

Mestrado em Engenharia Química: Tecnologias de  
Proteção Ambiental

# Otimização dos sistemas biológicos e melhorias nos tratamentos da ETARI da Refinaria de Matosinhos

Ana Sofia Gomes Cerqueira



Departamento de Engenharia Química

Mestrado em Engenharia Química

Área de Especialização em Tecnologias de Proteção Ambiental

**2016**

Relatório elaborado para satisfação dos requisitos da Unidade Curricular de  
Tese/Dissertação do Mestrado em Engenharia Química

Candidato: Ana Sofia Gomes Cerqueira, Nº 1101546, [1101546@isep.ipp.pt](mailto:1101546@isep.ipp.pt)

Orientação científica: Leonilde Cristina de Pinho Morais, [lcm@isep.ipp.pt](mailto:lcm@isep.ipp.pt)

Sónia Adriana Figueiredo , [saf@isep.ipp.pt](mailto:saf@isep.ipp.pt)

Empresa: Galp Energia S.A.

Supervisão: João Amorim, [joao.amorim@galpenergia.com](mailto:joao.amorim@galpenergia.com)

Sérgio Moutinho, [Sergio.moutinho@galpenergia.com](mailto:Sergio.moutinho@galpenergia.com)



Departamento de Engenharia Química

Mestrado em Engenharia Química

Área de Especialização em Tecnologias de Proteção Ambiental

**2016**

## Agradecimentos

Em primeiro lugar, gostaria de dirigir uma palavra de reconhecimento e gratidão aos meus orientadores na Refinaria de Matosinhos, Eng.º João Amorim e Eng.º Sérgio Moutinho. Sem esta preciosa ajuda este trabalho não teria sido possível. Agradeço todo o apoio, ajuda e partilha de conhecimentos.

Agradeço, também, à Galp Energia pela possibilidade que me proporcionou para a realização desta dissertação.

A todos os operadores de exterior: André Almeida, André Fonseca, Filipe Bessa, Vítor Lagoa, Sr. Maravilhas, Sr. Sampaio e ao Sr. Soares (da EGEO) pela disponibilidade e pela ajuda disponibilizada durante a realização deste trabalho. Também deixo um grande agradecimento a todos os Chefes de Turno da FCA, operadores de painel e pessoal do Laboratório da FAR, pelos conselhos e dicas.

Ao Eng.º António Vasconcelos e Eng.º Fernando Borges pela paciência e pela forma como me colheram no seu gabinete. Obrigado pela integração, conselhos, todas as risadas e ajuda.

Às minhas orientadoras científicas, Eng.ª Leonilde Cristina Morais e Eng.ª Sónia Figueiredo.

Aos meus pais, irmão e avós, muito obrigado.

Às minhas amigas Ana, Juliana, Catarina, Yara, Filipa e Andreia por todo o companheirismo, amizade e por todas as experiências partilhadas ao longo deste cinco anos.

Por fim, não poderia deixar de agradecer ao Diogo, por todo o apoio incondicional, companheirismo e amizade.



## Resumo

A Refinaria de Matosinhos é um dos complexos industriais da Galp Energia. A sua estação de tratamento de águas residuais industriais (ETARI) – designada internamente por Unidade 7000 – é composta por quatro tratamentos: o pré-tratamento, o tratamento físico-químico, o tratamento biológico e o pós-tratamento. Dada a interligação existente, é fundamental a otimização de cada um dos tratamentos.

Este trabalho teve como objetivos a identificação dos problemas e/ou possibilidades de melhoria do pré-tratamento, tratamento físico-químico e pós-tratamento e principalmente a otimização do tratamento biológico da ETARI.

No pré-tratamento verificou-se que a separação de óleos e lamas não era eficaz uma vez que se formam emulsões destas duas fases. Como solução, sugeriu-se a adição de agentes desemulsionantes, que se revelou economicamente inviável. Assim, sugeriu-se como alternativa o recurso a técnicas de tratamento da emulsão gerada, tais como a extração com solvente, centrifugação, ultrassons e micro-ondas.

No tratamento físico-químico constatou-se que o controlo da unidade de saturação de ar na água era feito com base na análise visual dos operadores, o que pode conduzir a condições de operação afastadas das ótimas para este tratamento. Assim, sugeriu-se a realização de um estudo de otimização desta unidade com vista à determinação da razão ar/sólidos ótima para este efluente. Para além disto, constatou-se, ainda, que os consumos de coagulante aumentaram cerca de ■ % no último ano, pelo que foi sugerido o estudo da viabilidade do processo de eletrocoagulação como substituto do sistema de coagulação existente.

No pós-tratamento identificou-se o processo de lavagem dos filtros como sendo a etapa com possibilidade de ser otimizada. Através de um estudo preliminar concluiu-se que a lavagem contínua de um filtro por cada turno melhorava o desempenho dos mesmos. Constatou-se, ainda, que a introdução de ar comprimido na água de lavagem promove uma maior remoção de detritos do leito de areia, no entanto esta prática parece influenciar negativamente o desempenho dos filtros.

No caso do tratamento biológico, identificaram-se problemas ao nível do tempo de retenção hidráulico do tratamento biológico II, que apresentou elevada variabilidade. Apesar de identificado concluiu-se que este problema era de difícil solução. Verificou-se, também, que o oxigénio dissolvido não era monitorizado, pelo que se sugeriu a instalação de uma sonda de oxigénio dissolvido numa zona de baixa turbulência do tanque de arejamento. Concluiu-se que o oxigénio era distribuído de forma homogénea por todo o tanque de arejamento e tentou-se identificar quais os fatores que influenciariam este parâmetro, no entanto, dada a elevada variabilidade do efluente e das condições de tratamento, tal não foi possível. Constatou-se, também, que o doseamento de fosfato para o tratamento biológico II era pouco eficiente já

que em ■ % dos dias se verificaram níveis baixos de fosfato no licor misto (< ■ mg/L). Foi, por isso, proposta a alteração do atual sistema de doseamento por gravidade para um sistema de bomba doseadora. Para além disso verificou-se que os consumos deste nutriente aumentaram significativamente no último ano (cerca de ■%), situação que se constatou estar relacionada com um aumento da população microbiana para este período. Foi possível relacionar-se o aparecimento frequente de lamas à superfície dos decantadores secundários com incrementos repentinos de condutividade, pelo que se sugeriu o armazenamento do efluente nas bacias de tempestade, nestas situações. Verificou-se que a remoção de azoto era praticamente ineficaz uma vez que a conversão de azoto amoniacal em nitratos foi muito baixa. Assim, sugeriu-se o recurso à técnica de bio-augmentação ou a transformação do sistema de lamas ativadas num sistema bietápico. Por fim, constatou-se que a temperatura do efluente à entrada da ETARI apresenta valores bastante elevados para o tratamento biológico (aproximadamente de ■ °C) pelo que se sugeriu a instalação de uma sonda de temperatura no tanque de arejamento de modo a controlar de forma mais eficaz a temperatura do licor misto.

Ainda no que diz respeito ao tratamento biológico, foi possível desenvolver-se um conjunto de ferramentas que visaram o funcionamento otimizado deste tratamento. Nesse sentido, foram apresentadas várias sugestões de melhoria: a utilização do índice volumétrico de lamas como indicador da qualidade das lamas em alternativa à percentagem de lamas; foi desenvolvido um conjunto de fluxogramas para a orientação dos operadores de exterior na resolução de problemas; foi criada uma “janela de operação” que pretende ser um guia de apoio à operação; foi ainda proposta a monitorização frequente da idade das lamas e da razão alimento/microrganismo.

*Palavras-chave: água residual industrial, ETARI, lamas ativadas, sistema de tratamento biológico*

## Abstract

Matosinhos Refinery is one of Galp Energia's industrial complexes. The Industrial Wastewater Treatment Plant (IWWTP) – internally designated by 7000 Unit – has four treatments: the pre-treatment, the physicochemical treatment, the biological treatment and the post treatment. Given the interconnection existent between them, their optimization is very important.

The aim of this work was the identification of the problems and/or improvements of 7000 Unit's pretreatment, physicochemical treatment and post treatment and, mainly, the optimization of its biological treatment.

It was possible to identify a problem in the separation of the sludge from the oil in the pretreatment. Once they form an emulsion, the use of de-emulsifier or oily recovery techniques, such as solvent extraction, centrifugation treatment, microwave irradiation and ultrasonic irradiation, were recommended. The use of de-emulsifier was tested and has proven to be an economical invalid option.

In the physicochemical treatment it was verified that the control of air in water saturation unit was based on visual analysis, leading to non optimal operation conditions. It was proposed to perform a study on the optimization of this treatment in order to estimate the optimal air/solids ratio. Besides that, it was possible to verify an increase of █% for the consumption of coagulant in the last year. The use of electrocoagulation was suggested as a substitute technique for this treatment.

The filters' bed wash was identified as a procedure to optimize in the post treatment. A preliminary study was performed on this subject and it was concluded that if each shift washes continuously one filter, the filter performance would be improved. Another conclusion of this study was that the introduction of compressed air promotes a better solids removal, however, it seems to affect negatively the filters' performance.

As for the biological treatment, it was possible to identify operation problems related to hydraulic retention time in biological treatment II (bio II), which has a high variability. In spite of being identified, it was concluded that it was a difficult problem to solve. It was, also, identified that the dissolved oxygen was not monitored, so the installation of a dissolved oxygen probe in a low turbulence area was suggested. It was possible to conclude that the dissolved oxygen was equally distributed in the aeration tank. Since the effluent and treatment condition present high variability it was impossible to identify the factors that affected this parameter. The phosphate dosing in bio II, demonstrated low efficiency whereas in █% of the days the concentration was too low (<█ mg/L). To solve this, it was proposed the modification of the current dosing system by gravity for a dosing pump. Besides that it was verified significantly higher consumption of phosphate in both biological treatments in the last year, which seems

to be related to the increase of microorganism population in this period. The frequent appearance of sludge in secondary clarifier surface was related to conductivity peaks and it was suggested the storage of the effluent in the storm basins for these conditions. The nitrogen removal appears to be inefficient since the conversion of amoniacal nitrogen to nitrates is very low. The solution suggested was the bioaugmentation technique or the two step activated sludge process. Finally, the installation of a temperature probe in aeration basin was suggested since the effluent temperature presented very high values for the biological treatment (approximately ■ °C).

Still concerning the biological treatment, it was developed a set of tools to help the biological treatment's operation in order to optimize this treatment, such as the replacement of sludge percentage for the volumetric sludge index in the assessment of the sludge quality, the use of troubleshooting flowchart, the use of an "operation window" to guide the operation and the continuous monitoring of sludge age and food/microorganisms ratio.

*Key-words: activated sludge, biological treatment system, industrial wastewater IWWTP*



## Índice

|  |    |
|--|----|
| 1. Introdução .....  | 1  |
| 1.1. Enquadramento.....  | 1  |
| 1.2. Objetivo .....  | 1  |
| 1.3. Organização da dissertação .....  | 1  |
| 2. Descrição da Refinaria de Petróleo .....                                  | 3  |
| 2.1. Refinação do petróleo e águas residuais da indústria petrolífera.....   | 3  |
| 2.2. Galp Energia S.A .....  | 5  |
| 3. Estação de Tratamento de Águas Residuais Industriais - Unidade 7000 ..... | 11 |
| 3.1. Pré – Tratamento.....   | 15 |
| 3.1.1. Descrição .....   | 15 |
| 3.1.2. Problemas operacionais detetados.....                                 | 18 |
| 3.1.3. Soluções Propostas .....  | 20 |
| 3.2. Tratamento Físico-químico .....   | 23 |
| 3.2.1. Descrição .....   | 23 |
| 3.2.2. Problemas operacionais detetados.....                                 | 26 |
| 3.2.3. Soluções propostas.....   | 26 |
| 3.3. Tratamento biológico.....   | 28 |
| 3.3.1. Descrição .....   | 28 |
| 3.3.2. Problemas operacionais detetados e soluções propostas.....            | 32 |
| 3.4. Tratamento terciário .....  | 32 |
| 3.4.1. Descrição .....   | 32 |
| 3.4.2. Problemas operacionais detetados e soluções propostas.....            | 34 |
| 4. Introdução teórica ao tratamento biológico de águas residuais.....        | 37 |
| 4.1. Tratamento Biológico de águas residuais.....                            | 37 |
| 4.1.1. Desenvolvimento de uma população bacteriana.....                      | 37 |
| 4.1.2. Atividade dos microrganismos.....                                     | 39 |
| 4.1.3. Inibição da atividade bacteriana.....                                 | 40 |
| 4.1.4. Biorreatores .....  | 40 |
| 4.2. Sistema de Lamas Ativadas .....   | 41 |
| 4.2.1. Microbiologia do processo.....  | 42 |
| 4.2.2. Condições operatórias .....   | 43 |

|   |     |
|---|-----|
| 4.2.3. Problemas operacionais .....   | 50  |
| 5. Estudo e desenvolvimento de propostas de otimização do tratamento biológico..... | 53  |
| 5.1. O afluente do tratamento biológico .....                                       | 53  |
| 5.2. Problemas identificados.....   | 55  |
| 5.2.1. Tempo de retenção hidráulico .....   | 55  |
| 5.2.2. Doseamento de fosfato.....   | 57  |
| 5.2.3. Oxigénio dissolvido.....   | 66  |
| 5.2.4. Aparecimento de lamas à superfície dos decantadores secundários.....         | 79  |
| 5.2.5. Remoção ineficaz de azoto.....   | 81  |
| 5.2.6. Temperatura do efluente .....  | 84  |
| 5.3. Sugestões de melhoria e otimização do tratamento secundário .....              | 85  |
| 5.3.1. IVL vs percentagem de lamas .....  | 85  |
| 5.3.2. Fluxogramas de resolução de problemas.....                                   | 89  |
| 5.3.3. Janela de operação.....  | 91  |
| 5.3.4. Idade das lamas, recirculação de lamas e F/M .....                           | 92  |
| 6. Outras atividades desenvolvidas no decorrer do estágio .....                     | 93  |
| 6.1. Atividades de gestão da ETARI e trabalhos auxiliares.....                      | 93  |
| 6.2. Estudo preliminar para otimização do tratamento terciário.....                 | 93  |
| 7. Considerações finais e trabalho futuro.....                                      | 103 |
| Bibliografia .....  | 107 |
| Anexos.....   | 109 |

## Índice de Figuras

|  |    |
|--|----|
| Figura 2.1 - Presença mundial da Galp Energia S.A. (Galp Energia, 2015).....   | 5  |
| Figura 2.2 - Esquema simplificado das unidades da Fábrica de Utilidades (Galp Energia, 2015).....  | 6  |
| Figura 2.3 - Esquema simplificado das unidades da Fábrica de Óleos Base (Galp Energia, 2015).....  | 7  |
| Figura 2.4 - Esquema simplificado das unidades da Fábrica de Combustíveis (Galp Energia, 2015).....  | 8  |
| Figura 2.5 - Esquema simplificado das unidades da Fábrica de Lubrificantes (Galp Energia, 2015).....   | 9  |
| Figura 2.6 - Esquema simplificado das unidades da Fábrica de Aromáticos (Galp Energia, 2015).....  | 10 |
| Figura 3.1 - Diagrama ilustrativo das principais unidades de tratamentos da ETARI. ....  | 11 |
| Figura 3.2 - Vista superior da ETARI da Refinaria de Matosinhos, conseguida recorrendo ao programa (Google Earth®). ....   | 14 |
| Figura 3.3 - Esquema processual do pré-tratamento. ....  | 16 |
| Figura 3.4 - Esquema simplificado dos pré-separadores do sistema de API's mais antigo da Refinaria de Matosinhos. ....   | 19 |
| Figura 3.5 - Esquema de um pré-separador do tipo API (Water and Wastewater Treatment, s.d.).....   | 20 |
| Figura 3.6 - Esquema processual do tratamento físico-químico. ....   | 24 |
| Figura 3.7 - Comparação do teor de hidrocarbonetos totais (óleos e gorduras) na entrada da CB 7037 durante o mês de Março para o estudo realizado por Espirito Santo (2010) (linha a verde) e para a atualidade (marcadores a laranja). .... | 27 |
| Figura 3.8 - Esquema processual dos tratamentos biológicos. ....   | 29 |
| Figura 3.9 - Esquema processual do tratamento final ou pós-tratamento. ....  | 33 |
| Figura 3.10 - Conjunto de filtros de areia do tratamento terciário da ETARI da Refinaria de Matosinhos.....  | 35 |
| Figura 3.11 - Detalhe do filtro de areia F-7002 A e do conjunto de electroválvulas que regulam o funcionamento deste filtro.....   | 35 |
| Figura 4.1 - Curva de crescimento de biomassa (vermelho) e de consumo de substrato (azul). A a E representam as várias fases do crescimento. ....  | 37 |
| Figura 4.2 - Sistema convencional de lamas ativadas (simplificado). ....   | 42 |
| Figura 4.3 - Definição das variáveis para o balanço de massa. ....   | 48 |
| Figura 5.1 - Variação da condutividade ao longo do tempo (Dezembro de 2014 a Maio de 2015) nos tratamentos biológico I (linha a laranja) e II (linha a azul). ....   | 54 |

|  |    |
|--|----|
| Figura 5.2 - Histórico de caudais (médias diárias) durante o ano de 2014 na ETARI da Refinaria de Matosinhos.....  | 56 |
| Figura 5.3 - Análise do número de dias em que os níveis de fosfato apresentaram teores inferiores aos desejados para o tratamento biológico 2, ao longo de 5 meses (desde Dezembro a Maio de 2015). .....  | 58 |
| Figura 5.4 - Histórico das reservas de fosfato para os períodos de Outubro de 2013 a Agosto de 2014 (assinalado a azul) e Dezembro de 2014 a 18 de Maio de 2015 (assinalado a laranja): a) distribuídas ao longo do tempo; b) acumuladas mensalmente. .... | 60 |
| Figura 5.5 - Variação dos teores de Óleos e Gorduras à saída da CB 7037 para os períodos de Outubro de 2013 a Agosto de 2014 (assinalado a azul) e Dezembro de 2014 a 18 de Maio de 2015 (assinalado a laranja). ....                                      | 61 |
| Figura 5.6 - Variação dos teores CQO à saída da CB 7037 para os períodos de Outubro de 2013 a Agosto de 2014 (assinalado a azul) e Dezembro de 2014 a 18 de Maio de 2015 (assinalado a laranja). ....  | 62 |
| Figura 5.7 - Variação dos teores SST no tratamento biológico I (CB 7008) para os períodos de Outubro de 2013 a Agosto de 2014 (assinalado a azul) e Dezembro de 2014 a 18 de Maio de 2015 (assinalado a laranja). ....                                     | 63 |
| Figura 5.8 - Variação dos teores SST no tratamento biológico II (CB 7041) para os períodos de Outubro de 2013 a Agosto de 2014 (assinalado a azul) e Dezembro de 2014 a 18 de Maio de 2015 (assinalado a laranja). ....                                    | 63 |
| Figura 5.9 - Variação das % de remoção de CQO no tratamento biológico I (CB 7008) para os períodos de Outubro de 2013 a Agosto de 2014 (assinalado a azul) e Dezembro de 2014 a 18 de Maio de 2015 (assinalado a laranja). ....                            | 64 |
| Figura 5.10 - Variação das % de remoção de CQO tratamento biológico II (CB 7041) para os períodos de Outubro de 2013 a Agosto de 2014 (assinalado a azul) e Dezembro de 2014 a 18 de Maio de 2015 (assinalado a laranja). ....                             | 65 |
| Figura 5.11 - Valores de oxigénio obtidos após intervenção das no tratamento biológico I (vermelho) e no tratamento biológico II (verde). ....   | 67 |
| Figura 5.12 - Fotografia de um dos arejadores de superfície instalado no tratamento biológico I.....   | 68 |
| Figura 5.13 - Esquemas elucidativos do funcionamento dos arejadores de superfície instalados nos tratamentos biológicos I e II: vista lateral à esquerda e vista superior à direita. ....  | 68 |
| Figura 5.14 - Distribuição dos pontos utilizados nos estudos da distribuição do oxigénio em profundidade e longitudinalmente no tratamento biológico II (vista superior da CB 7041). Imagem obtida através do Google Earth ®.....                          | 70 |

|   |    |
|---|----|
| Figura 5.15 - Gráfico da variação da concentração de oxigénio (mg/L) ao longo do tempo (sonda instalada no local). A verde está representado o caudal tratado na ETARI (m <sup>3</sup> /h) e a vermelho o teor de O <sub>2</sub> na CB 7041.....  | 73 |
| Figura 5.16 - Variação da concentração de O <sub>2</sub> ao longo do tempo: está representado a branco sinal do tratamento biológico I e a vermelho o do tratamento biológico II. ....  | 74 |
| Figura 5.17 - Vista superior do tanque de arejamento do tratamento biológico II: identificado com o número 1 temos a posição inicial da sonda instalada neste tratamento e com o número 2 temos a posição sugerida para eliminar o ruído do sinal. ....   | 75 |
| Figura 5.18 - Variação do teor de oxigénio (mg/L) no tratamento biológico II antes e após a alteração da posição da sonda.....  | 75 |
| Figura 5.19 - Comportamento do sinal da concentração de oxigénio dissolvido na CB 7008 (tratamento biológico I) mediante a realização de uma limpeza da sonda. ....   | 76 |
| Figura 5.20 – Variação do teor de oxigénio com a temperatura da água (linha a verde) e temperatura ambiente (linha a azul), expressa em °C nos tratamentos biológicos I (linha a branco) e II (linha a vermelho).....   | 77 |
| Figura 5.21 - Variação do teor de O <sub>2</sub> com a recuperação de água das bacias de tempestade (linhas a verde água e azul escuro), expressa em metros (altura de líquido no tanque), para os tratamentos biológicos I (linha a branco) e II (linha a vermelho), expressos em mg O <sub>2</sub> /L.....  | 78 |
| Figura 5.22 - Variação do teor de O <sub>2</sub> com o caudal de tratamento (linha a amarelo), expressa em m <sup>3</sup> /h, no teor de oxigénio nos tratamentos biológicos I (linha a branco) e II (linha a vermelho), expressos em mg O <sub>2</sub> /L. ....  | 78 |
| Figura 5.23 - Aparecimento de lamas à superfície do decantador secundário do tratamento biológico II.....   | 79 |
| Figura 5. 24 - Evolução dos teores de NH <sub>4</sub> <sup>+</sup> à entrada (NH <sub>4</sub> in) e à saída (NH <sub>4</sub> out) do tratamento biológico e do teor de NO <sub>3</sub> <sup>-</sup> à saída do tratamento biológico (NO <sub>3</sub> out) para o período de Dezembro de 2014 e Maio de 2015 nos tratamentos biológico: I (a) e II (b). .... | 82 |
| Figura 5.25 - Esquema de um sistema de lamas ativadas de duas etapas. (Metcalf & Eddy, 2003).....   | 83 |
| Figura 5.26 - Variação da temperatura do efluente durante os meses de Maio e Junho de 2015.....   | 84 |
| Figura 5.27 - Variação da % de lamas no tratamento biológico I (figura a) e no biológico II (figura b) no período de Dezembro de 2014 a Maio de 2015.....   | 86 |
| Figura 5.28 - Variação do IVL no tratamento biológico I no período de Dezembro de 2014 a Maio de 2015. ....   | 87 |
| Figura 5.29 - Variação do IVL no tratamento biológico II no período de Dezembro de 2014 a Maio de 2015. ....  | 87 |

|  |     |
|--|-----|
| Figura 5.30 - Fluxograma para auxílio na resolução do problema de % de lamas fora dos limites impostos ao tratamento. ....   | 90  |
| Figura 6.1 - Variação da turvação no período de tempo imediatamente ante e após o ensaio. A linha vertical a tracejado indica o momento em que foi implementado o ensaio descrito na Alternativa 2, a linha horizontal amarela marca a turvação de 5 FNU, a linha verde a turvação de 4 FNU e a azul a turvação de 3 FNU. .... | 96  |
| Figura 6.2 - Variação da turvação ao longo de um período de 1 mês (20 Maio – 20 Junho). ....   | 97  |
| Figura 6.3 - Adaptação feita, provisoriamente, ao filtro F 7002 A para a introdução de ar comprimido durante a lavagem: a) vista geral ; b) detalhe da modificação realizada. ....   | 98  |
| Figura 6.4 - Amostras da água de lavagem retiradas durante o ensaio de lavagem ao filtro com introdução de ar comprimido. ....   | 100 |
| Figura D.1 - Fluxograma para auxílio na resolução de problemas na flutuação dos teores de oxigénio nos tratamentos biológicos. ....  | 122 |
| Figura D.2 - Fluxograma para auxílio na resolução de problemas na flutuação dos teores de fosfato nos tratamentos biológicos. ....   | 123 |
| Figura D.3 - Fluxograma para auxílio na resolução de problemas na flutuação dos teores de fosfato nos tratamentos biológicos. ....   | 125 |

## Índice de Tabelas

|  |    |
|--|----|
| Tabela 2.1 - Principais problemas ambientais associados com a produção de efluentes líquidos em refinarias e respetivas medidas de controlo (Barros, s.d.). ....     | 4  |
| Tabela 2.2 - Características gerais das águas residuais da indústria petrolífera (Galp Energia, 2015). ....  | 4  |
| Tabela 3.1 - Valores limite de emissão do emissário industrial da Licença Ambiental da Refinaria de Matosinhos. ....   | 13 |
| Tabela 3.2 - Algumas técnicas de separação de óleo de lamas apresentadas na literatura para o tratamento de emulsões de lamas e óleos (Hu, <i>et al</i> , 2013) .... | 22 |
| Tabela 4.1 - Fases do crescimento microbiano (Andriamirado, 1995). ....  | 38 |
| Tabela 4.2 - Diferentes formas de controlo da atividade dos microrganismos (Andriamirado, 1995). ....  | 40 |
| Tabela 4.3 - Principais tratamentos realizados em biorreatores (Bitton, 2005). ....  | 41 |
| Tabela 4.4 - Índice volumétrico de lamas para um sistema convencional (Bitton, 2005). ....   | 49 |

|  |     |
|--|-----|
| Tabela 5.1 - Determinação do teor de SST e SSV em duas amostras do licor misto dos dois tratamentos biológicos.....  | 54  |
| Tabela 5.2 - Estimativa do caudal de fosfato trissódico debitado ao longo de 7 horas pelo TK-7033. ....  | 59  |
| Tabela 5.3 - Variação de O <sub>2</sub> no tanque de arejamento do tratamento biológico II em profundidade. ....   | 70  |
| Tabela 5.4 - Valores obtidos para o estudo da distribuição longitudinal do oxigénio, dissolvido no tratamento biológico II. ....   | 71  |
| Tabela 5.5 - Valores obtidos para o estudo da distribuição do oxigénio, longitudinalmente, dissolvido no tratamento biológico II após a abertura das comportas de saída deste tanque. .... | 72  |
| Tabela 5.6 - Valores de O <sub>2</sub> obtidos no tanque de arejamento do tratamento biológico II em profundidade após a abertura das comportas de saída da CB 7041. ....                  | 72  |
| Tabela 5.7 - Excerto da “Janela de Operação” elaborada para auxílio da operação.....   | 91  |
| Tabela 6.1 - Conjunto de ações realizadas durante o procedimento de lavagem de cada filtro. ....   | 93  |
| Tabela 6.2 - Conjunto de ações propostas para a lavagem dos filtros de areia, F 7002 A/B/C. ....   | 95  |
| Tabela 6.3 - Procedimento elaborado com vista a ensaiar a introdução de ar comprimido durante a lavagem do filtro F 7002 A.....  | 99  |
| Tabela 6.4 - Resultados obtidos para a amostra de água filtrada pelo filtro F 7002 A após a lavagem do leito com e sem o auxílio de ar comprimido.....                                     | 101 |
| Tabela 6.5 - Resultados obtidos para a repetição do ensaio relativo à lavagem do filtro com e sem ar comprimido. ....  | 101 |
| Tabela A.1 - Plano das atividades desenvolvidas durante o período de estágio.....  | 109 |
| Tabela B.1 – Resultados obtidos à saída da CB 7037 (entrada dos tratamentos biológicos).....   | 110 |
| Tabela B.2 - Resultados obtidos à saída da zona de reação da CB 7008 (tratamento biológico I).....   | 112 |
| Tabela B. 3 - Resultados obtidos à saída da CB 7041 (tratamento biológico II). ....  | 114 |
| Tabela B. 4 - Resultados obtidos à saída da zona de decantação da CB 7008 (tratamento biológico I).....  | 116 |
| Tabela B.5 - Resultados obtidos à saída da CB 7042 (tratamento biológico II). ....   | 118 |
| Tabela C.1 - Métodos usados para a determinação dos parâmetros analíticos SST, SSV, CQO, Fósforo total e reativo, Azoto total e kjeldahl .....   | 120 |
| Tabela C.2 - Determinação do teor de CQO em duas amostras provenientes da saída da CB 7037 (entrada dos tratamentos biológicos).....   | 120 |

|   |     |
|---|-----|
| Tabela C.3 – Determinação do teor de fósforo reativos em duas amostras provenientes da saída da CB 7037 (entrada dos tratamentos biológicos). ..... | 120 |
| Tabela C.4 - Determinação do teor de fósforo total em duas amostras provenientes da saída da CB 7037 (entrada dos tratamentos biológicos). .....    | 121 |
| Tabela C.5 - Determinação do teor de azoto total em duas amostras provenientes da saída da CB 7037 (entrada dos tratamentos biológicos). .....      | 121 |
| Tabela C.6 - Determinação do teor de azoto kjeldahl em duas amostras provenientes da saída da CB 7037 (entrada dos tratamentos biológicos). .....   | 121 |



## Nomenclatura

**API** – *American Petroleum Institute*

**A/S** – Razão ar/sólidos

**CB** – Bacia/tanque

**CBO** – Carência Bioquímica em Oxigênio

**CBO<sub>5</sub>** - Carência Bioquímica em Oxigênio 5 dias

**CQO** – Carência Química em Oxigênio

**ETARI** – Estação de Tratamento de Águas Residuais Industriais

**FIC** – Medidor de caudal

**F/M** – Razão alimento microrganismo

**FNU** – Unidade Nefelométricas de Formazina

**IVL** – Índice Volumétrico de Lamas

**LI** – medidor de altura de líquido

**P** - Bomba

**S.A.** – Sociedade Anónima

**SBR** – *Sequential Batch Reactor*

**SV30** – Volume das lamas Sedimentadas ao fim de 30 minutos

**SST** – Sólidos Suspensos Totais

**SSV** – Sólidos Suspensos Voláteis

**TK** - Tanque

**X**- Quantidade de biomassa

**X<sub>m</sub>** - Quantidade de biomassa máxima

$\mu$  - Taxa de crescimento microbiano

$\mu_m$  - Taxa de crescimento microbiano máxima

## 1. Introdução

### 1.1. Enquadramento

Este trabalho enquadra-se na disciplina de Dissertação/Estágio do segundo ano do mestrado em Engenharia Química e destina-se à obtenção do grau de Mestre em Engenharia Química.

O trabalho apresentado foi desenvolvido de 03 de Dezembro de 2014 a 31 de Julho de 2015 em ambiente empresarial, nomeadamente na Estação de Tratamento de Águas Residuais Industriais (ETARI) do complexo industrial da Refinaria de Matosinhos (Galp Energia S.A.).

### 1.2. Objetivo

Este trabalho teve como objetivo a otimização do sistema de tratamento biológico, desde a identificação de problemas à elaboração de propostas para a sua resolução e sugestão de melhorias e a identificação de problemas nos restantes tratamentos. No anexo A é possível consultar-se a planificação das atividades para o período de estágio.

### 1.3. Organização da dissertação

Esta dissertação está dividida em 7 capítulos.

O primeiro capítulo é o capítulo introdutório em que é feito o enquadramento desta dissertação, apresentação dos objetivos principais e organização deste trabalho.

No segundo capítulo é feita uma breve apresentação da indústria da refinação do petróleo, onde se apresenta a empresa na qual foi desenvolvida a presente dissertação.

O terceiro capítulo é dedicado à apresentação e descrição dos tratamentos da ETARI, identificação dos principais problemas associados ao pré-tratamento, tratamento físico-químico e pós-tratamento e apresentam-se sugestões de metodologias de solução.

No quarto capítulo faz-se uma breve introdução teórica ao tratamento biológico de águas residuais.

O quinto capítulo diz respeito exclusivamente à identificação dos problemas do sistema de tratamento biológico da ETARI e sugestão de possíveis. Apresenta-se, ainda, as intervenções realizadas no sentido de melhorar e otimizar a operação deste tratamento.

No sexto capítulo é feita uma breve referência a outras atividades desenvolvidas e apresenta-se um estudo preliminar realizado ao pós-tratamento.

