor 2	Valor Médio
pH	----	7,38	7,36	7,37
SST	mg/L	43,7	47,1	45,4
SSV	mg/L	12,7	10,7	11,7
HTP	mg/L	2,8	2,6	2,7
Óleos e Gorduras	mg/L	5,6	7,2	6,4
CQO	mg/L	104	107	105,5
CBO ₅	mg/L	42	35	38,5
Sulfuretos	mg/L	1,5	1,3	1,4
Azoto Total	mg/L	8,4	10,2	9,3
Fenóis	mg/L	0,09	0,09	0,09
Cloretos	mg/L	123,5	127,1	125,3
Condutividade Eléctrica	µS/cm	1078	1076	1077

Quarta Campanha de Recolha das Amostras

As amostras analisadas foram recolhidas no dia 10/09/2007 na ETAR da Refinaria do Porto.

Nas Tabela A.19 a Tabela A.24 são apresentados os resultados das análises efectuadas nos diferentes locais de amostragem.

Tabela A.19 Valores de parâmetros físico-químicos à saída dos separadores PPI.

CB 7004 A 1/2/3 e CB 7004 B 1/2/4 – Saída dos Separadores PPI				
Parâmetro		Valor 1	Valor 2	Valor Médio
pH	----	7,00	7,00	7,00
SST	mg/L	1614	1610	1612
SSV	mg/L	1215	1217	1216
HTP	mg/L	1031	1038	1034,5
Óleos e Gorduras	mg/L	1630	1617	1623,5
CQO	mg/L	913	907	910
CBO ₅	mg/L	435	430	432,5
Sulfuretos	mg/L	139,9	141,3	140,6
Azoto Total	mg/L	88,8	91,6	90,2
Fenóis	mg/L	1,8	1,7	1,75
Cloretos	mg/L	410,3	404,1	407,2
Condutividade Eléctrica	µS/cm	1688	1692	1690

Tabela A.20 Valores de parâmetros físico-químicos à saída da câmara de oxidação e coagulação.

CB 7035/7036 – Saída de Câmara de Oxidação de Sulfuretos e Coagulação				
Parâmetro		Valor 1	Valor 2	Valor Médio
pH	----	6,38	6,38	6,38
SST	mg/L	1052	1060	1056
SSV	mg/L	680	689	684,5
HTP	mg/L	538	546	542
Óleos e Gorduras	mg/L	811	814	812,5
CQO	mg/L	634	630	632
CBO ₅	mg/L	287	294	290,5
Sulfuretos	mg/L	38,4	34,4	36,4
Azoto Total	mg/L	50	47,4	48,7
Fenóis	mg/L	1,3	1,1	1,2
Cloretos	mg/L	274,7	282,5	278,6
Condutividade Eléctrica	µS/cm	1373	1374	1373,5

Tabela A.21 Valores de parâmetros físico-químicos à saída do tanque de flutuação por ar dissolvido.

CB 7037 – Saída do Flutuador por Ar Dissolvido				
Parâmetro		Valor 1	Valor 2	Valor Médio
pH	----	6,45	6,47	6,46
SST	mg/L	430	427	428,5
SSV	mg/L	242	238	240
HTP	mg/L	156	164	160
Óleos e Gorduras	mg/L	385	390	387,5
CQO	mg/L	412	405	408,5
CBO ₅	mg/L	184	190	187
Sulfuretos	mg/L	9,8	10,6	10,2
Azoto Total	mg/L	28,2	30,6	29,4
Fenóis	mg/L	0,8	0,8	0,8
Cloretos	mg/L	169,3	172,1	170,7
Condutividade Eléctrica	µ S/cm	1168	1170	1169

Tabela A.22 Valores de parâmetros físico-químicos à saída do tanque de arejamento.

CB 7041 – Saída do Tanque de Arejamento				
Parâmetro		Valor 1	Valor 2	Valor Médio
pH	----	6,65	6,67	6,66
SST	mg/L	207	213	210
SSV	mg/L	94	101	97,5
HTP	mg/L	62,1	58,3	60,2
Óleos e Gorduras	mg/L	173	168	170,5
CQO	mg/L	331,8	337,2	334,5
CBO ₅	mg/L	142	150	146
Sulfuretos	mg/L	5,4	5,2	5,3
Azoto Total	mg/L	41,2	43	42,1
Fenóis	mg/L	0,4	0,4	0,4
Cloretos	mg/L	180,3	188,3	184,3
Condutividade Eléctrica	µ S/cm	1680	1682	1681

APÊNDICE A

Tabela A.23 Valores de parâmetros físico-químicos à saída do decantador secundário.

CB 7042 – Saída do Decantador Secundário				
Parâmetro		Valor 1	Valor 2	Valor Médio
pH	----	6,74	6,72	6,73
SST	mg/L	91,6	87,4	89,5
SSV	mg/L	40	35	37,5
HTP	mg/L	26	21	23,5
Óleos e Gorduras	mg/L	79,2	74,2	76,7
CQO	mg/L	196	193	194,5
CBO ₅	mg/L	84	77	80,5
Sulfuretos	mg/L	3,3	3,7	3,5
Azoto Total	mg/L	25,2	23,4	24,3
Fenóis	mg/L	0,1	0,1	0,1
Cloretos	mg/L	180,2	176,4	178,3
Condutividade Eléctrica	µS/cm	1166	1164	1165

Tabela A.24 Valores de parâmetros físico-químicos à saída da bacia de arejamento mecânico.

CB 7009 A/B – Saída da Bacia de Arejamento Mecânico				
Parâmetro		Valor 1	Valor 2	Valor Médio
pH	----	7,01	7,03	7,02
SST	mg/L	48	53	50,5
SSV	mg/L	19,8	17,6	18,7
HTP	mg/L	12,2	16,2	14,2
Óleos e Gorduras	mg/L	20,3	22,3	21,3
CQO	mg/L	110	115	112,5
CBO ₅	mg/L	40,5	44,3	42,4
Sulfuretos	mg/L	1,5	1,7	1,6
Azoto Total	mg/L	15,4	17,2	16,3
Fenóis	mg/L	0,08	0,08	0,08
Cloretos	mg/L	151,3	159,3	155,3
Condutividade Eléctrica	µS/cm	990	988	989

Quinta Campanha de Recolha das Amostras

As amostras analisadas foram recolhidas no dia 01/10/2007 na ETAR da Refinaria do Porto.

Nas Tabela A.25 a Tabela A.30 são apresentados os resultados das análises efectuadas nos diferentes locais de amostragem.

Tabela A.25 Valores de parâmetros físico-químicos à saída dos separadores PPI.

CB 7004 A 1/2/3 e CB 7004 B 1/2/4 – Saída dos Separadores PPI				
Parâmetro		Valor 1	Valor 2	Valor Médio
pH	----	7,35	7,35	7,35
SST	mg/L	1827	1829	1828
SSV	mg/L	1365	1361	1363
HTP	mg/L	1054,2	1042,2	1048,2
Óleos e Gorduras	mg/L	2033	2030	2031,5
CQO	mg/L	1029	1017	1023
CBO ₅	mg/L	452	440	446
Sulfuretos	mg/L	143,3	151,3	147,3
Azoto Total	mg/L	99,6	103,2	101,4
Fenóis	mg/L	1,9	1,7	1,8
Cloretos	mg/L	356,3	365,3	360,8
Condutividade Eléctrica	µS/cm	1741	1743	1742

Tabela A.26 Valores de parâmetros físico-químicos à saída da câmara de oxidação e coagulação.

CB 7035/7036 – Saída de Câmara de Oxidação de Sulfuretos e Coagulação				
Parâmetro		Valor 1	Valor 2	Valor Médio
pH	----	6,93	6,93	6,93
SST	mg/L	1209	1203	1206
SSV	mg/L	871	864	867,5
HTP	mg/L	658	654	656
Óleos e Gorduras	mg/L	1074	1062	1068
CQO	mg/L	843,6	837,8	840,7
CBO ₅	mg/L	338	334	336
Sulfuretos	mg/L	33,6	37,2	35,4
Azoto Total	mg/L	67,8	58,6	63,2
Fenóis	mg/L	1,7	1,5	1,6
Cloretos	mg/L	259,2	266,4	262,8
Condutividade Eléctrica	µS/cm	1478	1476	1477

APÊNDICE A

Tabela A.27 Valores de parâmetros físico-químicos à saída do tanque de flutuação por ar dissolvido.

CB 7037 – Saída do Flutuador por Ar Dissolvido				
Parâmetro		Valor 1	Valor 2	Valor Médio
pH	----	7,20	7,24	7,22
SST	mg/L	470	477	473,5
SSV	mg/L	288	280	284
HTP	mg/L	199	193	196
Óleos e Gorduras	mg/L	466,4	472	469,2
CQO	mg/L	462	458,2	460,1
CBO ₅	mg/L	213	205	209
Sulfuretos	mg/L	16,6	14,8	15,7
Azoto Total	mg/L	31,7	33,3	32,5
Fenóis	mg/L	1,2	1,2	1,2
Cloretos	mg/L	158,3	152,3	155,3
Condutividade Eléctrica	µS/cm	1379	1378	1378,5

Tabela A.28 Valores de parâmetros físico-químicos à saída do tanque de arejamento.

CB 7041 – Saída do Tanque de Arejamento				
Parâmetro		Valor 1	Valor 2	Valor Médio
pH	----	5,32	5,32	5,32
SST	mg/L	227	232	229,5
SSV	mg/L	102	107	104,5
HTP	mg/L	98	94,4	96,2
Óleos e Gorduras	mg/L	179,6	185	182,3
CQO	mg/L	354,3	368,3	361,3
CBO ₅	mg/L	156	164	160
Sulfuretos	mg/L	10,6	9,8	10,2
Azoto Total	mg/L	44,7	45,5	45,1
Fenóis	mg/L	0,7	0,7	0,7
Cloretos	mg/L	163,6	169,2	166,4
Condutividade Eléctrica	µS/cm	1685	1683	1684

Tabela A.29 Valores de parâmetros físico-químicos à saída do decantador secundário.

CB 7042 – Saída do Decantador Secundário				
Parâmetro		Valor 1	Valor 2	Valor Médio
pH	----	5,36	5,36	5,36
SST	mg/L	150	142	146
SSV	mg/L	88	90	89
HTP	mg/L	45,6	49,2	47,4
Óleos e Gorduras	mg/L	80,8	87,6	84,2
CQO	mg/L	253,5	260,3	256,9
CBO ₅	mg/L	103	109	106
Sulfuretos	mg/L	6,8	7,0	6,9
Azoto Total	mg/L	26,4	28,2	27,3
Fenóis	mg/L	0,5	0,5	0,5
Cloretos	mg/L	165,2	174,4	169,8
Condutividade Eléctrica	µS/cm	1023	1024	1023,5

Tabela A.30 Valores de parâmetros físico-químicos à saída da bacia de arejamento mecânico.

CB 7009 A/B – Saída da Bacia de Arejamento Mecânico				
Parâmetro		Valor 1	Valor 2	Valor Médio
pH	----	6,95	6,96	6,95
SST	mg/L	60	56	58
SSV	mg/L	20	21	20,5
HTP	mg/L	15,2	17	16,1
Óleos e Gorduras	mg/L	23	21	22
CQO	mg/L	148	142	145
CBO ₅	mg/L	48,6	56,8	52,7
Sulfuretos	mg/L	1,9	1,7	1,8
Azoto Total	mg/L	20	21	20,5
Fenóis	mg/L	0,2	0,2	0,2
Cloretos	mg/L	155,6	162	158,8
Condutividade Eléctrica	µS/cm	1009	1011	1010

A.2 Eficiência de Remoção dos Poluentes

Primeira Campanha de Recolha das Amostras

Nas Tabela A.31 a Tabela A.35 são apresentadas as eficiências de remoção dos poluentes em diferentes pontos de amostragem.

Tabela A.31 Eficiência de remoção de poluentes na primeira campanha de amostragem.

Parâmetros	Pontos de amostragem											
	01	02	$\eta(\%)$	03	$\eta(\%)$	04	$\eta(\%)$	05	$\eta(\%)$	06	$\eta(\%)$	(%)
pH	6,57	6,73		6,70		6,76		6,93		7,20		
SST (mg/L)	1446,6	1130	21,9	456,5	59,6	263,5	42,3	98,5	62,6	49,7	49,5	96,6
SSV (mg/L)	1078,5	869		315,5		110		49,5		12,1		98,9
HTP (mg/L)	909	431	52,6	176	59,2	83,5	52,6	36,4	56,4	7,6	79,1	99,2
OG (mg/L)	1249	688,5	44,9	220,5	68,0	145,1	34,2	65,2	55,1	10,2	84,4	99,2
CQO (mg/L)	725	462,5	36,2	305,5	33,9	226	26,0	108,4	52,0	86	20,7	88,1
CBO ₅ (mg/L)	315	202	35,9	127	37,1	94,5	25,6	37,5	60,3	24,4	34,9	92,3
S ²⁻ (mg/L)	104,3	20,4	80,4	7,5	63,2	3,6	52,0	1,5	58,3	0,8	46,7	99,2
N _T (mg/L)	84,5	43,4	48,6	25,9	40,3	36,5	0,0	21,3	41,6	12,1	43,2	85,7
Fenóis (mg/L)	1,23	0,97	21,1	0,1	89,7	0,06	40,0	0,05	16,7	0,04	20,0	96,7
Cl ⁻ (mg/L)	410,1	289,5	29,4	174,4	39,8	187,9	0,0	151,3	19,5	146,9	2,9	64,2
C E (μ S/cm)	1857	1634,5		1273		1416		1299		833		

Segunda Campanha de Recolha das Amostras

Tabela A.32 Eficiência de remoção de poluentes na segunda campanha de amostragem.