No sétimo, e último capítulo desta dissertação, apresenta-se um resumo das principais conclusões deste trabalho.

## 2. Descrição da Refinaria de Petróleo

### 2.1. Refinação do petróleo e águas residuais da indústria petrolífera

O petróleo é uma mistura complexa de milhares de compostos orgânicos, constituídos essencialmente por três elementos: carbono, hidrogénio e enxofre. Para poder ser utilizado como fonte de energia, entre outras utilizações, o petróleo deve ser separado nos seus constituintes. Neste processo, a que se atribui o nome de *refinação do petróleo*, pela ação do calor, o crude passa do estado líquido ao estado gasoso podendo ser os seus constituintes separados numa coluna de destilação, uma vez que possuem pontos de ebulição distintos (Colwell, 2009).

Durante o processo de refinação, várias são as utilizações da água, sendo, por isso, gerados grandes volumes de efluentes nestas instalações industriais. Estima-se que a refinação de 100 barris de petróleo possa produzir resíduos com teores de carência bioquímica de oxigénio ao fim de 5 dias (CBO<sub>5</sub>) equivalentes a uma população de 76 pessoas e teores de sólidos suspensos equivalentes aos produzidos por uma população de cerca de 160 pessoas (Barros, s.d.).

Vários são os motivos que levam os efluentes da indústria de refinação do petróleo a apresentar um elevado risco de poluição para o meio hídrico, quando são descarregados sem tratamento: por um lado, tem-se o problema associado à carência em oxigénio, já que estes efluentes possuem elevadas cargas orgânicas; por outro lado, a elevada toxicidade associada aos diferentes compostos presentes nestes efluentes; e, ainda, aos níveis do cheiro e cor. Existem ainda riscos de alteração da cor no local de descarga, turvação, corrosão e depósitos, perigo de explosão e de incêndio e variações de temperatura, no entanto estes efeitos não são tão significativos como os três primeiros (Barros, s.d.).

Na tabela 2.1 apresentam-se os principais problemas ambientais associados aos efluentes líquidos produzidos em refinarias e algumas medidas de controlo (Barros, s.d.).

A caracterização de uma água residual da indústria petroquímica deve passar pela determinação de parâmetros tais como CBO<sub>5</sub>, Carência Química de Oxigénio (CQO), compostos fenólicos, metais pesados, ferro e sais de ferro, sólidos suspensos e dissolvidos, óleos e gorduras, cianetos, sulfuretos, amoníaco, acidez, alcalinidade, cor, turvação, cheiro e temperatura (Barros, s.d.). Apesar de se constatar que as características dos efluentes desta indústria são muito variáveis, uma vez que dependem de fatores como o tipo de crude utilizado como matéria-prima ou o tipo de operações que se utilizam durante o processo de

refinação, é possível identificar gamas de concentração para alguns dos parâmetros mencionados – tabela 2.2 (Santo, 2010).

**Tabela 2.1** - Principais problemas ambientais associados com a produção de efluentes líquidos em refinarias e respetivas medidas de controlo (Barros, s.d.).

| Problema  | Medida de controlo   |
|---|--|
| Presença de sulfureto de hidrogénio no efluente que reage para formar óxido de enxofre no caso de ser incinerado  | Tratamento das águas ácidas<br>Extração a vapor de efluentes líquidos do processo de refinação de modo a remover-se o ácido sulfídrico (H <sub>2</sub> S). |
| Presença de óleo e compostos líquidos (exceto hidrocarbonetos) insolúveis em água ; são prejudiciais à vida aquática por reduzirem o arejamento da água e a passagem de luz | Separadores gravíticos e arejadores que permitem a deposição ou flutuação dos compostos insolúveis à superfície  |
| Presença de compostos orgânicos solúveis em água pode causar efeitos tóxicos ou reduzir o teor de oxigénio nestes cursos de água prejudicando as espécies que nela habitam  | Tratamento biológico   |
| Presença de compostos fenólicos provenientes do craqueamento do petróleo que são muito tóxicos para as espécies marinhas  | Incineração<br><br>Outros  |

**Tabela 2.2** - Características gerais das águas residuais da indústria petrolífera (Galp Energia, 2015).

| Parâmetro        | Gama (mg/L) | Parâmetro                      | Gama (mg/L) |
|------------------|-------------|--------------------------------|-------------|
| CQO              | 300 – 800   | Sólidos Suspensos Totais (SST) | > 100       |
| CBO <sub>5</sub> | 150 – 350   | Benzeno                        | 1 – 100     |
| Fenóis           | 20 – 200    | Benzeno(a)pireno               | 1 – 100     |
| Óleos e Gorduras | 3000        | Metais Pesados                 | 0,1 - 100   |

## 2.2. Galp Energia S.A

A história da empresa Galp Energia S.A remonta ao século XIX, altura em que, sob outra designação, foram dados os primeiros passos no sentido de se construir a marca que nos dias de hoje se impõe como uma das melhores empresas do mercado em Portugal. Após anos de evolução tecnológica e de reformulações realizadas no sector energético, a marca **Galp – Petróleos e Gás de Portugal** foi constituída a 22 de abril de 1999 e tinha como objetivo a exploração do negócio do petróleo e do gás natural. Atualmente, com outro nome, a Galp Energia S.A., é a única empresa da indústria da refinação do petróleo presente no mercado nacional. A sua atividade estende-se desde a exploração e produção de gás natural à refinação de derivados do petróleo e à distribuição e venda quer de gás natural quer de energia elétrica (Galp Energia, 2015).

A Galp Energia S.A. conta com mais de 6 855 colaboradores espalhados um pouco por todo o país e possui duas refinarias, uma em Matosinhos e outra em Sines. Apesar disto, a sua presença faz-se sentir um pouco por todo o mundo, tal como se mostra na figura 2.1 (Galp Energia, 2015).

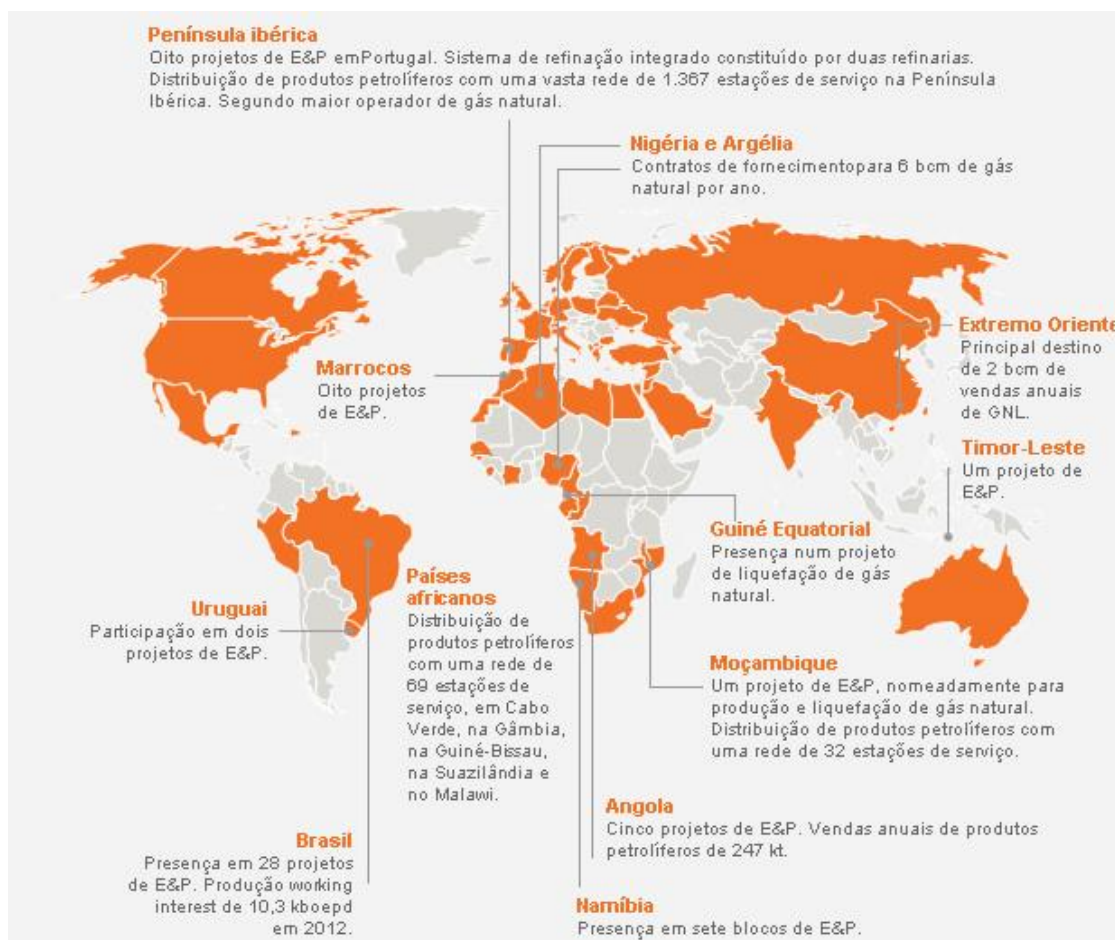


Figura 2.1 - Presença mundial da Galp Energia S.A. (Galp Energia, 2015)

A Refinaria de Matosinhos é formada por 5 fábricas que operam em contínuo: Fábrica de Utilidades, Fábrica de Óleos Base, Fábrica de Combustíveis, Fábrica de Lubrificantes e Fábrica de Aromáticos.

✓ **Fábrica de Utilidades**

A Fábrica de Utilidades é uma fábrica indispensável ao funcionamento de todas as outras uma vez que é responsável pela produção e distribuição de utilidades de energia (água desmineralizada, água de arrefecimento, vapor e outras) (Galp Energia, 2015). Na figura 2.2 apresenta-se um esquema que resume as principais unidades desta fábrica.

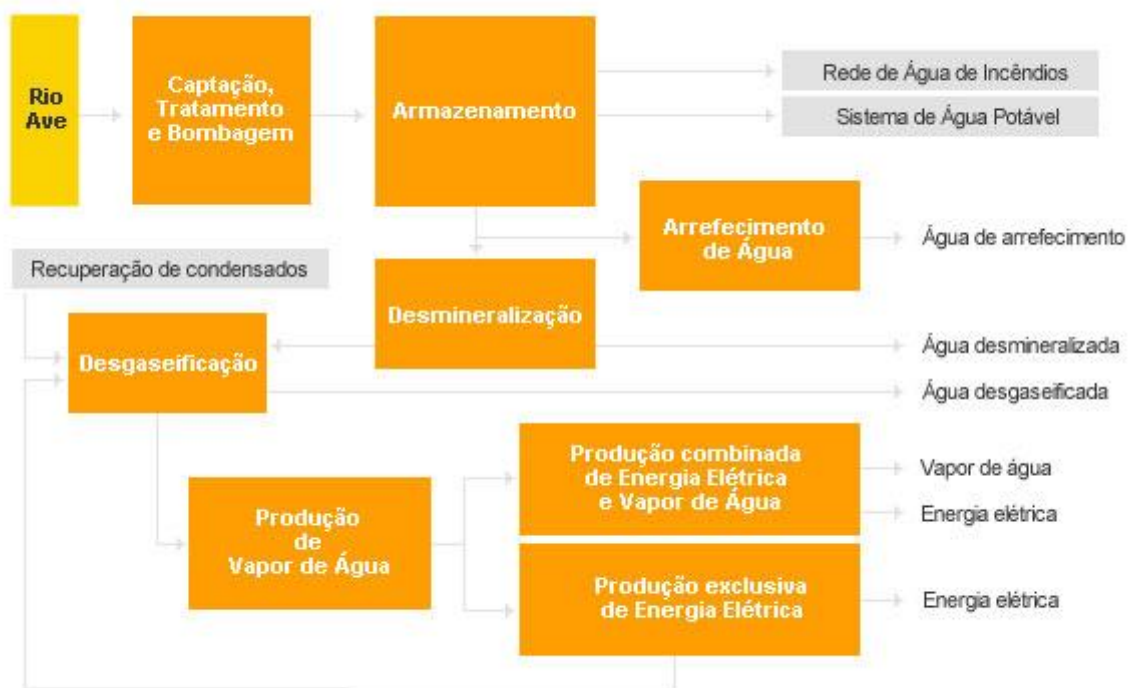


Figura 2.2 - Esquema simplificado das unidades da Fábrica de Utilidades (Galp Energia, 2015).

✓ **Fábrica de Óleos Base**

Esta fábrica, que iniciou a sua atividade em 1969, tem como principal objetivo a produção de óleos base, os principais constituintes de lubrificantes e dos óleos de processamento, e parafina e betumes a partir do petróleo bruto, essencialmente, parafínico. Com capacidade de tratamento de 1,18 milhões de toneladas por ano de petróleo bruto, esta unidade, após uma





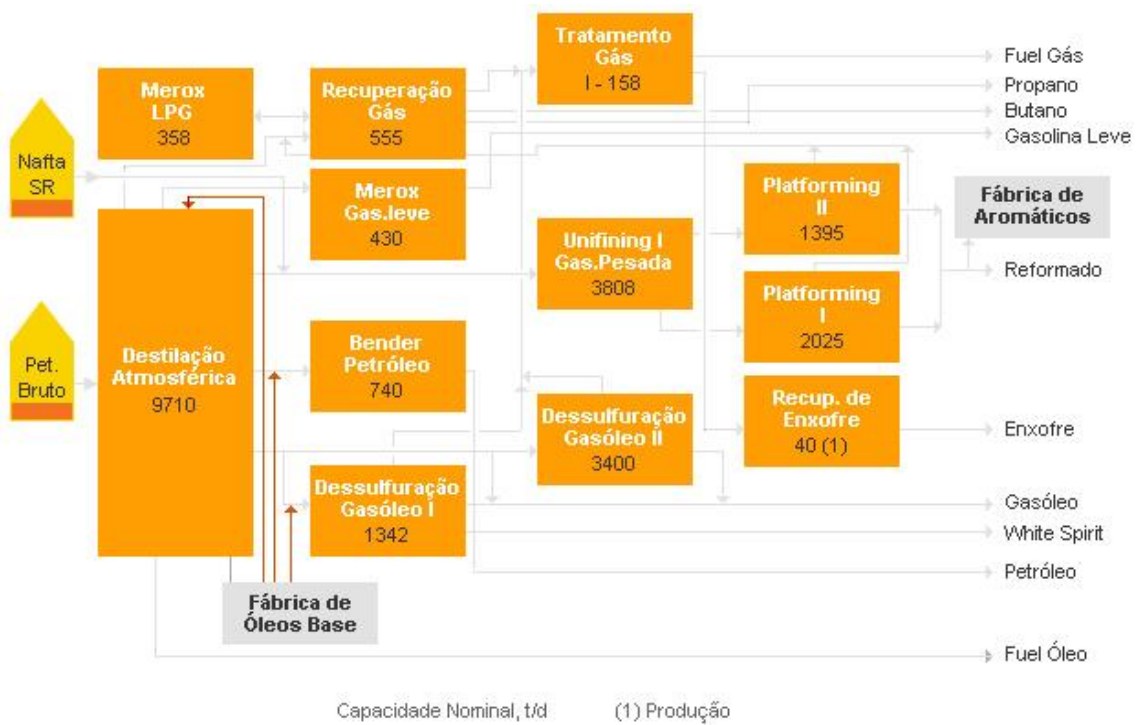


Figura 2.4 - Esquema simplificado das unidades da Fábrica de Combustíveis (Galp Energia, 2015).

✓ **Fábrica de Lubrificantes**

A produção desta fábrica abrange dois grandes grupos de produtos: os óleos e as massas lubrificantes. No caso da produção de óleos lubrificantes esta fábrica, que tem uma capacidade de produção anual de 80 000 toneladas de óleos lubrificantes e 2 000 toneladas de massas lubrificantes, possui três linhas de produção autónomas: duas automáticas e uma manual por partidas. Já a produção de massas lubrificantes, a fábrica possui uma linha de produção por partidas (Galp Energia, 2015). Na figura 2.5 apresenta-se um esquema simplificado das principais unidades desta fábrica.



**Figura 2.5** - Esquema simplificado das unidades da Fábrica de Lubrificantes (Galp Energia, 2015).

### ✓ **Fábrica de Aromáticos**

Dotada de sistemas tecnológicos avançados e com uma capacidade de produção anual de 400 000 toneladas, a fábrica de aromáticos é responsável pela produção de matéria-prima para a indústria petroquímica e solventes de uso geral. É a última a receber a respetiva carga, situando-se a jusante da fábrica de combustíveis (Galp Energia, 2015).

Na figura 2.6 apresenta-se um esquema simplificado das principais unidades da fábrica de aromáticos.

É na Fábrica de Aromáticos que se encontra alocada a unidade estudada neste trabalho, Unidade 7000, estação de tratamento de águas residuais industriais (ETARI).

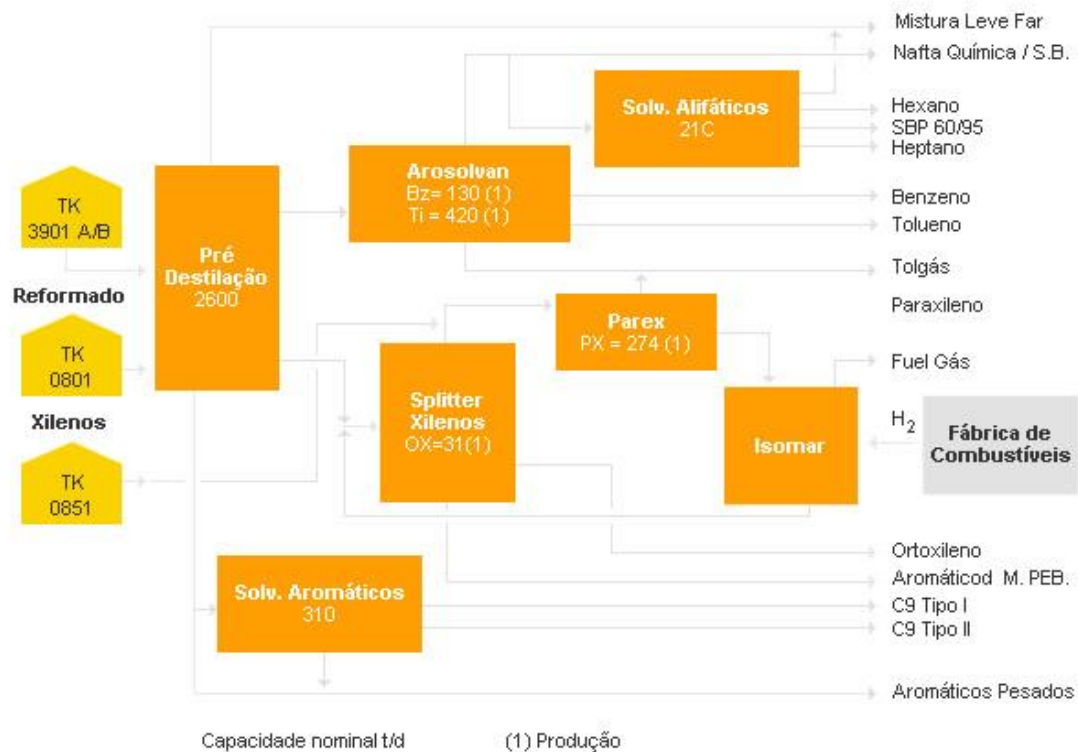


Figura 2.6 - Esquema simplificado das unidades da Fábrica de Aromáticos (Galp Energia, 2015).

### 3. Estação de Tratamento de Águas Residuais Industriais - Unidade 7000

A Refinaria de Matosinhos possui uma capacidade de armazenamento de cerca de 1 780 000 m<sup>3</sup> dos quais 649 000 m<sup>3</sup> são de ramas de petróleo e 1 132 000 m<sup>3</sup> para produtos intermédios e cerca de 1 250 km de *pipelines* (Galp Energia, 2015).

A unidade 7000 tem como principal objetivo o processamento dos efluentes líquidos produzidos em todas as unidades da Refinaria com vista à reutilização de água tratada, sendo o excedentário descarregado no meio hídrico, uma vez que cumpre o imposto na Licença Ambiental da Refinaria de Matosinhos. A corrente de entrada desta unidade é uma corrente de água contaminada, cuja composição é bastante variável.

O processamento de efluentes na ETARI ocorre de forma sequencial, passando pelas principais unidades de tratamento evidenciadas na figura 3.1.

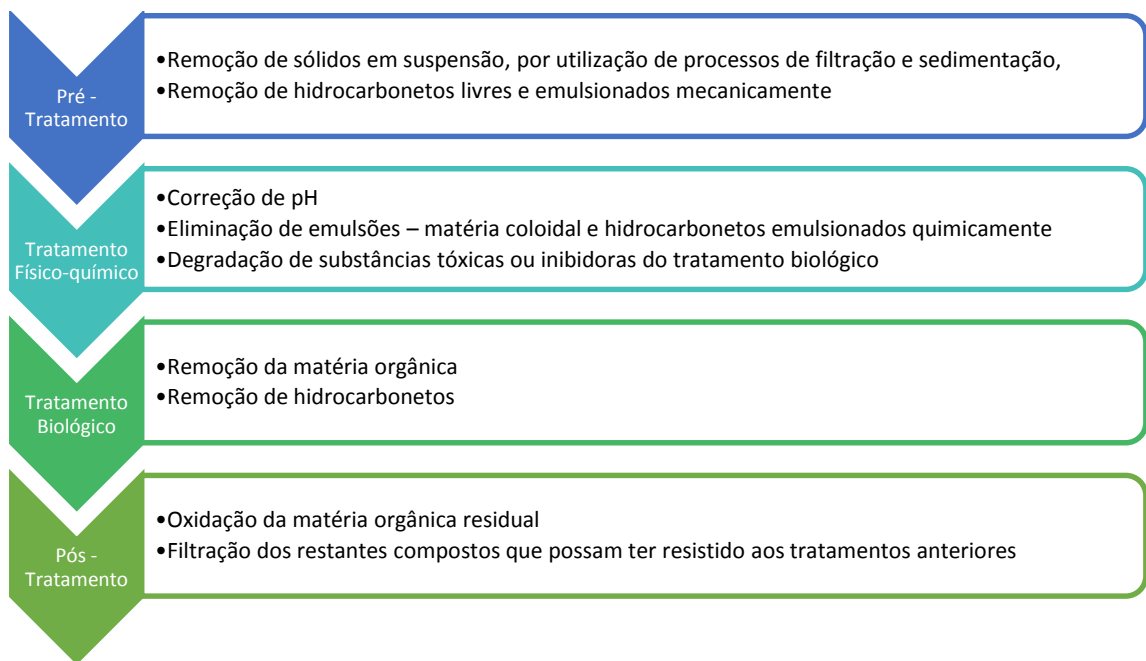


Figura 3.1 - Diagrama ilustrativo das principais unidades de tratamentos da ETARI.

Os efluentes originados nos processos de refinação da Refinaria de Matosinhos e tratados na ETARI são criteriosamente distribuídos por um sistema de drenos de acordo com as suas características, contaminações e proveniências. Com esta separação, é possível identificar-se um conjunto de seis drenos - os drenos 25, 26, 27, 28, 50 e 63 – que encaminham os efluentes até ao seu destino final.

O **Dreno 25**, também chamado dreno pluvial, transporta as águas das chuvas, provenientes de arruamentos e zonas não processuais, até à ETARI. Como se trata de uma água limpa, não necessita de tratamento, podendo ser diretamente encaminhada para o meio hídrico.

O **Dreno 26**, chamado dreno oleoso, reúne todas as águas recolhidas nas caixas abertas nas zonas processuais. São águas normalmente contaminadas com hidrocarbonetos uma vez que são provenientes de escorrências, águas de chuvas em zonas processuais, entre outras, pelo que representam uma grande porção do efluente a tratar.

O **Dreno 27**, ou dreno das águas cáusticas, é o canal que transporta as águas do processo com características essencialmente cáusticas.

O **Dreno 50**, conhecido por dreno de águas ácidas, reúne os efluentes provenientes dos processos com características ácidas.

O **Dreno 63**, também conhecido como dreno de purgas de caldeiras e efluentes de regeneração das caldeiras de desmineralização, reúne as águas salinas não contaminadas por hidrocarbonetos.

Por fim, o **Dreno 28**, dreno das águas sanitárias, é o que reúne as águas residuais domésticas. Dado que as águas deste dreno têm características que podem beneficiar o tratamento biológico (aumentando a carga orgânica, biodegradável e de nutrientes, nomeadamente a carga em fósforo) a admissão deste dreno é feita diretamente na zona do tratamento biológico.

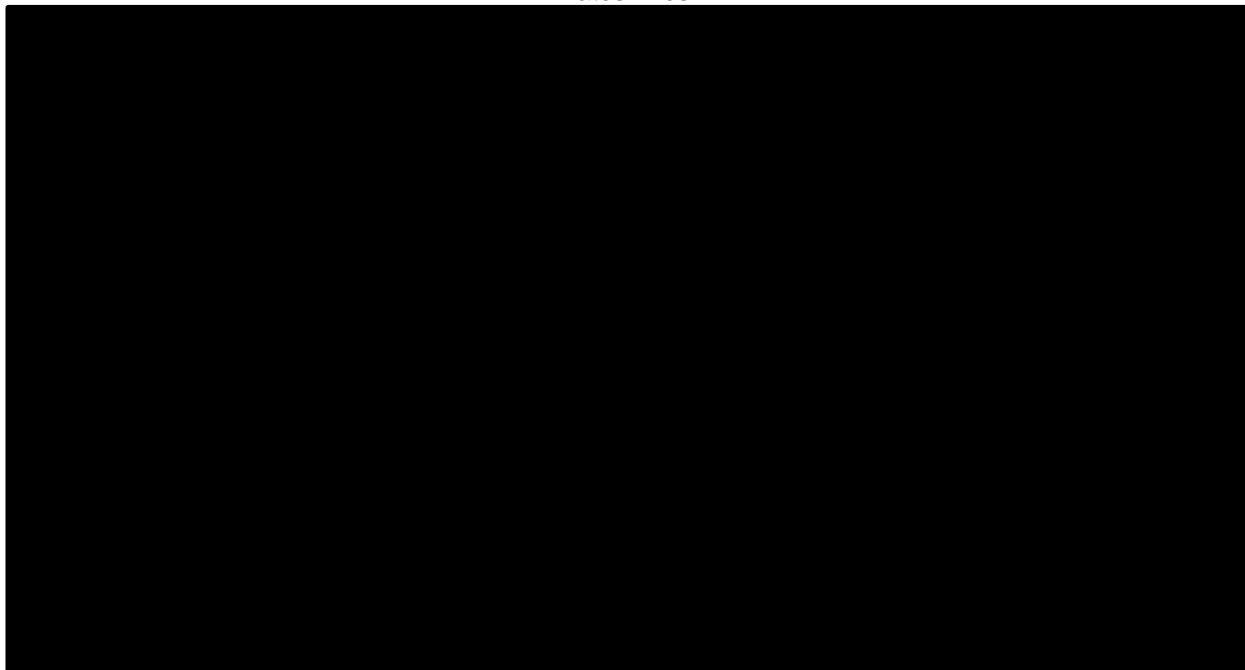
Na ETARI, o processo de tratamento inicia-se com o **pré-tratamento**. Nesta etapa procede-se à remoção de sólidos em suspensão através de processos de gradagem e sedimentação. No final, obtém-se um efluente desprovido de sólidos de maiores dimensões e com menor teor de hidrocarbonetos livres e emulsionados mecanicamente. Segue-se o tratamento **físico-químico**, no qual se procede à correção do pH e à adição de agentes químicos que minimizem emulsões, conseguindo-se a remoção da matéria coloidal e dos hidrocarbonetos quimicamente emulsionados na água. Esta etapa do tratamento permite, ainda, a remoção de alguns agentes inibidores dos tratamentos subsequentes, como por exemplo os sulfuretos, inibidores do tratamento biológico. Após estes dois tratamentos, segue-se o **tratamento biológico**, no qual, pela ação de microrganismos, se consegue a remoção de grande parte da carga passível de ser biodegradada. Este tratamento tem por objetivo a remoção de hidrocarbonetos em solução, cujo tratamento é mais difícil por processos físico-químicos. Por fim, segue-se o tratamento de afinação ou **pós-tratamento**. Nesta etapa, por ação de períodos de arejamento prolongado conjugados com um sistema de filtros de areia, consegue-se a afinação do tratamento, ou seja, é possível oxidar-se alguma matéria orgânica

remanescente, e a remoção de alguma matéria em suspensão. Com este tratamento, obtém-se água com a qualidade exigida não só para a sua descarga como também para a sua reutilização nas instalações da refinaria (Manual de Operação da Unidade 7000, 2014). A ETARI é ainda dotada de 5 bacias de tempestade que formam um sistema de armazenamento para situações em que o efluente que chega exceda a capacidade de tratamento da ETARI.

Na figura 3.2 apresenta-se uma fotografia de satélite onde é possível identificar-se todas as unidades correspondentes a cada um dos tratamentos mencionados: identificado a verde-claro tem-se as bacias de tempestade, o espessador e a centrífuga, as zonas a branco e a preto corresponde ao pré-tratamento, a azul claro o tratamento físico-químico, a laranja claro os tratamentos biológicos; por fim, a amarelo corresponde o tratamento final/afinação ou pós-tratamento.

A água tratada na ETARI cumpre os requisitos legais da Licença Ambiental da empresa, apresentados na tabela 3.1.

**Tabela 3.1** - Valores limite de emissão do emissário industrial da Licença Ambiental da Refinaria de Matosinhos.





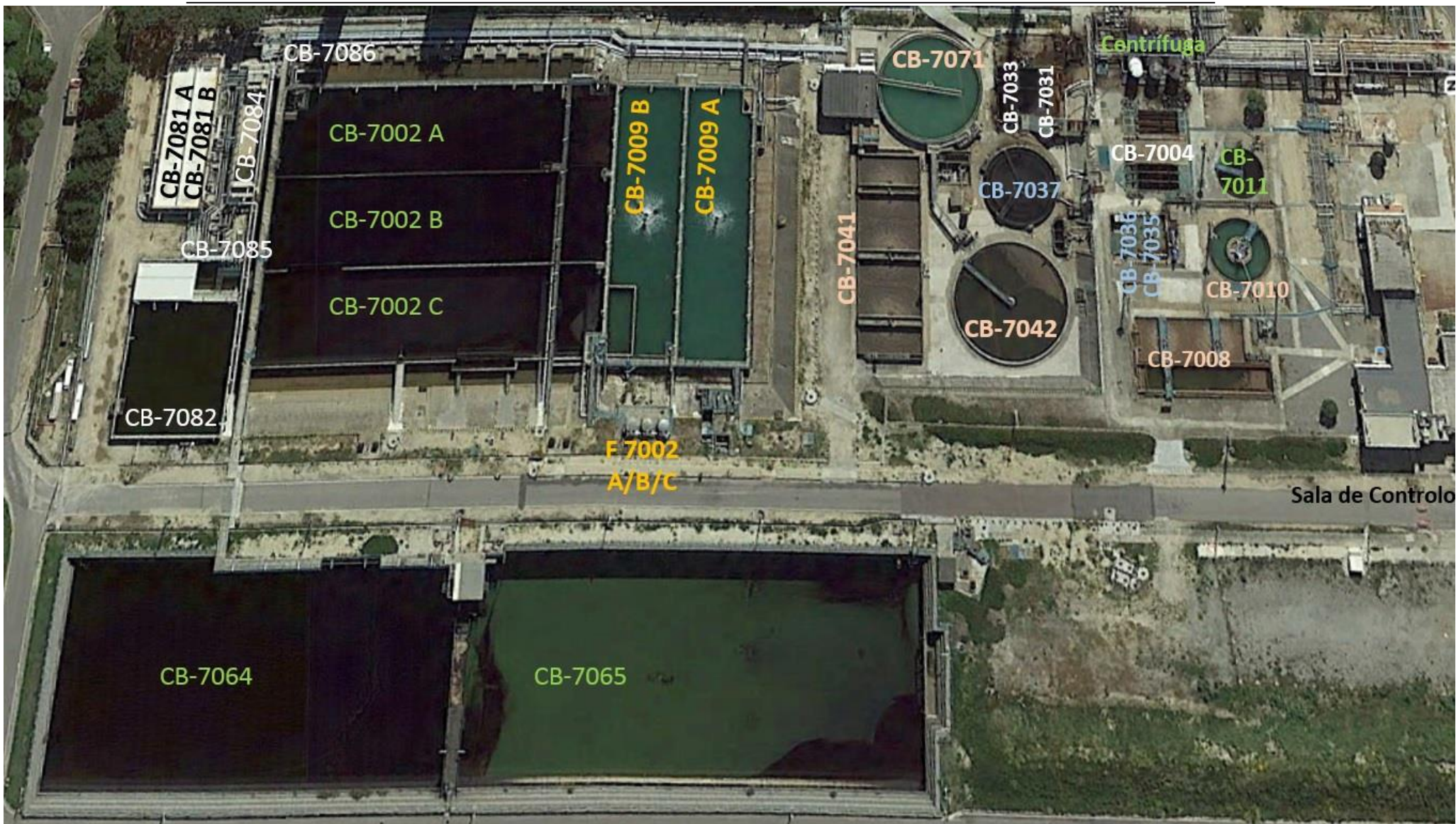


Figura 3.2 - Vista superior da ETARI da Refinaria de Matosinhos (Google Earth®).



A capacidade nominal de tratamento é de 900 m<sup>3</sup>/h para o pré-tratamento (constituído pelos pré-separadores e pela bacia de *skimmers* (CB-7084)) e 450 m<sup>3</sup>/h para a bacia de homogeneização.

É, agora, apresentada uma descrição pormenorizada de cada um dos tratamentos, bem como dos seus problemas e das possíveis soluções.

### 3.1. Pré – Tratamento

#### 3.1.1. Descrição

Tal como foi mencionado anteriormente, durante o pré-tratamento realizam-se as operações necessárias para a remoção de sólidos grosseiros recorrendo-se a processos de filtração/gradagem e de sedimentação/decantação. Apresenta-se na figura 3.3 um esquema processual simplificado do pré-tratamento.

O efluente proveniente do sistema de drenos é admitido à ETARI passando, numa primeira fase, por um sistema de gradagem (CRM-7001). Este sistema possui uma grade que consegue reter os sólidos de maiores dimensões, diminuindo-se, assim, o teor em sólidos logo à entrada da ETARI.

O efluente é, então, conduzido ao sistema de pré-separadores, CB-7031 A e B, que são construídos de acordo com o *design* padrão do Instituto Americano do Petróleo (*American Petroleum Institute - API*) sendo, por isso, designados de separadores do tipo API. Estes permitem a separação de três fases - uma fase de óleo, que fica à superfície, uma fase de água, intermédia, e uma fase de lamas, que deposita (*Water and Wastewater Treatment, s.d.*).

Após a separação das três fases referidas anteriormente, a fase aquosa é transportada através do canal de tempestade até à camara de reunião (CB-7086). A camara de reunião é a bacia que reúne a totalidade da água proveniente do dreno 26 e das bacias de tempestade (CB-7064, CB-7065 e CB-7002 A/B/C), sendo a admissão de caudal feita, nesta situação, por gravidade. Esta bacia é dotada de uma cobertura flutuante, que varia a sua altura mediante o caudal de efluente que está a ser tratado, de modo a ser possível a minimização de odores. A capacidade total de tratamento desta bacia é de 900 m<sup>3</sup>/h, no entanto, sempre que seja atingida 55 % desta capacidade (cota de transbordo) o efluente excedentário é devolvido às bacias de tempestade, identificado na figura 3.3 com a seta a traço interrompido.

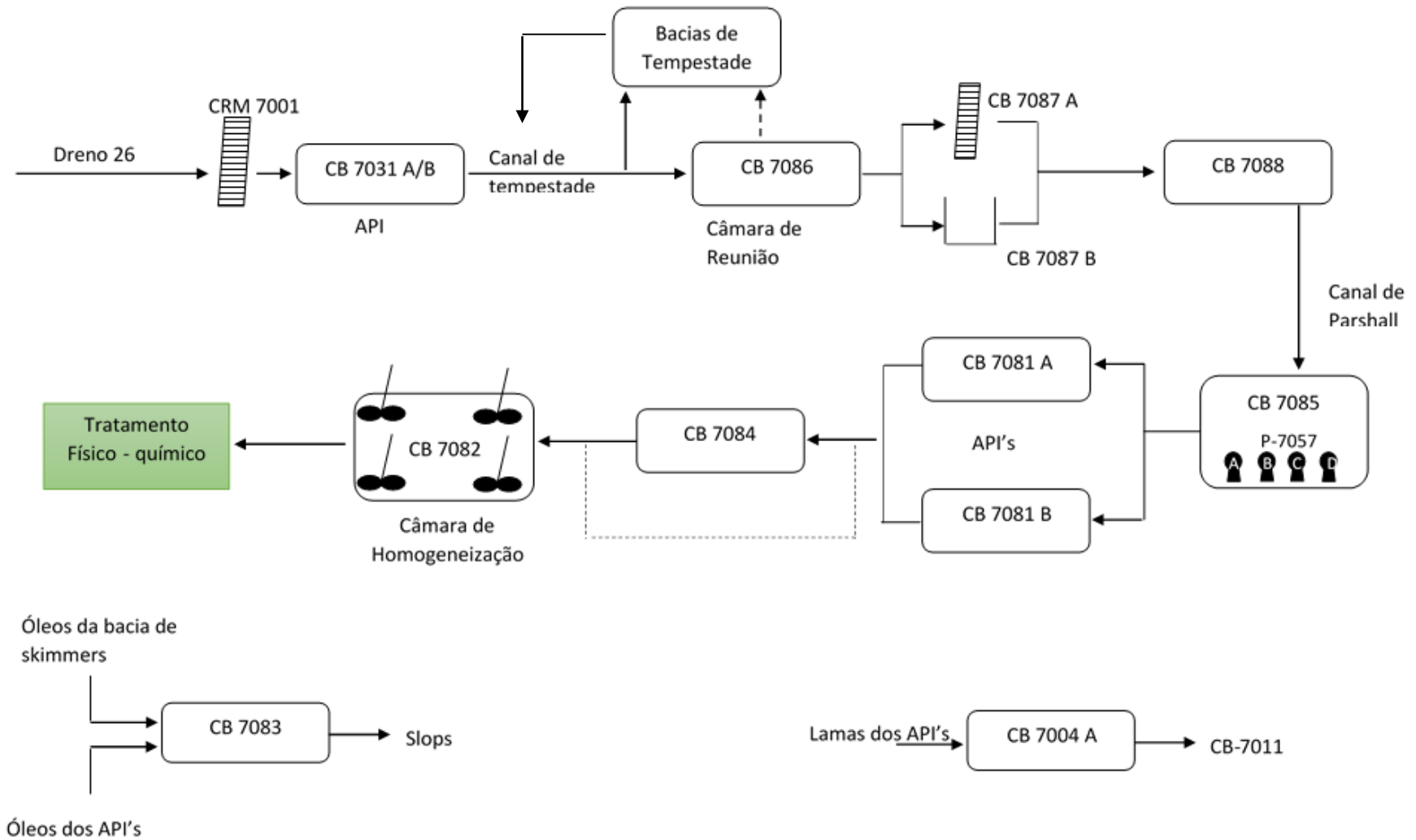


Figura 3.3 - Esquema processual do pré-tratamento.

O efluente proveniente da câmara de reunião é encaminhado através dos canais de gradagem (CB-7087 A e B) e através do canal de Parshall (CB-7088) até ao poço húmido (CB 7085). Os canais de gradagem CB-7087 A e B são fisicamente diferentes - o A é composto por uma grelha com autolimpeza, que permite a remoção de sólidos com dimensões superiores a 1 cm, enquanto que a grelha da CB-7087 B possui uma limpeza manual e é de reserva, ou seja, apenas entra em funcionamento quando a A está desativada. Por sua vez, o canal de Parshall é um canal de medida que permite a regulação de caudal já que tem incorporado um medidor de caudal (FIC-70040). Segue-se a passagem do efluente pela bacia CB-7085. Este é dotado de uma cobertura móvel (para minimizar os odores) e funciona como estação elevatória: possui quatro bombas submersíveis (P-7057 A/B/C/D) que transportam o efluente “filtrado” até aos API’s do designado “novo tratamento”<sup>1</sup> (CB-7081 A e B). As bombas P-7057 A e B promovem a alimentação da CB-7081 B enquanto que a P-7057 C e D promovem a alimentação da CB-7081 A, pelo que não estão sempre as quatro ligadas: as P-7057 A e C começam a funcionar quando o nível no poço é superior a 30 % e param quando é inferior a 15 %; já as P-7057 B e D arrancam com o nível a 35 % e param com este a 20 %. É importante ainda salientar que existem duas bombas horizontais que funcionam de reserva (P-7056 A e P-7056 B).

Os pré-separadores API’s do “novo tratamento” (CB-7081 A e B) possuem um volume útil de 430 m<sup>3</sup> (cada um), permitindo um tempo de residência de 1 hora quando se opera em condições de caudal máximo, e têm, também, como foco a separação de três fases, uma de óleos, uma de água clarificada e uma fase de lamas. O seu funcionamento será explicado mais à frente. A água recuperada deste tratamento, proveniente dos novos API’s, é encaminhada para a bacia de homogeneização (CB-7082). Esta permite a homogeneização do efluente, sendo a última fase do pré-tratamento. É uma bacia de elevada capacidade, cerca de 3200 m<sup>3</sup>, o que permite elevados tempos de retenção do efluente (aproximadamente 8 horas, carga máxima). Caso ainda persista algum óleo acumulado numa fina película, nesta fase é ainda possível recolhê-lo de volta para o poço húmido via transbordo por “tubo ladrão”, a partir de uma altura de 99,8 % da cota máxima. Esta bacia possui um conjunto de quatro agitadores (ME-7007 A/B/C/D) que podem ser selecionados para funcionar em pares, A/C ou B/D, colocados estrategicamente em pontos opostos e que operam 15 minutos intercalados com 15 minutos de paragem. O nível de água desta bacia é controlado por um medidor de nível (LI 70040) que impede que os agitadores funcionem sem que haja pelo menos uma altura de 500 mm de água nos agitadores. A água que sai da bacia de homogeneização é encaminhada para o tratamento físico-químico por meio de três bombas (P7058 A/B/S), cada

---

<sup>1</sup> No decorrer do tempo a ETARI da Refinaria de Matosinhos sentiu a necessidade de aumentar a capacidade do pré-tratamento tendo sido construído um conjunto de dois novos API’s, de maiores dimensões, que funcionam em série com os API’s já existentes. Este foi designado de “novo tratamento”.

uma com capacidade para 225 m<sup>3</sup>/h, sendo o caudal regulado por um medidor de caudal (FIC-700041).

As lamas e os óleos recolhidos neste tratamento são devidamente encaminhados para tratamento e para *slops*, respetivamente. A bacia CB-7083 recebe os óleos dos API's e da bacia de *skimmers* (CB-7084), servindo, assim, de estação elevatória de bombagem para a Movimentação do Produto para reprocessamento. Esta bacia é dotada de uma cobertura flutuante, impedido a libertação de odores. No que diz respeito à recolha das lamas, estas são recolhidas do fundo dos API's e bombeadas para a bacia CB-7004 A com o auxílio das bombas P-7059 e P-7065 e posteriormente para o espessador de lamas, CB-7011.

### 3.1.2. Problemas operacionais detetados

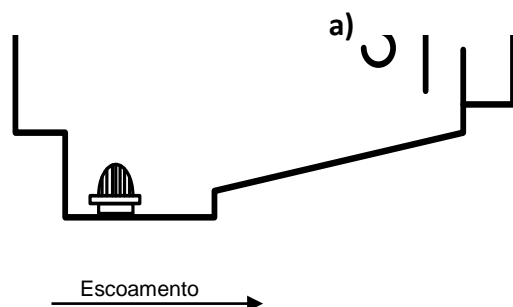
O pré-tratamento é uma etapa fundamental cujo desempenho condicionará todo o tratamento subsequente. Por esta razão, o seu funcionamento correto é essencial.

Na ETARI, foi possível identificar algumas situações que não permitem o funcionamento otimizado das restantes unidades e podem estar a interferir com outras unidades de processamento da Refinaria.

O crescimento da Refinaria de Matosinhos foi acompanhado pelo crescimento e desenvolvimento da ETARI desta indústria, pelo que ao longo do tempo é possível identificar-se algumas modificações no processo de tratamento. A grande parte das alterações a que esta estação foi sujeita, tiveram como principal objetivo a ampliação da capacidade de tratamento. Esta situação é evidente no pré-tratamento.

Na figura 3.4 apresenta-se um esquema simplificado que permite compreender o funcionamento das bacias CB-7031 A/B (vista frontal em corte). Neste sistema, que é mais antigo, a água é admitida na bacia, deparando-se inicialmente com um sistema de anteparos que diminuem a turbulência do escoamento do fluido. Esta diminuição da turbulência é importante, pois promove uma melhor separação dos componentes: óleos e lamas. Após contornar estas estruturas, o efluente escoar ao longo de toda a bacia até atingir o ponto a) do

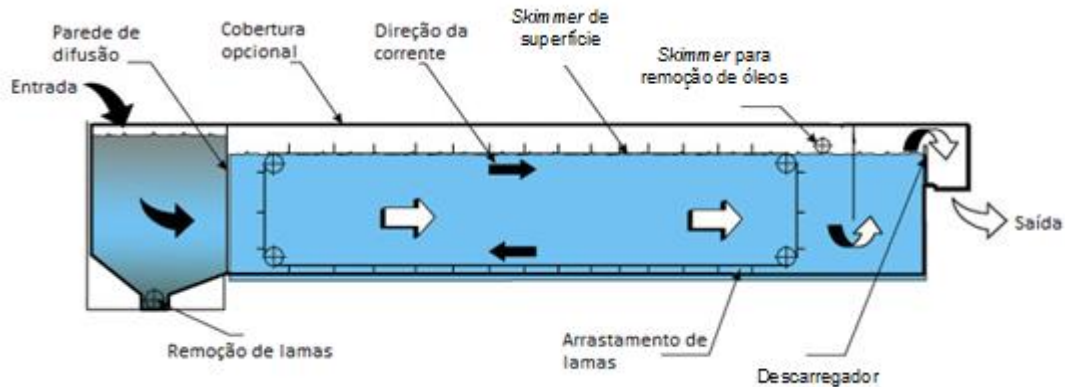
esquema da figura 3.4. Neste local existe uma estrutura – *skimmer* – que permite a remoção dos óleos que se encontram à superfície.



**Figura 3.4** - Esquema simplificado dos pré-separadores do sistema de API's mais antigo da Refinaria de Matosinhos.

Já as bacias CB-7081 A e B apresentam uma estrutura física semelhante à apresentada na figura 3.5. Tal como se pode observar pelo esquema apresentado, a água que chega ao sistema de pré-separação é forçada a atravessar uma parede difusora, que tem como principal objetivo diminuir a turbulência do efluente e promover, assim, a separação de três fases: uma fase de óleos, recolhidos à superfície, uma fase de água, intermédia, e uma fase de lamas que deposita. Uma vez na camara de separação, o efluente entra em contacto com uma estrutura em forma de corrente que circula sempre no mesmo sentido, cujo objetivo é ajudar no processo de separação. Esta estrutura, ao percorrer todo o sistema, ajuda a arrastar os óleos que entretanto se concentraram à superfície da água para uma zona dedicada à sua recolha, enquanto promove o arrastamento das lamas de fundo. Os óleos arrastados pela corrente contactam, então, com umas estruturas cilíndricas construídas de material próprio a promover a adesão dos óleos – *skimmers* – que estão em constante movimento rotativo, conseguindo a adesão do óleo e permitindo o seu transporte, pelo lado oposto, para um recolhedor de óleos. Estes API's são ainda dotados de recolhedores de óleo manuais, que melhoraram a eficiência de remoção destes compostos. Assim, a fase intermédia de água, isenta de óleos e lamas (recolhidos anteriormente), passa ainda por um anteparo colocado

estrategicamente no final da bacia (que tem como objetivo evitar o arrastamento das outras duas fases), e é enviada para outros tratamentos.



**Figura 3.5** - Esquema de um pré-separador do tipo API (Water and Wastewater Treatment, s.d.)

O efluente, ao ser bombeado pelas bombas P-7057, para o sistema de novos API's, ganha muita turbulência, ocorrendo a emulsão dos óleos com as lamas. Esta emulsão, associada com a elevada turbulência com que o efluente é admitido ao sistema de novos API's, acaba por ascender, ser recolhida e enviada para *slops*, sendo desfavorável aos processos de tratamento de crude da refinaria.

### 3.1.3. Soluções Propostas

Idealmente, o pré-tratamento deveria ser realizado com a admissão do efluente por gravidade, situação que não acontece. Esta é a principal razão pela qual a separação de óleos e lamas se apresenta afetada. A solução ideal seria proceder-se à alteração processual da admissão do sistema de API's do "novo tratamento", retirando as bombas e permitindo a admissão do efluente a esta unidade por gravidade. No entanto, esta solução não só é economicamente inviável, como não é fisicamente realizável já que cota das CB-7081 A e B é superior à cota de todas as unidades que as antecedem.

Na literatura são descritos alguns métodos para otimizar o processo de separação de lamas e óleos. Estes métodos podem ser de atuação prévia, ou seja, a sua ação é feita antes da separação nos API's, ou podem ser usadas à *posteriori* do tratamento. De seguida será feita uma breve apresentação de alguns destes métodos.

O método mais utilizado, à *priori*, consiste na utilização de desemulsionantes, que destabilizam a emulsão, conseguindo-se separar o óleo das lamas. No entanto, pode ser algo

dispendioso já que requer a contínua adição de produtos químicos ao efluente. Este método já foi testado na ETARI da Refinaria de Matosinhos, concluindo-se que os custos inerentes são demasiado elevados.

O tratamento das lamas que resultam (lamas oleosas) é outra solução. De acordo com a literatura, é possível a separação dos componentes desta emulsão, permitindo recuperar o óleo sem que as suas características sejam alteradas (Hu *et al*, 2013). Assim sendo, teria interesse a realização de estudos que permitissem avaliar qual das soluções apresentaria mais vantagens para se promover esta separação, podendo-se vislumbrar alguma poupança económica. Na tabela 3.2 apresentam-se algumas técnicas nesta área, já com estudos publicados. De todas as apresentadas, a utilização de micro-ondas é a que apresenta melhores eficiências (cerca de 90 %) e em termos de duração do tratamento também é a mais vantajosa já que é a que apresenta tempos de atuação mais baixos.

Em suma, são várias as possibilidades de tratamento das emulsões que resultam da bombagem do efluente para os API's do pré-tratamento, passando pela adição de produtos químicos até à utilização de micro-ondas ou ultrassons. Podem ser de atuação prévia ou ser utilizadas para o tratamento das lamas resultantes. Mediante isto, poder-se-iam desenvolver estudos que permitissem perceber qual das metodologias apresenta maiores vantagens para aplicação na ETARI da Refinaria de Matosinhos em particular.

**Tabela 3.2** - Algumas técnicas de separação de óleo de lamas apresentadas na literatura para o tratamento de emulsões de lamas e óleos (Hu *et al*, 2013)

| Tecnologia                       | Descrição   |
|----------------------------------|---|
| <b>Extração com solvente</b>     | <p>Promove-se a mistura da emulsão de lama e óleo com um solvente extrator nas proporções adequadas à separação. Consegue-se, deste modo, a separação do óleo que se mistura quase totalmente no solvente separando-se assim este produto de interesse dos restantes, que são rejeitados. A mistura de óleo e solvente é posteriormente destilada de modo a separar-se este dois componentes. O solvente que resulta deste processo pode ser reutilizado em novas extrações.</p>  |
| <b>Centrifugação</b>             | <p>Por meio da aplicação de velocidades de rotação elevadas, em equipamento de centrifugação adequados, a emulsão de lamas e óleos é sujeita a elevadas forças de centrifugação o que permite a separação dos componentes da mistura com diferentes densidades em curtos períodos de tempo.</p> <p>Esta técnica tem como <u>desvantagem</u> a necessidade de se proceder a um tratamento prévio da emulsão de modo a diminuir a viscosidade, caso contrário necessitaríamos de uma energia muito elevada para a criação das condições ideais para esta separação.</p>   |
| <b>Utilização de micro-ondas</b> | <p>A energia das micro-ondas consegue penetrar diretamente no seio das moléculas permitindo a sua interação com o campo eletromagnético, produzindo-se um aquecimento local. Este aquecimento leva à redução da viscosidade da mistura podendo, desta forma, diminuir o tempo de sedimentação dos constituintes, conseguindo-se a sua separação.</p> <p>(Pérez-Páez, <i>et al.</i>, 2008), comprovou a eficácia desta técnica e refere também que o recurso a micro-ondas não provocam alterações nas características da fase oleosa resultante. Para além disto os tempos de contacto são curtos pelo que os custos desta técnica podem ser bastante mais reduzidos.</p> |
| <b>Ultrassons</b>                | <p>Quando se promove a propagação de ultrassons no seio da emulsão provoca-se a exposição desta a ciclos de compressão e rarefação. Durante a fase de compressão cria-se uma pressão positiva comprimindo-se as moléculas umas nas outras. Nos ciclos de rarefação criam-se pressões negativas, já que a ação é inversa, ou seja, as moléculas são forçadas a afastarem-se. Nesta fase podem formar-se microbolhas que podem crescer e colapsar violentamente, resultando em ondas de choque, que provocam aumentos da temperatura muito repentinos. Este aumento de temperatura provoca a diminuição da viscosidade da emulsão, destabilizando-a.</p>                    |



## 3.2. Tratamento Físico-químico

### 3.2.1. Descrição

O tratamento físico-químico tem como objetivos a correção de pH, a eliminação de substâncias tóxicas ou inibidoras do tratamento biológico, como é o exemplo dos sulfuretos, e a eliminação da matéria coloidal em suspensão. Para tal são realizados processos de neutralização, oxidação, coagulação/floculação e flutuação. Na figura 3.6 apresenta-se um esquema simplificado do tratamento físico-químico.

Após o pré-tratamento, o efluente é encaminhado para a bacia CB-7035 ou câmara de neutralização/oxidação de sulfuretos. Nesta bacia, tal como o nome indica, procede-se, sempre que necessário, à correção do pH e à oxidação de substâncias químicas tóxicas ou inibidoras do tratamento biológico.

Para a correção de pH, existe na bacia CB-7035 um sistema de controlo de pH que, mediante a leitura do seu valor, permite ao operador iniciar o doseamento de hidróxido de sódio (NaOH) (a partir do tanque TK-7032) ou ácido sulfúrico (H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>) (a partir do isocontentor D-7003) para alcalinizar ou acidificar o efluente, respetivamente. Para além disto, ainda na bacia CB-7035, procede-se à injeção de ar de modo a promover a oxidação de sulfuretos a tiosulfatos, que são compostos menos tóxicos para os microrganismos. Para tal, existem instalados no fundo desta bacia dois compressores, o C-7031 A e B que funcionam alternadamente. Existe, também, um agitador M-7032, que só funciona caso os dois compressores estejam parados.

É, ainda, adicionado na bacia CB-7035 um agente químico (coagulante) com o intuito de se proceder à remoção de partículas estabilizadas na água, os coloides. O [REDACTED], é um coagulante que promove a formação, por meio de agitação rápida, de microflocos de [REDACTED] que arrastam consigo as partículas poluentes da água.

O efluente segue, então, para a bacia CB-7036 designada de câmara de coagulação. Na interface das duas bacias procede-se, à adição de um polieletrólito [REDACTED], um coadjuvante da coagulação cuja função é promover a agregação dos flocos formados anteriormente de modo a ganharem volume suficiente para serem removidos. Imediatamente após a adição deste produto químico, o efluente entra na câmara de coagulação.

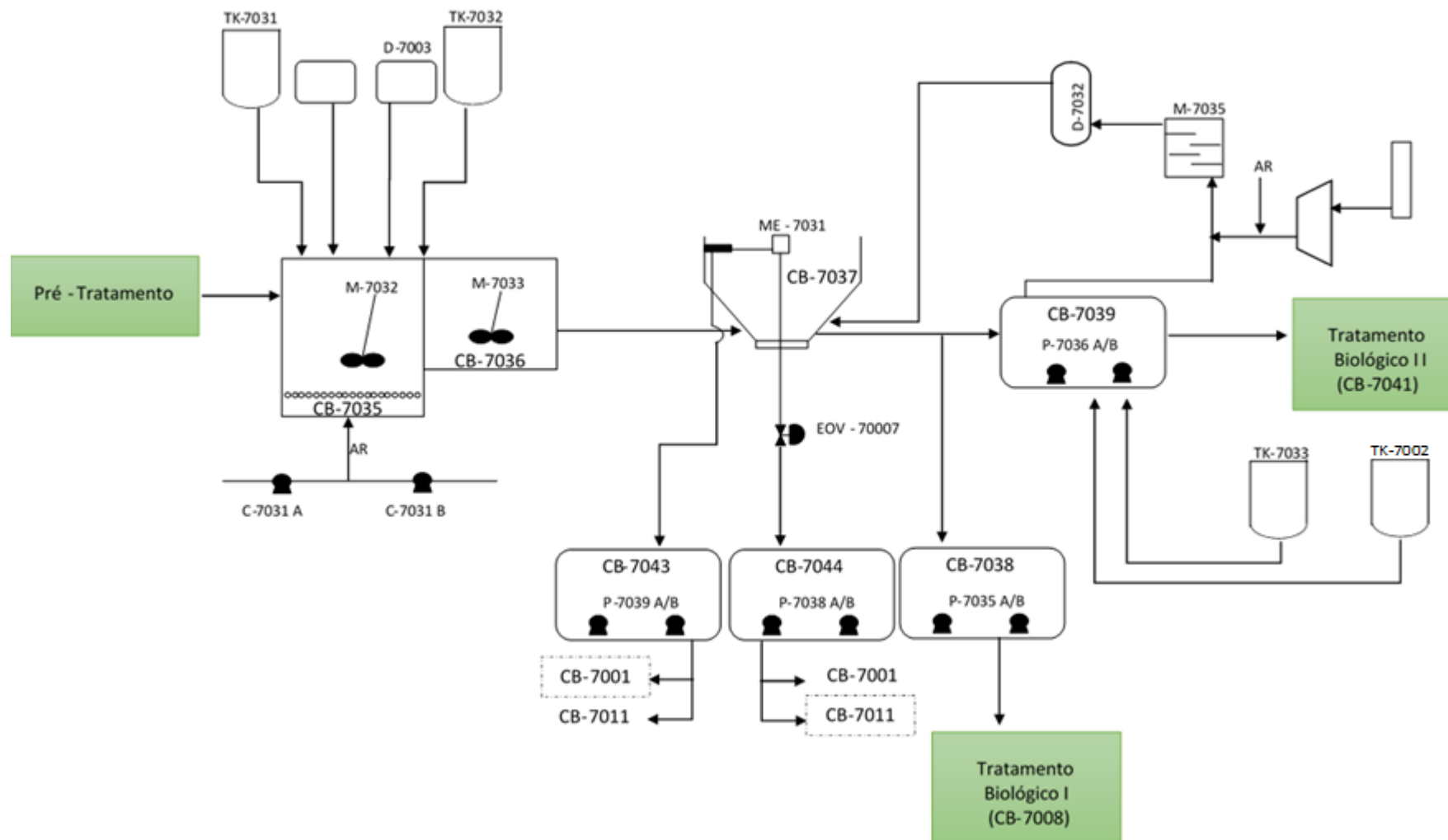


Figura 3.6 - Esquema processual do tratamento físico-químico.

Nesta bacia mantém-se a agitação, usando o agitador M-7033, que neste caso deverá ser lenta para impedir que os microflocos se quebrem devido à turbulência da agitação. Para além da agitação, também a concentração de polímero na fase de floculação é de elevado relevo para o processo. De uma maneira geral, os coloides são partículas carregadas negativamente, pelo que é usual a adição de polieletrólitos catiónicos. Assim, é possível promover a sua destabilização e, conseqüentemente, a agregação de flocos ocorre com mais facilidade. Caso se adicione demasiado polieletrólito, para além de neutralizar as partículas coloidais estas podem adquirir carga positiva, dificultando novamente a sua agregação.

Os flocos formados embora volumosos são, neste caso, menos densos que a água, pelo que podem ser removidos por meio de flutuação. Assim, o efluente que sai da bacia CB-7036 é encaminhado para o flotador (CB-7037) que é do tipo flutuação por ar dissolvido (DAF). O efluente é admitido à bacia CB-7037 pela base onde é misturado com água saturada com ar. As microbolhas de ar que se encontram no seio da água saturada ao ascenderem à superfície do flotador arrastam consigo os flocos que se encontram na água. Os flocos que ficam à superfície são removidos por três raspadores de superfície (ME-7031) e encaminhados por três tremonhas (A-7037 A/B/C) para a bacia CB-7043. Estas lamas podem ser encaminhadas posteriormente, via bombas P-7039 A e B, para a bacia CB-7001 ou para a bacia CB-7011 (espessador) para posterior tratamento. Para além da recolha realizada à superfície, a bacia CB-7037 está também dotada de uma electroválvula de purga automática (EOV-70007) que periodicamente purga as lamas que eventualmente se possam ter depositado no fundo desta bacia. A válvula pode ser programada para que, a intervalos de tempo constantes, abra e permita a purga de lamas durante o tempo previamente estabelecido para tal (por exemplo, esta válvula pode estar programada para, a cada 1600 segundos, abra para purga durante 60 segundos). As lamas recolhidas nesta purga são encaminhadas para a bacia CB-7044, de onde são bombeadas para a bacia CB-7001 ou para a bacia CB-7011 pelas bombas P-7038 A e B. Apesar de existirem estas duas possibilidades, é importante salientar que as lamas recolhidas na bacia CB-7043 são maioritariamente encaminhadas para a bacia CB-7001, uma vez que são lamas com teores de água mais baixos, enquanto que as lamas recolhidas na bacia CB-7044 são maioritariamente encaminhadas para o espessador (CB-7011) pois possuem teores de água mais elevados.

Uma parte do efluente clarificado no flotador é encaminhada para a bacia CB-7038 para ser bombeado para o tratamento biológico I (CB-7008) por meio da bomba P-7035 A ou B (apenas uma se encontra em funcionamento sendo a outra utilizada apenas em situações cuja primeira se encontre fora de funcionamento). O restante caudal de efluente é encaminhado para a bacia CB-7039. Grande parte deste caudal de água passa, por gravidade, para o tratamento biológico II (CB-7041); no entanto uma fração do efluente é reaproveitada: com o auxílio da

bomba P-7036 A ou B, uma fração da água clarificada é sobressaturada com ar na unidade D-7032. Com este reaproveitamento da água é possível não só minimizar os gastos de água da rede pública como também permite a recirculação do efluente para o flotador. O ar é capturado, comprimido por um compressor (C-7032) e misturado com a água recirculada num misturador (M-7035). Esta mistura é, por fim, introduzida no saturador de ar (D-7032), onde se dissolve o ar na água.

### 3.2.2. Problemas operacionais detetados

O principal problema identificado neste tratamento está relacionado com o controlo da unidade de saturação da água com ar. Embora na literatura estejam descritos alguns modelos que permitem estimar a quantidade de ar necessário dissolver na água, pressão de operação e caudal de água recirculado para se conseguir uma remoção de sólidos no flotador previamente estabelecida (Metcalf & Eddy, 2003), na ETARI da Refinaria de Matosinhos estes parâmetros são controlados com base na análise visual dos operadores, pelo que em muitas situações pode-se estar longe das condições ótimas deste tratamento.

Outro problema identificado relaciona-se com os consumos de coagulante. A operação da ETARI na Refinaria de Matosinhos é um serviço da responsabilidade de uma empresa externa à Galp Energia, estando este serviço entregue a uma nova empresa desde Novembro de 2014. Com esta mudança, ocorreram naturalmente alterações na forma como a água é tratada e o sistema de coagulante/floculante não é exceção. Anteriormente, o coagulante utilizado era um produto da empresa que geria os tratamentos da ETARI, sendo o [REDACTED] apenas usado como coadjuvante em alguns clarificadores a jusante do tratamento físico-químico. Com a mudança de empresas o coagulante foi substituído pelo [REDACTED], verificando um aumento dos consumos deste produto em cerca de 95 % de 2014 para 2015. Apesar de este aumento ter sido inicialmente previsto, acarreta custos mais elevados pelo que esta é uma situação que levanta algumas preocupações.