Parâmetros	Pontos de amostragem											
	01	02	$\eta(\%)$	03	$\eta(\%)$	04	$\eta(\%)$	05	$\eta(\%)$	06	$\eta(\%)$	(%)
pH	7,93	6,95		6,91		6,81		6,75		7,11		
SST (mg/L)	1308,5	1026	21,6	497	51,6	244,3	50,8	106,5	56,4	40,5	62,0	96,9
SSV (mg/L)	1013,3	758,5		230,5		100,5		45,5		10,2		99,0
HTP (mg/L)	721	437	39,4	139	68,2	62,5	55,0	22	64,8	3,9	82,3	99,5
OG (mg/L)	1116	549	50,8	180,7	67,1	102	43,6	46	54,9	8,7	81,1	99,2
CQO (mg/L)	782	502	35,8	314	37,5	232,5	26,0	123	47,1	95	22,8	87,9
CBO ₅ (mg/L)	332	222,5	33,0	136,5	38,7	98,5	27,8	44,4	54,9	26,8	39,6	91,9
S ²⁻ (mg/L)	112,6	22,4	80,1	8,1	63,8	3,8	53,1	1,8	52,6	1,0	44,4	99,1
N _T (mg/L)	78,2	37,5	52,0	23,1	38,4	33,6	0,0	17,5	47,9	10,8	38,3	86,2
Fenóis (mg/L)	1,15	0,63	45,2	0,42	33,3	0,27	35,7	0,06	77,8	0,03	50,0	97,4
Cl ⁻ (mg/L)	397,4	273,9	31,1	168,4	38,5	176,3	0,0	147,4	16,4	142,2	3,5	64,2
C E (μ S/cm)	1757,5	1691,5		1530		1916,6		1383		924		

Terceira Campanha de Recolha das Amostras

Tabela A.33 Eficiência de remoção de poluentes na terceira campanha de amostragem.

Parâmetros	Pontos de amostragem											
	01	02	$\eta(\%)$	03	$\eta(\%)$	04	$\eta(\%)$	05	$\eta(\%)$	06	$\eta(\%)$	(%)
pH	8,29	7,30		7,03		7,08		7,09		7,37		
SST (mg/L)	1317,6	1002	24,0	448,5	55,2	257,5	42,6	95,2	63,0	45,4	52,3	96,6
SSV (mg/L)	1057,5	828		206,5		117,5		42,5		11,7	72,5	98,9
HTP (mg/L)	614,5	265,5	56,8	106,5	59,9	76,6	28,1	15,3	80,0	2,7	82,4	99,6
OG (mg/L)	1046,5	516	50,7	197	61,8	120,2	39,0	30,5	74,6	6,4	79,0	99,4
CQO (mg/L)	815,5	540,5	33,7	378	30,1	282,5	25,3	152,4	46,1	105,5	30,8	87,1
CBO ₅ (mg/L)	387	239	38,2	167,5	29,9	122	27,2	57,5	52,9	38,5	33,0	90,1
S ²⁻ (mg/L)	126,3	27,1	78,5	9,6	64,6	4,4	54,2	2,1	52,3	1,4	33,3	98,9
N _T (mg/L)	66,4	32,3	51,4	19,6	39,3	31,2	0,0	15,4	50,6	9,3	39,6	86,0
Fenóis (mg/L)	1,7	0,85	50,0	0,7	17,6	0,2	71,4	0,1	50,0	0,09	10,0	94,7
Cl ⁻ (mg/L)	389,3	267,4	31,3	165,3	38,2	171,2	0,0	133,4	22,1	125,6	5,8	67,7
C E (μ S/cm)	1684	1626		1559		1742,5		1298		1077		

Quarta Campanha de Recolha das Amostras

Tabela A.34 Eficiência de remoção de poluentes na quarta campanha de amostragem.

Parâmetros	Pontos de amostragem											
	01	02	$\eta(\%)$	03	$\eta(\%)$	04	$\eta(\%)$	05	$\eta(\%)$	06	$\eta(\%)$	(%)
pH	7,00	6,38		6,46		6,66		6,73		7,02		
SST (mg/L)	1612	1056	34,5	428,5	59,4	210	51,0	89,5	57,4	50,5	43,6	96,9
SSV (mg/L)	1216	684,5		240		97,5		37,5		18,7		98,5
HTP (mg/L)	1034,5	542	47,6	160	70,5	60,2	62,4	23,5	61,0	14,2	39,6	98,6
OG (mg/L)	1623,5	812,5	50,0	387,5	52,3	170,5	56,0	76,7	55,0	21,3	72,2	98,7
CQO (mg/L)	910	632	30,5	408,5	35,4	334,5	18,1	194,5	41,9	112,5	42,2	87,6
CBO ₅ (mg/L)	432,5	290,5	32,8	187	35,6	146	21,9	80,5	44,9	42,4	47,3	90,2
S ²⁻ (mg/L)	140,6	36,4	74,1	10,2	72,0	5,3	48,0	3,5	34,0	1,6	54,3	98,9
N _T (mg/L)	90,2	48,7	46,0	29,4	39,6	42,1	0,0	24,3	42,3	16,3	32,9	81,9
Fenóis (mg/L)	1,75	1,2	31,4	0,8	33,3	0,4	50,0	0,1	75,0	0,08	20,0	95,4
Cl ⁻ (mg/L)	407,2	278,6	31,6	170,7	38,7	184,3	0,0	178,3	3,3	155,3	12,9	61,9
C E (μ S/cm)	1690	1373,5		1169		1681		1165		989		

Quinta Campanha de Recolha das Amostras

Tabela A.35 Eficiência de remoção de poluentes na quinta campanha de amostragem.

Parâmetros	Pontos de amostragem											
	01	02	$\eta(\%)$	03	$\eta(\%)$	04	$\eta(\%)$	05	$\eta(\%)$	06	$\eta(\%)$	(%)
pH	7,35	6,93		7,22		5,32		5,36		6,95		
SST (mg/L)	1828	1206	34,0	473,5	60,7	229,5	51,5	146	36,4	58	60,3	96,8
SSV (mg/L)	1363	867,5		284		104,5		89		20,5		98,5
HTP (mg/L)	1048,2	656	37,4	196	70,1	96,2	50,9	47,4	50,7	16,1	66,0	98,5
OG (mg/L)	2031,5	1068	47,4	469,2	56,1	182,3	61,1	84,2	53,8	22	73,9	98,9
CQO (mg/L)	1023	840,7	17,8	460,1	45,3	361,3	21,5	256,9	28,9	145	43,6	85,8
CBO ₅ (mg/L)	446	336	24,7	209	37,8	160	23,4	106	33,8	52,7	50,3	88,2
S ²⁻ (mg/L)	147,3	35,4	76,0	15,7	55,6	10,2	35,0	6,9	32,4	1,8	73,9	98,8
N _T (mg/L)	101,4	63,2	37,7	32,5	48,6	45,1	0,0	27,3	39,5	20,5	24,9	0,0
Fenóis (mg/L)	1,8	1,6	11,1	1,2	25,0	0,7	41,7	0,5	28,6	0,2	60,0	88,9
Cl ⁻ (mg/L)	360,8	262,8	27,2	155,3	40,9	166,4	0,0	169,8	0,0	158,8	6,5	56,0
C E. (μ S/cm)	1742	1477		1378,5		1684		1023,5		1010		

B. Remoção de Sulfuretos

B.1 Eficiência de Remoção de Sulfuretos

Oxidação com Sulfato Férrico/Oxigênio do Ar

Na Tabela B.1 apresentam-se os resultados obtidos para a remoção dos sulfuretos em função da concentração de catalisador presente na forma de solução de sulfato férrico.

Tabela B.1 Eficiência de remoção de sulfuretos por oxidação com oxigênio de ar e na presença de Fe^{3+} .

Concentração $Fe_2(SO_4)_3$ (mg/L)	Concentração Fe^{3+} (mg/L)	Concentração final S^{2-} (mg/L)	η de remoção (%)
0,3	0,08	93,6	40
0,6	0,17	70,3	55
1,2	0,34	26,1	83
2,4	0,67	9,3	94
2,8	0,78	6,2	96

Oxidação com Sulfato Manganês/Oxigênio do Ar

Na Tabela B.2 apresenta-se a eficiência de remoção dos sulfuretos por oxidação catalítica com oxigênio (ar), utilizando o ião Mn^{2+} (sulfato de manganês) como catalisador.

Tabela B.2 Eficiência da remoção de sulfuretos por oxidação com oxigênio de ar e na presença de Mn^{2+} .

Concentração $MnSO_4$ (mg/L)	Concentração Mn^{2+} (mg/L)	Concentração final S^{2-} (mg/L)	η de remoção (%)
0,1	0,04	115,2	26
0,25	0,09	102,4	34
0,5	0,18	82,6	47
1,0	0,36	62,3	60
1,5	0,54	56,6	64

Oxidação de Sulfato Férrico/Hipoclorito de Sódio

Na Tabela B.3 apresentam-se os resultados da eficiência de remoção dos sulfuretos por oxidação catalítica com hipoclorito de sódio, utilizando a concentração ótima de ião Fe^{3+}

APÊNDICE B

(1,2 mg/L) como catalisador, determinada do ensaio anterior. Foram adicionados diferentes volumes da solução de hipoclorito (0 mL, 1 mL, 2 mL, 3 mL, 4 mL). Para se avaliar a eficiência do processo, efectuou-se em primeiro lugar um ensaio com oxigénio do ar e em seguida com a solução de hipoclorito.

Tabela B.3 Eficiência da remoção de sulfuretos por oxidação com hipoclorito de sódio na presença de Fe^{3+} .

Concentração NaHOCl (mg/L)	Concentração $Fe_2(SO_4)_3$ (mg/L)	Concentração final S^{2-} (mg/L)	η de remoção (%)
0 (*)	1,2	29,3	80
0,4	1,2	45,3	69
0,9	1,2	34,3	77
1,3	1,2	20,6	86
1,6	1,2	14,3	90

(*) Oxidação com oxigénio de ar

Oxidação com Sulfato Férrico/Peróxido de Hidrogénio

Na Tabela B.4 apresentam-se os valores da eficiência de remoção dos sulfuretos por oxidação catalítica com peróxido de hidrogénio (oxidante), adicionando diferentes volumes de solução de oxidante de (0 mL, 0,5 mL, 1 mL, 1,5 mL, 2 mL) e mantendo constante a concentração de sulfato férrico em 1,2 mg/L.

Tabela B.4 Eficiência da remoção de sulfuretos por oxidação com peróxido de hidrogénio na presença de Fe^{3+} .

Concentração H_2O_2 (mg/L)	Concentração $Fe_2(SO_4)_3$ (mg/L)	Concentração final S^{2-} (mg/L)	η de remoção (%)
0,0 (*)	1,2	35,3	76
0,25	1,2	52,6	64
0,50	1,2	37,3	75
0,75	1,2	28,3	81
1,5	1,2	19,6	87

(*) Oxidação com oxigénio de ar

Oxidação com Sulfato Manganês/Hipoclorito de Sódio

Na Tabela B.5 apresentam-se os resultados da eficiência de remoção dos sulfuretos por oxidação catalítica com o hipoclorito de sódio, utilizando Mn^{2+} como catalisador. Foram

adicionados diferentes volumes da solução de hipoclorito (0 mL, 1 mL, 2 mL, 3 mL, 4 mL) e manteve-se constante a concentração de sulfato de manganês (1,0 mg/L).

Tabela B.5 Eficiência da remoção de sulfuretos por oxidação com hipoclorito de sódio na presença de Mn^{2+} .

Concentração NaHOCl (mg/L)	Concentração $MnSO_4$ (mg/L)	Concentração final S^2 (mg/L)	η de remoção (%)
0 (*)	1,0	57,3	65
0,4	1,0	73,6	55
0,9	1,0	62,3	62
1,3	1,0	52,6	68
1,6	1,0	48,6	70

(*) Oxidação com oxigénio de ar

Oxidação com Sulfato Manganês/Peróxido de Hidrogénio

Na Tabela B.6 apresentam-se os valores da eficiência de remoção dos sulfuretos por oxidação catalítica com peróxido de hidrogénio, adicionando diferentes volumes de solução de peróxido (0 mL, 0,5 mL, 1 mL, 1,5 mL) e mantendo constante a concentração de sulfato de manganês em 0,25 mg/L.

Tabela B.6 Eficiência da remoção de sulfuretos por oxidação com peróxido de hidrogénio na presença de Mn^{2+} .

Concentração H_2O_2 (mg/L)	Concentração $MnSO_4$ (mg/L)	Concentração final S^2 (mg/L)	η de remoção (%)
0 (*)	1,0	63,3	60
0,25	1,0	78,3	52
0,50	1,0	63,6	61
0,75	1,0	60,3	63
1,5	1,0	55,6	66

(*) Oxidação com oxigénio de ar

B.2 Estudo Cinético da Oxidação dos Sulfuretos

Na Tabela B.7 apresentam-se os resultados obtidos ao longo do tempo no processo de remoção de sulfuretos por oxidação catalítica com oxigénio do ar, em presença de Fe^{3+} , para uma concentração inicial de sulfuretos de 161 mg/L, à temperatura ambiente.

APÊNDICE B

Tabela B.7 Eficiência da remoção dos sulfuretos (oxidação com oxigénio do ar + Fe^{3+}).

Tempo (s)	Concentração final de S^{2-} (mg/L)	Concentração final de S^{2-} Mole (M)	Eficiência de remoção (%)
0			
300	103,3	0,00322	29
600	71,8	0,00224	51
1200	41	0,00128	76
1800	20	0,00062	87

Efeito de Temperatura na Oxidação de Sulfuretos

Nas Tabela B.8 a Tabela B.11 apresenta-se a evolução da concentração de sulfuretos ao longo do tempo, para os diferentes valores da temperatura.

Tabela B.8 Variação da concentração de sulfureto ao longo do tempo ($T=298K$).

Tempo (s)	Concentração final de S^{2-} (mg/L)	Concentração final de S^{2-} (M)	Eficiência de remoção (%)
0			
300	102	0,00314	37
600	69,6	0,00217	57
1200	36,6	0,00120	76
1800	18,6	0,00058	88

Tabela B.9 Variação da concentração de sulfureto ao longo do tempo ($T=303K$).

Tempo (s)	Concentração final de S^{2-} (mg/L)	Concentração final de S^{2-} (M)	Eficiência de remoção (%)
0			
300	96,9	0,00302	40
600	67,7	0,00211	58
1200	35,9	0,00112	78
1800	17	0,00053	89

Tabela B.10 Variação da concentração de sulfureto ao longo do tempo ($T=308K$).

Tempo (s)	Concentração final de S^{2-} (mg/L)	Concentração final de S^{2-} (M)	Eficiência de remoção (%)
0			
300	94	0,00293	42
600	64,5	0,00201	60
1200	35,6	0,00111	78
1800	15,4	0,00048	90

Tabela B.11 Variação da concentração de sulfureto ao longo do tempo ($T=313K$).

Tempo (s)	Concentração final de S^{2-} (mg/L)	Concentração final de S^{2-} (M)	Eficiência de remoção (%)
0			
300	89,5	0,00279	44
600	63,8	0,00199	60
1200	32,1	0,00100	80
1800	14,8	0,00046	91

Na Tabela B.12 apresentam-se os valores das constantes cinéticas (k_1 e k_2), com o respectivo intervalo de confiança a 95%, obtidos no ajuste ao modelo cinético de pseudo-primeira ordem e pseudo-segunda ordem, em função da temperatura.

Tabela B.12 Valores das constantes cinéticas (k_1 e k_2), com respectivo intervalo de confiança a 95%.

T (K)	Modelo cinético de pseudo-primeira ordem			Modelo cinético de pseudo-segunda ordem		
	k_1 (s^{-1})	R^2	S_R^2	k_2 ($L\ mol^{-1}\ s^{-1}$)	R^2	S_R^2
293	$0,0013 \pm 0,0002$	0,9944	$2,531 \times 10^{-8}$	$0,4 \pm 0,1$	0,9874	$5,155 \times 10^{-8}$
298	$0,0013 \pm 0,0002$	0,9942	$2,705 \times 10^{-8}$	$0,5 \pm 0,1$	0,9879	$5,06 \times 10^{-8}$
303	$0,0014 \pm 0,0002$	0,9932	$3,25 \times 10^{-8}$	$0,5 \pm 0,1$	0,9885	$4,892 \times 10^{-8}$
308	$0,0015 \pm 0,0002$	0,9907	$4,296 \times 10^{-8}$	$0,5 \pm 0,1$	0,9893	$4,512 \times 10^{-8}$
313	$0,0016 \pm 0,0003$	0,9893	$5,054 \times 10^{-8}$	$0,6 \pm 0,2$	0,9897	$4,272 \times 10^{-8}$

C. Coagulação/Floculação Química

C.1 Processo de Coagulação/Floculação Química em Sistema descontínuo

Na Tabela C.1 e Tabela C.2 apresenta-se a eficiência de remoção de CQO, COT e turvação, utilizando o *PAX-18* como coagulante.

a) Efeito do pH

Tabela C.1 Resultados obtidos no processo de coagulação para diferentes valores de pH.

Eficiência de remoção de coagulante (<i>PAX-18</i>) com variação do pH									
pH	Fluente bruto			Efluente tratado			Eficiência de remoção		
	CQO (mg/L)	COT (mg/L)	Turvação (NTU)	CQO (mg/L)	COT (mg/L)	Turvação (NTU)	CQO (%)	COT (%)	Turvação (%)
4	580	97,48	76	290	50	40,4	50	49	47
5	580	97,48	76	180	37	30,6	69	62	60
6	580	97,48	76	84	20	21,1	86	79	72
7	580	97,48	76	77	16	20,3	87	84	73
8	580	97,48	76	146	32	31,6	75	67	58
9	580	97,48	76	200	38	36,5	66	61	52

b) Efeito da concentração de coagulante

Tabela C.2 Resultados obtidos no processo de coagulação variando a concentração de coagulante.

Eficiência de remoção de Coagulante (<i>PAX-18</i>) com variação da Concentração do Coagulante									
[<i>PAX-18</i>] (mg Al ₂ O ₃ /L)	Efluente Bruto			Efluente Tratado			Eficiência de Remoção		
	CQO (mg/L)	COT (mg/L)	Turvação (NTU)	CQO (mg/L)	COT (mg/L)	Turvação (NTU)	CQO (%)	COT (%)	Turvação (%)
13,6	580	97,48	76	250	40	38,4	57	59	49
15,1	580	97,48	76	230	36	32,6	60	63	57
17,0	580	97,48	76	190	31	29,1	67	68	62
19,4	580	97,48	76	145	26	26,3	75	73	65
22,7	580	97,48	76	116	25	18,4	80	74	76
27,2	580	97,48	76	85	19	17,2	85	81	77
34,0	580	97,48	76	83	18	16,5	86	82	78
45,3	580	97,48	76	80	20	16,5	86	79	78
68,0	580	97,48	76	83	21	15,4	86	78	80

Na Tabela C.3 e Tabela C.4 apresenta-se a eficiência de remoção da CQO, COT e turvação, utilizando o sulfato de alumínio como coagulante.

APÊNDICE C

a) Efeito de pH

Tabela C.3 Resultados obtidos no processo de coagulação para diferentes valores de pH.

Eficiência de remoção de coagulante [Al₂(SO₄)₃] com variação do pH									
pH	Fluente bruto			Efluente tratado			Eficiência de remoção		
	CQO (mg/L)	COT (mg/L)	Turvação (NTU)	CQO (mg/L)	COT (mg/L)	Turvação (NTU)	CQO (%)	COT (%)	Turvação (%)
4	516,7	92,6	73,1	326	52	34,5	37	44	53
5	516,7	92,6	73,1	236	39	32,6	54	58	55
6	516,7	92,6	73,1	174	32	28,7	66	65	61
7	516,7	92,6	73,1	116	24	18,4	78	74	75
8	516,7	92,6	73,1	118	26	17,6	77	72	76
9	516,7	92,6	73,1	114	25	18,3	78	73	75

b) Efeito da concentração de coagulante

Tabela C.4 Resultados obtidos no processo de coagulação variando a concentração de coagulante.

Eficiência de remoção de Coagulante [Al₂(SO₄)₃] com variação da Concentração do Coagulante									
[Al ₂ (SO ₄) ₃] (mg Al ₂ O ₃ /L)	Efluente Bruto			Efluente Tratado			Eficiência de Remoção		
	CQO (mg/L)	COT (mg/L)	Turvação (NTU)	CQO (mg/L)	COT (mg/L)	Turvação (NTU)	CQO (%)	COT (%)	Turvação (%)
5	516,7	92,6	73,1	265	42	44,6	49	55	39
10	516,7	92,6	73,1	196	32	34,6	62	65	53
20	516,7	92,6	73,1	118	26	19,1	77	72	74
40	516,7	92,6	73,1	69	16	18,3	87	83	75
60	516,7	92,6	73,1	68	17	17,4	87	82	76
80	516,7	92,6	73,1	70	18	17,2	86	81	76

Na Tabela C.5 e Tabela C.6 apresenta-se a eficiência de remoção da CQO, COT e turvação, utilizando o sulfato férrico como coagulante.

a) Efeito do pH

Tabela C.5 Resultados obtidos no processo de coagulação para diferentes valores de pH.

Eficiência de remoção de coagulante [Fe₂(SO₄)₃] com variação do pH									
pH	Fluente bruto			Efluente tratado			Eficiência de remoção		
	CQO (mg/L)	COT (mg/L)	Turvação (NTU)	CQO (mg/L)	COT (mg/L)	Turvação (NTU)	CQO (%)	COT (%)	Turvação (%)
4	573,5	98,4	79,2	252	44	36,5	56	55	54
5	573,5	98,4	79,2	198	36	28,6	65	63	64
6	573,5	98,4	79,2	189	35	27,1	67	64	66
7	573,5	98,4	79,2	230	40	30,4	60	59	62
8	573,5	98,4	79,2	220	38	31,6	62	61	60
9	573,5	98,4	79,2	236	43	36,3	59	56	54

b) Efeito da concentração do coagulante

Tabela C.6 Resultados obtidos no processo de coagulação variando a concentração de coagulante.

Eficiência de remoção de Coagulante $[\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3]$ com variação da Concentração do Coagulante									
$[\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3]$ (mg/L)	Efluente Bruto			Efluente Tratado			Eficiência de Remoção		
	CQO (mg/L)	COT (mg/L)	Turvação (NTU)	CQO (mg/L)	COT (mg/L)	Turvação (NTU)	CQO (%)	COT (%)	Turvação (%)
14	573,5	98,4	79,2	186	33	27,5	68	66	65
28	573,5	98,4	79,2	174	28	22,7	70	72	71
42	573,5	98,4	79,2	142	26	21,2	75	74	73
56	573,5	98,4	79,2	85	18	12,4	85	82	84
70	573,5	98,4	79,2	83	17	12,9	86	83	84
84	573,5	98,4	79,2	84	17,5	13,6	85	82	83

C.2 Processo de Coagulação/Floculação em Sistema Contínuo

Na Tabela C.7 apresentam-se as características do efluente bruto à entrada do sistema de coagulação/floculação, os valores do caudal e as dosagens de coagulante (*PAX-18*) e de floculante (*NALCO 71408*).

Tabela C.7 Características do efluente bruto à entrada do sistema de coagulação/floculação.

Nº Ensaio	Efluente à entrada						
	Caudal (ml/s)	pH	CQO (mg/L)	COT (mg/L)	Turvação (NTU)	Dosagem de Pax-18 (mg Al_2O_3 /L)	Dosagem de NALCO 71408 (mg/L)
1	0,4000	7,22	184	32,54	74,3	28,6	4,5
2	0,4000	7,32	184	32,54	74,3	28,6	4,5
3	0,2500	7,19	184	32,54	74,3	28,6	4,5
4	0,2500	7,32	184	32,54	74,3	28,6	4,5
5	0,5000	7,21	184	32,54	74,3	28,6	4,5
6	0,5000	7,36	184	32,54	74,3	28,6	4,5
7	0,6667	7,25	184	32,54	74,3	28,6	4,5
8	0,6667	7,23	184	32,54	74,3	28,6	4,5
9	0,4000	7,36	184	32,54	74,3	10,3	2,3
10	0,4000	7,38	184	32,54	74,3	10,3	2,3
11	0,4000	7,31	184	32,54	74,3	19,9	3,0
12	0,4000	7,45	184	32,54	74,3	19,9	3,0
13	0,4000	7,43	184	32,54	74,3	41,2	5,2
14	0,4000	7,62	184	32,54	74,3	41,2	5,2
15	0,4000	7,37	184	32,54	74,3	55,9	6,1
16	0,4000	7,43	184	32,54	74,3	55,9	6,1
17	0,4000	7,28	184	32,54	74,3	28,6	4,5
18	0,4000	7,32	184	32,54	74,3	28,6	4,5
19	0,4000	7,28	184	32,54	74,3	28,6	4,5
20	0,4000	7,35	184	32,54	74,3	28,6	4,5
21	0,4000	7,23	184	32,54	74,3	28,6	4,5
22	0,4000	7,24	184	32,54	74,3	28,6	4,5

APÊNDICE C

Na Tabela C.8 apresentam-se as características de efluentes à saída do sistema de coagulação/floculação química e uma estimativa da quantidade de lama produzida.

Tabela C.8 Características do efluente tratado à saída do sistema de coagulação/floculação.

Nº Ensaio	Efluente à saída				
	pH	CQO (mg/L)	COT (mg/L)	Turvação (NTU)	Quantidade de Lama (mL/L)
1	7,15	29	5,89	14,26	240
2	7,42	30	6,09	14,67	230
3	7,26	68	11,45	22,46	150
4	7,08	69	11,22	21,76	155
5	6,87	35	6,58	16,13	228
6	6,58	30	6,70	16,19	200
7	7,06	26	6,42	14,42	240
8	7,54	28	5,06	13,18	240
9	7,04	76	14,24	30,84	140
10	7,43	81,5	15,32	31,65	145
11	7,05	60	12,12	26,39	185
12	7,64	67	12,63	25,45	190
13	7,34	29	6,29	12,92	232
14	7,13	29,6	5,98	14,49	225
15	7,48	29	6,26	13,77	232
16	7,18	29	6,14	14,18	236
17	4,08	120	22,52	42,63	120
18	4,56	108	20,15	39,47	140
19	5,03	80	13,49	31,82	150
20	6,24	69	12,81	24,88	170
21	8,32	68	11,63	25,18	185
22	9,43	66	10,89	26,23	180

A Tabela C.9 mostra o efeito do pH sobre a eficiência do processo.

Tabela C.9 Efeito do pH sobre a eficiência do processo.

Ensaio	pH	$\eta_{remoção}$	$\eta_{remoção}$	$\eta_{remoção}$	Produção de Lama (mL/L)
		CQO (%)	COT (%)	Turvação (%)	
1	4,02	34,8	30,8	42,6	120
2	4,56	41,3	38,1	46,9	140
3	5,03	56,5	58,5	57,2	150
4	6,24	62,5	60,6	66,5	170
5	7,15	84,2	81,9	80,8	240
6	7,54	84,8	84,4	82,3	240
7	8,32	63	64,3	66,1	185
8	9,43	64,1	66,5	64,7	180

A Tabela C.10 refere-se ao efeito da concentração do coagulante sobre a eficiência do processo.

Tabela C.10 Efeito da concentração do coagulante sobre a eficiência do processo.