### 3.2.3. Soluções propostas

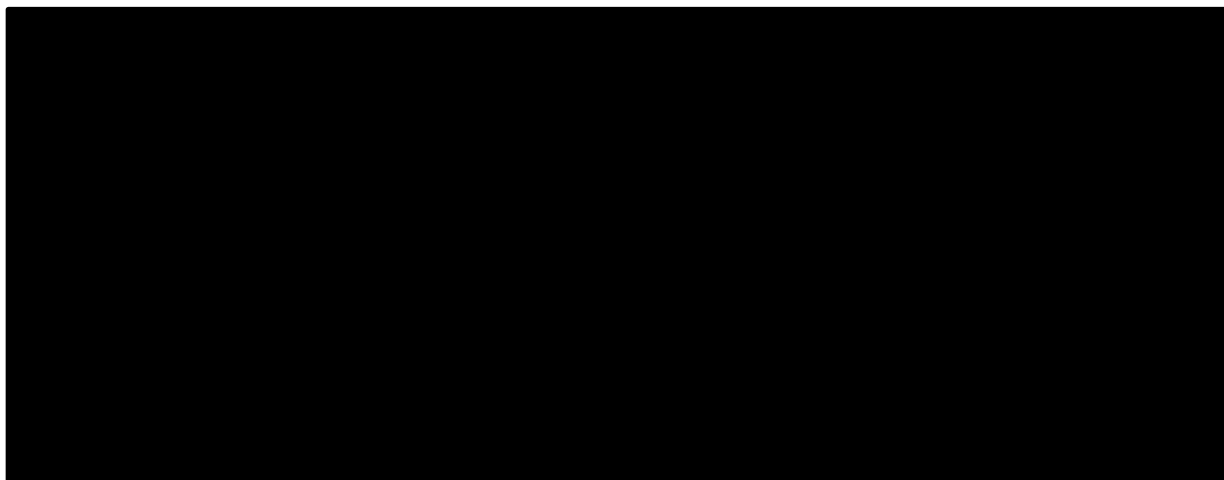
Espírito Santo (2010) estudou as condições ótimas de operação da unidade de flutuação, tendo chegado às seguintes conclusões:

- √ o sistema de flutuação por ar dissolvido implementado na ETARI da Refinaria de Matosinhos apresenta elevadas taxas de remoção de hidrocarbonetos totais;

- √ a eficiência de remoção aumenta com a razão ar/sólidos (A/S), até 0,6 kg ar/kg de hidrocarbonetos totais;
- √ a razão A/S ótima é de 0,6 kg ar/kg de hidrocarbonetos totais para a qual se obteve uma taxa de remoção de 95 %.

A razão A/S ótima está distante da utilizada na operação da ETARI (0,37 kg ar/kg de hidrocarbonetos totais).

Tendo por base este estudo, poder-se-iam implementar estas condições na operação do sistema de tratamento físico-químico, contudo estas condições não são as que se verificam atualmente à entrada do flotador. O trabalho apresentado foi realizado para um valor de hidrocarbonetos totais da ordem dos 800 mg/L e atualmente, com a implantação do novo tratamento físico, os teores de hidrocarbonetos à entrada do flotador diminuíram para valores entre os [REDACTED], tal como se mostra no gráfico da figura 3.7.



**Figura 3.7** - Comparação do teor de hidrocarbonetos totais (óleos e gorduras) na entrada da CB 7037 durante o mês de Março para o estudo realizado por Espírito Santo (2010) (linha a verde) e para a atualidade (marcadores a laranja).

Neste caso, sugere-se a realização de um novo estudo de otimização do sistema de flutuação (determinação da razão A/S ótima e da pressão de operação ótima) para as atuais condições de entrada e comparação destas com as utilizadas na operação do flotador.

No que diz respeito ao segundo problema identificado, no sentido de se inverter a tendência apresentada (elevação de custos devido ao aumento do consumo de coagulante), procurou-se na literatura algumas opções que pudessem ser aplicadas no tratamento. Vários autores (El-Naas *et al*, 2013; Holt *et al*, 1999; Martinez-Delgadillo *et al*, 2010) descrevem nos seus trabalhos uma metodologia, desenvolvida recentemente, de tratamento de águas residuais que permite reduzir a adição de produtos químicos – a eletrocoagulação. Neste processo, recorrendo a um ânodo sacrificial, normalmente de alumínio ou ferro, geram-se catiões que contribuem para a diminuição do potencial zeta e, conseqüentemente, permitem a destabilização de coloides, contribuindo para a diminuição da CQO do efluente devido à formação de hidróxidos de alumínio ou ferro. Estes autores descrevem este processo como eficaz no tratamento de águas residuais da indústria petroquímica e apresentam esta técnica como vantajosa do ponto de vista económico já que pode conduzir a grandes poupanças.

### 3.3. Tratamento biológico

#### 3.3.1. Descrição

Após a passagem do efluente pelo tratamento físico-químico segue-se o processo de tratamento biológico. Na ETARI da Refinaria de Matosinhos existem dois tratamentos a operar em paralelo: Sistema I (mais antigo) e o Sistema II (mais recente). A única diferença entre eles é a capacidade de tratamento, que no caso do sistema I é de 50 m<sup>3</sup>/h e no caso do sistema II é de 350 m<sup>3</sup>/h. Assim, o efluente que sai do flotador é dividido pelos dois tratamentos, de acordo com as suas capacidades.

Na figura 3.8 apresenta-se um esquema simplificado dos dois sistemas de tratamento biológicos existentes na ETARI da Refinaria de Matosinhos. Estes tratamentos biológicos são do tipo lamas ativadas de arejamento convencional.

O principal objetivo do tratamento biológico é a remoção de contaminantes presentes no efluente por ação de microrganismos. Estes seres, através do seu metabolismo, removem a matéria orgânica presente no efluente, bem como a remoção de compostos de azoto. Para que os microrganismos degradem por via aeróbia os compostos indesejados do efluente deve-se proporcionar um meio arejado e devem manter-se condições de pH, temperatura,

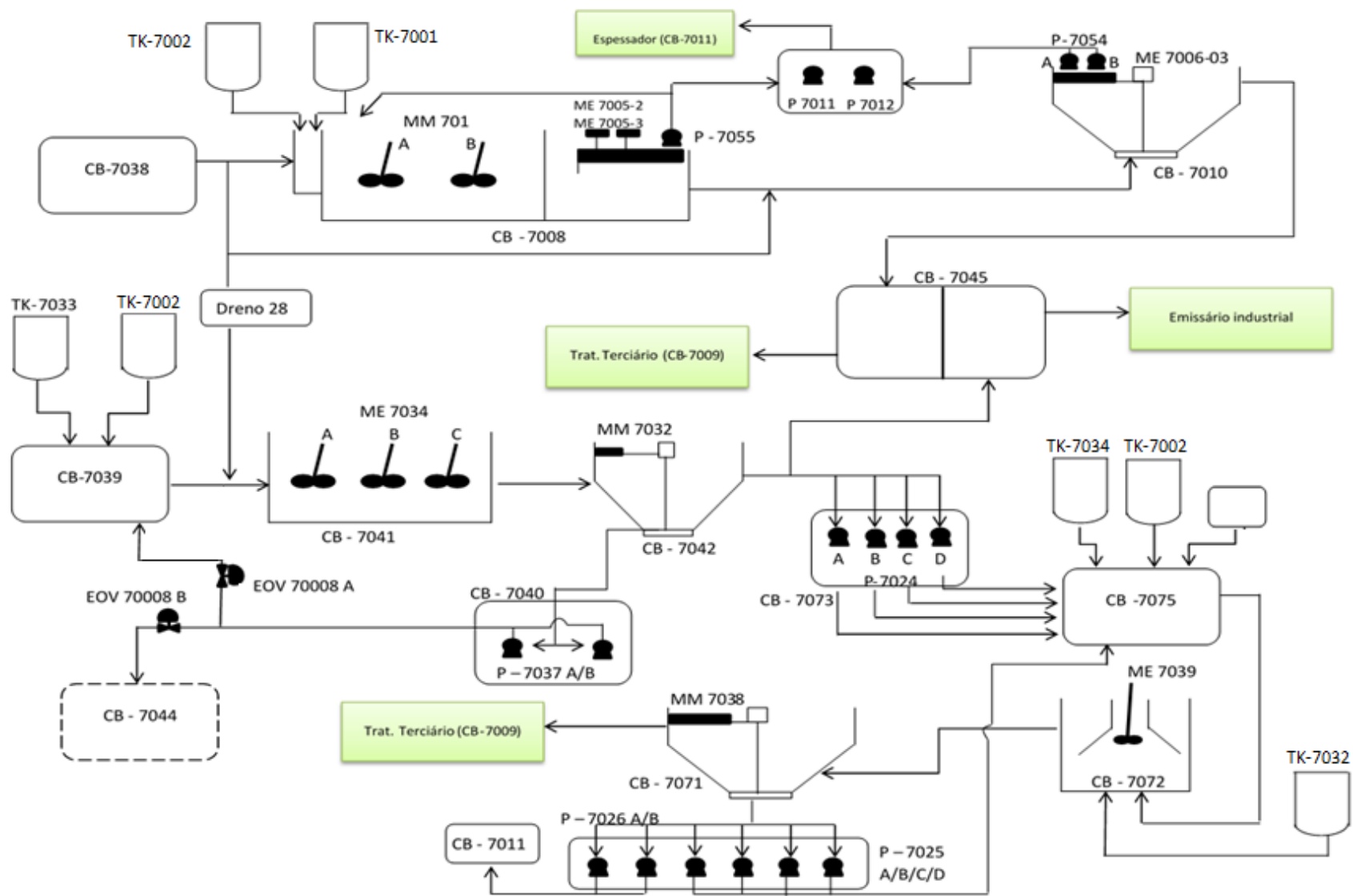


Figura 3.8 - Esquema processual dos tratamentos biológicos.

condutividade e fornecimento de nutrientes (N, P e C) equilibradas. Para além disto, é fundamental que o efluente chegue a este tratamento isento de contaminantes tóxicos para os microrganismos, ou em concentrações muito baixas.

A água proveniente do flotador, que segue para o sistema I, é bombeada pelas bombas P-7035 A e B, instaladas na bacia CB 7038, para a unidade de tratamento biológico (CB-7008). Nesta fase é possível, se necessário, proceder-se à descarga do efluente doméstico proveniente dos sanitários (dreno 28), mas em funcionamento normal esta opção não é usada pois a quantidade deste efluente não é muito grande e o sistema I é aquele que, por diversas razões é mais estável. Por este motivo, optou-se por, em funcionamento normal, introduzi-lo integralmente no sistema II.

Uma vez que no efluente da Refinaria de Matosinhos o fósforo é praticamente inexistente, é necessário proceder-se à sua adição para que seja garantido o equilíbrio de nutrientes à entrada deste tratamento. Para além disto é necessário manter-se o pH estável entre 6 e 9. Assim sendo, no sistema I existe a possibilidade de se adicionar fosfato trissódico (doseado a partir do tanque TK-7001) e NaOH (doseado a partir do tanque TK-7002) na zona de reação da bacia CB-7008. O fosfato é adicionado continuamente enquanto que o NaOH é adicionado apenas em situações que assim o exijam. O efluente, uma vez no reator biológico, é continuamente arejado e homogeneizado por dois arejadores de superfície (MM-7001 A e B). A bacia CB-7008 é composta por dois órgãos, um onde ocorre a biodegradação e outro onde ocorre a decantação da matéria particulada. Nesta zona existe em constante movimento uma ponte raspadora (ME-7005), na qual se encontra instalada uma bomba para recirculação de lamas (P-7055). Esta estrutura tem como objetivo, além de promover a recirculação de lamas, remover as lamas em excesso do sistema biológico. A ponte, pelo seu movimento, consegue suspender ligeiramente as lamas permitindo à bomba bombear uma parte das lamas decantadas (fundo da zona de decantação da bacia CB-7008) de volta para a zona de reação biológica e outra parte para o espessador, via a fossa anexa à bacia CB-7008.

A água clarificada que sai da zona de decantação da bacia CB-7008 é encaminhada para um clarificador (CB-7010), que tem por objetivo a afinação do tratamento. Nesta unidade, a água é admitida pela zona central onde é misturada com hipoclorito de sódio, polieletrólito e coagulante. A adição destes reagentes tem como finalidade a inativação dos microrganismos presentes no efluente (no caso do hipoclorito de sódio) e a agregação das partículas sólidas em flocos de dimensões mais favoráveis à sua decantação (no caso do coagulante e polieletrólito). A água passa, então, da zona central para a zona mais periférica e é nesta zona da bacia que ocorre a sedimentação da matéria particulada. Neste clarificador está instalado um raspador de fundo (ME 7006-03) que se encontra em constante movimento de rotação.



Este movimento, tal como acontecia na zona de decantação da bacia CB-7008, promove a suspensão controlada das lamas para que seja possível a sua extração recorrendo às bombas P 7054 A e B. As lamas produzidas neste órgão são encaminhadas para a fossa anexa à bacia CB 7008, sendo, posteriormente, bombeadas para o espessador (CB-7011) através das bombas P-7011 e P-7012.

A água clarificada é encaminhada para a bacia CB-7045, local onde é reunida a água dos dois tratamentos biológicos.

A restante água proveniente do flotador (CB-7037) que segue para o sistema II chega, por gravidade, à bacia CB 7039. Este é um órgão “intermédio” na qual o efluente, pelas mesmas razões mencionadas na descrição do sistema I, é misturado com fosfato trissódico (doseado a partir do tanque TK-7033) e NaOH (doseado a partir do tanque TK-7002) caso haja essa necessidade. É, também, neste órgão que as lamas recirculadas deste sistema de tratamento biológico são descarregadas. A água segue para o reator biológico (CB-7041), sendo adicionado à entrada o efluente proveniente do dreno 28 (água residual proveniente das instalações sanitárias). O arejamento e homogeneização do efluente neste tanque é levado a cabo por três arejadores de superfície (ME-7034 A, B e C) o que permite manter as condições de oxigénio necessárias à degradação biológica de compostos. De seguida o licor misto é encaminhado para o decantador secundário (CB-7042) onde ocorre a sedimentação das lamas biológicas. Este órgão, do mesmo modo que o decantador secundário do sistema I, é dotado de um raspador de fundo (ME-7032) para que as lamas sejam recolhidas de forma mais eficiente no fundo desta bacia. Esta recolha é feita por ação das bombas P-7037 A e B instaladas na bacia CB-7040. O sistema a jusante das bombas P-7037 é formado por duas electroválvulas (EOV-70008 A e B) que controlam a purga e a recirculação de lamas do seguinte modo: a EOV 70008 A, que está sempre em modo “totalmente aberto”, permite a passagem das lamas para a bacia CB-7039, enquanto que a EOV 70008 B é programada para abrir a intervalos de tempo definidos, permitindo a purga de uma parte das lamas. As lamas que são purgadas são encaminhadas e recolhidas na bacia CB-7044 e posteriormente enviadas para o espessador. Por sua vez, uma parte da água clarificada e que sai do decantador secundário (CB-7042) é encaminhada para um clarificador (CB-7071) enquanto que a outra fração é encaminhada para a bacia CB-7045 e daqui para o emissário industrial. A fração que segue tratamento é bombeada pelas bombas P-7024 A, B, C e D (que se encontram na bacia CB-7073) para a bacia CB-7075, onde é misturada com o hipoclorito de sódio (doseado a partir do tanque TK-7034), coagulante e, sempre que necessário proceder-se a correções de pH, adiciona-se NaOH (doseado a partir do tanque TK-7002). Posteriormente segue para a bacia CB-7072, onde se mistura com o polieletrólito (doseado a partir do tanque TK-7032) e, por fim, segue para o clarificador. Uma vez na bacia CB-7071, a

mistura, que é admitida pelo centro da bacia, é separada (uma vez que neste momento as lamas possuem melhores características de sedimentabilidade). Este clarificador, do mesmo modo que a bacia CB-7010, é dotado de um raspador de fundo que tem por objetivo suspender ligeiramente as lamas para que estas sejam recolhidas. A água clarificada é encaminhada para o tratamento terciário (CB-7009), enquanto que as lamas recolhidas no fundo seguem um caminho diferente: uma parte é recirculada para a bacia CB-7075 e a outra é encaminhada para o espessador. A fração de lamas que é recirculada circula por ação das bombas P-7025 A, B, C e D, enquanto que a lama rejeitada circula por ação das bombas P 7026 A e B.

Finalmente, a água pode ser enviada para o tratamento terciário, para que possua as características necessárias para ser reutilizada na Refinaria, ou para emissário, uma vez que no final deste processo cumpre as especificações legais.

### 3.3.2. Problemas operacionais detetados e soluções propostas

Dado que a identificação de problemas e otimização do sistema de tratamento biológico é um dos objetivos principais deste trabalho, será feita uma breve introdução teórica a este tema no capítulo 4 e este tópico será desenvolvido no capítulo 5 deste trabalho.

## 3.4. Tratamento terciário

### 3.4.1. Descrição

Após o tratamento biológico segue-se o tratamento terciário. Este tratamento tem por objetivo a afinação do efluente de modo a que este reúna todas as características necessárias para ser recuperado e reutilizado dentro da refinaria. Na figura 3.9 apresenta-se o esquema processual simplificado deste tratamento.

A água proveniente da bacia CB-7010 e da bacia CB-7071 (sistemas de tratamento biológico I e II, respetivamente) é encaminhada para as bacias de arejamento mecânico (CB-7009 A e B). O efluente é admitido na caixa de entrada da bacia CB-7009 A e, como as duas bacias têm ligação, a água acaba por se distribuir de igual modo pela A e pela B. Estas duas bacias funcionam como um grande reservatório de água tratada já que suportam um elevado volume de água. Para que a água não fique estagnada e para que alguma matéria orgânica residual possa ser degradada nestas bacias, estes dois reservatórios possuem um conjunto de agitadores mecânicos (M-7002 A e B).

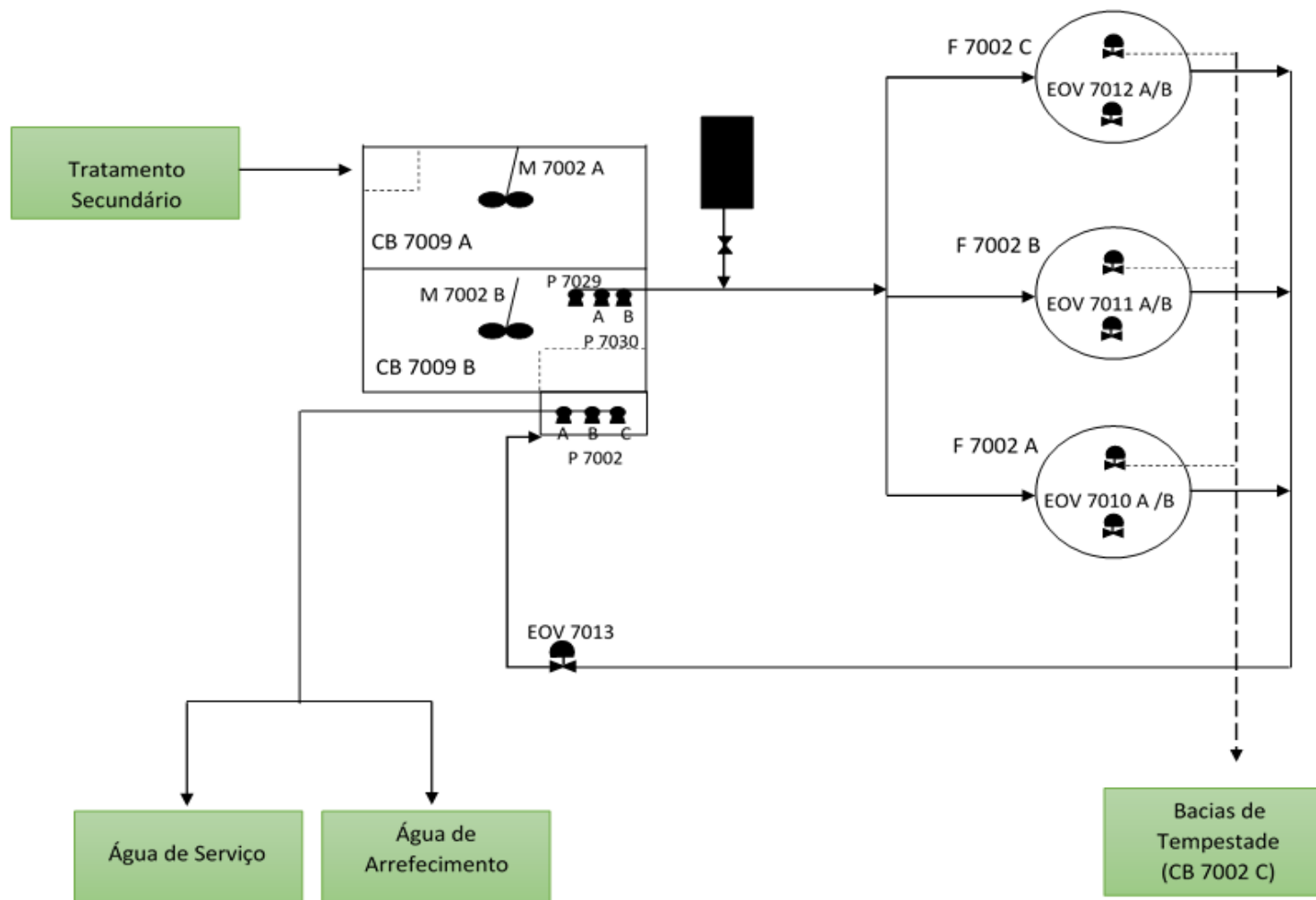


Figura 3.9 - Esquema processual do tratamento final ou pós-tratamento.

A água é posteriormente bombeada pelas bombas P-7029 e P-7030 A e B para um conjunto de três filtros de areia (F-7002 A, B e C), seguindo a excedentária é descarregada para emissário por transbordo. Na figura 3.10 apresenta-se o conjunto de filtros de areia do tratamento terciário. Cada um dos filtros possui um conjunto de duas electroválvulas (EOV-7010 A e B para o filtro F-7002 A, EOV-7011 A e B para o filtro F-7002 B e EOV-7012 A e B para o filtro F-7002 C) que permitem, mediante manobras de abertura e seccionamento, colocar os filtros em funcionamento normal ou em modo de lavagem. Na figura 3.11 pode observar-se com detalhe o filtro de areia F-7002 A e o conjunto de electroválvulas que regulam o funcionamento do filtro. Os três filtros estão ligados a uma linha de saída comum que encaminha a água filtrada para a caixa de água filtrada. Nesta linha está instalada uma electroválvula, que em conjunto com as electroválvulas de cada filtro, ajuda no procedimento de lavagem do filtro. No ponto 6.2 deste capítulo apresenta-se uma pequena descrição do conjunto de procedimentos que permitem cada um destes modos de operação dos filtros. Por fim, a água que chega à caixa de água filtrada proveniente da bacia CB-7009 B é bombeada para a rede de água de serviço ou para a rede de água de arrefecimento, pelas bombas P-7002 A, B e C, caso cumpra com os requisitos de qualidade. Esta qualidade é atestada por um sistema de alarmes previamente definidos: sempre que o valor de um determinado parâmetro, por exemplo a turvação, apresentar valores fora do intervalo considerado aceitável é acionado um sistema de alarme que dá indicação ao operador para interromper a recuperação de água; assim que a situação se encontrar controlada a recuperação de água é retomada

#### 3.4.2. Problemas operacionais detetados e soluções propostas

Os requisitos de qualidade para que a água possa ser reutilizada na Refinaria implicam que a turvação da água deva ser inferior a  $\blacksquare$ <sup>2</sup>. O principal problema identificado neste tratamento está relacionado com o facto deste limite ser frequentemente ultrapassado, inviabilizando a reutilização da água.

Uma vez que durante o período de estágio foi possível realizar-se um estudo preliminar de otimização deste tratamento, este tópico apresenta-se detalhadamente no capítulo 6.2.

---

<sup>2</sup> FNU – Formazin Nephelometric Units



**Figura 3.10** - Conjunto de filtros de areia do tratamento terciário da ETARI da Refinaria de Matosinhos.



**Figura 3.11** - Detalhe do filtro de areia F-7002 A e do conjunto de electroválvulas que regulam o funcionamento deste filtro.



## 4. Introdução teórica ao tratamento biológico de águas residuais

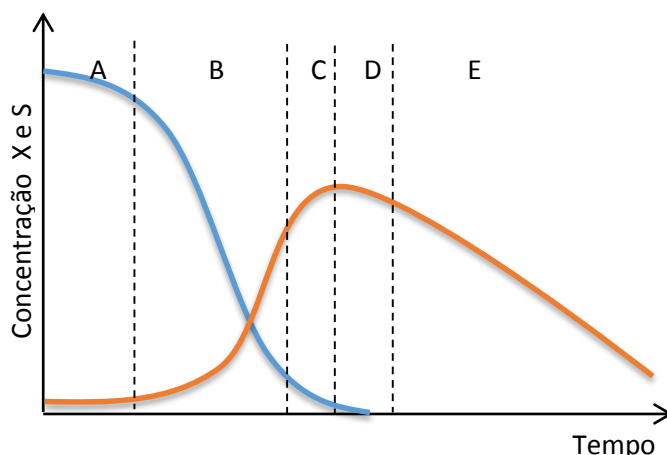
### 4.1. Tratamento Biológico de águas residuais

Os sistemas de tratamento biológicos permitem o tratamento de efluentes pela ação de microrganismos, principalmente bactérias. Os microrganismos presentes nestes sistemas biodegradam a matéria orgânica presente, que serve de alimento a estes organismos, é convertida em produtos finais, como dióxido de carbono e biomassa adicional (Manual de Operação da Unidade 7000, 2014).

Os processos biológicos podem ser classificados, de acordo com o ambiente no qual decorrem, em **aeróbios**, quando há disponibilidade de oxigénio no meio, **anaeróbios**, quando não está presente o oxigénio, e **anóxicos**, quando ocorrem em meios isentos de oxigénio molecular ( $O_2$ ), estando este elemento apenas presente em compostos contendo oxigénio (por exemplo  $NO_3^-$ ,  $SO_4^{2-}$  e  $PO_4^{3-}$ ) (Manual de Operação da Unidade 7000, 2014).

#### 4.1.1. Desenvolvimento de uma população bacteriana

O desenvolvimento de uma cultura de bactérias apresenta várias fases de desenvolvimento, que dependem das condições do meio. Na figura 4.1 apresentam-se as curvas da variação da concentração de substrato (S) e da variação da concentração de biomassa (X) num meio, ao longo do tempo num reator descontínuo.



**Figura 4.1** - Curva de crescimento de biomassa (vermelho) e de consumo de substrato (azul). A a E representam as várias fases do crescimento.

Tal como se pode observar, a concentração de substrato diminui ao longo do tempo, proporcionando o crescimento de biomassa. Este crescimento, por sua vez, divide-se em cinco fases, apresentadas na tabela 4.1 (Andriamirado, 1995).

**Tabela 4.1 - Fases do crescimento microbiano (Andriamirado, 1995).**

| Fase de crescimento   | Características  |
|-----------------------|--|
| Lag (A)               | A cultura está a adaptar-se às condições do meio, não havendo alterações significativas na sua concentração.<br>Apenas se produzem os elementos necessários e essenciais ao metabolismo do substrato.  |
| Exponencial (B)       | Uma vez adaptados, estes microrganismos crescem à velocidade $\mu_m$ que corresponde à taxa máxima de crescimento e será mantida enquanto a concentração de substrato for suficiente.  |
| Abrandamento (C)      | O meio de cultura começa a empobrecer, podendo ocorrer o desaparecimento de um ou mais elementos essenciais ao crescimento dos microrganismos. Pode, ainda, ocorrer a acumulação de produtos de metabolismo inibidores do crescimento. A biomassa continua a crescer, no entanto a taxa de crescimento diminui.  |
| Estacionária (D)      | O crescimento de biomassa cessa, obtendo-se, neste estágio, a quantidade máxima de biomassa, $X_{m\acute{a}x}$ . Pode, haver atividade metabólica, que ocorre à custa das reservas intracelulares.   |
| Morte ou declínio (E) | Com a diminuição da concentração de substrato, as células sobrevivem recorrendo às reservas internas até que estas acabem – <i>respiração endógena</i> .<br>A concentração de biomassa diminui a elevada velocidade devido à autólise das células. Nesta fase, a morte celular pode também estar relacionada com a acumulação de produtos tóxicos, resultantes do metabolismo celular. |

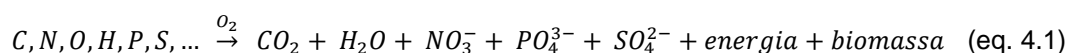
É, ainda, importante referir que o valor atribuído para  $\mu_m$  depende de fatores do meio, como temperatura, pH, presença/ausência de  $O_2$  dissolvido e, também, do tipo de microrganismos presentes na cultura (Andriamirado, 1995).



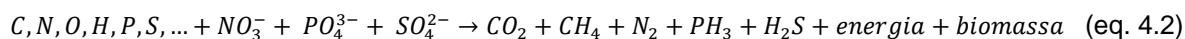
#### 4.1.2. Atividade dos microrganismos

A atividade da biomassa presente no tratamento de águas residuais pode ser agrupada em dois grandes grupos: processos de **digestão aeróbia** e processos de **digestão anaeróbia** (Andriamirado, 1995; Morais, 2014).

No caso da digestão aeróbia (processo que ocorre naturalmente no tratamento de águas residuais) o substrato presente no meio é convertido a  $CO_2$ ,  $NO_3^-$ ,  $H_2O$ ,  $PO_4^{3-}$ ,  $SO_4^{2-}$ , energia e biomassa na presença de oxigénio (aceitador final de eletrões), tal como é apresentado na equação 4.1 (Morais, 2014):



Para o caso da digestão anaeróbia o substrato presente no meio é convertido a  $CO_2$ ,  $CH_4$ ,  $N_2$ ,  $PH_3$ ,  $H_2S$ , energia e biomassa na ausência de oxigénio (aceitadores finais de eletrões são  $NO_3^-$ ,  $PO_4^{3-}$  e  $SO_4^{2-}$ ), tal como é apresentado na equação 4.2 (Morais, 2014):



É importante referir que na conversão aeróbia é obtida menos energia do que no processo anaeróbio, uma vez que o gás produzido no segundo caso, que se designa por biogás, ainda possui quantidade considerável de energia. Consequentemente, a produção de biomassa é menor para este caso (menos 10 % aproximadamente) (Morais, 2014).

A atividade da biomassa pode ser determinada de diferentes formas - tabela 4.2 (Andriamirado, 1995).

**Tabela 4.2** - Diferentes formas de controlo da atividade dos microrganismos (Andriamirado, 1995).

| Recurso  | Observação  |
|--|---|
| Monitorização da curva de crescimento  | Apenas permite a monitorização das fases B e C, por aproximação, recorrendo à turvação, em culturas puras |
| Monitorização da atividade enzimática de enzimas ditas “universais”                        | Ainda não houve um método que se mostrasse satisfatório a este nível                                      |
| Monitorização do O <sub>2</sub> consumido ou CO <sub>2</sub> ou CH <sub>4</sub> produzidos | São denominados de métodos respirométricos;<br>São muito representativos;                                 |
| Monitorização da velocidade de consumo de substrato  | Muito utilizado a taxa de consumo de substrato em comparação com a quantidade de biomassa no sistema      |

Tal como é evidenciado na tabela 4.2, a monitorização da produção de CO<sub>2</sub> ou CH<sub>4</sub> ou a monitorização do consumo de O<sub>2</sub> dissolvido ou de substrato são as formas mais utilizadas para se determinar a atividade da biomassa num sistema biológico (Andriamirado, 1995).

#### 4.1.3. Inibição da atividade bacteriana

Para que a atividade microbiana apresente um bom desempenho, as condições do meio devem ser devidamente controladas. Condições de temperatura e pH devem ser mantidas dentro de valores ótimos e o meio deve ser isento de materiais inibidores da atividade microbiana (ou se estes estiverem presentes devem estar em quantidades mínimas, que não interfiram com a atividade) (Andriamirado, 1995).

Metais como cobre, níquel, crómio, zinco ou mercúrio são extremamente tóxicos para os microrganismos. No entanto, nem todos os tipos de microrganismos apresentam a mesma sensibilidade para os mesmos compostos (Andriamirado, 1995; Bitton, 2005).

#### 4.1.4. Biorreatores

Convencionalmente, os sistemas biológicos podem ser divididos em dois grandes grupos: os sistemas de biomassa suspensa e os sistemas de biomassa fixa.

Os **sistemas de biomassa suspensa**, tais como sistemas de lamas ativadas, lagoas ou reator fechado sequencial (SBR), são sistemas caracterizados por ter a biomassa, que se

encontra sob a forma de flocos (pequenos agregados), dispersa no sistema de tratamento, sendo por isso a mistura no tanque um fator muito importante para o tratamento. Já nos **sistemas de biomassa fixa**, como por exemplo leitos percoladores ou discos biológicos, tal como o nome indica, os microrganismos encontram-se imobilizados num suporte físico. Na tabela 4.3 apresenta-se as principais características dos tratamentos realizados em biorreatores (Bitton, 2005).