Ensaio	PAX-18 (mg Al ₂ O ₃ /L)	$\eta_{remoção}$ CQO (%)	$\eta_{remoção}$ COT (%)	$\eta_{remoção}$ Turvação (%)	Produção de Lamas (mL/L)
1	10,3	58,7	56,2	58,5	140
2	10,3	55,7	52,9	57,4	145
3	19,9	67,4	62,8	64,5	185
4	19,9	63,6	61,2	65,7	190
5	28,6	84,2	81,9	80,8	240
6	28,6	83,7	81,3	80,3	230
7	41,2	84,2	80,7	82,6	232
8	41,2	83,9	81,6	80,5	225
9	55,9	84,2	80,8	81,5	232
10	55,9	84,2	81,1	80,9	236

A Tabela C.11 mostra o efeito da concentração de floculante sobre a eficiência do processo

Tabela C.11 Efeito da concentração do floculante sobre a eficiência do processo.

Ensaio	NALCO - 71408 (mg/L)	$\eta_{remoção}$ CQO (%)	$\eta_{remoção}$ COT (%)	$\eta_{remoção}$ Turvação (%)	Produção de Lama (mL/L)
1	2,3	58,7	56,2	58,5	140
2	2,3	55,7	52,9	57,4	145
3	3,0	67,4	62,8	64,5	185
4	3,0	63,6	61,2	65,7	190
5	4,5	84,2	81,9	80,8	240
6	4,5	83,7	81,3	80,3	230
7	5,2	84,2	80,7	82,6	232
8	5,2	83,9	81,6	80,5	235
9	6,1	84,2	80,8	81,5	232
10	6,1	84,2	81,1	80,9	236

APÊNDICE C

A Tabela C.12 refere-se ao efeito do caudal sobre a eficiência do processo.

Tabela C.12 Efeito da variação de caudal sobre a eficiência do processo.

Ensaio	Caudal (L/h)	θ (min)	$\eta_{remoção}$ CQO (%)	$\eta_{remoção}$ COT (%)	$\eta_{remoção}$ Turvação (%)	Produção de Lamas (mL/L)
1	0,90	33	63,0	64,8	69,8	150
2	0,90	33	62,5	65,5	70,7	155
3	1,44	21	84,2	81,9	80,8	240
4	1,44	21	83,7	81,3	80,3	230
5	1,80	17	81,0	79,8	78,3	210
6	1,80	17	83,7	79,4	78,2	200
7	2,40	12	85,9	80,3	80,6	240
8	2,40	12	84,8	84,4	82,3	240

C.3 Fichas Técnicas de Produtos

QUIMITECNICA.COM
Comércio e Indústria Química, S.A.
Grupo CUF



FICHA DE SEGURANÇA
PAX 18

1. IDENTIFICAÇÃO DA SUBSTÂNCIA/PREPARAÇÃO E DA SOCIEDADE

IDENTIFICAÇÃO:
PAX-18.

UTILIZAÇÃO:
O produto é aplicado em tratamentos de águas e efluentes, retenção química e na fabricação de papel.

FORNECEDOR:
QUIMITECNICA.COM-COMÉRCIO E INDÚSTRIA QUÍMICA, S.A.
Rua 35, n.º 27A-Parque Empresarial do Barreiro
Caixa Postal 5106
2831-904 Barreiro
☎: 21 206 91 00
☎: 21 206 91 96
e-mail: quimitec@quimitecnica.pt

CONTACTOS DE EMERGÊNCIA:
Número Nacional de Emergência ☎ 112
SOS-Venenos (INEM) ☎ 21 795 01 43

2. COMPOSIÇÃO/INFORMAÇÃO SOBRE OS COMPONENTES

IDENTIFICAÇÃO DA SUBSTÂNCIA/PREPARAÇÃO:
PAX-18, Solução de Polihidroxicloreto de Alumínio.

N.º CAS: 1327-41-9

3. IDENTIFICAÇÃO DOS PERIGOS

RISCOS PRINCIPAIS:
☎ Pode provocar irritação da pele e das mucosas.

INALAÇÃO:
☎ Pode provocar irritação.

CONTACTO COM A PELE:
☎ Pode provocar irritação da pele, e.g., vermelhidão, eczemas.

CONTACTO COM OS OLHOS:
☎ Pode provocar queimaduras.

INGESTÃO:
☎ Pode provocar indisposição e vômitos.

RISCOS AMBIENTAIS:
☎ O produto pode hidrolizar e formarem-se precipitados de hidróxidos metálicos (dependendo do nível de diluição). A solubilidade do alumínio depende do pH.



FICHA DE SEGURANÇA

PAX 18

4. PRIMEIROS SOCORROS

INALAÇÃO:

- ☉ Respirar ar fresco.
- ☉ Permanecer em repouso.
- ☉ Lavar o nariz e a boca com água.

CONTACTO COM A PELE:

- ☉ Remover as roupas contaminadas.
- ☉ Lavar a pele com água.

CONTACTO COM OS OLHOS:

- ☉ Lavar os olhos com água abundantemente (mínimo 15 minutos).
- ☉ Procurar ajuda médica.

INGESTÃO:

- ☉ Beber leite ou água.
- ☉ Não provocar vômitos.
- ☉ Procurar ajuda médica.

5. MEDIDAS DE COMBATE A INCÊNDIO

MEIOS DE EXTINÇÃO ADEQUADOS:

- ☉ O produto por si só não é inflamável.
- ☉ Seleccionar métodos adequados de extinção para outros materiais envolvidos e/ou circunstâncias do incêndio.

MEIOS CONTRA-INDICADOS:

- ☉ Nenhum.

RISCOS ESPECÍFICOS:

- ☉ Decomposição térmica (>200°C) pode provocar vapores de HCl.

EQUIPAMENTO ESPECIAL DE PROTECÇÃO:

- ☉ O pessoal de combate ao incêndio deve utilizar equipamento de protecção adequado.

6. MEDIDAS A TOMAR EM CASO DE FUGA/DERRAME ACIDENTAL

PRECAUÇÕES INDIVIDUAIS:

- ☉ Usar vestuário de protecção adequado.

PRECAUÇÕES AMBIENTAIS:

- ☉ Evitar que o produto entre na rede de esgotos.

MÉTODO DE LIMPEZA NO SOLO:

- ☉ Lavar a zona de derrame com água abundante.
- ☉ Se possível neutralizar com hidróxido de cálcio (cal apagada).

MÉTODO DE LIMPEZA NA ÁGUA:

- ☉ Informar as autoridades responsáveis (Protecção Civil)

**FICHA DE SEGURANÇA****PAX 18****7. MANUSEAMENTO E ARMAZENAGEM****PRECAUÇÕES HABITUAIS DE SEGURANÇA E HIGIENE NA MANIPULAÇÃO DE PRODUTOS QUÍMICOS.****CONDIÇÕES DE ARMAZENAMENTO:**

- Os contentores devem ser de um material resistente a ácido (poliester-fibra de vidro, polietileno, polipropileno).

ESTABILIDADE DE ARMAZENAMENTO:

- Aproximadamente 6 meses.

8. CONTROLO DA EXPOSIÇÃO/PROTECÇÃO INDIVIDUAL**MEDIDAS TÉCNICAS DE REDUÇÃO DA EXPOSIÇÃO:**

- Identificação da área e métodos de trabalho que previnam o contacto directo com o produto.

EQUIPAMENTO DE PROTECÇÃO INDIVIDUAL:

- Deve usar roupa de protecção.
- Usar óculos de segurança com protecções laterais.
- Equipamento para a lavagem dos olhos.

9. PROPRIEDADES FÍSICAS E QUÍMICAS

ASPECTO	Amarelado, límpido
CHEIRO	Insignificante
pH (SOLUÇÃO 1% V/V)	3,9 ± 0,2
TEMPERATURA DE EBULIÇÃO	110 ± 10°C
FLASH POINT	Nenhum
TEMPERATURA DE DECOMPOSIÇÃO	200°C
DENSIDADE (25°C)	1,36 ± 0,02 g/cm ³
SOLUBILIDADE EM ÁGUA	Completamente Solúvel a 20°C
SOLUBILIDADE EM SOLVENTES ORGÂNICOS	Nenhuma

10. ESTABILIDADE E REACTIVIDADE**CONDIÇÕES A EVITAR:**

- Contacto com o clorito, o hipoclorito e o sulfito.

MATERIAIS A EVITAR:

- Aço-Carbono e superfícies galvanizadas.

DECOMPOSIÇÃO EM PRODUTOS PERIGOSOS:

- Decomposição térmica (>200°C) pode libertar vapores de HCl.

11. INFORMAÇÕES TOXICOLÓGICAS

- LD50 (via oral/rato) mg/kg = Informação não disponível.
- LD50 (via intraperitoneal/rato) mg/kg = Informação não disponível.
- TLV (US) = 2 mg Al/m³.



FICHA DE SEGURANÇA

PAX 18

12. INFORMAÇÕES ECOLÓGICAS

- ☉ Limite de concentração tóxica (algas) = $1,75 \pm 0,25$ mg/l.
- ☉ Limite de concentração tóxica (protozoários, microregma) = 12 mg/l.

O produto é uma substância/preparação inorgânica.
Se o produto hidrolizar, podem formar-se precipitados de hidróxidos metálicos (pH 5-7) o que faz com que o pH da água diminua.
Se existirem fosfatos na água podem formar-se complexos de fosfatos metálicos.

13. CONSIDERAÇÕES SOBRE RESÍDUOS

RESÍDUOS/PRODUTO NÃO UTILIZADO:

- ☉ Diluir com água.
- ☉ Neutralizar com hidróxido de cálcio (cal apagada).

EMBALAGENS CONTAMINADAS:

- ☉ Proceder de acordo com a legislação nacional (envio para aterro autorizado).

14. INDICAÇÕES RELATIVAS AO TRANSPORTE

PLACA DE TRANSPORTE SINALIZADORA:

Não sujeito a regulamentação.

ADR (RPE):

Não sujeito a regulamentação.

CÓDIGO IMO-IMDG:

Não sujeito a regulamentação.

N.º EINECS: 215-4772

N.º ONU:

Não sujeito a regulamentação.

N.º CAS: 1327-41-9

15. INFORMAÇÕES SOBRE REGULAMENTAÇÃO

CLASSIFICAÇÃO E ROTULAGEM DE ACORDO COM AS DIRECTIVAS DA EU:

SÍMBOLOS:

Xi - IRRITANTE

FRASES TIPO R:

R36	Irritante para os olhos
R37	Irritante para o sistema respiratório
R38	Irritante para a pele

QUIMITÉCNICA.COMComércio e Indústria Química, S.A.
Grupo CUF**FICHA DE SEGURANÇA****PAX 18****FRASES TIPO S:**

S26	Em contacto com os olhos, lavar imediatamente com água abundantemente e procurar ajuda médica
S28	Em contacto com a pele lavar imediatamente com água abundantemente
S37	Usar roupas protectoras e luvas de plástico

16. OUTRAS INFORMAÇÕES

Todas as informações constantes desta ficha estão baseadas nos conhecimentos actuais.
A **QUIMITÉCNICA.COM-COMÉRCIO E INDÚSTRIA QUÍMICA, S.A.** não aceita qualquer responsabilidade pelo uso que possa ser feito destas informações.

15-11-1995 18:35

TMG - ACAB. TEXTÉIS, SA.

351 053 531616

P.01

 QUIMITÉCNICA SERVIÇOS COMÉRCIO E INDÚSTRIA DE PRODUTOS QUÍMICOS, S. A.	SULFATO DE ALUMÍNIO	ESP 01 - 01
	ESPECIFICAÇÃO	EDIÇÃO 03 MARÇO/95

- DESIGNAÇÃO COMERCIAL**SULFATO DE ALUMÍNIO SÓLIDO, 17% Al_2O_3** **- Nº CAS - 10043 - 01 - 3****- COMPOSIÇÃO QUÍMICA**

**CÓPIA
NÃO CONTROLADA**

	GARANTIDO ^{a)}	TÍPICO	MÉTODO/NORMA
Alumina total (Al_2O_3 , %)	≥ 17		PrEN1302
Alumina livre (Al_2O_3 , %)	$< 0,8$		"
Ferro total (Fe mg/kg)	< 50		"
Insolúveis em água (%)	$< 0,1$		"
pH (sol.aq. 1%)	$3,7 \pm 0,2$		Potenciometria
Arsénio (As mg/kg)	$< 0,5$		ISO 3359 ou ICP
Chumbo (Pb mg/kg)	< 1		ICP
Cádmio (Cd mg/kg)	$< 0,3$		"
Mercurio (Hg mg/kg)	$< 0,4$		"
Crómio (Cr mg/kg)		< 1	"
Níquel (Ni mg/kg)		$< 1,7$	"
Antimónio (Sb mg/kg)		< 1	"
Selénio (Se mg/kg)		< 3	"

a) Os valores "garantidos" foram calculados para um nível de confiança de 95%

b) ICP = Espectrofotometria de ICP (Inductively Coupled Plasma)

- CARACTERÍSTICAS FÍSICAS

Granulometria		
Superior	a 2 mm	1,5 % max
Inferior	a 0,5 mm	50 % max
Massa volúmica aparente (g/cm^3)		1,0 (aprox)

- PRINCIPAIS APLICAÇÕES

Tratamento de águas para consumo humano

- APRESENTAÇÃO COMERCIAL

a) Expedição a granel - Cisterna até 25 t

b) Expedição embalado - Sacos de válvula de 50kg, em polietileno

- OUTRAS INFORMAÇÕESConsultar **FICHA TÉCNICA FT 01**

15-11-1995 18:35

TMG - ACAB. TEXTÉIS, SA.

351 053 531616

P.02

 QUIMITÉCNICA SERVIÇOS COMÉRCIO E INDÚSTRIA DE PRODUTOS QUÍMICOS, S. A.	FICHA TÉCNICA	FT 01
	SULFATO DE ALUMÍNIO	Pag. 1/7 Ed. 01 Data: JULHO/94

1. IDENTIFICAÇÃO

- 1.1. Nome químico: Sulfato de Alumínio
 1.2. Fórmula química: $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$
 1.3. Número CAS
 $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 10043-01-3$
 $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 16\text{H}_2\text{O}$: 16828 - 11 - 8
 $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 18\text{H}_2\text{O}$: 7786 - 13 - 8

**CÓPIA
NÃO CONTROLADA**

- 1.4. Referência EINECS: 233 - 135 - 0

2. PROPRIEDADES FÍSICAS**2.1. Aspecto**

- Forma comercial sólida (17% Al_2O_3)
constituído por partículas brancas de dimensão variável, dependente do grau de moagem.
- Forma comercial líquida 8,2% Al_2O_3)
constituído por solução aquosa límpida e incolor.

- 2.2. Massa volumica das soluções aquosas de sulfato de alumínio a 15 °C
Ver tabela 1

TABELA 1

g Al_2O_3 /kg de solução	Massa volumica a 15 °C g/cm ³
77,0	1,310
78,6	1,315
80,2	1,320
81,8	1,325
83,4	1,330
85,0	1,335



QUIMITECNICA
SERVIÇOS COMÉRCIO E INDÚSTRIA
DE PRODUTOS QUÍMICOS, S. A.

FICHA TÉCNICA
SULFATO DE ALUMÍNIO

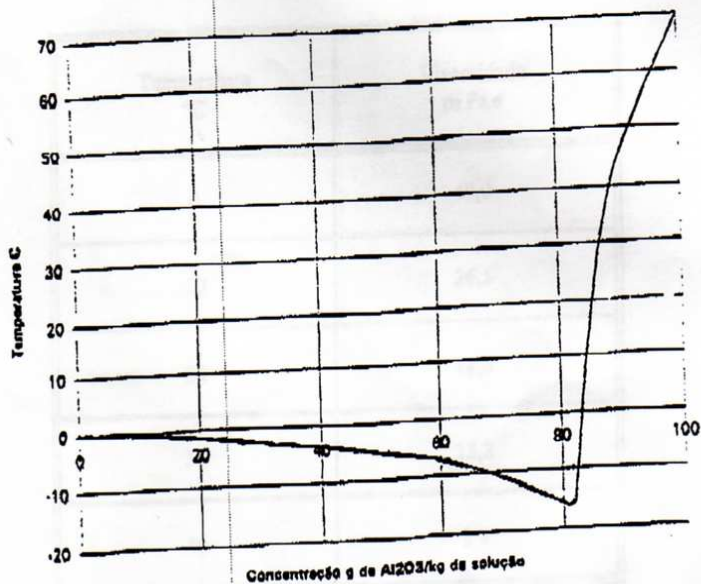
FT 01
Pag. 2/7
Ed. 01
Data: JULHO/94

2.3. Solubilidade

Solubilidade
A solubilidade depende da temperatura como é indicado no gráfico 1 que representa as temperaturas de saturação das soluções de sulfato de alumínio comercial.

GRÁFICO 1

Solubillidade do sulfato de aluminio



O limite pratico da solubilidade, depende da temperatura, do equipamento usado para dissolução e da forma sólida utilizada (pó, granulado).

A indicação do limite prático de solubilidade está indicado na tabela 2

TABELA 2

Temperatura °C	Solubilidade em g Al ₂ O ₃ /kg solução	Solubilidade em g da forma sólida (170g Al ₂ O ₃ /kg) /kg de solução
15	70	410

15-11-1995 18:36

TMG - ACAB. TEXTÉIS, SA.

351 053 531616

P.04

 QUIMITÉCNICA SERVIÇOS COMÉRCIO E INDÚSTRIA DE PRODUTOS QUÍMICOS, S. A.	FICHA TÉCNICA SULFATO DE ALUMÍNIO	FT 01 Pag. 3/7 Ed. 01 Data: JULHO/94
---	--	---

2.4. Viscosidade

As viscosidades de uma solução contendo 80g Al_2O_3 /kg, a diferentes temperaturas, são indicadas na tabela 3

TABELA 3

Temperatura °C	Viscosidade mPa.s
0	40,0
10	26,5
20	18,6
30	13,2
40	8,8

3. PROPRIEDADES QUÍMICAS

O sulfato de alumínio é ligeiramente ácido, na forma de sal hidratado ou em solução. Em soluções aquosas muito diluídas hidrolisa, formando precipitados de hidróxido de alumínio.

Na forma de sal hidratado é estável à temperatura ambiente. Com o aumento de temperatura perde progressivamente a água de cristalização, tornando-se anidro acima de 316°C.

Acima de 590°C decompõe-se em alumina e trióxido de enxofre.

4. CLASSIFICAÇÃO, EMBALAGEM E ROTULAGEM DE SUBSTÂNCIAS ERIGOSAS SEGUNDO O DEC. LEI 280 A/87 DE 17 DE JULHO 1987.

Classificação: Não classificado



**FICHA DE SEGURANÇA
SULFATO FÉRRICO
EM SOLUÇÃO**

**FS TAE 06-01
Pag.1/6
Ed.01
Data:Mar/05**

1. IDENTIFICAÇÃO DO PRODUTO E DA EMPRESA

1.1 Identificação da substância:

Nome do Produto: Sulfato férrico em solução

1.2 Utilização da substância

Principais aplicações: Tratamento de águas.

1.3 Identificação da Empresa

Fornecedor: Quimitecnica.Com - Comércio e Indústria Química SA
Endereço: Rua 35, nº 27A- Parque Empresarial do Barreiro
Caixa Postal 5106 2831-904 Barreiro
Telefone: 21 206 9100
Fax: 21 206 9196
E.mail: quimitecnica.com@quimitecnica.pt

1.4 Número de telefone de emergência:

QuimiTécnica.com: 21 206 91 00

Telefone do Centro de Informação Anti-Venenos: 808 250 143 INEM: 112

2. COMPOSIÇÃO / INFORMAÇÃO SOBRE OS COMPONENTES

Sulfato férrico

Formula Química: $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$

Número CAS: 10028-22-5

Número EINECS: 233-072-9

3. IDENTIFICAÇÃO DE PERIGOS

Provoca queimaduras na pele e olhos. Em caso de ingestão pode causar queimaduras no tracto gastro-intestinal, indisposição e vómitos.

4. PRIMEIROS SOCORROS

4.1. Inalação

Não é expectável que este produto apresente risco de inalação em condições normais de utilização. Em caso de formação e inalação de nevoeiros, retirar a vítima para um lugar bem arejado. Se não respirar, aplicar respiração artificial. Chamar um médico.



**FICHA DE SEGURANÇA
SULFATO FÉRRICO
EM SOLUÇÃO**

**FS TAE 06-01
Pag.2/6
Ed.01
Data:Mar/05**

4.2. Contacto com a pele

Remover a roupa contaminada. Lavar a pele com água durante pelo menos 15 minutos. Contactar um médico em caso de irritação persistente.

4.3. Contacto com os olhos

Com as pálpebras abertas, lavar com água corrente durante pelo menos 15 minutos. Contactar imediatamente um médico.

4.4. Ingestão

Se a pessoa não estiver inconsciente dar a beber água em abundância. Não provocar o vômito. Contactar imediatamente um médico.

5. MEDIDAS DE COMBATE A INCÊNDIOS

5.1. Meios adequados de extinção

O produto não é inflamável, utilizar os meios adequados às matérias em combustão.

5.2. Perigos particulares de incêndio e explosão

Pode libertar fumos tóxicos (SOx) em caso de incêndio.(T> 480 °C).

5.3. Equipamento de protecção para combate ao incêndio

O pessoal de combate ao incêndio deve utilizar equipamento autónomo de respiração de pressão positiva e vestuário de protecção de combate a incêndios (capacete, casaco, calças, luvas e botas)

6. MEDIDAS A TOMAR EM CASO DE FUGA ACIDENTAL

6.1. Precauções pessoais

Utilizar o equipamento de protecção adequado.Ver 8.

6.2. Precauções ambientais

Evitar que o produto entre na rede de esgotos ou cursos de água.



6.3. Métodos de limpeza

Em caso de derrame bombear o produto para um recipiente apropriado ou absorver o produto derramado com terra ou areia e recolher os resíduos em recipientes apropriados.

Se o derrame ocorrer na via pública, sinalizar o local e participar às Autoridades e Bombeiros.

7. MANUSEAMENTO E ARMAZENAGEM

7.1. Manuseamento

Medidas técnicas

O pessoal deve estar convenientemente instruído sobre os riscos do produto, utilização do equipamento de protecção individual e das medidas a tomar em caso de emergência.

Recomendações de segurança

As usuais para manuseamento de produtos químicos.

7.2. Armazenagem

Condições de armazenagem

Utilizar material resistente ao ácido (Ex: Fibra de vidro, PVC, PE ou outro material plástico). Manter as embalagens fechadas e em locais devidamente isolados de matérias incompatíveis. Os locais de descarga, armazenagem e utilização devem estar equipados com lava-olhos e chuveiros de emergência

Incompatibilidades

Metais, oxidantes e bases.

8. CONTROLO DA EXPOSIÇÃO/PROTECÇÃO INDIVIDUAL

Valor Limite de Exposição (8 horas/dia – média ponderada) : 1 mg /m³ Fe

Conforme NP 1796 de 2004

Estes limites aplicam-se apenas a nevoeiros (gotículas em suspensão no ar)

Protecção das mãos

Utilizar luvas protectoras em neoprene, PVC ou borracha.

Protecção dos olhos

Utilizar óculos de protecção.



**FICHA DE SEGURANÇA
SULFATO FÉRRICO
EM SOLUÇÃO**

FS TAE 06-01 Pag.4/6 Ed.01 Data:Mar/05

Protecção da pele

Utilizar vestuário de protecção e luvas em neoprene, PVC ou borracha.

Equipamento de emergência colectivo

Lava olhos e chuveiros de emergência localizados nas proximidades da área de trabalho.

Medidas de Higiene

Não comer, beber ou fumar durante a utilização.

Tomar sempre banho após o trabalho.

Protecção Ambiental

Respeitar a regulamentação sobre efluentes aquosos (Decreto – Lei 238/98)

VLE (valores limites de emissão):

Ferro total 2,0 mg/l Fe

Sulfatos: 2000 mg/l SO₄

9. PROPRIEDADE FÍSICAS E QUÍMICAS

Aspecto: Solução

Cor: Castanha

Odor: Insignificante

Temperatura de ebulição: 102,5 ± 2,5°C

Temperatura de decomposição: 480°C

Temperatura de inflamação: Não aplicável

pH: 2,0± 0,5 (solução a 1% v/v)

Densidade relativa (água=1): 1,56 ± 0,2 @ 20°C

Miscibilidade em água: Miscível

10. ESTABILIDADE E REACTIVIDADE

Estabilidade:

Estável nas condições de armazenagem recomendadas (ver 7).

Reacções perigosas:

Sofre decomposição térmica a temperaturas superiores a 480°C, originando gases tóxicos (SO_x).



**FICHA DE SEGURANÇA
SULFATO FÉRRICO
EM SOLUÇÃO**

**FS TAE 06-01
Pag.5/6
Ed.01
Data:Mar/05**

Reage com forte libertação de calor com bases fortes. Risco de reacção violenta com oxidantes, nomeadamente cloritos. Em contacto com hipocloritos origina a libertação de cloro (gás tóxico)

Materiais a evitar:

Evitar contacto com metais (corrosivo).

11. INFORMAÇÃO TOXICOLÓGICA

Toxicidade aguda:

Oral: $DL_{50} = 2140$ mg / kg (ratazana)

Efeitos para a saúde:

Contacto com os olhos:

Provoca queimaduras.

Contacto com a pele:

Pode provocar vermelhidão, irritações ou queimaduras.

Ingestão:

Provoca náuseas, vómitos e queimaduras ao longo do tracto gastro-intestinal.

Inalação:

Não é expectável que este produto apresente risco de inalação

12. INFORMAÇÃO ECOLÓGICA

Ecotoxicidade

CL_{50} para peixes (*Gambusia Affinis*) / 96 h : 37,2 mg/l

Mobilidade

Absorção/dessorção: Infiltra-se rapidamente no solo. Elevada solubilidade em água.

Persistência e degradabilidade

Pode formar precipitados de hidróxidos de ferro no meio aquático.

Potencial de bioacumulação

Não aplicável (produto inorgânico)

13. QUESTÕES RELATIVAS À ELIMINAÇÃO

Tratar os resíduos de acordo com a regulamentação local e nacional



**FICHA DE SEGURANÇA
SULFATO FÉRRICO
EM SOLUÇÃO**

**FS TAE 06-01
Pag.6/6
Ed.01
Data:Mar/05**

14. INFORMAÇÕES RELATIVAS AO TRANSPORTE

Este produto é abrangido pelos regulamentos aplicáveis ao transporte de mercadorias perigosas.

Nº ONU : 3264

Nº de Perigo : 80

Classificação ADR: Classe 8, Grupo de embalagem II, etiqueta nº 8

Designação para transporte: UN 3264, Líquido inorgânico corrosivo, ácido, 8, II, ADR

15. INFORMAÇÃO SOBRE REGULAMENTAÇÃO

Rotulagem: Portaria 732-A/96, DL 330-A/98, DL 195-A/2000, DL 222/2001, DL 154-A/2002

Classificação: Não incluído no Anexo I. Substância classificada voluntariamente de acordo com os critérios do Anexo VI.

C - Corrosivo

Frases Risco: R34 – Provoca queimaduras.

Frases Segurança: S26 – Em caso de contacto com os olhos, lavar imediata e abundantemente com água e consultar um especialista.

S36/37/39 - Usar vestuário de protecção, luvas e equipamento protector para a vista / face adequados.

16. OUTRAS INFORMAÇÕES

Ficha de Segurança conforme a Directiva 2001/58/EC

Todas as informações constantes desta ficha estão baseadas nos conhecimentos actuais.

A Quimitécnica não aceita qualquer responsabilidade pelo uso que possa ser feito destas informações.