**Tabela 4.3** - Principais tratamentos realizados em biorreatores (Bitton, 2005).

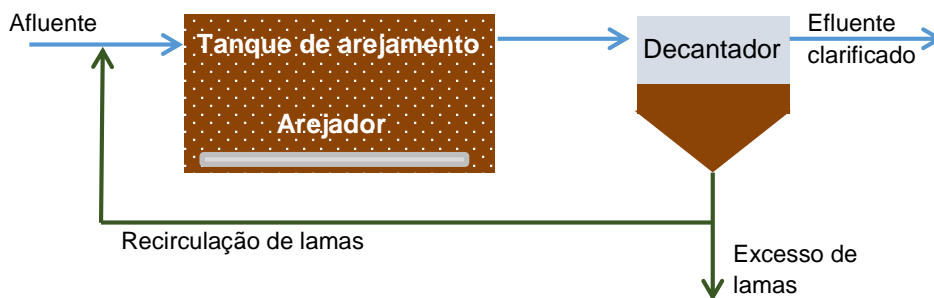
|                                      | <i>Tratamento</i>              | <i>“Característica”</i>   |
|--------------------------------------|--------------------------------|---|
| <b>Sistemas de biomassa suspensa</b> | Lamas ativadas                 | Explicado detalhadamente na secção seguinte deste capítulo  |
|                                      | Lagoas                         | Consistem em bacias que variam em profundidade e que promovem um espaço de contacto entre a matéria orgânica e os microrganismos;<br>Podem ser arejadas, anaeróbias, aeróbias facultativas  |
|                                      | SBR                            | Sistemas de tratamento que deriva do processo de lamas ativadas em que tratamento decorre em 4 fases que se repetem periodicamente (enchimento, arejamento, decantação e descarga) na mesma unidade   |
| <b>Sistemas de biomassa fixa</b>     | Leitos Percoladores            | Sistema através do qual é feita a distribuição do afluente, distribuído de forma uniforme por aspersores colocados no topo, que percola uniformemente ao longo do leito de biomassa fixa assente num material de suporte, quimicamente inerte |
|                                      | Biodiscos ou discos biológicos | Consiste numa série de discos circulares, onde cresce um filme de microrganismos, que alinhados rodam sobre um eixo permitindo períodos alternados de arejamento e fornecimento de nutrientes   |

## 4.2. Sistema de Lamas Ativadas

O conceito do sistema de lamas ativadas surgiu pela primeira vez por volta de 1914 (Andriamirado, 1995). Este sistema pode ser representado tal como se apresenta na figura 4.2, e é constituído por dois grandes elementos: um tanque onde ocorre o contato do efluente a tratar com a biomassa, num ambiente arejado, e um decantador, onde se promove a separação da biomassa suspensa do efluente clarificado.

Tal como se observa na figura 4.2, no sistema de lamas ativadas o efluente entra no tanque de arejamento, onde se promove o seu contacto com a biomassa, que promove o processo de degradação. O fornecimento de O<sub>2</sub> ao meio dentro do tanque é feito através de sistemas de fornecimento de ar que podem ser submersos, de superfície e outras configurações. Após

o contacto, que deve ocorrer durante um período de tempo suficiente para que a degradação da matéria orgânica ocorra, a água residual misturada com a biomassa passa para o decantador, onde ocorrerá a separação das duas fases: por ação da gravidade, as lamas (porção de biomassa) decantam/sedimentam e o efluente é clarificado. Uma parte das lamas decantadas são recirculadas para o tanque de arejamento, de forma a manter uma concentração constante de microrganismos no biorreator e para procederem novamente ao tratamento biológico, sendo o excedentário retirado do sistema (purga de lamas). Por sua vez, o efluente clarificado abandona o sistema de tratamento biológico.



**Figura 4.2** - Sistema convencional de lamas ativadas (simplificado).

Desde a apresentação do primeiro sistema de lamas ativadas até aos dias de hoje, muitas alterações ao sistema convencional têm sido propostas no sentido de melhorar a eficiência global deste tratamento, melhorar as remoções de azoto e fósforo e ainda permitir o tratamento quer de quantidades quer de cargas mais elevadas (Andriamirado, 1995).

#### 4.2.1. Microbiologia do processo

Os flocos do sistema de lamas ativadas são formados por um vasto conjunto de organismos procarióticos e eucarióticos, que se podem agrupar em três grupos: bactérias, protozoários e fungos (Bitton, 2005).

As **bactérias** são o grupo predominante dos sistemas de tratamento por lamas ativadas e têm como principal função a degradação/oxidação da matéria orgânica e nutrientes, produzindo polissacarídeos e outros materiais poliméricos que auxiliam no processo de floculação da biomassa. Apesar de existirem centenas de estirpes de bactérias no sistema de lamas ativadas, apenas é possível identificar, recorrendo a métodos clássicos, uma pequena parte destes organismos. Podem ser apresentados como exemplos destes microrganismos a *Zooglea*, *Pseudomonas*, *Flavobacterium*, *Alcaligenes*, *Achromobacter*, *Corynebacterium*,

*Comomonas*, *Brevibacterium*, *Acinetobacter*, *Bacillus* spp., *Sphaerotilus*, *Vitreoscilla* ou *Beggiatoa* (Bitton, 2005).

Como os flocos são estruturas sólidas, a difusão de oxigénio para o seu interior é limitada. Assim sendo, é possível observarem-se zonas aeróbias, anaeróbias e anóxicas num único floco. Deste modo, o número de bactérias ativas diminui com o aumento do tamanho do floco, sendo as bactérias metanogénicas e sulfato redutoras (anaeróbias restritas) as únicas presentes no interior do floco (Bitton, 2005).

Os **protozoários** são os principais predadores das bactérias, pelo que a sua presença no sistema de lamas ativadas é de elevada importância, já que permitem o controlo da população destes microrganismos. Podem, ainda, ter um papel pouco significativo na degradação da matéria orgânica. Os protozoários podem-se agrupar em ciliados (nadadores, sésseis e móveis de fundo), flagelados, amibas e rotíferos. Exemplos de protozoários presentes em sistemas de lamas ativadas são *Chilodenella* sp, *Paramecium* sp, *Carchesium*, *Vorticella* sp, *Opercularia* sp. ou *Apidisca* sp, *Bodo* ssp., *Pleuromonas* spp., *Monosiga* spp., *Hexamitus* spp., *Amoeba proteus*, *Arcella*, *Philodina* spp., *Habrotrocha* spp. (Bitton, 2005).

Por fim, os **fungos** são o grupo de microrganismos menos abundantes nos sistemas de lamas ativadas, já que estes sistemas não favorecem muito o seu crescimento. Os fungos crescem maioritariamente em condições de baixo pH, ambientes tóxicos e em águas com défices de azoto. Exemplos de fungos que podem ocorrer em lamas ativadas são *Geotrichum*, *Penicillium*, *Cephalosporium*, *Cladosporium* e *Alternaria*. Recentes estudos revelam a possibilidade dos processos de nitrificação e desnitrificação serem levados a cabo por fungos, o que sugere que estes microrganismos podem ter um importante papel na remoção de azoto em condições muito específicas. A vantagem desta descoberta está no facto destes microrganismos realizarem a nitrificação em um único passo e o facto de apresentarem uma resistência mais satisfatória do que as bactérias a substâncias inibitórias (Bitton, 2005).

#### 4.2.2. Condições operatórias

Seguidamente apresentam-se os parâmetros operacionais de um sistema de lamas ativadas mais relevantes para o controlo e otimização do tratamento biológico.

❖ *Razão alimento/microrganismo (A/M ou F/M)*

Esta razão relaciona a massa (carga) de matéria orgânica (substrato) que é alimentada ao sistema biológico com a massa de microrganismos nele presentes, sendo, normalmente, expressa em kg CBO<sub>5</sub>/(kg sólidos voláteis.dia) (Andriamirado, 1995; Metcalf & Eddy, 2003).

Este parâmetro é importante ser monitorizado já que está intimamente relacionado com o desempenho do tratamento, com a produção de lama, necessidades de oxigénio, entre outros fatores (C.S.A, 2012).

Valores típicos descritos na literatura variam entre 0,04 kg substrato/(kg de biomassa.dia), para sistemas em regime de arejamento prolongado, e 0,1 kg substrato/(kg de biomassa.dia), para sistemas em regime de alta carga (Metcalf & Eddy, 2003).

❖ Tempo de retenção

O tempo de retenção pode definir-se como o tempo médio de permanência das lamas no sistema de arejamento. Este é o parâmetro mais crítico para o sistema de lamas ativadas, uma vez que afeta o desempenho do sistema de tratamento, condiciona a produção de lamas e, ainda, condiciona as necessidades de O<sub>2</sub> (Metcalf & Eddy, 2003).

Em situações em que se pretende apenas a remoção de CBO<sub>5</sub>, os valores estipulados pela literatura variam entre 3 a 5 horas, dependendo da temperatura do meio. Para temperaturas mais moderadas, entre 18 e 25°C, o ideal corresponde a um tempo de retenção de 3 horas; no entanto, para valores de temperatura mais baixos são necessários tempos de retenção mais elevados, na ordem das 5 ou 6 horas. Por outro lado, em situações em que a remoção de azoto também é desejada, a seleção do tempo de retenção deve ser feito com mais cuidado, uma vez que este processo é dependente da temperatura (Metcalf & Eddy, 2003).

❖ Idade das lamas

A idade das lamas pode ser definida com o período de tempo (expresso em dias, normalmente) que uma partícula de lamas permanece dentro do sistema (C.S.A, 2012; M.E.C.C., s.d.).

De acordo com a literatura, para um sistema de lamas ativadas convencional a idade das lamas deve permanecer idealmente entre 3 a 15 dias, sendo este intervalo mais alargado para sistemas de arejamento prolongado (15 a 30 dias). Geralmente, durante o período de inverno é conveniente manter idades mais elevadas, enquanto que durante o verão, com as

temperaturas mais elevadas a atividade microbiológica aumenta, pelo que idades das lamas mais baixas promovem um melhor tratamento do efluente (M.E.C.C., s.d.).

Lamas “novas” (idades baixas) apresentam uma coloração, normalmente, mais clara, e tendencialmente são formadas por flocos fofos e leves, que sedimentam de forma muito lenta (C.S.A., 2012; M.E.C.C., s.d.). Por outro lado, as lamas “velhas” (idades elevadas) apresentam uma coloração escura e são constituídas por sólidos granulares, de dimensões muito pequenas, que sedimentam demasiado rápido – são os chamados de *pinpoint flocs* (C.S.A., 2012) (M.E.C.C., s.d.). Estes flocos são de dimensões tão pequenas que podem, em algumas situações serem arrastados com o efluente clarificado, aumentando, assim, a sua turvação (M.E.C.C., s.d.).

#### ❖ Oxigénio requerido

Tal como foi mencionado anteriormente, os processos de degradação da matéria orgânica num sistema de lamas ativadas podem ser realizados em meios aeróbios e/ou anaeróbios, havendo, em muitas situações necessidades de oxigénio dissolvido específicas (Metcalf & Eddy, 2003).

Na situação em que toda a matéria orgânica é oxidada a  $\text{CO}_2$ ,  $\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{NO}_3^-$ ,  $\text{PO}_4^{3-}$  e  $\text{SO}_4^{2-}$  o oxigénio requerido seria igual à concentração de matéria orgânica biodegradável. No entanto, existe uma fase do crescimento microbiano, durante a qual as reservas de substrato são praticamente inexistentes, sobrevivendo as células à custa das suas reservas internas – respiração endógena - na qual o  $\text{O}_2$  também é essencial. Por este motivo esta aproximação falha. Assim, a quantidade de oxigénio requerido, para que tenha lugar a biodegradação da matéria orgânica, pode ser determinado fazendo-se um balanço de massa recorrendo à matéria orgânica passível de ser biodegradada e à biomassa eliminada diariamente (Metcalf & Eddy, 2003).

Para um dado tempo de retenção, pode fazer-se um balanço de massa ao sistema, como se mostra na equação 4.3, onde a matéria orgânica removida pode ser igualada à quantidade de oxigénio utilizado neste processo, acrescido do oxigénio consumido para a respiração endógena. Assim:

$$m_{\text{O}_2}^T = a Q_o (S_o - S_e) + b X_{Va}.V + R_c + R_N \quad (\text{eq.4.3})$$

em que  $m_{\text{O}_2}^T$  é o oxigénio requerido (total), g/d,  $Q_o$  é o caudal de efluente a tratar,  $\text{m}^3/\text{d}$ ,  $S_o$  é concentração de substrato na entrada, mg/L,  $S_e$  é concentração de substrato à saída, mg/L,  $a$  e  $b$  são duas constantes que dependem do tipo de efluente a tratar,  $R_c$  é a massa de oxigénio

necessária para oxidar imediatamente alguns redutores (0,5 a 5 % da CQO), g/d e  $R_N$  é a massa de oxigénio necessária para oxidar a amónia a nitrato, g/d (Morais, 2014).

Embora em teoria a quantidade de  $O_2$  que se deveria transferir para o tanque de arejamento seja igual à quantidade de oxigénio requerido pelos processos biológicos, na prática isto não se verifica. Na realidade, o processo de transferência de  $O_2$  apresenta baixas eficiências, pelo que apenas uma pequena porção do  $O_2$  transferido é de facto dissolvido. Por este motivo, o teor em  $O_2$  dissolvido deve ser mantido entre 1,5 mg/L e 2 mg/L, distribuído uniformemente por todo o tanque. Sempre que o  $O_2$  é um fator limitante, podem crescer microrganismos filamentosos e a qualidade das lamas diminui (ocorrem situações em que a sedimentabilidade das lamas é fraca) enquanto que para arejamento é excessivo, superior a 4 mg/L, apesar de em termos de tratamento biológico não apresentar inconvenientes, pode levar à quebra dos flocos ou à incorporação de ar nos flocos, tornando-os demasiado leves e com baixa sedimentabilidade. Para além disto, nas situações cujo arejamento é excessivo, os custos de operação são mais elevados, sem que haja justificação para tal (Metcalf & Eddy, 2003).

❖ Taxa de consumo de oxigénio (OUR)

À medida que a degradação microbiológica tem lugar verifica-se um consumo de oxigénio. A taxa à qual esta molécula é consumida pode ser utilizada como ferramenta de medida da atividade microbiológica. Esta taxa é determinada experimentalmente através da construção da representação gráfica da evolução da concentração de oxigénio dissolvido em função do tempo (Metcalf & Eddy, 2003).

Este parâmetro, quando conjugado com a concentração de sólidos suspensos voláteis, fornece informações muito valiosas para o controlo do sistema de tratamento biológico já que permite determinar a taxa específica de consumo de oxigénio, que se traduz na quantidade de  $O_2$  consumida pela população de microrganismos e é, normalmente, expressa em  $mg O_2/(g SSV.h)$ . Esta taxa específica pode, ainda, ser relacionada com a CQO do efluente final através de correlações permitindo a previsão deste parâmetro à saída do sistema e permite detetar situações de toxicidade e inibição (Metcalf & Eddy, 2003).

❖ Nutrientes e outros componentes químicos importantes

Num sistema biológico deve ser mantido o equilíbrio dos nutrientes necessários à atividade metabólica. Assim, os níveis de azoto e fósforo devem ser monitorizados diariamente de forma a proporcionar as condições ideais ao crescimento microbiano. Usando a fórmula  $C_5H_7NO_2$  para a composição da biomassa pode-se perceber que cerca de 12,4 % do peso celular é devido ao azoto, pelo que esta proporção deve ser garantida para o sucesso do tratamento.



No que diz respeito ao fósforo, assume-se que este deve ser mantido na proporção de 1/5 do valor do azoto (Metcalf & Eddy, 2003).

Por norma são estabelecidas proporções ideais como base ao tratamento e não são mencionadas quantidades, uma vez que, ao longo do tempo se verificou que as percentagens de azoto e fósforo nas células variam com o sistema em que estas estão inseridas, com o tempo de retenção hidráulico e as condições ambientais. É recomendado que a quantidade de nutrientes necessária para manutenção de um ambiente saudável para os microrganismos seja estimado diariamente com base na taxa de crescimento microbiano do sistema (Metcalf & Eddy, 2003).

É importante referir que está estabelecido na literatura que se está numa situação de limitação de nutriente para valores azoto e fósforo um intervalo de 0,1 a 0,3 mg/L, pelo que se deve optar por manter a proporção de 5/1/100 para azoto/fósforo/CBO quando se verifica cerca de 7 horas de retenção (Metcalf & Eddy, 2003).

Para além dos níveis de azoto e fósforo, deve-se também certificar que existe no meio valores significativos de alcalinidade, uma vez que existe libertação de  $\text{CO}_2$  durante o processo de oxidação biológica e de  $\text{H}^+$  durante o processo de nitrificação. Uma vez que os microrganismos são sensíveis a variações de pH, deve-se garantir no meio a presença de iões, tais como  $\text{CO}_3^{2-}$  ou o  $\text{HCO}_3^-$ , capazes de reagir com os iões  $\text{H}^+$  produzidos, impedindo, assim, as variações de pH. De acordo com a literatura, é necessário manter-se no meio cerca de 0,5 g  $\text{CaCO}_3$  /g  $\text{CBO}_5$  e cerca de 7,07 g  $\text{CaCO}_3$ /g  $\text{NH}_4\text{-N}$  (Morais, 2014; Metcalf & Eddy, 2003).

#### ❖ Recirculação de lamas

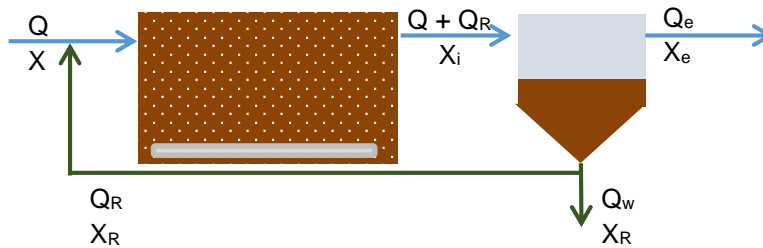
A recirculação de lamas é um parâmetro operacional que permite não só manter a quantidade de biomassa no tanque de arejamento, como também ajuda a população microbiana deste tratamento a adaptar-se às variações de carga à entrada (Metcalf & Eddy, 2003).

Várias são as técnicas disponíveis para se estimar o retorno das lamas ao tanque de arejamento. Pode proceder-se de modo a manter um nível de sólidos no tanque de arejamento, idealmente por volta dos 3 000 mg/L, ou pode recorrer-se a parâmetros como o índice volumétrico de lamas (IVL) nível do manto de lamas ou, ainda, através de balanços de massa ao clarificador (Metcalf & Eddy, 2003).

Quando sedimentam, os sólidos formam um manto no fundo do clarificador que pode variar em profundidade mediante o teor de sólidos que entra nesta unidade. Se este parâmetro for

controlado, é possível otimizar o retorno de lamas ao tanque de arejamento. Tendo em conta que a altura ótima deste manto está compreendida entre os 0,3 e os 0,9 metros, quantificando periodicamente, é possível verificar se é necessário aumentar ou diminuir a recirculação das lamas (Metcalf & Eddy, 2003).

Por outro lado, o retorno de lamas pode ser determinado através de um balanço de massa ao decantador secundário ou ao tanque de arejamento – equações 4.4 e 4.5. Considerando a nomenclatura adotada na figura 4.3: (Metcalf & Eddy, 2003)



**Figura 4.3** - Definição das variáveis para o balanço de massa.

Para o tanque de arejamento:

*Entrada – Saída = Acumulação*

$$Q_R X_R + QX - X_i (Q + Q_R) = 0 \quad (\text{eq.4.4})$$

em que  $X$ ,  $X_R$  e  $X_i$  é a concentração em sólidos suspensos à entrada do sistema, nas lamas recirculadas e à saída do tanque, respetivamente (mg/L),  $Q$  e  $Q_R$  são os caudais de entrada, lamas recirculadas, respetivamente ( $\text{m}^3/\text{s}$ ).

Assume-se que a quantidade de sólidos que entra no sistema, cuja proveniência é o efluente (e não o licor recirculado), é desprezável quando comparada com a quantidade de sólidos provenientes da recirculação, pelo que podem ser excluídos do balanço (Metcalf & Eddy, 2003). Assim, e tendo em conta que  $R$  é a razão de recirculação, rearranjando a equação 4.4:

$$R = \frac{Q_R}{Q} = \frac{X}{X_R - X} \quad (\text{eq.4.5})$$

Para o modelo representado pelas equações 4.4 e 4.5, assume-se, também, que o crescimento de novas células no sistema é desprezável. Para casos em que há cargas muito elevadas de matéria orgânica esta simplificação pode estar incorreta, pelo que a melhor forma

de se proceder é realizar um balanço de massa análogo, mas ao decantador secundário (Metcalf & Eddy, 2003).

❖ IVL e sedimentabilidade das lamas

A separação das lamas do efluente tratado, após tratamento biológico, é de extrema importância pelo que avaliar as características de decantabilidade das lamas torna-se um aspeto fulcral durante a operação. Estão já desenvolvidos vários testes que permitem controlar a qualidade das lamas e, assim, proporcionar uma melhor separação, como por exemplo o índice volumétrico de lamas (IVL) ou o teste à sedimentabilidade das lamas (Metcalf & Eddy, 2003).

O IVL é um ensaio que consiste na determinação do volume ocupado por 1 grama de lamas após 30 minutos de sedimentação. Esta determinação é realizada da seguinte forma (Bitton, 2005; Metcalf & Eddy, 2003):

- Inicialmente realiza-se a determinação do volume de lamas sedimentadas, após 30 minutos, de 1 litro de licor misto ( $SV_{30}$ );
- Posteriormente determina-se o teor em sólidos suspensos totais no licor misto (SST);
- Por fim, calcula-se o IVL de acordo com a equação 4.6:

$$IVL (mL/g) = \frac{SV_{30} (mL/L)}{SST (g/L)} \quad (\text{eq.4.6})$$

Na tabela 4.4 encontram-se os valores típicos de IVL para um sistema de lamas ativadas convencional.

**Tabela 4.4** - Índice volumétrico de lamas para um sistema convencional (Bitton, 2005).

| IVL                | Situação  | Observação  |
|--------------------|-----------|---|
| <70 mL/g           | Baixo     | Predominam os flocos de pequenas dimensões – <i>pinpoint flocks</i> |
| 70 mL/g – 150 mL/g | Desejável | Lamas com características de sedimentação desejáveis                |
| >150 mL/g          | Elevado   | Indica situações ideais para a ocorrência de <i>bulking</i>         |

O IVL e a recirculação das lamas podem-se relacionar de acordo com a equação 4.7:

$$Q_r = \frac{100}{\left[\left(\frac{100}{P_w IVL}\right) - 1\right]} \quad (\text{eq. 4.7})$$

em que  $Q_r$  é o caudal de lamas recirculadas, em percentagem do caudal de entrada,  $P_w$  é o teor em sólidos suspensos totais, expresso em percentagem.

A determinação do IVL, tal como descrito anteriormente, permite não só a avaliação da sedimentabilidade das lamas, como também possibilita a determinação da velocidade de sedimentação, que permite otimizar a função do decantador secundário. Para isso, durante os 30 minutos de sedimentação, determina-se periodicamente o volume das lamas de forma a construir-se o gráfico *volume vs tempo* (Metcalf & Eddy, 2003).

#### 4.2.3. Problemas operacionais

É possível uma série de situações operacionais adversas ao tratamento biológico. De entre elas, destacam-se os problemas de *bulking*, *rising sludge* e presença de *Nocardia*.

##### ❖ Bulking

O *bulking* é um problema que está relacionado com o facto dos sólidos apresentarem más características de sedimentabilidade e de compactação no decantador secundário. Pode ser classificado em duas classes: filamentosos e não filamentosos. O *bulking* filamentosos ocorre quando existe o crescimento excessivo de microrganismos filamentosos, como por exemplo *Sphaerotilus natans*, *Beggiatoa* sp ou *Thiotrix* sp. Por outro lado o *bulking* não filamentosos, muitas vezes designado de “zooglial” é causado pela excessiva produção de substância polimérica extracelular (os exopolissacarídeos) por bactérias, como é exemplo da *Zooglea*. O *bulking* não filamentosos é mais raro do que o filamentosos e é facilmente eliminado pela adição de doses moderadas de cloro. Em muitas situações industriais, o tipo não filamentosos pode, ainda, ser causado por défices de azoto no sistema (Bitton, 2005).

No *bulking* filamentosos, existem células que se aglomeram e englobam os flocos das lamas. Esta estrutura formada pelos filamentos e pelos flocos apresenta uma área superficial muito elevada o que conduz a características de sedimentabilidade fracas (Bitton, 2005).

O *bulking* é um problema que pode surgir por diversos motivos: características do efluente, como por exemplo variações de caudal e composição (pH, temperatura, nutrientes, entre outros), limitações no *design* das instalações, nomeadamente, no fornecimento de  $O_2$ , mistura ineficaz, existência de caminhos preferenciais e problemas operacionais (tais como baixo teor

de O<sub>2</sub> dissolvido, nutrientes em concentrações baixas, baixas razões de alimento/microrganismo) (Metcalf & Eddy, 2003).

❖ Rising Sludge

Outro problema frequentemente identificado nos sistemas de lamas ativadas é a inversão de comportamento de lamas com boas características de sedimentação: após algum tempo de sedimentação, as lamas emergem à superfície ao invés de sedimentarem (C.S.A, 2012). Esta situação deriva do facto de existirem condições anóxicas ideais à desnitrificação. De uma forma simplificada, a excessiva nitrificação produz quantidades significativas de azoto gasoso que, ao ascender à superfície, arrasta consigo uma parte das lamas, resultando num efluente turvo, já que se verifica o arrastamento destas lamas com a água tratada (Bitton, 2005; Metcalf & Eddy, 2003).

O problema do *bulking* e de *rising sludge* podem ser diferenciados uma vez que na segunda situação é perceptível a formação de pequenas bolhas de gás à superfície (Metcalf & Eddy, 2003).

Este problema pode ser solucionado recorrendo-se a:

- baixos tempos de retenção no decantador secundário, aumentando, por exemplo, o caudal de recirculação de lamas (Bitton, 2005; Metcalf & Eddy, 2003);
- diminuir o caudal de licor misto alimentado ao decantador secundário, caso não seja possível reduzir a profundidade das lamas no decantador secundário pelo aumento da recirculação de lamas (Metcalf & Eddy, 2003);
- diminuir o tempo de retenção do licor misto no tanque de arejamento, para evitar a nitrificação (Metcalf & Eddy, 2003);
- sempre que possível, aumentar a purga de lamas do decantador secundário, com o objetivo de diminuir a profundidade das lamas (Metcalf & Eddy, 2003).

Em climas quentes, tal como foi mencionado anteriormente, operar com baixos tempos de retenção pode comprometer o tratamento. Nestes casos deve proceder-se à remoção de azoto por nitrificação/desnitrificação através da criação de etapas aeróbias e anóxicas.

❖ Nocardia Foam

Outro problema frequentemente identificado é a formação de espumas devido à proliferação de *Nocardia* e *Microthrix parvicella*. Estas duas bactérias possuem estruturas celulares hidrofóbicas, pelo que conseguem fixar-se à superfície das bolhas de ar estabilizando-as. Esta estabilização resulta na dificuldade do ar escapar da bolha formando-se assim as espumas características deste fenómeno (Metcalf & Eddy, 2003).

A formação de espumas devido à presença de *Nocardia* pode ocorrer em sistemas com arejamento mecânico ou por difusores, no entanto, é mais frequente no segundo caso e com elevados caudais de arejamento. Existem três formas de controlar a formação de espumas por *Nocardia* (Metcalf & Eddy, 2003):

- deve-se evitar o aprisionamento da espuma no sistema secundário;
- deve-se evitar a recirculação da lama removida à superfície da água do sistema secundário;
- recorrer ao uso de *spray* de cloro que deve ser aspergido à superfície da espuma.

## 5. Estudo e desenvolvimento de propostas de otimização do tratamento biológico

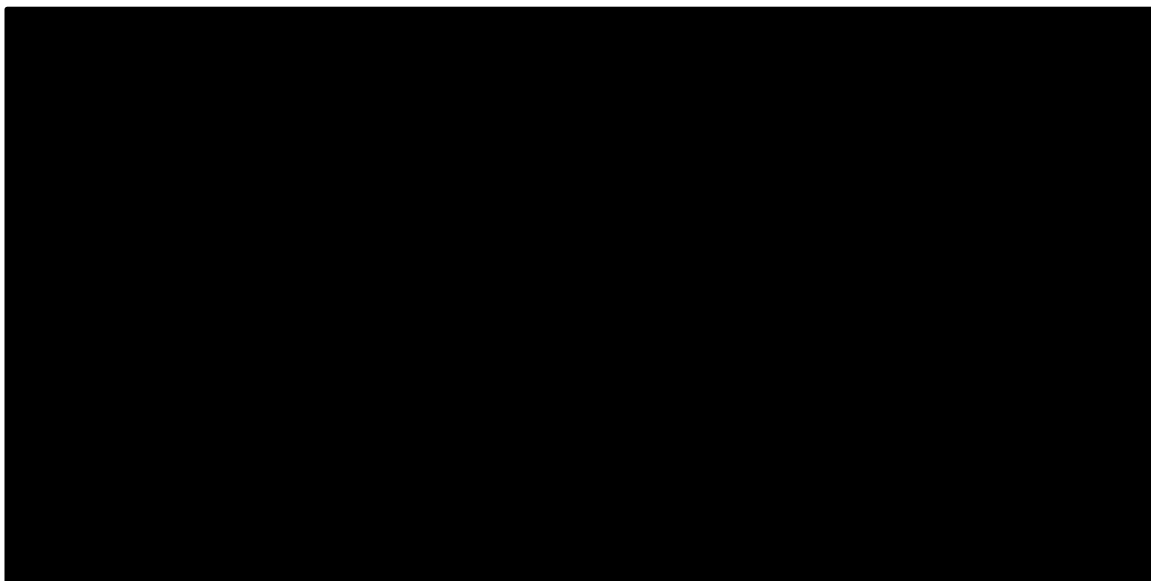
De forma a proceder à otimização do tratamento secundário, numa primeira fase realizou-se um estudo das características do afluente do tratamento biológico e a determinação, essencialmente, das eficiências de remoção de compostos azotados e matéria orgânica. Em paralelo realizou-se a identificação de alguns problemas recorrentes do tratamento biológico, que servissem de base de trabalho para a otimização. Por fim desenvolveram-se propostas que permitem a operação desta unidade de forma melhorada.

Toda a informação necessária para complementar este estudo encontra-se apresentada em anexo para consulta. No anexo B é possível consultar-se os dados obtidos entre Dezembro de 2014 e Maio de 2015 que permitem sustentar todos os estudos apresentados neste capítulo.

### 5.1. O afluente do tratamento biológico

O afluente do tratamento biológico, por razões óbvias, é tipicamente rico em óleos e gorduras, principalmente hidrocarbonetos. Pode conter, em algumas ocasiões, elevados teores de azoto, sendo muito pobre em fósforo, pelo que este nutriente é adicionado ao tratamento. Com alguma frequência apresenta elevadas cargas de sais (condutividades elevadas), tal como é possível constatar-se no gráfico da figura 5.1 e podem ocorrer situações de desregulação do pH do efluente, facilmente controladas e corrigidas no tratamento físico-químico. Devido às características da indústria onde está inserida a ETARI, este efluente pode por vezes apresentar temperaturas mais elevadas do que o desejável e, em muitas ocasiões, é rico em compostos tóxicos para o tratamento biológico. É, ainda, importante, referir que este efluente é constituído por muitos compostos voláteis pelo que tempos de residência elevados podem trazer problemas de odores.

Pela análise do gráfico da figura 5.1 pode-se confirmar que a condutividade apresenta com frequência picos sendo, salvo raras exceções, igual nos dois tratamentos.



**Figura 5.1** - Variação da condutividade ao longo do tempo (Dezembro de 2014 a Maio de 2015) nos tratamentos biológico I (linha a laranja) e II (linha a azul).

A determinação da razão de nutrientes (CQO/N/P) típica deste efluente, não foi possível, por falta de reprodutibilidade dos resultados. Não obstante, os resultados obtidos nestas determinações apresentam-se no anexo C. Também se procedeu à determinação da fração de sólidos suspensos voláteis (SSV) nos sólidos suspensos totais (SST), apresentando-se os resultados obtidos na tabela 5.1.

**Tabela 5.1** - Determinação do teor de SST e SSV em duas amostras do licor misto dos dois tratamentos biológicos



O teor de SST e SSV apresentou valores superiores a [REDACTED] mg/L com a exceção da amostra do tratamento biológico I (CB-7008) do dia 16/06, que apresentava um teor de SST e SSV muito reduzido. O teor de SSV no licor misto representa a maior fração dos SST, o que significa que a população de microrganismos está bem representada nestes dois tratamentos. No entanto, os teores de SSV encontram-se um pouco afastado, em ambos os casos, do teor apresentado como ideal (2 000 mg SSV/L) (Metcalf & Eddy, 2003).