**FISPQ - FICHA DE INFORMAÇÃO DE SEGURANÇA
PARA PRODUTO QUÍMICO**

PRODUTO

NALCO 71408

TELEFONE PARA EMERGÊNCIAS

Ver seção 16, Telefone de Emergência

1. IDENTIFICAÇÃO DO PRODUTO E DA EMPRESA

NOME DO PRODUTO : **NALCO 71408**

NATUREZA QUÍMICA : **TRATAMENTO DE ÁGUA RESIDUAL**

NOME DA EMPRESA : **NALCO EUROPE B.V.**
Postbus 627
2300 AP Leiden, The Netherlands

TELEFONE PARA EMERGÊNCIAS : **Ver seção 16, Telefone de Emergência**

Data de Revisão : **24.03.2005**

Número De Versão : **1.2**

NÚMEROS DE TELEFONE DE CONTACTO DA COMPANHIA

NALCO EUROPE B.V.	+31 71 5241 100	NALCO ITALIANA S.R.L. (I)	+39 06-542971
NALCO AB (SE)	+46 (0)8-50074000	NALCO Kft. (HU)	+36 (0)1 471 91 81
NALCO ANADOLU KIMYA (TR)	+90 216 5743464	NALCO LIMITED	+44 (0)1606 74488
NALCO APPLIED SERVICES OF EUROPE BV	+31 (0)73 6456880	NALCO NETHERLANDS B.V.	+31 (0)13-5952200
NALCO BELGIUM N.V./S.A. (B)	+32 (0)3-450 69 10	NALCO NORGE AS (NO)	+47 51 96 36 00
NALCO DANMARK A/S	+45-48195800	NALCO ÖSTERREICH Ges.m.b.H. (A)	+43(0)1 27026350
NALCO DEUTSCHLAND GmbH (D)	+49 (0)69-79340	NALCO POLSKA Sp.z.o.o. (PL)	+48 (0)32-3262750
NALCO ESPAÑOLA S.A. (E)	+34 93-4095555	NALCO PORTUGUESA LDA. (P)	+351 214130996
NALCO FINLAND OY (FI)	+358 (0)9 2517 4700	WYSS WASSERTECHNIK AG (CH)	+41 (0)52 235 38 38
NALCO FRANCE SAS	+33 (0)3 20 11 70 00		

2. COMPOSIÇÃO E INFORMAÇÃO SOBRE OS INGREDIENTES

Este produto não é classificado como perigoso conforme as Diretrizes 1967/548/EEC ou 1999/45/EC. As concentrações dos ingredientes activos estão abaixo dos limites de classificação.

INGREDIENTES	EINECS / ELINCS NO	SÍMBOLO	FRASES R / NOTAS	% APROX.
Destilado do petróleo	265-149-8	Xn	R65	10 - 25
Ácido adipico	204-673-3	Xi	R36	1 - 5
PEG isotridecyl ether	500-027-2	Xi, N	R41, R51/53	1 - 5

Refira-se à Seção 16 quanto aos descritores das frases de risco relevante e Notas.

3. IDENTIFICAÇÃO DE PERIGOS
CLASSIFICAÇÃO DE RISCO :

Este produto não é classificado como perigoso conforme as Diretrizes 1967/548/EEC ou 1999/45/EC. As concentrações dos ingredientes activos estão abaixo dos limites de classificação.

EFEITOS IMEDIATOS PARA A SAÚDE HUMANA :

NALCO EUROPE B.V. Postbus 627 · 2300 AP Leiden, , The Netherlands · 0031 71 5241100


**FISPQ - FICHA DE INFORMAÇÃO DE SEGURANÇA
PARA PRODUTO QUÍMICO**
PRODUTO
NALCO 71408
TELEFONE PARA EMERGÊNCIAS
Ver seção 16, Telefone de Emergência
INALAÇÃO :

Não é uma rota provável de exposição. Não se esperam efeitos adversos.

CONTATO COM A PELE :

Pode causar irritação com contato prolongado.

CONTATO COM OS OLHOS :

Pode causar irritação ligeira.

INGESTÃO :

Não é uma rota provável de exposição. Se engolido pode formar-se uma massa tipo gel que, na digestão, pode causar bloqueamento.

PERIGOS CRÔNICOS PARA A SAÚDE HUMANA :

Não esperam-se outros efeitos adversos diferentes dos mencionados acima.

4. MEDIDAS DE PRIMEIROS SOCORROS
INALAÇÃO :

Levar para o ar fresco, tratar os sintomas. Se os sintomas persistirem, chamar um médico.

CONTATO COM A PELE :

Lavar a área afetada com água. Se os sintomas persistirem, chamar um médico.

CONTATO COM OS OLHOS :

Absorva o excesso de material com um pano limpo ou toalha de papel. Lave bem as áreas afetadas com água. Obter socorro médico.

INGESTÃO :

Obter socorro médico. Não provocar vômito sem a recomendação do médico. Se consciente, lavar a boca e dar água para beber. Se o vômito é espontâneo, lavar a boca e dar a beber mais água.

NOTA PARA O MÉDICO :

Para controlar os sintomas e a situação clínica deve usar-se o juízo do médico, baseado nas reações individuais do paciente.

5. MEDIDAS DE COMBATE A INCÊNDIO
PONTO DE FULGOR :

Não inflamável

MEIOS DE EXTINÇÃO APROPRIADO :

Não é esperado que este produto se incendeie a menos que toda a água tenha evaporado. As substâncias orgânicas restantes podem pegar fogo. Usar meio extintor apropriado para o fogo circundante.

PERIGOS ESPECÍFICOS :

Baixo perigo; os líquidos podem arder se aquecidos a temperaturas iguais ou maiores do seu ponto de inflamação. A separação numa fase do produto pode ocorrer depois de prolongado armazenamento. A fase superior será dissolvente hidrocarboneto combustível. A água em contato com o produto provocará condições de pavimento escorregadio. Em caso de incêndio pode liberar óxidos do carbono (COx). Em caso de incêndio pode liberar óxidos do nitrogênio (NOx).



**FISPQ - FICHA DE INFORMAÇÃO DE SEGURANÇA
PARA PRODUTO QUÍMICO**

PRODUTO

NALCO 71408

TELEFONE PARA EMERGÊNCIAS

Ver seção 16, Telefone de Emergência

PROTEÇÃO DOS BOMBEIROS :

Em caso de incêndio, usar aparelho respiratório autônomo com máscara e roupas apropriadas.

6. MEDIDAS DE CONTROLE PARA DERRAMAMENTO OU VAZAMENTO

PRECAUÇÕES PESSOAIS :

Restringir adequadamente o acesso na área até que as operações de limpeza tenham se completado. Usar equipamento de proteção pessoal recomendado na Seção 8. Estanque ou reduza todos os vazamentos somente se for seguro. Ventilar a área do derramamento, se possível. Assegurar que a limpeza seja efetuada somente por pessoal treinado. Não tocar no material derramado. Ter o equipamento de emergência (para incêndios, derramamentos, vazamento, etc.) prontamente disponível. Notificar às autoridades adequadas de saúde, segurança e meio ambiente à nível federal, estadual e municipal. Derrames podem ser escorregadios.

MÉTODOS PARA LIMPEZA :

DERRAMAMENTOS PEQUENOS: Absorver com material absorvente. Colocar os resíduos em embalagens adequadas e devidamente rotuladas. Lavar a área afetada. **DERRAMAMENTOS GRANDES:** A água em contacto com o produto produzirá um gel voluminoso, escorregadio. Absorver tanto completamente como possível com material inerte ou serrim. NÃO regar a área até todas as traças de polímero sejam removidas. Contactar um tratador aprovado de resíduos para desprezar o material recuperado contaminado. Descartar o material conforme aos regulamentos indicados na Seção 13 (Considerações para Eliminação).

PRECAUÇÕES AO MEIO AMBIENTE :

Não contaminar águas superficiais.

7. MANUSEIO E ARMAZENAMENTO

MANUSEIO :

Não efetuar contato com olhos, a pele ou roupas. Não ingerir. Utilizar ventilação adequada. Não respirar os vapores / gases. Manter os recipientes fechados quando não estiverem em uso. Ter o equipamento de emergência (para incêndios, derramamentos, vazamento, etc.) prontamente disponível. Assegurar que todas as embalagens estão rotuladas. Agitar bem antes de usar.

CONDIÇÕES DE ARMAZENAGEM :

Proteger do congelamento. Armazenar em embalagens apropriadas e rotuladas. Armazenar os recipientes hermeticamente fechados. Armazenar separadamente de oxidantes.

MATERIAIS E PRODUTOS COMPATIVELIS PARA ARMAZENAMENTO E EMBALAGEM :

Politeno de alta densidade, Aço macio, Aço inoxidável 304, A compatibilidade com materiais plásticos pode variar, e recomendamos portanto que a compatibilidade seja testada anteriormente ao uso.

Usos Específicos :

TRATAMENTO DE ÁGUA RESIDUAL

Para dosagens específicas e aplicações personalizadas, entre em contato com seu representante Nalco.

8. CONTROLE DE EXPOSIÇÃO E PROTEÇÃO INDIVIDUAL

LÍMITES DE EXPOSIÇÃO OCUPACIONAL

As diretrizes de exposição não têm sido estabelecidas para este produto. Os limites de exposição disponíveis para os ingredientes são os seguintes:

NALCO EUROPE B.V. Postbus 627 · 2300 AP Leiden, , The Netherlands · 0031 71 5241100


**FISPQ - FICHA DE INFORMAÇÃO DE SEGURANÇA
PARA PRODUTO QUÍMICO**

PRODUTO

NALCO 71408

TELEFONE PARA EMERGÊNCIAS

Ver seção 16, Telefone de Emergência

País/Origem	Ingrediente(s)	Categoria:	ppm	mg/m3
ACGIH/TLV	Névoa do óleo (mineral)	TWA		5
BÉLGICA	Ácido adipico	TWA		5
DINAMARCA	Névoa do óleo (mineral) (nevoeiro)	TWA		1
	Ácido adipico	GV		5
IRELAND	Névoa do óleo (mineral) (nevoeiro)	HTP 8H HTP 15MIN		5 10
	Ácido adipico	TWA		5
ITÁLIA	Névoa do óleo (mineral) (nevoeiro)	HTP 8H HTP 15MIN		5 10
	Ácido adipico	TWA		5
HOLANDA	Névoa do óleo (mineral) (nevoeiro)	MAC TGG		5
	Ácido adipico	MAC TGG		5
NORUEGA	Névoa do óleo (mineral) (partículas)	GV		1
ESPAÑA	Névoa do óleo (mineral) (nevoeiro)	HTP 15MIN		10
	Ácido adipico	VLA-ED		5
SUÉCIA	Névoa do óleo (mineral) (nevoeiro)	NGV KTV		1 3
REINO UNIDO	Névoa do óleo (mineral) (nevoeiro)	TWA STEL		5 10

* Uma notação "pele" refere ao contribuição possível e significativa à exposição total por via cutânea, incluindo membranas mucosas e olhos.

MEDIDAS DE MONITOREO :

Um volume pequeno do ar é mantido com um absorvente ou barreira para prender a substância(s), que pode então ser removida e analisada como se descreva abaixo:

Ingrediente(s)	Método	Análise	Absorvente
Ácido adipico	OSHA: EUA CIM	Cromatografia de gás	XAD-2

MEDIDAS DE CONTROLE DE ENGENHARIA :

A utilização de ventilação e exaustão é recomendada para controlar as emissões perto da fonte. Amostras laboratoriais devem ser manipuladas em uma capela. Instale ventilação mecânica em locais confinados.

PROTEÇÃO INDIVIDUAL**RECOMENDAÇÃO GERAL :**

O uso e opção do equipamento pessoal da proteção são relacionados ao perigo do produto, o lugar do trabalho e a maneira o produto é segurado. No general, nós recomendamos como uma precaução mínima que os vidros de segurança com protetores de lado, e roupas de trabalho que protegem os braços, os pés e o corpo estejam usados. Além toda pessoa que visita uma área onde este produto seja segurado, deve ao menos desgastar vidros de segurança com protetores de lado. As normas européias aplicáveis podem ser encontradas em EN 166.

NALCO EUROPE B.V. Postbus 627 · 2300 AP Leiden , , The Netherlands · 0031 71 5241100


**FISPQ - FICHA DE INFORMAÇÃO DE SEGURANÇA
PARA PRODUTO QUÍMICO**

PRODUTO

NALCO 71408

TELEFONE PARA EMERGÊNCIAS

Ver seção 16, Telefone de Emergência

PROTEÇÃO RESPIRATÓRIA :

Onde as concentrações no ar podem exceder os limites dados nesta seção, o uso de uma máscara de filtro de meia cara ou um instrumento de respiração fornecido com ar é recomendado. Um material apropriado para filtro depende da quantidade e o tipo de produtos químicos que estão sendo segurados. Considere o uso do tipo de filtro: A-B-E-K-P. As normas européias podem ser encontrados em EN 141, EN 143 e EN 371. Em caso de emergência ou em caso de entrar em áreas de concentrações desconhecidas, deve-se usar um aparelho respiratório autônomo com pressão positiva. Se necessário proteção respiratória, instituir um programa completo de proteção respiratória, incluindo seleção, provas de ajuste, treino, manutenção e inspeção.

PROTEÇÃO DAS MÃOS :

Ao segurar este produto, o uso de guanteletes químicos é recomendado. A opção de luvas de trabalho depende das condições do trabalho e que produtos químicos são segurados, mas nós temos experiência positiva sob condições ligeras usando as luvas feitas de PVC. As luvas devem ser substituídas imediatamente se sinais da degradação forem observados. Se o tempo que tarda esta substância para cruzar esta luva não esta determinada para esta preparação, consultar os fabricantes do PPE. As normas européias aplicáveis podem ser encontradas em EN 374.

PROTEÇÃO DA PELE E DO CORPO :

Veja advertências gerais. As normas européias aplicáveis podem ser encontradas em EN 345.

PROTEÇÃO DOS OLHOS :

Usar óculos de segurança bem aderentes. As normas européias aplicáveis podem ser encontradas em EN 166.