## 5.2. Problemas identificados

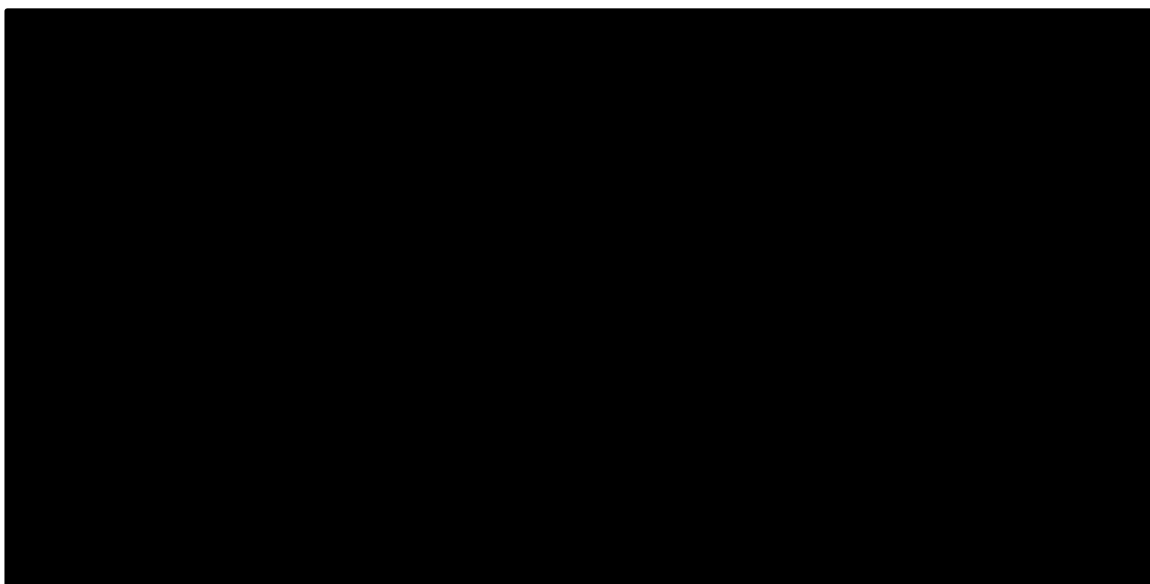
Os principais problemas identificados encontram-se listados seguidamente:

- ✓ Elevada variabilidade do tempo de retenção hidráulico do tratamento biológico II
- ✓ Elevado número de dias com reservas de fosfato muito baixas
- ✓ Consumo aumentado de fosfato trissódico
- ✓ Dificuldade no controlo do teor de oxigénio dissolvido
- ✓ Aparecimento de lamas à superfície dos decantadores secundários
- ✓ Remoção ineficaz de azoto
- ✓ Temperatura elevada do efluente

Seguidamente apresentar-se-á um subcapítulo dedicado a cada um dos problemas listados, onde será apresentado, com o devido detalhe o problema e quais as sugestões apresentadas no sentido de se otimizar o funcionamento do tratamento.

### 5.2.1. Elevada variabilidade do tempo de retenção hidráulico no tratamento biológico II

Uma das primeiras situações identificadas como potencialmente prejudicial para o ótimo funcionamento do tratamento é a elevada variabilidade de tempo de retenção do tratamento biológico II. Tal como foi apresentado no ponto 3.3.1 do capítulo 3, o caudal que é tratado na ETARI da Refinaria de Matosinhos após o tratamento físico-químico divide-se entre os dois tratamentos biológicos. O caudal de tratamento que é encaminhado para o tratamento biológico I é regulado por meio de bombas, pelo que é um caudal controlado e constante, enquanto que o caudal que é encaminhado para o tratamento biológico II sai do tratamento físico-químico para o tratamento biológico II por gravidade, o que significa que todas as variações de caudais serão refletidas no tratamento biológico II. No gráfico da figura 5.2 apresenta-se a variação do caudal à entrada da ETARI, no tratamento biológico I e no tratamento biológico II no ano de 2014.



**Figura 5.2** - Histórico de caudais (médias diárias) durante o ano de 2014 na ETARI da Refinaria de Matosinhos

Analisando as curvas apresentadas no gráfico da figura 5.2, pode-se confirmar o que anteriormente foi dito, no que diz respeito aos caudais dos dois sistemas de tratamento biológico<sup>3</sup>.

O caudal que entra na ETARI,  $Q_{in}$  ETAR, é distribuído pelos dois tratamentos biológicos, verificando-se que o caudal que entra no tratamento biológico I,  $Q_{in}$  biológico I, é praticamente constante ao longo de todo o ano enquanto que o caudal que é admitido ao tratamento biológico II,  $Q_{in}$  biológico II, sofre exatamente as mesmas variações que o caudal de entrada ( $Q_{in}$  ETAR).

Tal como foi mencionado no ponto 4.2.2 do capítulo 4, o tempo de retenção (diretamente relacionado e dependente do caudal tratado) é um parâmetro crítico para o sistema de lamas ativadas, devendo, sempre que possível, ser sujeito a poucas variações. No caso da ETARI da Refinaria de Matosinhos contornar esta variabilidade tem implicações negativas. Para se tentar manter o tempo de retenção o mais constante possível no tratamento biológico II, a água excedentária que entra na ETARI deveria ser armazenada nas bacias de tempestade. Como o efluente tratado possui elementos muito voláteis iriam surgir problemas de cheiros indesejados. Para além disto, nos períodos de elevada pluviosidade a ETARI poderia atingir

---

<sup>3</sup> No gráfico da figura 5.2 verifica-se que desde o final do mês de Abril até ao princípio do mês de Junho não há dados. Esta situação deve-se ao facto do medidor de caudal, durante este período, ter estado fora de serviço para realização de operações de manutenção.

situações críticas de armazenamento de água uma vez que, apesar desta instalação possuir uma elevada capacidade de retenção da água excidentária, poderia não ser suficiente para as necessidades associadas a este período do ano.

Por todas estas razões, apesar de ser um parâmetro crítico, poucas são as possibilidades de reverter esta situação. Atualmente encontra-se em fase de avaliação a utilização da água excidentária da lavagem dos filtros de areia como água de compensação para baixas de caudal abruptas. Até ao momento os resultados parecem ser bastante satisfatórios.

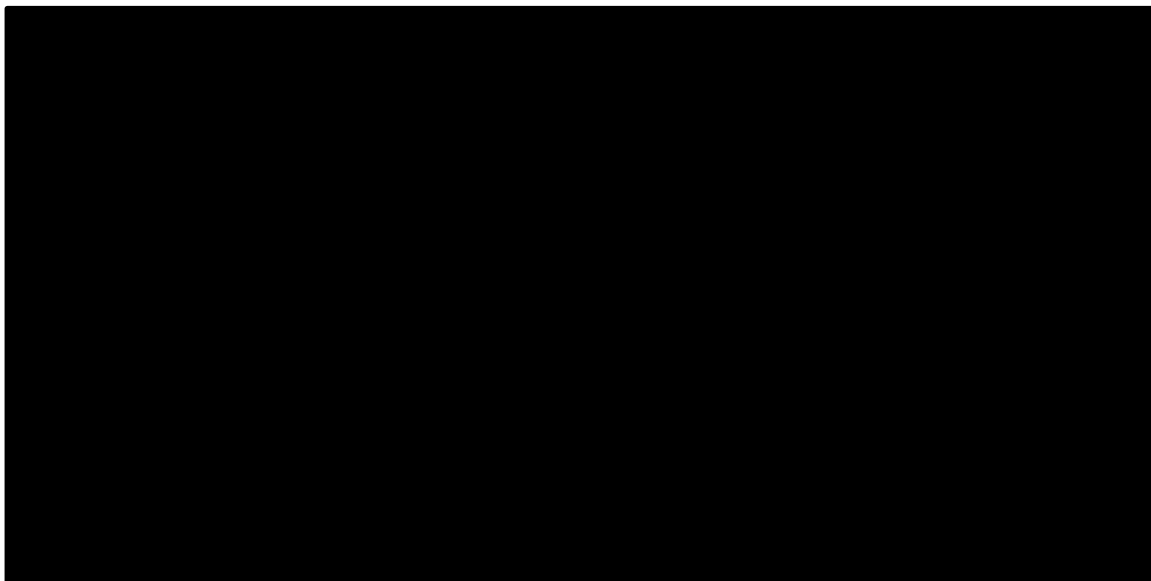
### 5.2.2. Doseamento de fosfato

Como foi referido no ponto 5.1 deste capítulo, o efluente produzido na Refinaria de Matosinhos é pobre em fósforo. Sendo este elemento um nutriente essencial ao desenvolvimento e manutenção de uma população microbiana com dimensão considerável e com boas características é necessário proceder-se ao seu doseamento para manter o equilíbrio de nutrientes.

Na ETARI da Refinaria de Matosinhos existe um sistema independente de doseamento de fosfato trissódico (composto adicionado para compensar a ausência de fósforo) para cada um dos tratamentos biológicos. O doseamento no caso do tratamento biológico I é feito recorrendo à bombagem deste produto, no entanto para o tratamento biológico II o doseamento é feito por gravidade. Esta ação está totalmente dependente não só das características físicas da linha de distribuição como pelo nível de fosfato trissódico disponível no tanque de armazenamento (TK-7033), levando a fortes oscilações no doseamento ao longo do dia e conduzindo, muitas vezes, a situações de reservas nulas de fosfato neste sistema biológico. O plano de monitorização estabelecido para a ETARI da Refinaria de Matosinhos não conta com a determinação do teor de fosfato à entrada do tratamento biológico. Este controlo é feito à saída, estando estabelecido que para valores acima de 1 ppm existem reservas de fosfato.

No gráfico da figura 5.3 apresenta-se uma relação da percentagem de dias, ao longo de 5 meses (desde Dezembro de 2015 ao início de Maio de 2015), em que as reservas de fosfato apresentaram valores abaixo do desejado para o tratamento biológico 2 (■).

Tal como se pode verificar pela análise do gráfico da figura 5.3, em ■ % dos dias do período apresentado os níveis de fosfato apresentam tores inferiores aos desejados, comprometendo o bom funcionamento deste tratamento.

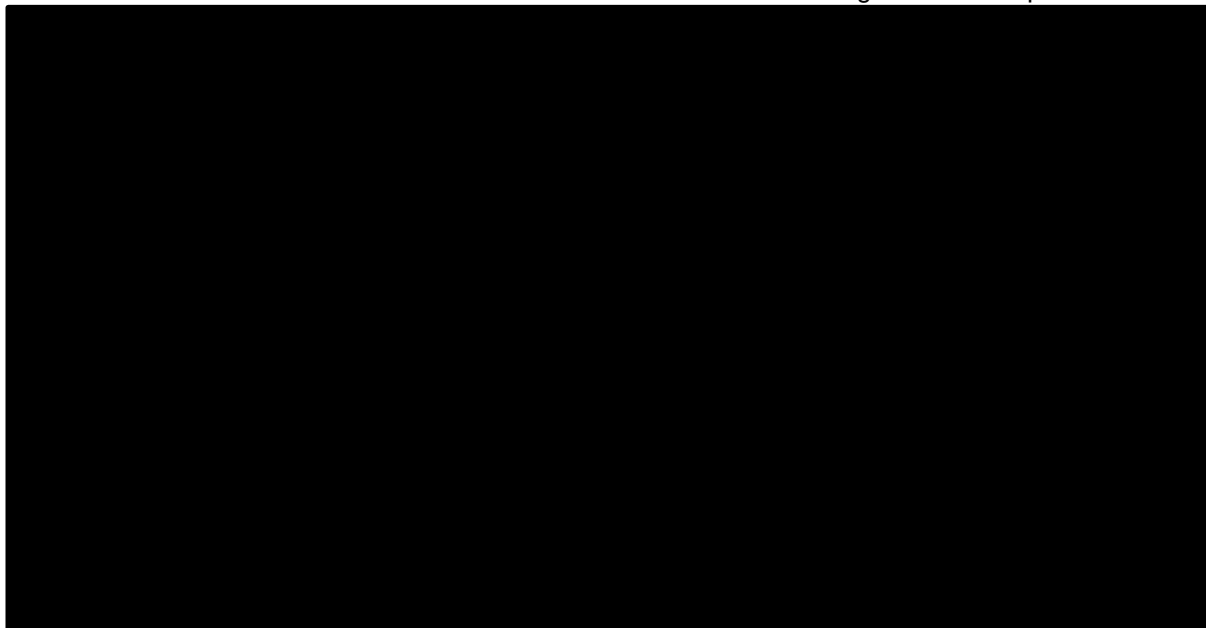


**Figura 5.3** - Análise do número de dias em que os níveis de fosfato apresentaram teores inferiores aos desejados para o tratamento biológico 2, ao longo de 5 meses (desde Dezembro a Maio de 2015).

Por este motivo é essencial proceder-se à modificação do sistema de doseamento de fosfato deste tratamento, optando-se por um sistema de doseamento por bomba como substituto do atual sistema por gravidade.

Uma vez que existem à disposição na ETARI algumas bombas operacionais mas sem utilização, e com o objetivo de se auxiliar na escolha da bomba mais adequada, procedeu-se à estimativa do caudal debitado atualmente a partir do tanque TK-7033. Para tal, ao longo de 7 horas determinou-se a altura de líquido que existia no tanque para diferentes tempos, de modo a poder-se estimar o caudal debitado. Na tabela 5.2 apresentam-se os resultados obtidos.

**Tabela 5.2** - Estimativa do caudal de fosfato trissódico debitado ao longo de 7 horas pelo TK-7033.

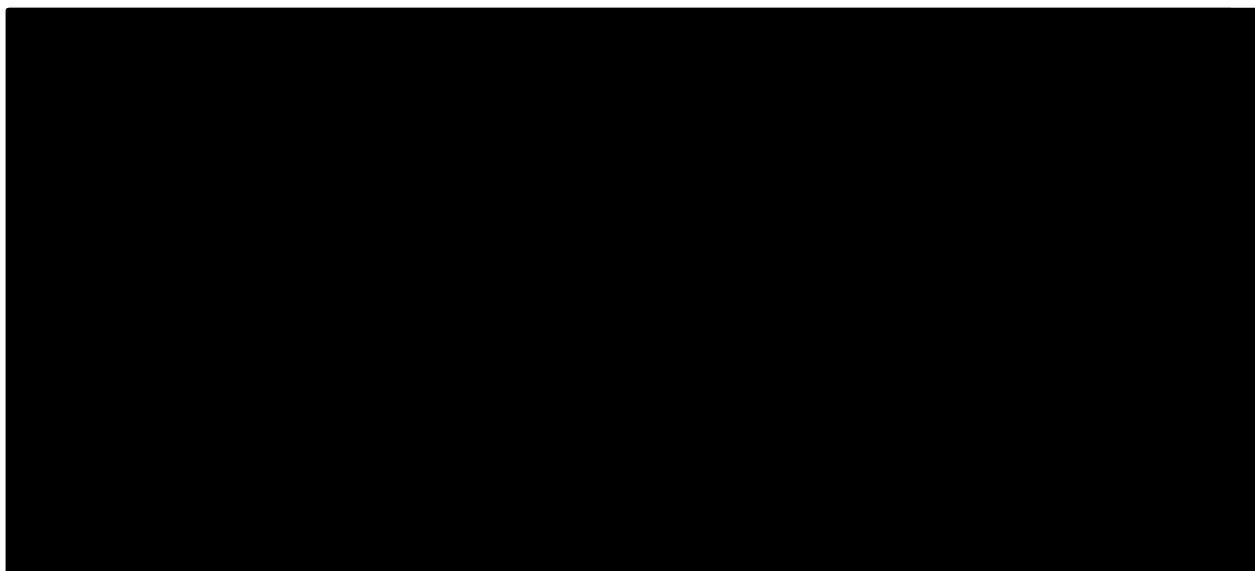
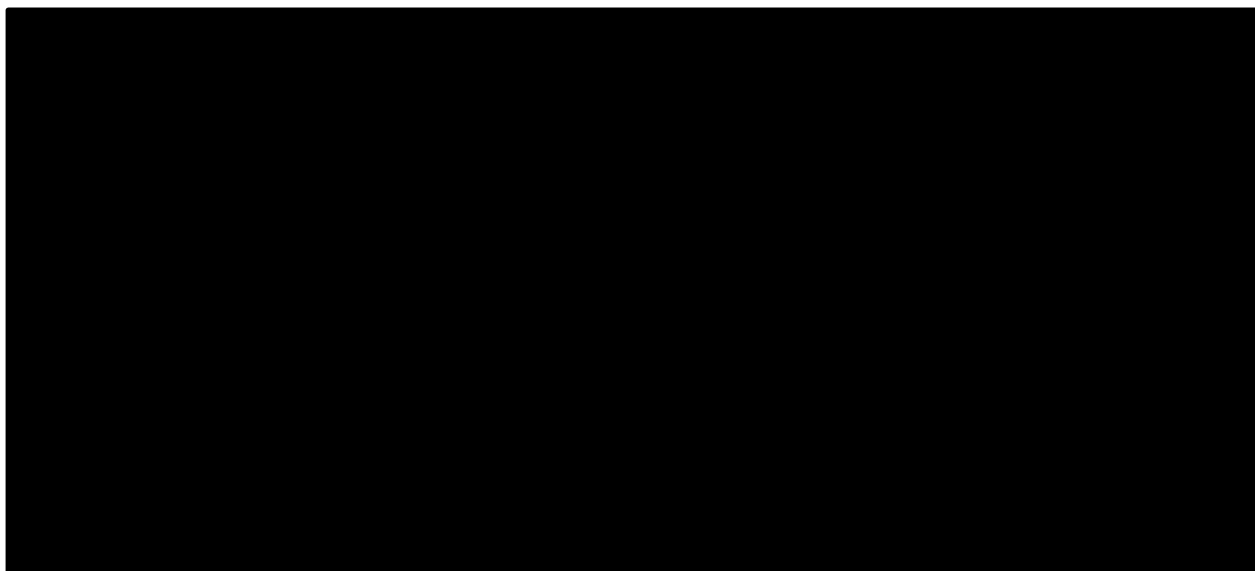


Com base nos caudais determinados, verificou-se que existe uma grande variabilidade de caudal debitado, ■■■ L/min a ■■■ L/min.

Usando os valores de caudal determinados, estimou-se um caudal médio diário de ■■■ L/min. Com este caudal poder-se-á escolher a bomba que apresenta a gama de caudais mais adequada.

Para além desta questão, identificou-se, também, como possível problema de operação o facto de se suspeitar que, actualmente, o consumo de fosfato trissódico, no tratamento biológico tem vindo a aumentar. De modo a confirmar-se esta situação realizaram-se dois estudos das reservas em armazém para o fosfato trissódico: variação das quantidades reservadas ao armazém da Refinaria ao longo do tempo e a variação das quantidades acumuladas mensalmente ao longo do tempo. Para estes estudos consideraram-se dois períodos distintos - de Outubro de 2013 a Agosto de 2014 e Dezembro de 2014 a 18 de Maio de 2015. Na figura 5.4 apresenta-se os estudos mencionados.

A análise do gráfico da figura 5.4 a) não permite suportar a suspeita anterior (aumento do consumo de fosfato): as reservas de fosfato, nos dois períodos mencionados, parecem estar igualmente distribuídas no tempo (ou seja, periodicidade semelhante) e parece que as quantidades reservadas também não variaram significativamente com o tempo.



**Figura 5. 4** - Histórico das reservas de fosfato para os períodos de Outubro de 2013 a Agosto de 2014 (assinalado a azul) e Dezembro de 2014 a 18 de Maio de 2015 (assinalado a laranja): a) distribuídas ao longo do tempo; b) acumuladas mensalmente.

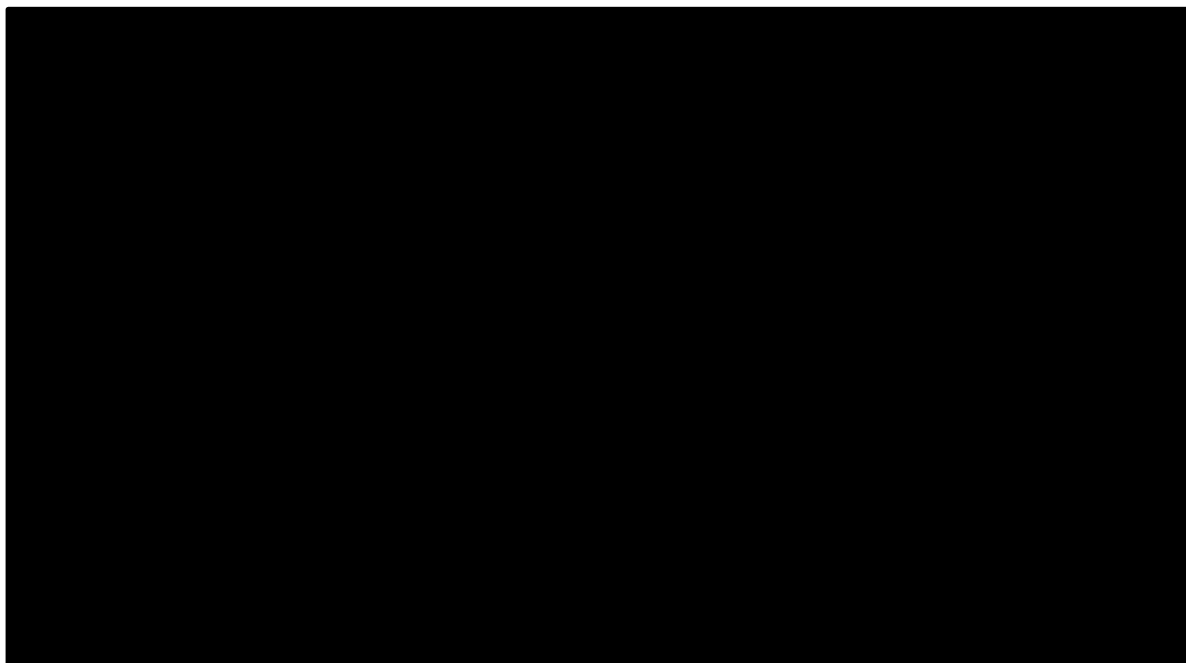
No entanto, pela análise do gráfico da figura 5.4 b) pode-se perceber que as conclusões obtidas da análise do gráfico da figura 5.4 a) não refletem a realidade: as reservas mensais de fosfato apresentam, de facto, um aumento para o segundo período estudado (cerca de ■ %), parecendo ter estabilizado por volta dos ■ kg/mês.

Mediante este fato, decidiu-se analisar alguns fatores que pudessem justificar esta situação. Assim, realizou-se um estudo dos teores de óleos e gorduras e CQO à saída do flotador (CB-7037), SST nos dois reatores biológicos (CB-7041 e CB-7008) e % de remoção de CQO nos dois tratamentos biológicos. Apresenta-se, de seguida a análise realizada.

### **Variação do teor de óleos e gorduras à saída do flotador (CB-7037)**

No gráfico da figura 5.5 apresenta-se a variação do teor de óleos e gorduras para os períodos de Outubro de 2013 a Agosto de 2014 e Dezembro de 2014 a 18 de Maio de 2015. Pela análise deste gráfico, é possível verificar-se que o teor de óleos e gorduras apresenta valores significativamente mais baixos para o segundo período estudado. Para além disto, e recorrendo às retas de tendência de cada um dos períodos estudados, consegue-se perceber que para ambos a tendência é semelhante: os valores de óleos e gorduras (O&G) tendem a variar de forma muito subtil ao longo ao tempo (apresentam uma ligeira tendência crescente).

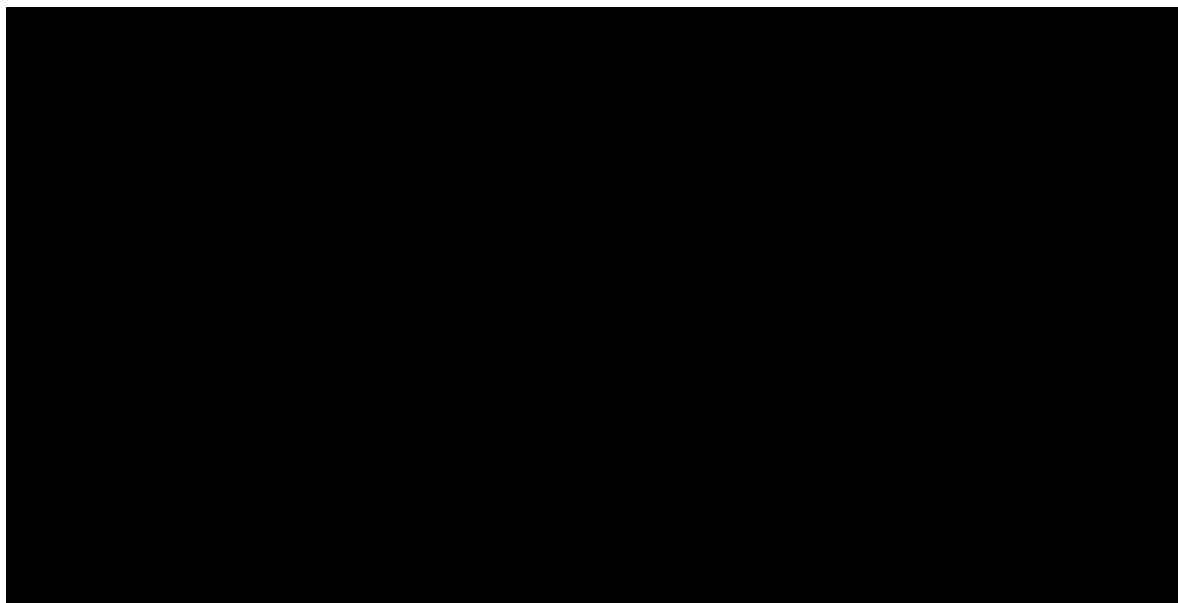
Tendo em conta que os teores de O&G à entrada do flotador têm-se mantido praticamente constantes para os períodos estudados, os valores apresentados no gráfico da figura 5.5 sugerem, ainda, uma maior remoção de CQO (insolúvel) para o segundo período estudado, já que apresenta valores mais baixos de O&G.



**Figura 5.5** - Variação dos teores de Óleos e Gorduras à saída da CB 7037 para os períodos de Outubro de 2013 a Agosto de 2014 (assinalado a azul) e Dezembro de 2014 a 18 de Maio de 2015 (assinalado a laranja).

### **Variação do teor de CQO à saída do flotador (CB 7037)**

No gráfico da figura 5.6 apresenta-se a variação do teor de CQO à saída do flotador para os períodos estudados.



**Figura 5.6** - Variação dos teores CQO à saída da CB 7037 para os períodos de Outubro de 2013 a Agosto de 2014 (assinalado a azul) e Dezembro de 2014 a 18 de Maio de 2015 (assinalado a laranja).

Analisando os valores apresentados no gráfico da figura 5.6, pode-se concluir que os valores de CQO apresentam uma grande variabilidade e parecem não indicar uma tendência muito clara. Recorrendo às retas de tendência de cada uma das situações consegue-se perceber que, para o primeiro período estudado, o teor de CQO apresenta uma variabilidade muito reduzida apesar dos seus valores serem bastante dispersos, enquanto que no segundo período a dispersão parece ser menor e a tendência revelada é decrescente. Esta situação vem confirmar o que anteriormente se tinha concluído: de facto a remoção da CQO parece mais elevada para o segundo período.

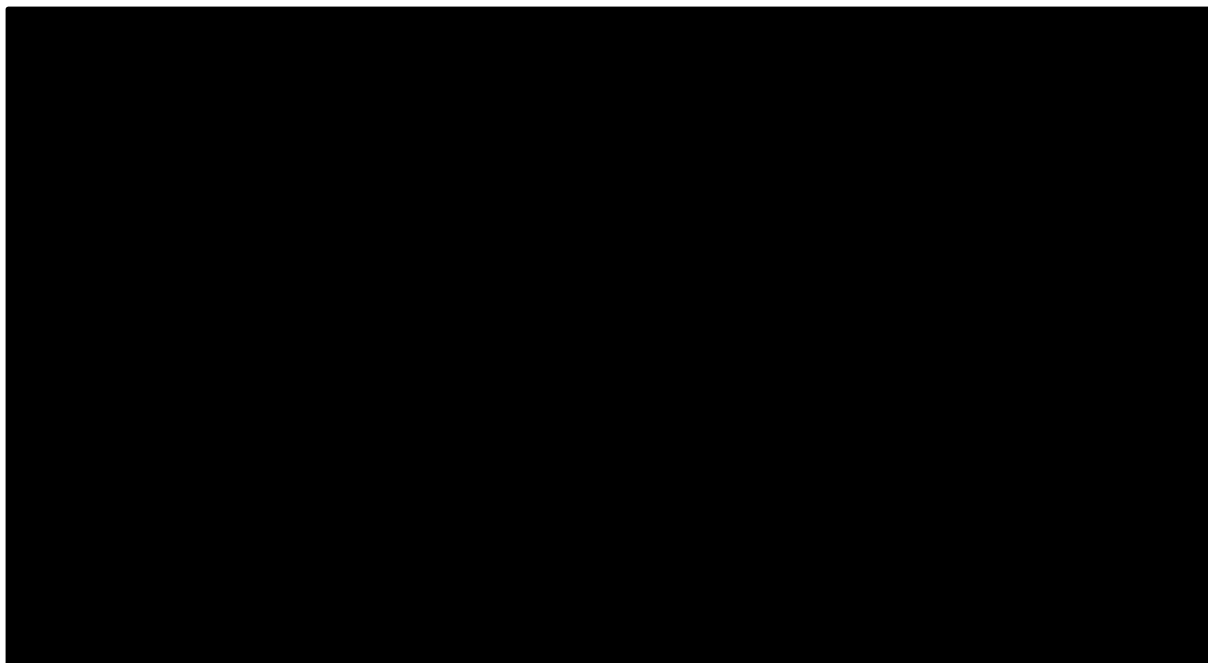
### **Variação do teor de SST nos tratamentos biológicos (CB 7041 e CB 7008)**

No gráfico da figura 5.7 apresenta-se a variação do teor de SST no tratamento biológico I (CB 7008) e na figura 5.8 apresenta-se a variação de SST no tratamento biológico II (CB 7041).

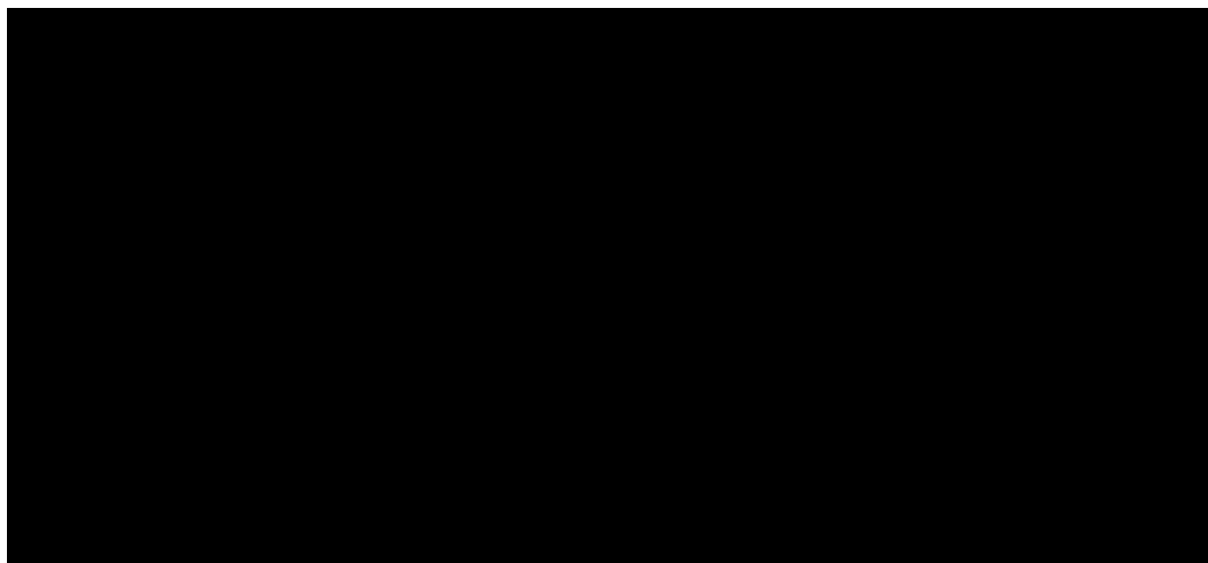
A análise de ambos os gráficos conduz a conclusões semelhantes. Por um lado percebe-se que para o primeiro período estudado, os valores de concentração em SST apresentam pouca variabilidade ao longo do tempo e apresentam valores muito baixos. Já as conclusões para o



segundo período estudado são o inverso, ou seja, a variabilidade de concentrações é elevada, no entanto os seus valores são mais elevados. Para além disto, analisando as retas tendência para cada um dos casos, conclui-se que para o primeiro período estudado a concentração de SST não apresenta tendência para aumentar ou diminuir em ambos os tratamentos biológicos enquanto que no segundo período a concentração em SST apresenta uma tendência crescente no tratamento biológico I (CB 7008) e uma tendência decrescente no tratamento II (CB 7041).