MEDIDAS DE HIGIENE :

Usar meios de trabalho correctos e práticas de higiene pessoal para evitar a exposição. Recomenda-se a disponibilidade dum lava-olhos. Recomenda-se que haja disponível um chuveiro de segurança. Se as roupas foram contaminadas, removê-las e lavar bem a área afetada. Lavar as roupas contaminadas antes de utilizá-las novamente. Lava-se sempre completamente após ter segurado substâncias químicas. Ao segurar este produto nunca come, beba algo, ou fume.

9.	PROPRIEDADES FÍSICO-QUÍMICAS
-----------	-------------------------------------

ESTADO FÍSICO Líquido

COR Branco amarelado

CHEIRO Neutro

PONTO DE FULGOR : Não inflamável

DENSIDADE RELATIVA 1.04

SOLUBILIDADE EM ÁGUA Emulsificável

VISCOSIDADE 750 cps (20 °C)

PONTO DE CONGELAÇÃO -14 °C

PONTO DE EBULIÇÃO 100 °C Mínimo

Nota: Estas propriedades físicas são valores típicos para este produto e são sujeitas à mudança.


**FISPQ - FICHA DE INFORMAÇÃO DE SEGURANÇA
PARA PRODUTO QUIMICO**

PRODUTO

NALCO 71408

TELEFONE PARA EMERGÊNCIAS

Ver seção 16, Telefone de Emergência

10. ESTABILIDADE E REACTIVIDADE
CONDIÇÕES ESPECÍFICAS DE INSTABILIDADE :

Estável em condições normais.

RISCO DE POLIMERIZAÇÃO :

Não ocorre risco de polimerização.

CONDIÇÕES A EVITAR :

Evitar as temperaturas abaixo de 0 °C e por encima de 93 °C, as quais fazem precipitar o polímero. Evite extremos de temperatura.

MATERIAIS OU SUBSTÂNCIAS INCOMPATÍVEIS :

Adição de água origina um gel., O contato com oxidantes fortes (por ex. cloro, peróxidos, cromatos, ácido nítrico, perclorato, oxigênio concentrado, permanganato) pode gerar calor, incêndio, explosões e/ou vapores tóxicos.

PRODUTOS PERIGOSOS DA DECOMPOSIÇÃO :

Em condições de incêndio: Óxidos de carbono, Óxidos de nitrogênio

11. INFORMAÇÕES TOXICOLÓGICAS

Os resultados seguintes são para o produto.

TOXICIDADE ORAL AGUDA :

Espécies	LD50
Ratazana	> 5,000 mg/kg

Substância provada
Produto

SENSIBILIZAÇÃO :

Este produto não é suspeito de ser um sensibilizador.

CARCINOGENESE :

Nenhum componente deste produto está relacionado como sendo cancerígeno pela International Agency for Research on Cancer (IARC), pela National Toxicology Program (NTP), o pela American Conference of Governmental Industrial Hygienists (ACGIH).

Para obter informações adicionais do risco da preparação, consulte a seção 3 e 12.

12. INFORMAÇÕES ECOLÓGICAS
EFEITOS ECOTOXICOLÓGICOS :

Os testes para polímeros representativos foram executados na água ambientalmente relevante com carbono orgânico dissolvido (DOC: 4.5 mg/l). Os efeitos nos organismos aquáticos são devido à modalidade (não-sistêmicos) externa da ação, por exemplo, sufocação ou imobilização. Na presença do material suspenso, por exemplo, DOC, os polímeros são limitados ao material suspenso e a bioavaliabilidade é reduzida substancialmente. Em consequência, os efeitos esperam-se ser mais baixos.


**FISPQ - FICHA DE INFORMAÇÃO DE SEGURANÇA
PARA PRODUTO QUÍMICO**

PRODUTO

NALCO 71408

TELEFONE PARA EMERGÊNCIAS

Ver seção 16, Telefone de Emergência

RESULTADOS AGUDOS NO PEIXES :

Espécies	Duração da exposição	LC50	Método	Substância provada
Peixe zebra	96 hrs	1 - 10 mg/l		Polímero representativo testado na água com DOC

RESULTADOS AGUDOS NOS INVERTEBRADOS :

Espécies	Duração da exposição	LC50	EC50	Método	Substância provada
Pulga da água (Daphnia magna)	48 hrs	10 - 100 mg/l			Polímero representativo testado na água com DOC

DADOS ECOLÓGICOS ADICIONAIS:

NOEC na minhoca: > 1000 mg/l (polímero representativo) Informação de AOX: O produto não contém nenhum halogênio orgânico. A descarga em pequenas quantidades para unidades biológicas das plantas de tratamento de esgotos não afetará a eficiência do processo de lamas activadas.

MOBILIDADE :

O produto é eliminado da fase aquosa, em grande parte, por um processo abiótico (absorção em lama activada).

PERSISTÊNCIA E DEGRADAÇÃO :

Demanda Química de Oxigénio (DQO) : 1,200,000 mg/l

Demanda Biológica de Oxigénio (5 dias DBO) : Degradação biológica: Aprox. 60-70% (DIN EN 29888)

"Degradação abiótica: Hidrólise > 70 % , 28 dias a pH 6-8, isto é equivalente a uma rápida biodegradabilidade conforme a DSD 67 / 548 Anexo VI, Método EU C7, OECD 111 "

POTENCIAL DE BIOACUMULAÇÃO

A eliminação da fase acuosa, via precipitação ou floculação, é possível. Nenhum bioaccumulation ocorrerá. O tamanho grande do polímero em incompatível com transporte através das membranas celulares.

13. CONSIDERAÇÕES SOBRE TRATAMENTO E DISPOSIÇÃO

Se este preparado se tornar um resíduo, o usuário final deverá definir e atribuir o código mais apropriado baseado no European Waste Catalogue. Use apenas empresas autorizadas. Siga o estabelecido nos regulamentos locais, nacionais e da CE.

Desprezar num incinerador aprovado ou numa planta de tratamento de resíduos, conforme aos regulamentos aplicáveis. Não tirar para os esgotos ou para o lixo. Este produto não se reduz a cinzas e pode ser queimado direto em equipamento apropriado. Este produto NÃO é apto para eliminação por sumidouros municipais, esgotos, cursos naturais de água ou rios.

Os tambores vazios devem ser levados para reciclagem, recuperação ou serem jogados fora por uma empresa devidamente qualificada ou licenciada.

NALCO EUROPE B.V. Postbus 627 · 2300 AP Leiden, , The Netherlands · 0031 71 5241100


**FISPQ - FICHA DE INFORMAÇÃO DE SEGURANÇA
PARA PRODUTO QUÍMICO**

PRODUTO

NALCO 71408

TELEFONE PARA EMERGÊNCIAS

Ver seção 16, Telefone de Emergência

EUROPE WASTE CODE :

16 03 06 - LOTES FORA DE ESPECIFICAÇÃO E PRODUTOS NÃO UTILIZADOS. Resíduos orgânicos diferentes dos mencionados em 16 03 05. Se este produto for usado em processos posteriores, o usuário final deverá redefinir e atribuir o código mais apropriado baseado no European Waste Catalogue .

14. INFORMAÇÕES SOBRE TRANSPORTE

A informação nesta seção é para referência somente e não deve substituir um papel específico para uma ordem do transporte. Anote por favor que o nome correcto do embarque/classe de risco podem variar segundo embalagem, propriedades e modo de transporte.

TRANSPORTE TERRESTRE

Nome Apropriado para Embarque :

O PRODUTO NÃO É REGULAMENTADO DURANTE SEU TRANSPORTE**TRANSPORTE AÉREO**

Nome Apropriado para Embarque :

O PRODUTO NÃO É REGULAMENTADO DURANTE SEU TRANSPORTE**TRANSPORTE MARÍTIMO (IMDG/IMO)**

Nome Apropriado para Embarque :

O PRODUTO NÃO É REGULAMENTADO DURANTE SEU TRANSPORTE
15. INFORMAÇÕES REGULATÓRIAS
CLASSIFICAÇÃO E ROTULAGEM :

Esta preparação não é regulada, entretanto, recomendamos as seguintes medidas de precaução:

Contém:..Distillado do petróleo

INFORMAÇÕES SOBRE SEGURANÇA

S24/25 - Evitar o contato com a pele e os olhos.

S37/39 - Usar luvas e equipamento de proteção ocular/facial adequados.

REGULAÇÕES NACIONAIS ALEMANHA

WGK 2 (Anexo 4)

REGULAÇÕES NACIONAIS SUIÇA

BAGT-Nr 616100

Classe de Toxicidade: Livrement

LEIES INTERNACIONAIS DO CONTROLE QUÍMICO

NALCO EUROPE B.V. Postbus 627 · 2300 AP Leiden , , The Netherlands · 0031 71 5241100


**FISPQ - FICHA DE INFORMAÇÃO DE SEGURANÇA
PARA PRODUTO QUÍMICO**

PRODUTO

NALCO 71408

TELEFONE PARA EMERGÊNCIAS

Ver seção 16, Telefone de Emergência

ESTADOS UNIDOS

Os ingredientes químicos deste produto estão no inventário TSCA 8(b) (40 CFR 710) ou são vendidas comercialmente sob a isenção de polímero (40 CFR 723.250).

EUROPA

As substâncias contidas nesta preparação têm sido revistas para cumprir com os inventários EINECS e ELINCS.

16. OUTRAS INFORMAÇÕES

FRASES E NOTAS RELEVANTES DE RISCO

R36/38 - Irritante para os olhos e pele.

R41 - Risco de graves lesões oculares.

R51/53 - Tóxico para os organismos aquáticos, podendo causar efeitos negativos a longo prazo no ambiente aquático.

R65 - Nocivo: pode causar danos nos pulmões se ingerido.

A folha de dados de segurança do material deste produto contém informações sobre saúde e segurança. O produto deve ser usado em aplicações condizentes com nossa literatura. As pessoas que manuseiam este produto devem ser informadas das precauções de segurança recomendadas e devem ter acesso a essa informação. Para quaisquer outros usos devem ser avaliadas as exposições a fim de que práticas adequadas de manuseio e programas de treinamento possam ser estabelecidos para garantir operações seguras no local de trabalho. Consulte seu representante de vendas local para obter maiores informações.

TELEFONE PARA EMERGÊNCIAS

Trans-europeu	+32-(0)3-575-5555
Bélgica / Luxemburgo	+32-(0)3-575-0330
República Tcheca	+420-602-669421
Dinamarca	+47-22-33-69-99
Finlândia	+358-(0)9-4711
França / Suíça francesa	+33-(0)6-11-07-32-81
Alemanha / Áustria / Suíça alemã	+49-(0)6232-130128
Hungria	+36-30-9-506-447
Itália / Suíça italiana	+39-333-210-7947
Holanda	+32-(0)3-575-0330
Noruega	+47-22-33-69-99
Polónia	+48-(0)601-66-2626
Portugal	+351-91-911-1399
Rússia / Bielorrússia	+7-812-449-0474
República eslovaca	+421-(0)905-585-938
Espanha	+34-977-551577
Suécia	+47-22-33-69-99
UAE	+44-(0)7071-223-738
Reino Unido e República de Irlanda	+44-(0)7071-223-738
Nal fleet internacional	+32-(0)3-575-5555

NÚMEROS TELEFÔNICOS DO CENTRO DE CONTROLE DE ENVENENAMENTO

Bélgica	+32-70-245245
---------	---------------

NALCO EUROPE B.V. Postbus 627 • 2300 AP Leiden, , , The Netherlands • 0031 71 5241100


**FISPQ - FICHA DE INFORMAÇÃO DE SEGURANÇA
PARA PRODUTO QUIMICO**

PRODUTO

NALCO 71408

TELEFONE PARA EMERGÊNCIAS

Ver seção 16, Telefone de Emergência

República Tcheca	+420 224 91 92 93
França	+33-(0)145-42-59-59 ORFILA
República eslovaca	+421 (0)2 5477 4166

Preparado por : SHE Department

Data de Revisão : 24.03.2005

Número De Versão : 1.2

INFORMAÇÕES REVISTAS: Alterações significativas nos regulamentos e informações de saúde para esta revisão são indicadas por uma barra na margem esquerda do MSDS.

Os números mencionados na Ficha de Segurança estão dados no formato: 1 ,000,000 = 1 milhão e 1,000 = 1 milhar

D. Tratamento Biológico por Lamas Activadas

D.1 Ensaio com Recirculação de Biomassa

Nas Tabela D.1 a Tabela D.3 são apresentados as características do efluente dentro do reator no tratamento biológico por lamas activadas com recirculação de biomassa.

Tabela D.1 Características do efluente no reator biológico.

Data: 22/04/08	Data: 26/04/08
Condições no reator	Condições no reator
$pH = 6,53$	$pH = 7,30$
$Q_a = 0,3 \text{ L/h}$	$Q_a = 0,5 \text{ L/h}$
$SST = 812 \text{ mg/L}$	$SST = 832 \text{ mg/L}$
$SSV = 700 \text{ mg/L}$	$SSV = 710 \text{ mg/L}$
$CQO = 20 \text{ mg/L}$	$CQO = 25 \text{ mg/L}$
$COT = 10,88 \text{ mg/L}$	$COT = 12,65 \text{ mg/L}$
$OD = 8,34 \text{ mg/L}$	$OD = 8,41 \text{ mg/L}$
$T = 20 \text{ }^{\circ}\text{C}$	$T = 20 \text{ }^{\circ}\text{C}$

Nas Figura D.1 a Figura D.5 são apresentadas as variações de concentração de oxigénio ao longo do tempo, que permitiram calcular as respectivas taxas de consumo de oxigénio.