**Figura 5.8** - Variação dos teores SST no tratamento biológico I (CB 7008) para os períodos de Outubro de 2013 a Agosto de 2014 (assinalado a azul) e Dezembro de 2014 a 18 de Maio de 2015 (assinalado a laranja).

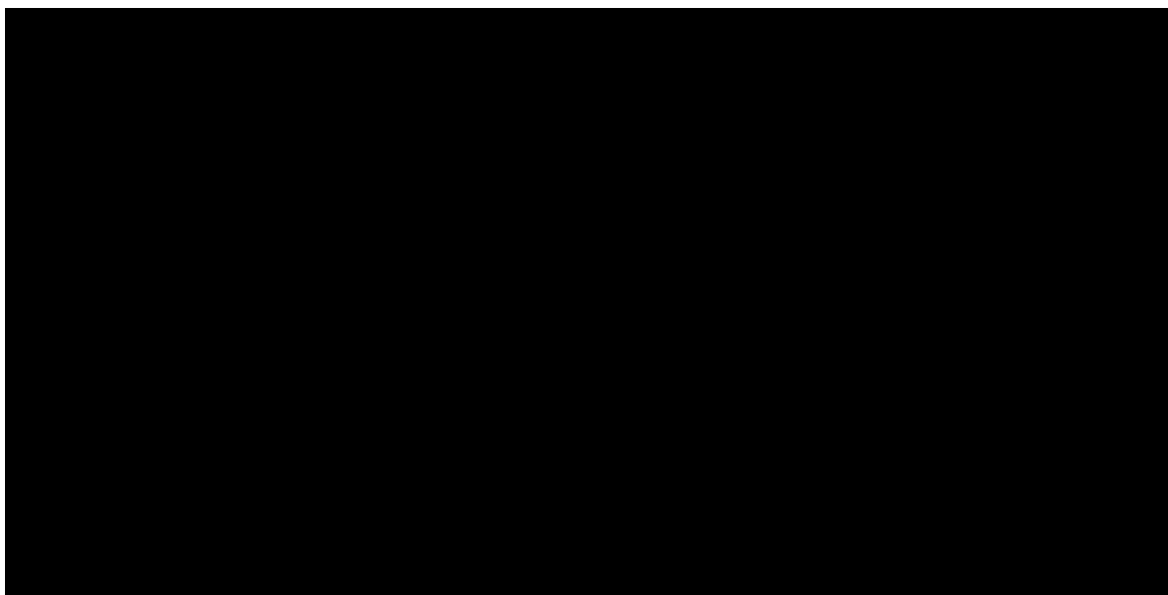


**Figura 5.7** - Variação dos teores SST no tratamento biológico II (CB 7041) para os períodos de Outubro de 2013 a Agosto de 2014 (assinalado a azul) e Dezembro de 2014 a 18 de Maio de 2015 (assinalado a laranja).

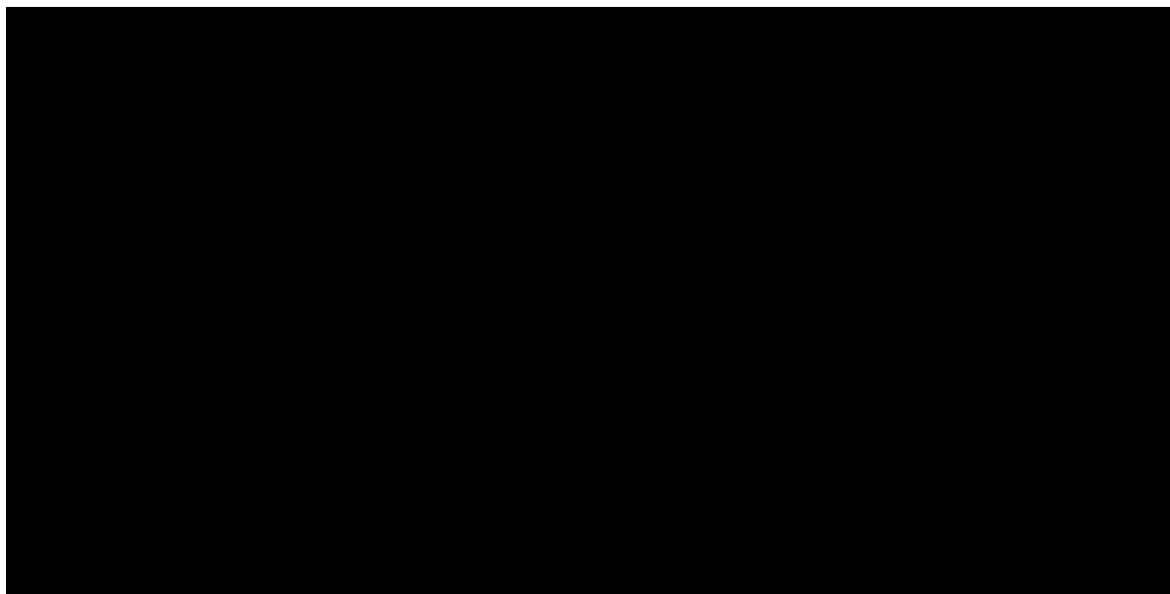
### **Variação da % de remoção de CQO nos tratamentos biológicos (CB 7041 e CB 7008)**

Finalmente, apresenta-se nos gráficos da figura 5.9 e figura 5.10 a variação da capacidade de remoção de CQO nos tratamentos biológicos I e II. Adicionou-se, analogamente ao que se tem vindo a realizar, as retas tendências para cada um dos períodos de modo a ser mais fácil analisar-se cada uma das situações apresentadas.

Analisando os gráficos das figuras 5.9 e 5.10 obtêm-se conclusões semelhantes em cada um dos tratamentos biológicos. Em ambos os casos verifica-se que, para o primeiro período estudado, a remoção de CQO, apesar de apresentar alguma dispersão de valores, é, de um modo geral, mais estável do que para o segundo período estudado e apresenta uma tendência para aumentar. Para além disto é possível constatar-se que a remoção, até à data apresentada neste estudo, parece ser mais eficaz no primeiro período quando comparado com o segundo.



**Figura 5.9** - Variação das % de remoção de CQO no tratamento biológico I (CB 7008) para os períodos de Outubro de 2013 a Agosto de 2014 (assinalado a azul) e Dezembro de 2014 a 18 de Maio de 2015 (assinalado a laranja).



**Figura 5.10** - Variação das % de remoção de CQO tratamento biológico II (CB 7041) para os períodos de Outubro de 2013 a Agosto de 2014 (assinalado a azul) e Dezembro de 2014 a 18 de Maio de 2015 (assinalado a laranja).

De um modo geral, é possível afirmar-se que o tratamento parece estar mais controlado no primeiro período do que no segundo, apresentado no primeiro os consumos mensais de fosfato trissódico mais baixos.

Verifica-se que no segundo período estudado, o rendimento do DAF em termos de remoção de CQO insolúvel e O&G parece ser mais elevado, no entanto, para este período verifica-se maior instabilidade nos tratamentos biológicos I e II, já que os teores de SST e as remoções de CQO apresentam valores mais dispersos e com maiores variações.

Em termos de eficiência dos tratamentos biológicos, tal como já se mencionou anteriormente, o segundo período é o que se apresenta menos eficaz, situação que contraria o esperado, já que este é o período em que se verificam concentrações de biomassa mais elevadas. De uma forma geral, o teor em SST pode ser relacionado com a população microbiana dos tratamentos biológicos (SSV). Para a ETARI da Refinaria de Matosinhos estimou-se que o teor em SSV é cerca de ████████ % do teor de SST. Isto leva-nos a acreditar que, o tratamento biológico da ETARI da Refinaria de Matosinhos é mais eficiente e mais estável para populações de biomassa menores, já que dos quatro cenários estudados, três apontam nesse sentido (maior remoção de CQO para populações de microrganismos mais controladas).

Com base em tudo o que foi dito anteriormente, pensa-se que o consumo mensal de fosfato tenha aumentado do primeiro período para o segundo devido ao aumento da população de microrganismos. Apesar disto, esperava-se que, sendo a população maior, o rendimento das remoções de CQO fosse, também, mais elevado, o que não se verifica. Esta situação indica que as condições ótimas de operação do tratamento da ETARI da Refinaria de Matosinhos se afastam do estabelecido na literatura como ótimo.

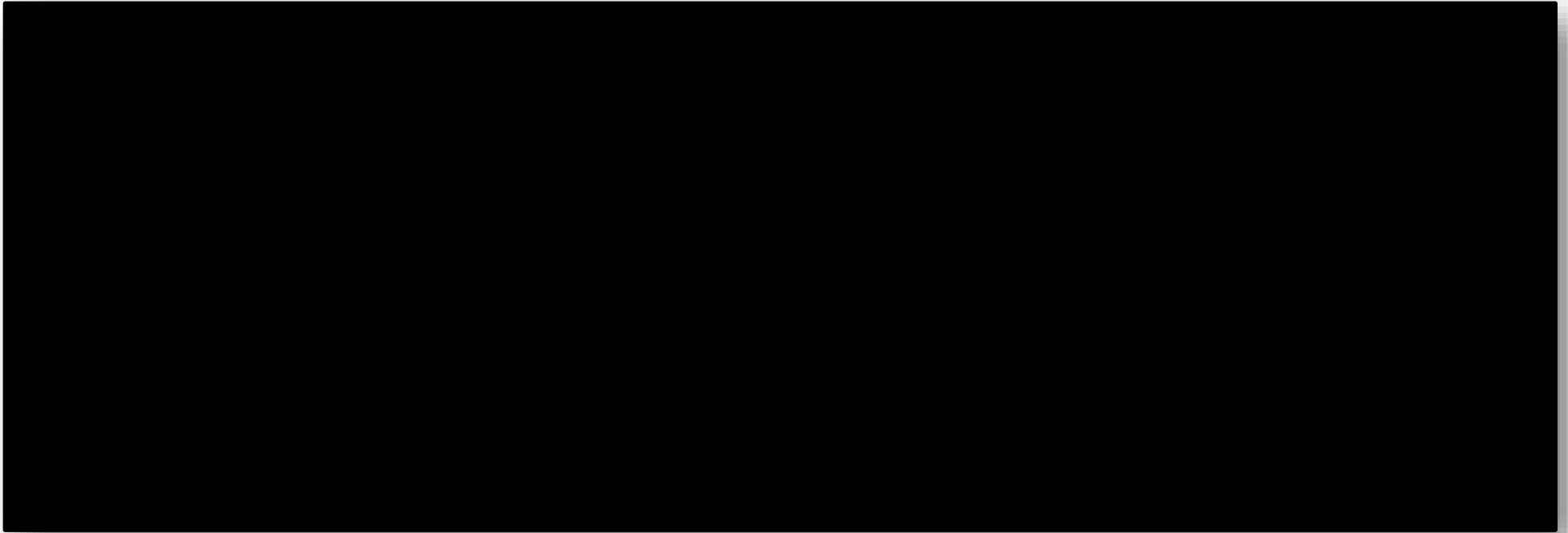
### 5.2.3. Oxigénio dissolvido

O oxigénio é um dos fatores fundamentais a ter em consideração durante a operação de um sistema de lamas ativadas, uma vez que os microrganismos deste tratamento realizam o processo de degradação dos contaminantes dos efluentes de modo aeróbio. A presença/ausência e as oscilações nos teores de oxigénio dissolvido na água devem ser controlados.

Uma das primeiras questões levantadas no que diz respeito à operação dos tratamentos biológicos foi a ausência de sinal dos medidores de oxigénio. É fundamental a existência de medidores de oxigénio dissolvido que permitam o controlo dos níveis de oxigénio neste tratamento. Mediante isto, procedeu-se à verificação/manutenção dos medidores de oxigénio existentes nos dois tratamentos biológicos, sendo possível, a partir desse momento desenvolver um conjunto de ações que permitiram compreender a forma como variariam os teores de oxigénio na água, quais os fatores que poderiam afetá-lo e quais as formas de atuação no sentido de se regular os níveis de oxigénio nestes dois tratamentos. No gráfico da figura 5.11 apresenta-se o gráfico onde se pode ver o momento em que foi realizada a intervenção e os equipamentos foram calibrados.

Pela análise do gráfico da figura 5.11 é possível visualizar-se o momento em que as sondas de oxigénio entraram em serviço, foram calibradas (picos nos quais o teor de oxigénio ascende aos  $10 \text{ mg O}_2/\text{L}$ ) e qual o teor de oxigénio, estando nesse momento reunidas todas as condições para se iniciar o estudo relacionado com este parâmetro.

Em primeiro lugar é importante perceber-se quais as ações que nos permitem provocar alterações no teor de oxigénio nos tanques de arejamento destes tratamentos. Como tal, em conjunto com os operadores de exterior da ETARI, determinou-se que por alteração (abertura ou seccionamento) da posição das comportas de saída do tanque de arejamento se conseguiria diminuir ou aumentar o teor de oxigénio dissolvido na água do tanque de arejamento. Assim, verificou-se que mediante a abertura das comportas de saída o teor de



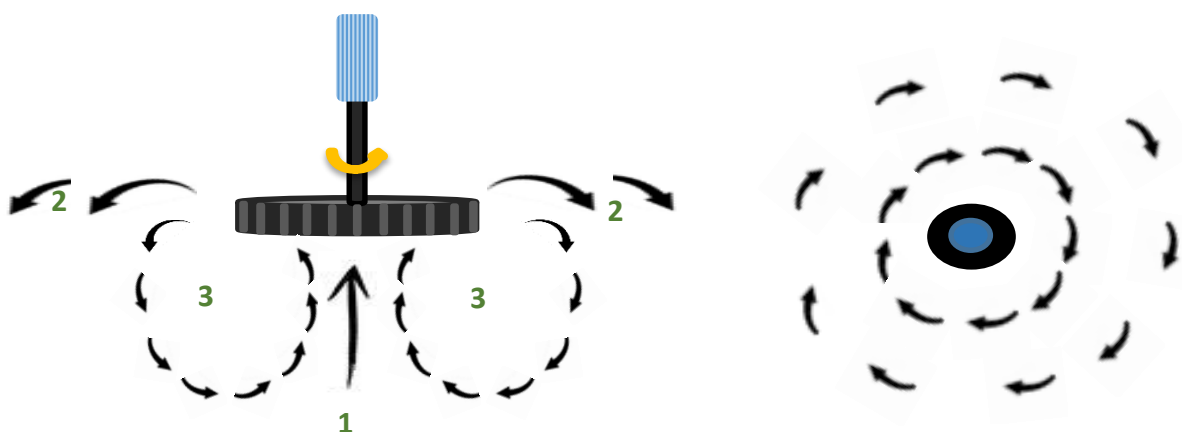
**Figura 5.11** - Valores de oxigénio obtidos após intervenção das no tratamento biológico I (vermelho) e no tratamento biológico II (verde).

oxigénio na água diminuía, enquanto que para o seccionamento das comportas de saída o teor de oxigénio aumentava.

Este comportamento parece contraditório já que se esperava o oposto ao verificado. Assim, dedicou-se algum tempo ao estudo do funcionamento dos arejadores instalados nos tratamentos biológicos. Na figura 5.12 apresenta-se uma fotografia de um arejador do tratamento biológico I<sup>4</sup> e na figura 5.13 apresentam-se dois esquemas do seu funcionamento.



**Figura 5.12** - Fotografia de um dos arejadores de superfície instalado no tratamento biológico I.



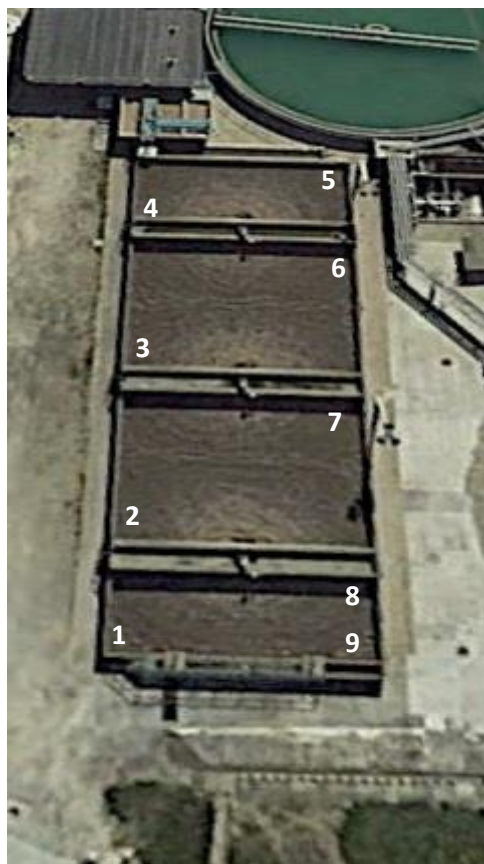
**Figura 5.13** - Esquemas elucidativos do funcionamento dos arejadores de superfície instalados nos tratamentos biológicos I e II: vista lateral à esquerda e vista superior à direita.

<sup>4</sup> Os arejadores instalados são iguais para os dois tratamentos, pelo que é suficiente compreender o funcionamento de um deles.

Os equipamentos de arejamento que se encontram instalados nos tratamentos biológicos estão em constante movimento de rotação, tal como se mostra na figura 5.13 (seta amarela). Em simultâneo, este equipamento promove a ascensão da água do fundo do tanque de arejamento até ao seu eixo central (seta assinalada com o número 1). Ao atingir este ponto a água é lançada, através do arejador para a periferia do tanque (seta assinalada com o número 2). Estes movimentos das massas de água promovem a circulação deste fluido não só radialmente (esquema da direita) como verticalmente (esquema da esquerda). Assim, quanto maior for o volume de água presente no tanque, maior é a movimentação de água e quanto menor o volume de água menor é a movimentação de água. Por sua vez, esta movimentação de água é proporcional à oxigenação: quanto maior a movimentação de água maior é a oxigenação e vice-versa. Deste modo, facilmente concluímos que as ações descritas inicialmente são coerentes com o modo de funcionamento deste tipo de equipamentos, já que ao serem seccionadas as comportas de saída provoca-se um aumento do volume de água dentro do tanque de arejamento e, conseqüentemente, verifica-se o aumento do teor de oxigénio, enquanto que a abertura provoca uma diminuição do volume de água e verifica-se uma diminuição do teor de oxigénio.

Para além do anteriormente descrito é também importante perceber-se a forma como o oxigénio se distribui no tanque de arejamento. Para isto, realizou-se, no sistema de tratamento biológico I, um estudo do teor de oxigénio dissolvido em profundidade e em diferentes pontos do tanque de arejamento. Inicialmente foram definidos os pontos onde seriam realizadas as determinações. Na figura 5.14 apresenta-se uma vista superior do referido tanque onde se identificou os pontos da bacia onde seriam realizadas as determinações de oxigénio dissolvido. Este estudo foi realizado com uma sonda portátil (Medidor multiparamétrico – Consort, Modelo C 562).

Nos pontos identificados com o número 1 e 5 realizou-se a determinação do teor de oxigénio dissolvido para diferentes profundidades: 27 cm, 57 cm, 69 cm, 99 cm, 129 cm, 159 cm, 189 cm e 219 cm. Na tabela 5.3 apresentam-se os valores obtidos neste estudo.



**Figura 5.14** - Distribuição dos pontos utilizados nos estudos da distribuição do oxigénio em profundidade e longitudinalmente no tratamento biológico II (vista superior da CB 7041). Imagem obtida através do Google Earth ®.

**Tabela 5.3** - Variação de  $O_2$  no tanque de arejamento do tratamento biológico II em profundidade.

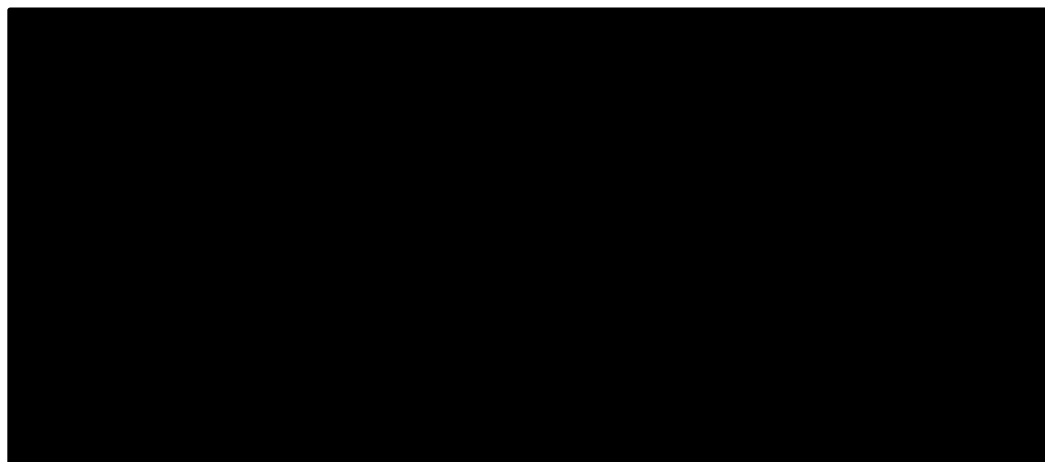
A large black rectangular area that has been redacted, covering the content of Table 5.3. The table is not visible in the provided image.

Pela análise dos valores apresentados na tabela 5.3 é possível afirmar-se que ocorrem pequenas oscilações dos valores de oxigénio dissolvido obtidos em profundidade, não apresentando uma tendência nas variações obtidas (crescente ou decrescente). Isto significa que os três arejadores instalados neste tratamento conseguem que o teor de oxigénio se distribua no tanque de forma homogénea em profundidade.



Para se conhecer de que forma o oxigénio se distribuía pela bacia longitudinalmente realizou-se a determinação do teor de oxigénio dissolvido nos pontos identificados na figura 5.14 de 1 a 9. É importante salientar que as determinações foram todas realizadas à mesma profundidade (27 cm). Apresentam-se os valores obtidos na tabela 5.4. Para além disto, comparou-se o valor lido pelo analisador instalado neste tratamento (instalado no ponto assinalado com o número 9) com o valor lido pela sonda portátil<sup>5</sup> e com o valor lido pela sonda portátil na caixa de saída desta bacia.

**Tabela 5.4** - Valores obtidos para o estudo da distribuição longitudinal do oxigénio, dissolvido no tratamento biológico II.



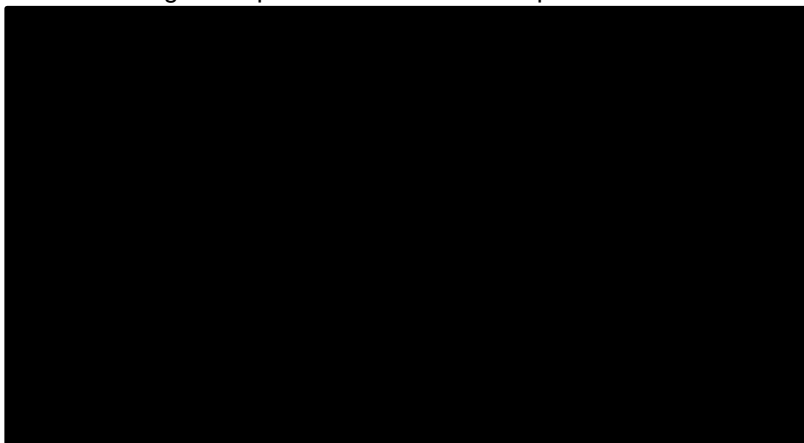
Pela análise dos valores apresentados na tabela 5.4 é possível afirmar-se que a distribuição do oxigénio dissolvido por toda a bacia CB-7041 apresenta algumas oscilações, no entanto estas não parecem ser significativas. Para além disto, é, também, possível verificar-se que o teor de O<sub>2</sub> dissolvido lido pela sonda portátil no ponto 9 (■ mg O<sub>2</sub>/L) é próximo do valor lido pela mesma sonda na caixa de saída (■ mg O<sub>2</sub>/L), no entanto estes dois valores apresentam-se acima do valor lido pela sonda de oxigénio deste tratamento (■ mg O<sub>2</sub>/L).

Outra situação que é possível constatar pela análise dos valores apresentados nas tabelas é que o teor de oxigénio apresenta valor bastante superior ao teor ideal para este tratamento (de aproximadamente 2,0 mg/L (Metcalf & Eddy, 2003)). Por este motivo, decidiu-se repetir o estudo anteriormente apresentado após abertura das comportas de saída do tanque de arejamento. Os valores obtidos encontram-se apresentados nas tabelas 5.5 e 5.6.

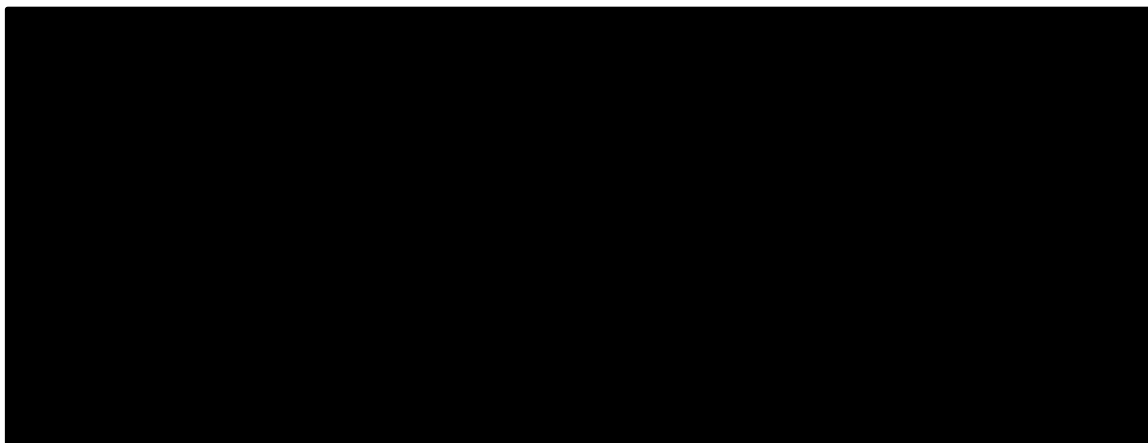
---

<sup>5</sup> Marca e modelo: Medidor multiparamétrico – Consort, Modelo C 562.

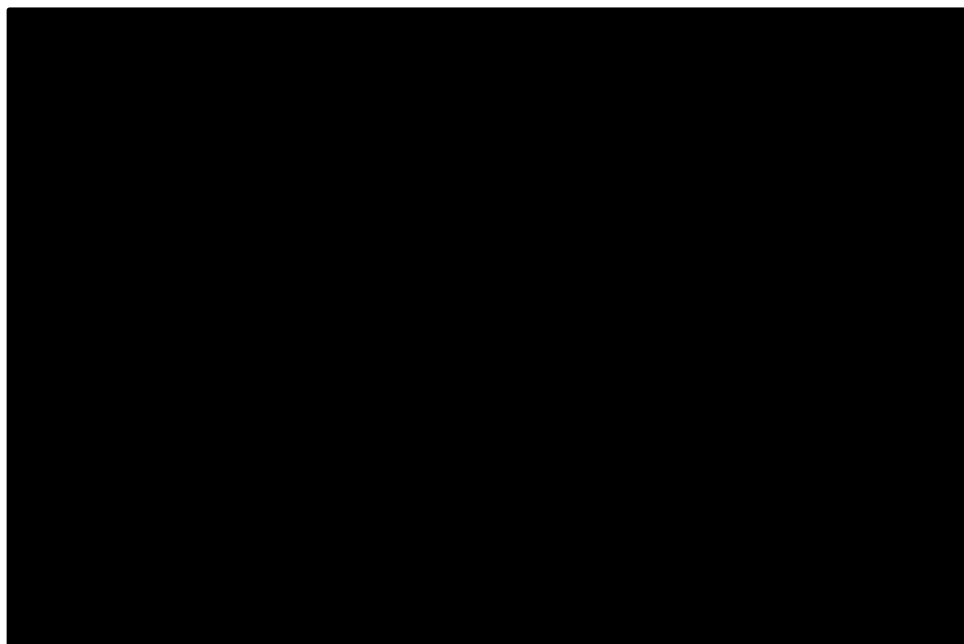
**Tabela 5.5** - Valores obtidos para o estudo da distribuição do oxigénio, longitudinalmente, dissolvido no tratamento biológico II após a abertura das comportas de saída deste tanque.

A large black rectangular redaction box covering the content of Table 5.5.

**Tabela 5.6** - Valores de O<sub>2</sub> obtidos no tanque de arejamento do tratamento biológico II em profundidade após a abertura das comportas de saída da CB 7041.

A large black rectangular redaction box covering the content of Table 5.6.

Contrariamente ao que seria de esperar, os valores lidos pela sonda portátil (Medidor multiparamétrico – Consort, Modelo C 562) não apresentam grandes oscilações em relação aos valores apresentados antes da abertura das comportas de saída. Com o objetivo de se perceber qual o impacto da ação realizada, analisou-se a curva da variação do O<sub>2</sub> com o tempo, obtida pela sonda instalada no tratamento. Na figura 5.15 apresenta-se o gráfico obtido.

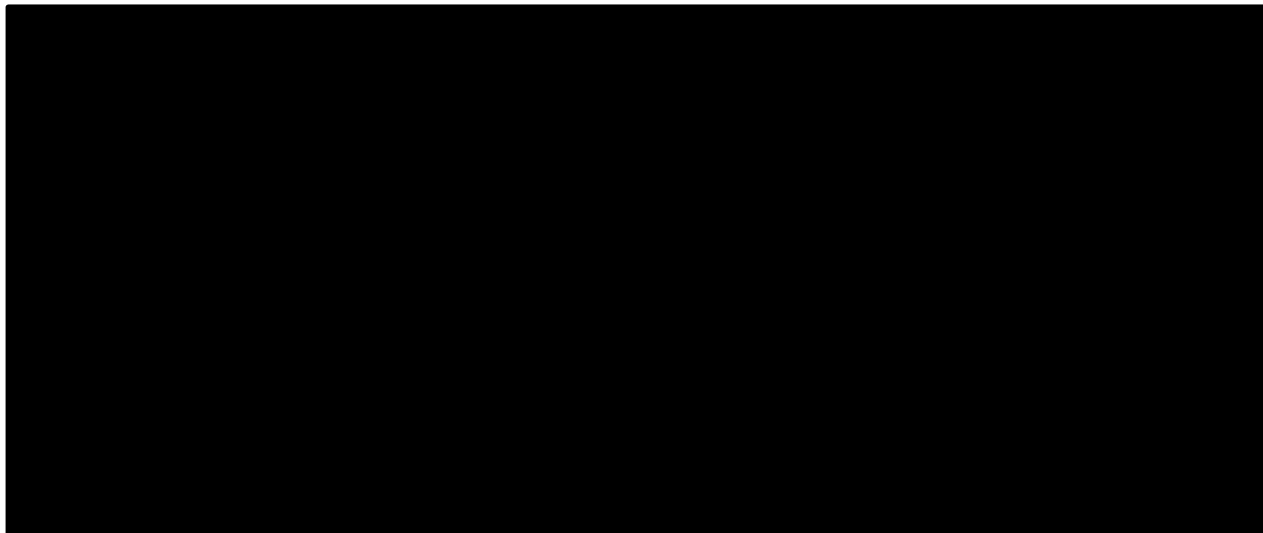


**Figura 5.15** - Gráfico da variação da concentração de oxigénio (mg/L) ao longo do tempo (sonda instalada no local). A verde está representado o caudal tratado na ETARI (m<sup>3</sup>/h) e a vermelho o teor de O<sub>2</sub> na CB 7041.

No gráfico da figura 5.15 apresenta-se a variação do teor de O<sub>2</sub> na bacia CB 7041 imediatamente antes e após a alteração da posição das comportas de saída da bacia mencionada anteriormente. Analisando a curva a vermelho, que representa a concentração de oxigénio, constatamos que após a abertura das comportas a sonda instalada no tratamento detetou um decréscimo do teor de O<sub>2</sub> nesta bacia. Esta conclusão contraria aquilo que se constatou no estudo com a sonda portátil (que não foi capaz de detetar variações no teor de O<sub>2</sub> após a alteração), no entanto está de acordo com o esperado. Como o caudal tratado na ETARI interfere no volume da bacia, analisou-se o caudal de água a ser tratado na ETARI, representado no gráfico pela curva a verde, com o objetivo de se eliminar este como interferência. Analisando o gráfico concluiu-se que não houve qualquer variação neste parâmetro. Para além disso realizou-se um teste com a sonda instalada no tratamento de modo a perceber-se se esta estaria descalibrada, pelo que se concluiu que a sonda estava calibrada, já que foi possível atingir-se os 21% de oxigénio atmosférico.