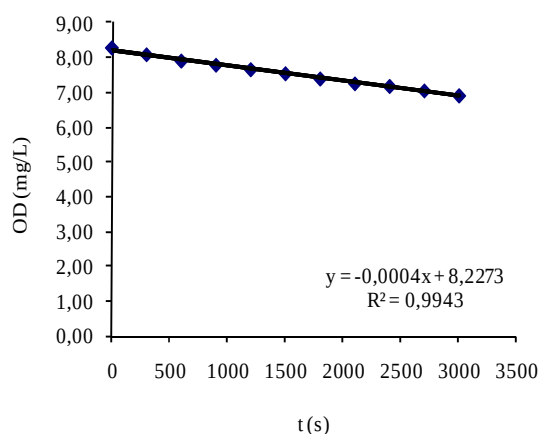


Figura D.1 Taxa de consumo de oxigénio = $0,0004 \text{ mg/(L.s)} = 1,44 \text{ mg/(L.h)}$.

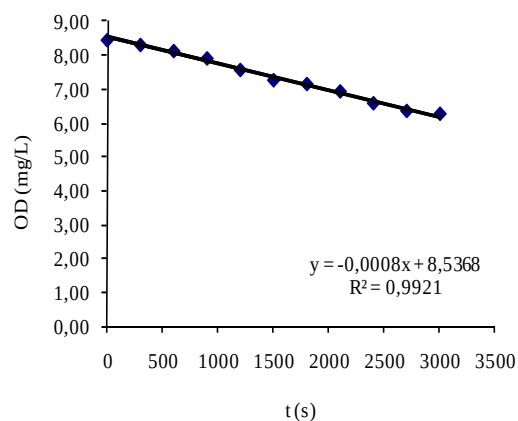


Figura D.2 Taxa de consumo de oxigénio = $0,0008 \text{ mg/(L.s)} = 2,88 \text{ mg/(L.h)}$.

APÊNDICE D

Tabela D.2 Características do efluente no reactor biológico.

Data: 30/04/08	Data: 03/05/08
Condições no reactor	Condições no reactor
$pH = 7,20$	$pH = 7,56$
$Q_a = 0,7 \text{ L/h}$	$Q_a = 1,0 \text{ L/h}$
$SST = 842 \text{ mg/L}$	$SST = 867 \text{ mg/L}$
$SSV = 720 \text{ mg/L}$	$SSV = 750 \text{ mg/L}$
$CQO = 31 \text{ mg/L}$	$CQO = 45 \text{ mg/L}$
$COT = 14,19 \text{ mg/L}$	$COT = 14,86 \text{ mg/L}$
$OD = 8,37 \text{ mg/L}$	$OD = 8,35 \text{ mg/L}$
$T = 20 \text{ }^{\circ}\text{C}$	$T = 20 \text{ }^{\circ}\text{C}$

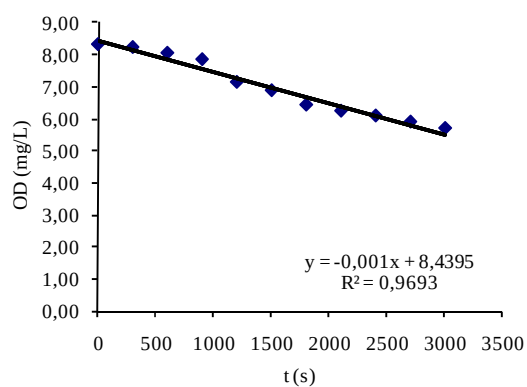


Figura D.3 Taxa de consumo de oxigénio = $0,001 \text{ mg/(L.s)} = 3,6 \text{ mg/(L.h)}$.

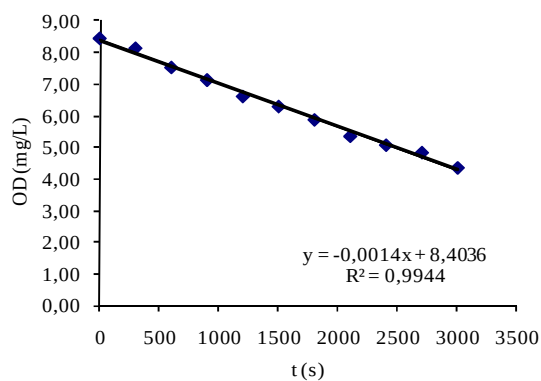


Figura D.4 Taxa de consumo de oxigénio = $0,0014 \text{ mg/(L.s)} = 5,04 \text{ mg/(L.h)}$.

Tabela D.3 Características do efluente no reactor biológico

Data: 03/05/08
Condições no reactor
$pH = 7,03$
$Q_a = 1,2 \text{ L/h}$
$SST = 890 \text{ mg/L}$
$SSV = 780 \text{ mg/L}$
$CQO = 50 \text{ mg/L}$
$COT = 15,97 \text{ mg/L}$
$OD = 8,33 \text{ mg/L}$
$T = 20 \text{ }^{\circ}\text{C}$

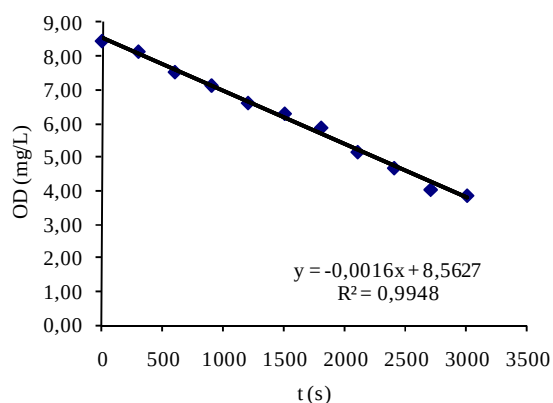


Figura D.5 Taxa de consumo de oxigênio = $0,0016 \text{ mg/(L.s)} = 5,8 \text{ mg/(L.h)}$.

Na Tabela D.4 apresentam-se as eficiências de remoção de CQO, COT e SST no tratamento biológico com recirculação de biomassa.

Tabela D.4 Eficiência de remoção de CQO, COT e SST no tratamento biológico por lamas activadas.

Q_a (L/h)	Eficiência de remoção CQO (%)	Eficiência de remoção COT (%)	Eficiência de remoção SST (%)
0,3	95	87	99
0,5	94	85	98
0,7	93	84	98
1,0	90	82	97
1,2	89	81	96

D.2 Ensaio sem Recirculação de Biomassa

Nas Tabela D.5 a Tabela D.7 são apresentados as características do efluente no reactor de tratamento biológico por lamas activadas sem recirculação de biomassa.

Tabela D.5 Características do efluente no reactor biológico.

Data: 29/05/08	Data: 30/05/08
Condições no reactor	Condições no reactor
pH = 7,02	pH = 7,13
$Q_a = 0,3 \text{ L/h}$	$Q_a = 0,5 \text{ L/h}$
SST = 730 mg/L	SST = 740 mg/L
SSV = 610 mg/L	SSV = 615 mg/L
CQO = 25 mg/L	CQO = 28 mg/L
COT = 10,24 mg/L	COT = 12,68 mg/L
OD = 8,38 mg/L	OD = 8,36 mg/L
T = 20 °C	T = 20 °C

APÊNDICE D

As Figura D.6 a Figura D.11 são apresentadas os valores de OD que permitiram calcular as taxas de consumo de oxigénio.

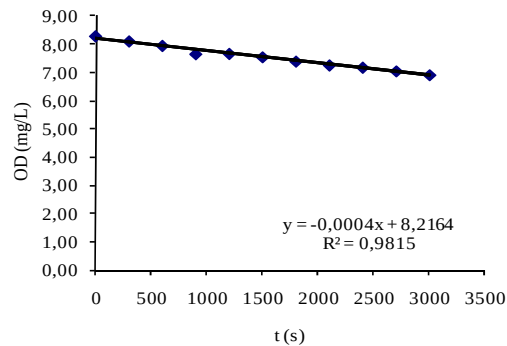


Figura D.6 Taxa de consumo de oxigénio = 0,0004 mg/(L.s)=1,44 mg/(L.h).

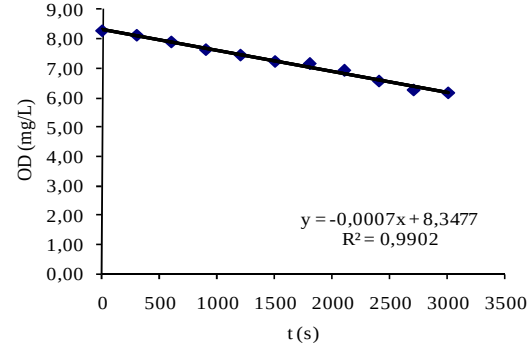


Figura D.7 Taxa de consumo de oxigénio = 0,0007 mg/(L.s)=2,52 mg/(L.h).

Tabela D.6 Características do efluente no reactor biológico.

Data: 31/05/08	Data: 02/06/08
Condições no reactor	Condições no reactor
pH = 6,98	pH = 7,06
$Q_a = 0,7$ L/h	$Q_a = 1,0$ L/h
SST = 760 mg/L	SST = 800 mg/L
SSV = 630 mg/L	SSV = 680 mg/L
CQO = 30 mg/L	CQO = 36 mg/L
COT = 14,12 mg/L	COT = 16,49 mg/L
OD = 8,32 mg/l	OD = 8,37 mg/L
T = 20 °C	T = 20 °C

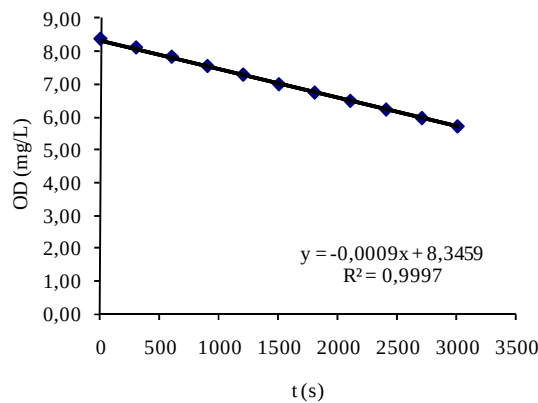


Figura D.8 Taxa de consumo de oxigénio = 0,0009 mg/(L.s)=3,24 mg/(L.h).

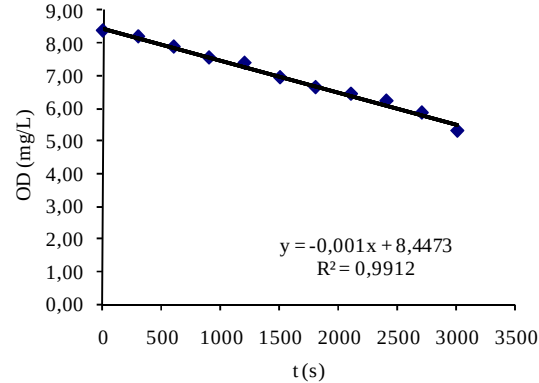


Figura D.9 Taxa de consumo de oxigénio = 0,001 mg/(L.s)=3,60 mg/(L.h).

Tabela D.7 Características do efluente no reactor biológico.

Data: 13/06/08	Data: 20/06/08
Condições no reactor	Condições no reactor
$pH = 7,34$	$pH = 7,04$
$Q_a = 1,2 \text{ L/h}$	$Q_a = 2,0 \text{ L/h}$
$SST = 820 \text{ mg/L}$	$SST = 940 \text{ mg/L}$
$SSV = 700 \text{ mg/L}$	$SSV = 800 \text{ mg/L}$
$CQO = 47 \text{ mg/L}$	$CQO = 60 \text{ mg/L}$
$COT = 20,78 \text{ mg/L}$	$COT = 37,85 \text{ mg/l}$
$OD = 8,39 \text{ mg/L}$	$OD = 8,34 \text{ mg/L}$
$T = 20 \text{ }^{\circ}\text{C}$	$T = 20 \text{ }^{\circ}\text{C}$

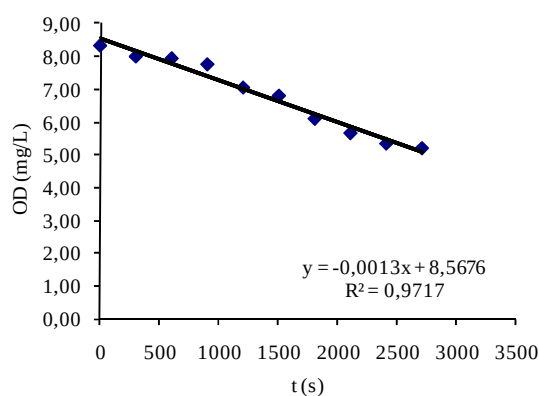


Figura D.10 Taxa de consumo de oxigénio = $0,0013 \text{ mg/(L.s)} = 4,68 \text{ mg/(L.h)}$.

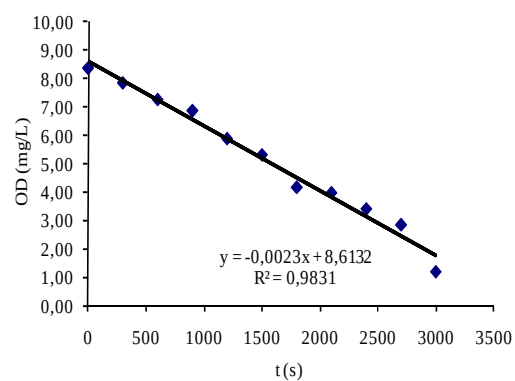


Figura D.11 Taxa de consumo de oxigénio = $0,0023 \text{ mg/(L.s)} = 8,28 \text{ mg/(L.h)}$.

Na Tabela D.8 apresentam-se as eficiências de remoção de CQO, COT e SST no tratamento biológico sem recirculação de biomassa.

Tabela D.8 Eficiência de remoção de CQO, COT e SST no tratamento biológico por lamas activadas.

$Q_a \text{ (L/h)}$	Eficiência de remoção CQO (%)	Eficiência de remoção COT (%)	Eficiência de remoção SST (%)
0,3	92	86	98
0,5	91	84	97
0,7	90	81	96
1,0	88	78	96
1,2	85	72	95
2,0	84	60	94