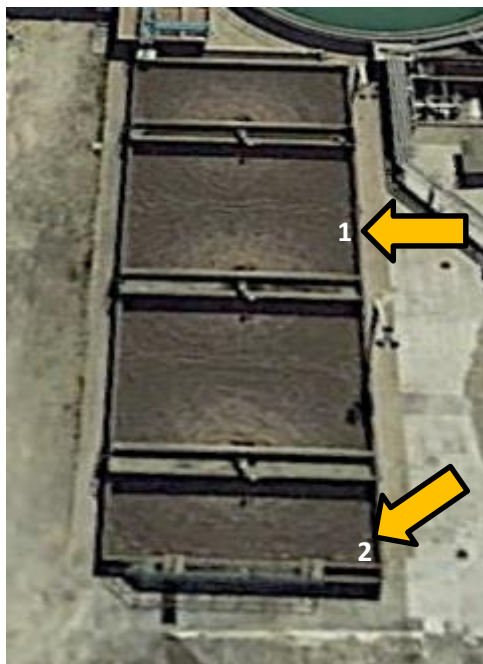
Com base no que foi descrito anteriormente, pensa-se que a justificação para discrepância de conclusões possa estar no facto de a sonda portátil de O<sub>2</sub> estar danificada ou descalibrada. Com isto apenas se consegue afirmar que de facto a distribuição de oxigénio parece ser homogénea longitudinalmente e em profundidade, no entanto não se consegue avaliar se o valor de concentração de O<sub>2</sub> na CB 7041 está acima do proposto na literatura ou não.

Outra situação que foi imediatamente identificada como possível problema operacional foi o ruído associado ao sinal do oxigénio dissolvido no tratamento biológico II. No gráfico da figura 5.16 apresenta-se a curva do oxigénio dissolvido nos tratamentos biológico I e II.



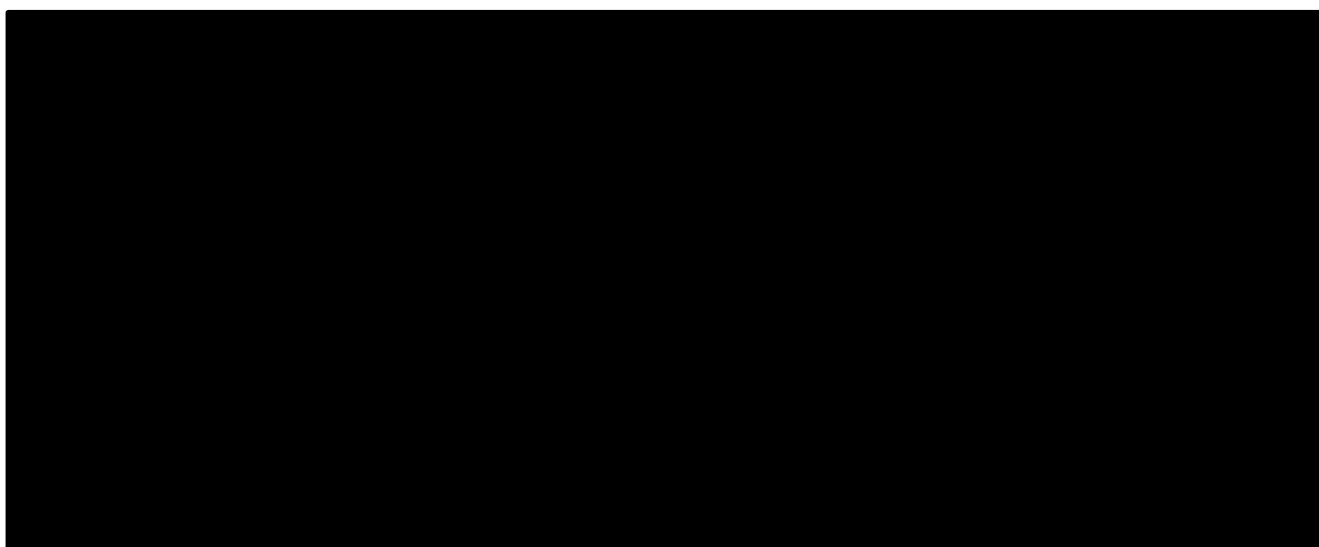
**Figura 5.16** - Variação da concentração de  $O_2$  ao longo do tempo: está representado a branco sinal do tratamento biológico I e a vermelho o do tratamento biológico II.

Pela análise das curvas representadas no gráfico da figura 5.16 consegue-se perceber a diferença que existe entre os dois sinais: apesar de apresentar algumas oscilações, o sinal do tratamento biológico I é muito menos afetado de ruído do que o sinal do tratamento II. Uma vez que o oxigénio, tal como se viu anteriormente, está igualmente distribuído pelo tanque de arejamento, sugeriu-se uma alteração da posição da sonda para uma zona da bacia CB 7041 em que a turbulência da água é menor. Na figura 5.17 apresenta-se uma vista superior deste tratamento e identifica-se a posição inicial da sonda e a posição para onde se sugeriu colocar.



**Figura 5.17** - Vista superior do tanque de arejamento do tratamento biológico II: identificado com o número 1 temos a posição inicial da sonda instalada neste tratamento e com o número 2 temos a posição sugerida para eliminar o ruído do sinal.

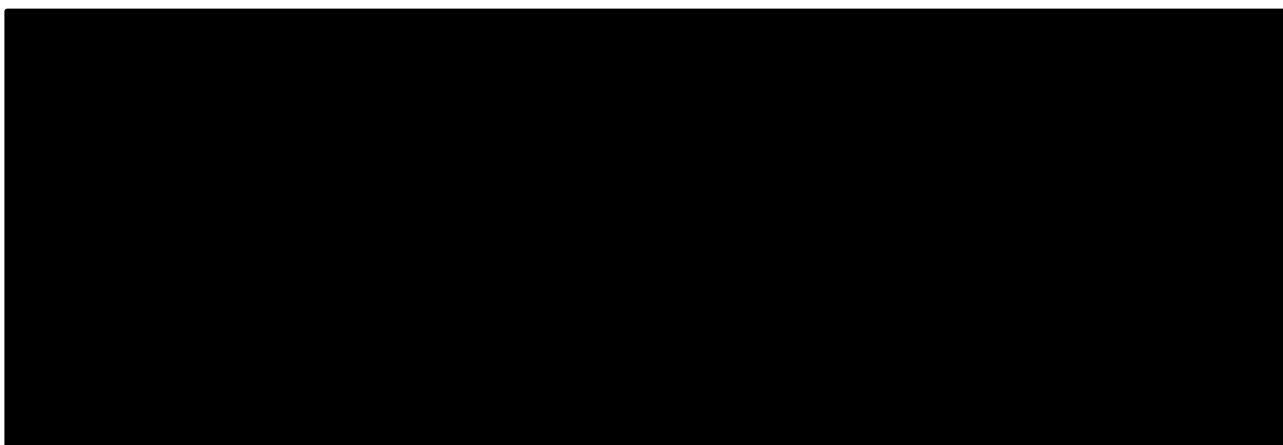
No gráfico da figura 5.18 apresenta-se a variação do teor de oxigénio antes e imediatamente após a alteração da posição da sonda.



**Figura 5.18** - Variação do teor de oxigénio (mg/L) no tratamento biológico II antes e após a alteração da posição da sonda.

Analisando o gráfico da figura 5.18 podemos perceber que após a alteração da posição da sonda do local 1 para o local 2 (figura 5.17), o sinal da concentração de oxigénio (identificado pela curva a vermelho) modificou bastante o seu comportamento. O sinal (curva a vermelho), que antes da alteração era muito oscilatório, tornou-se bastante menos afetado de ruído após

a alteração de posição. Assim é possível concluir-se que a alteração introduzida é benéfica para o controlo deste tratamento biológico. Para disto, a análise do gráfico da figura 5.18 apresenta um aumento pronunciado do teor de oxigénio dissolvido na CB 7041 para o momento após a alteração da sonda de oxigénio. Esta situação verifica-se após a limpeza realizada à sonda, o que sugere que a manutenção da sonda pode ser de elevada importância para se conseguir controlar as concentrações de oxigénio dissolvido no tratamento. Tentou-se confirmar esta situação no tratamento biológico I pela realização de uma limpeza da sonda. Na figura 5.19 apresenta-se o gráfico representativo desta ação.



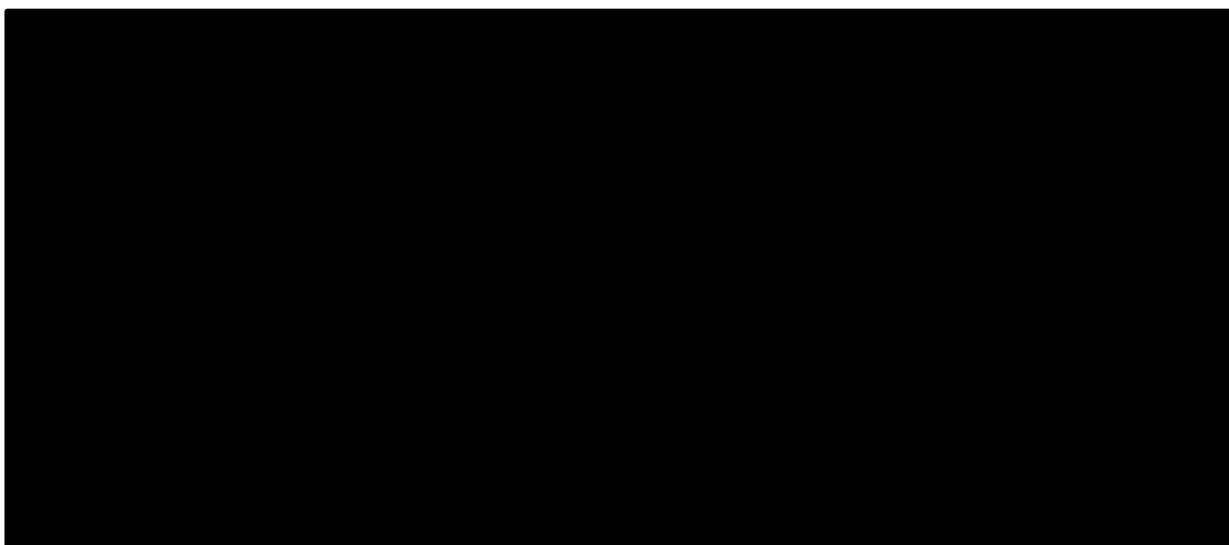
**Figura 5.19** - Comportamento do sinal da concentração de oxigénio dissolvido na CB 7008 (tratamento biológico I) mediante a realização de uma limpeza da sonda.

Analisando o gráfico da figura 5.19 é possível confirmar-se aquilo que anteriormente se suspeitava: a realização de ações de manutenção da sonda de oxigénio são de elevada importância para o controlo correto deste tratamento. Esta situação é justificada pelas características do licor misto. Este fluido tem, para além de outros constituintes, microrganismos em suspensão, que produzem materiais extracelulares responsáveis pela sua organização em flocos. Por sua vez estes materiais (como por exemplo a substância extracelular polimérica) podem conferir uma consistência semelhante a um lodo que se pode depositar na superfície da sonda, interferindo nas leituras do teor de oxigénio. Para além disto, os próprios flocos que formam o licor misto podem acumular-se na superfície da sonda contribuindo para leituras afastadas da realidade. Por estas razões, as ações de manutenção da sonda (calibrações, limpeza e outras) devem ser realizadas periodicamente.

Após este estudo, tentou identificar-se quais os fatores que condicionam a dissolução de oxigénio na água. Foram avaliadas as influências da temperatura ambiente, temperatura da água, caudais a tratar na ETARI e a possível relação entre as variações do teor de oxigénio

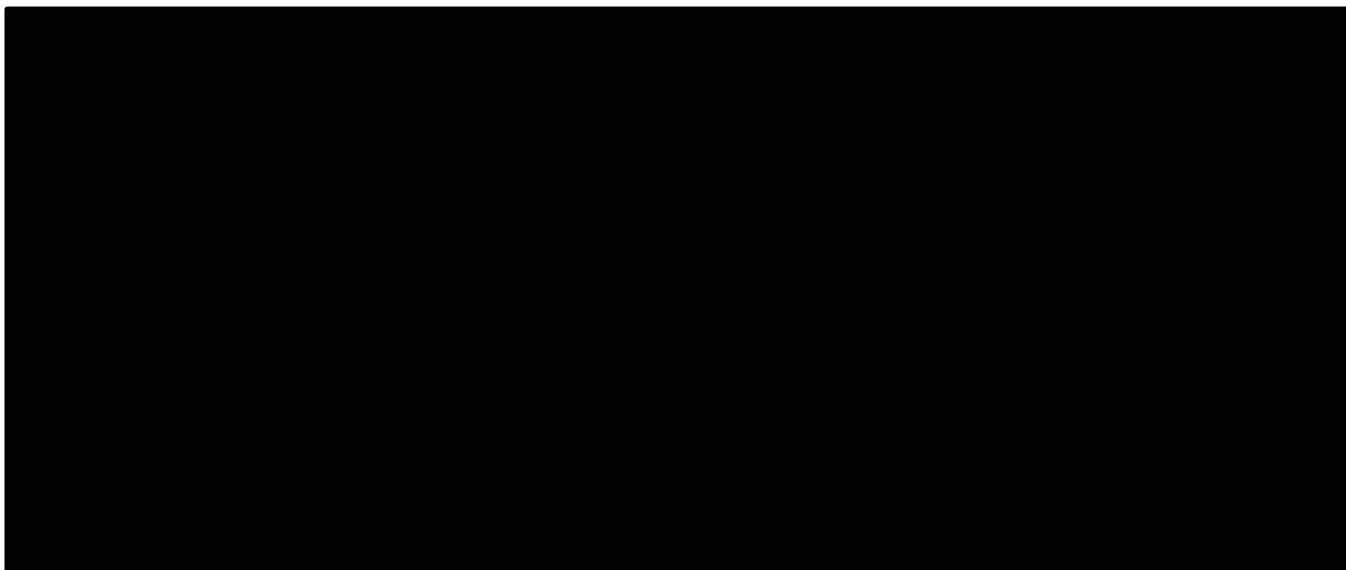
dissolvido com outros fatores tais como a recuperação de água das bacias de tempestade. Nos gráficos das figuras 5.20 5.21 e 5.22 apresentam-se os resultados obtidos.

Pela análise das curvas do gráfico da figura 5.20, não se consegue estabelecer uma relação direta entre os teores de  $O_2$  e a temperatura quer da água quer ambiente nos tratamentos biológicos I e II, uma vez que não se conseguem identificar tendências nas curvas. Sabe-se que ambas podem ter alguma influência na dissolução do oxigênio na água, tal como seria de esperar, no entanto não é o fator que mais condiciona a sua dissolução.



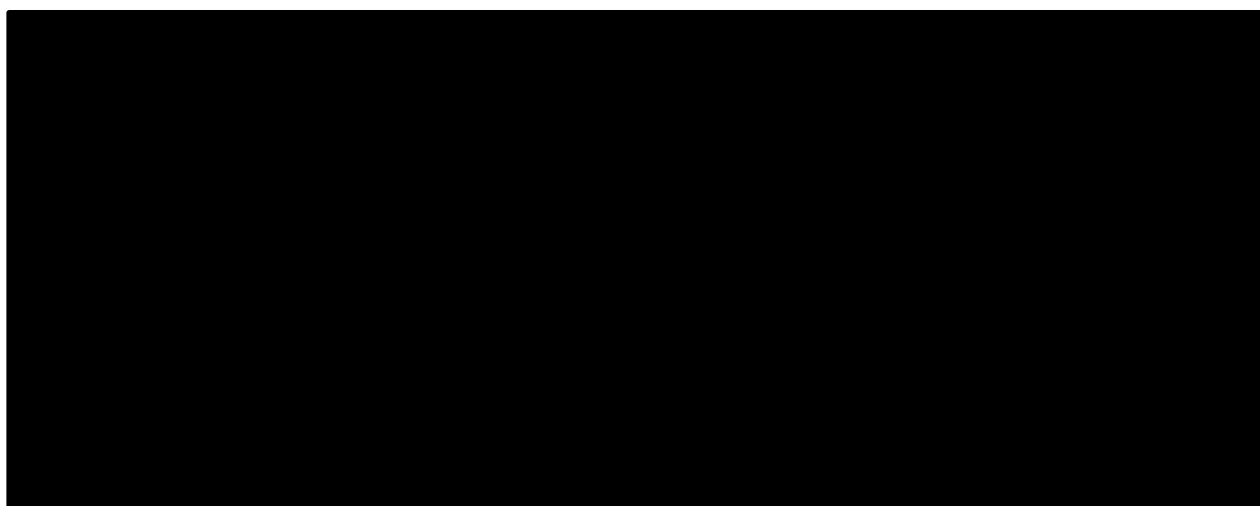
**Figura 5.20** – Variação do teor de oxigênio nos tratamentos biológicos I (linha a branco) e II (linha a vermelho) e variação da temperatura da água (linha a verde) e temperatura ambiente (linha a azul), expressa em °C

Na figura 5.21 tentou-se avaliar a influência da recuperações de água das bacias de tempestade no teor de oxigênio dissolvido. O gráfico a) sugere uma tendência para a recuperação de água das bacias influenciar o teor de oxigênio na água, uma vez que é identificam-se momentos em que o teor de oxigênio diminui quando se está a recuperar água das bacias de tempestade e momentos em que o teor de oxigênio aumenta quando se interrompe a recuperação de água. No entanto, estas tendências não se verificam em 100% das recuperações de água das bacias de tempestade. No gráfico b) da figura 5.21 comprova-se isso mesmo, já que se apresenta uma situação em que o oxigênio dissolvido parece não ter a mesma tendência, anteriormente apresentada, de diminuir ou aumentar, consoante se está a recuperar água das bacias de tempestade ou não.



**Figura 5.21** – Avaliação da influência da recuperação de água das bacias de tempestade (linhas a verde água e azul escuro), expressa em metros (altura de líquido no tanque), na variação do teor de  $O_2$  para os tratamentos biológicos I (linha a branco) e II (linha a vermelho), expressos em  $mg\ O_2/L$ .

Outra relação que se tentou averiguar foi a influência do caudal de tratamento no teor de oxigénio dissolvido. Analisando o gráfico apresentado na figura 5.22 concluiu-se que apesar de em alguns momentos se verificar que o caudal de tratamento na ETARI possa influenciar o teor de oxigénio nos tratamentos biológicos, esta tendência não se verifica em todas as situações de alteração do caudal de tratamento.



**Figura 5.22** - Variação do teor de  $O_2$  com o caudal de tratamento (linha a amarelo), expressa em  $m^3/h$ , no teor de oxigénio nos tratamentos biológicos I (linha a branco) e II (linha a vermelho), expressos em  $mg\ O_2/L$ .

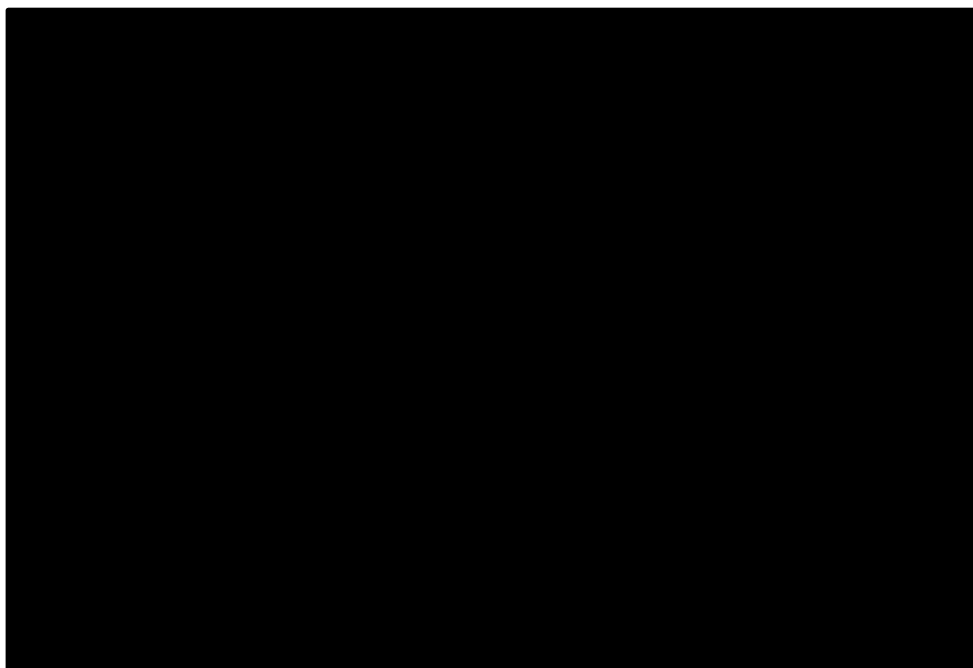
Em suma, analisando todos os resultados deste estudo, pode concluir-se que o oxigénio dissolvido está igualmente distribuído pelo licor misto dos tratamentos, podendo o seu teor



ser controlado por alteração das posições das comportas de saída dos tratamentos biológicos. Apesar de alguns fatores, como por exemplo temperatura da água e ambiente, recuperação de água das bacias de tempestade ou mesmo o caudal de água tratado na ETARI, parecerem poder influenciar a dissolução de oxigénio nos tratamentos, não foi possível estabelecer-se uma tendência clara entre cada um destes fatores e o teor de oxigénio dissolvido. Pensa-se que estas variações de concentração possam ter como base as características de alguns contaminantes que chegam à ETARI, no entanto, devido quer à sua diversidade, quer à sua difícil identificação, não foi possível confirmar-se esta teoria.

#### 5.2.4. Aparecimento de lamas à superfície dos decantadores secundários

Outra situação identificada como problemática é o frequente aparecimento de lamas à superfície do decantador secundário. Esta é uma situação anómala e que traz alguns problemas à qualidade do efluente. Na figura 5.23 apresenta-se uma imagem exemplificativa deste problema.



**Figura 5.23** - Aparecimento de lamas à superfície do decantador secundário do tratamento biológico II.

O problema do aparecimento de lamas à superfície dos decantadores secundários pode ter várias origens. Podem surgir devido ao desenvolvimento de períodos de desnitrificação no decantador secundário ou devido ao aparecimento de tóxicos que podem provocar a morte de uma parte da população do licor misto. Podem ocorrer, ainda, devido ao excessivo arejamento, já que neste caso durante a formação dos flocos pode ocorrer a incorporação de

bolhas de ar tornando os flocos de dimensões tais que os impeça de decantar (para além das dimensões serem grandes estes flocos são também leves). Inversamente, podem resultar da formação de flocos de dimensões muito reduzidas que também não decantam com facilidade. Na realidade existe uma grande variedade de situações que podem levar ao aparecimento de lamas à superfície do decantador secundário.

Durante o período em que este trabalho foi desenvolvido várias foram as situações em que surgiram lamas à superfície dos decantadores secundários. Na maioria destas situações, todas as hipóteses anteriormente mencionadas foram avaliadas e foram descartadas. Constatou-se que a maioria destas situações coincidia com períodos de elevação abrupta da condutividade do efluente (cerca de 1000  $\mu\text{S}/\text{cm}$ ).

Uma vez que a indústria onde está inserida esta ETARI recebe a sua matéria-prima por via marítima, é habitual entrar na Refinaria elevada quantidade de água salgada. Esta água, uma vez dentro da Refinaria, não é devolvida ao meio hídrico sem que seja primeiro encaminhada à ETARI, pelo que é frequente a chegada de efluentes com elevadas cargas de sais. Os microrganismos, por sua vez, são seres sensíveis a estes compostos. Caso a salinidade do meio varie de forma acentuada, a população de microrganismos dos tratamentos biológicos pode não resistir, ascendendo a biomassa morta à superfície não só dos tanques de arejamento como dos decantadores secundários, trazendo problemas à operação destes reservatórios.

Mediante esta constatação, foram propostas medidas que permitem a adoção de uma postura preventiva em relação a este problema no lugar de se optar pelas ações corretivas: foi proposto o estabelecimento de um protocolo interno de cooperação entre a ETARI e a Movimentação de Produtos conjugado com a instalação de um condutivímetro na entrada da ETARI da Refinaria de Matosinhos.

O protocolo interno que se pretende estabelecer tem como objetivo antecipar a chegada de efluentes salinos à ETARI. Mediante a receção de um aviso da descarga de efluentes contendo teores de sais elevados, enviado pela Movimentação de Produtos, os operadores da ETARI podem tomar as ações necessárias para encaminhar o efluente para as bacias de tempestade, caso estejam disponíveis, onde permanecerá armazenado até ser recuperado. Este desvio permite a reintrodução lenta desta água no tratamento, conseguindo-se diluir o efluente com outros efluentes de condutividade mais baixa.

Assim sendo, ainda durante o período de estágio procedeu-se ao estudos do que seria necessário para se instalar um condutivímetro à entrada da ETARI, tendo a fábrica dado continuidade a este processo.

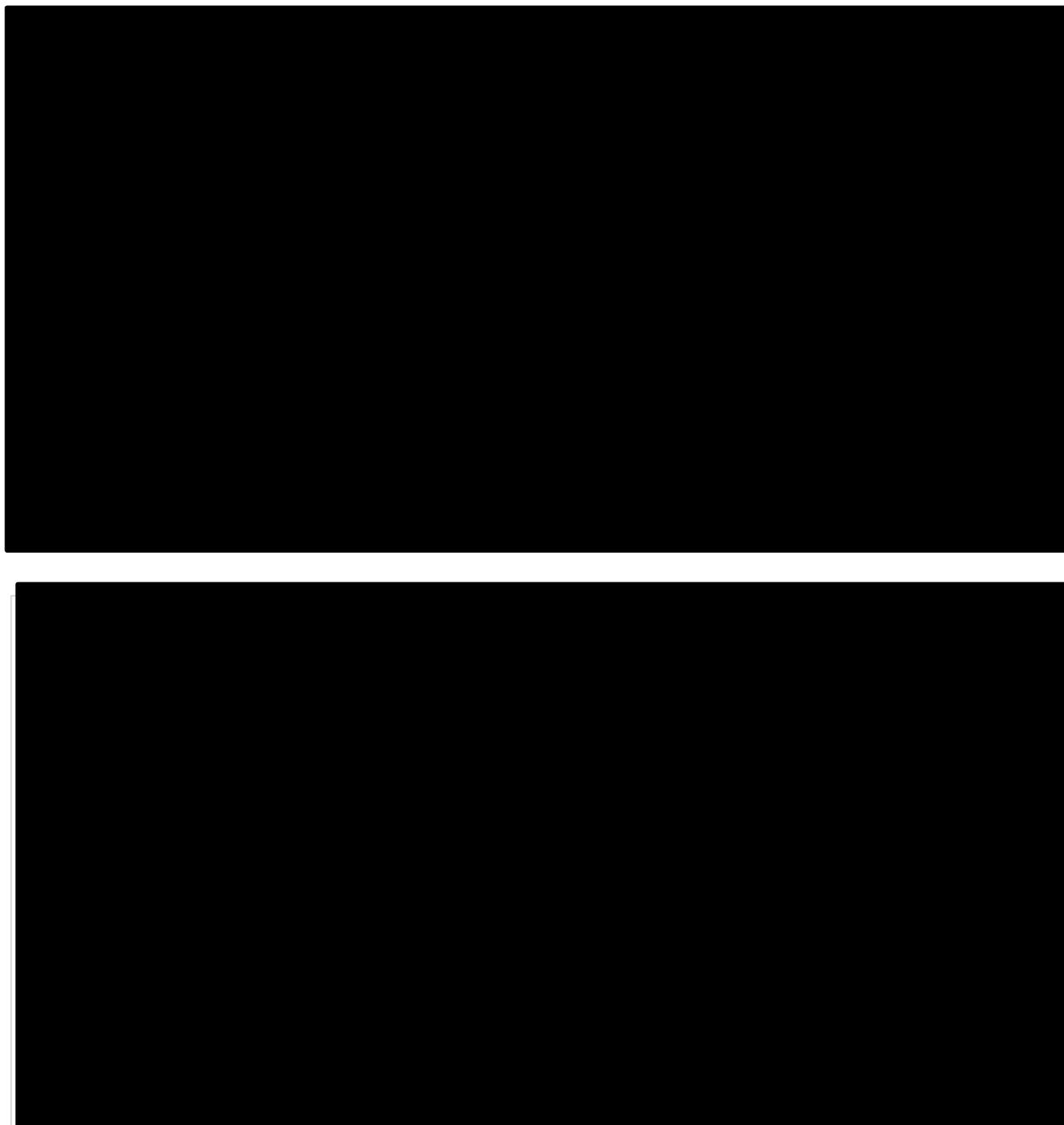
Este procedimento tem apenas uma condicionante: em períodos de ocorrência de chuva, pode a capacidade de armazenagem da ETARI da Refinaria não ser suficiente para todas as necessidades. Pensa-se, no entanto, que este procedimento pode diminuir em larga escala o aparecimento de lamas à superfície dos decantadores devido a aumentos abruptos na condutividade do efluente.

É importante ressaltar que nem todas as situações de aparecimento de lamas à superfície dos decantadores secundários estão relacionadas com o aumento da condutividade do efluente. Podem, tal como se mencionou anteriormente, estar relacionadas com outros fatores (flocos de dimensões reduzidas, excessivo arejamento, entre outros), sendo por isso importante considerar-se os vários cenários no momento da resolução deste problema.

#### 5.2.5. Remoção ineficaz de azoto

Um outro problema que se identificou relaciona-se com a remoção do azoto. Os compostos azotados que chegam ao tratamento biológico são degradados segundo uma sequência determinada: o azoto orgânico é inicialmente convertido totalmente a azoto amoniacal ( $\text{NH}_4^+$ ); este azoto amoniacal e todo o azoto amoniacal presente no efluente é, então, convertido a nitritos ( $\text{NO}_2^-$ ) que posteriormente são convertidos a nitratos ( $\text{NO}_3^-$ ). No caso de existirem condições favoráveis no meio – condições anóxicas - estes nitratos podem ainda ser convertidos a azoto molecular ( $\text{N}_2$ ). Na figura 5.24 apresenta-se a evolução do teor de  $\text{NH}_4^+$  à entrada do tratamento biológico, do teor de  $\text{NH}_4^+$  à saída do tratamento biológico e do teor de  $\text{NO}_3^-$  à saída do tratamento biológico, para os tratamento biológicos I e II.

Analisando os gráficos da figura 5.24 é possível constatar-se duas coisas: em primeiro lugar pode-se verificar que o teor de azoto amoniacal sofre, para a maioria dos casos, oscilações pequenas entre a entrada e a saída, situação que não se esperava; em segundo verifica-se que o teor de nitratos é, para quase todas as situações apresentadas, muito baixo. Estas duas situações não são esperadas já que no tratamento biológico espera-se que o azoto amoniacal seja convertido e conseqüentemente, o teor de nitratos, à saída do tratamento biológico, seja mais elevado do que o teor de azoto amoniacal. Este fato pode ser indicativo de que o tratamento biológico poderá não ser eficaz na remoção de azoto.

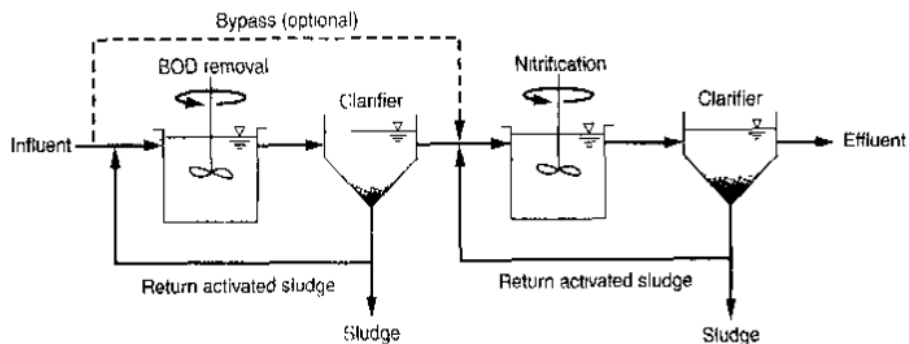


**Figura 5. 24** - Evolução dos teores de  $\text{NH}_4^+$  à entrada (NH4 in) e à saída (NH4 out) do tratamento biológico e do teor de  $\text{NO}_3^-$  à saída do tratamento biológico (NO3 out) para o período de Dezembro de 2014 e Maio de 2015 nos tratamentos biológico: I (a) e II (b).

De acordo com a literatura, este é um problema bastante comum, havendo já bastantes estudos publicados no sentido de orientar para a sua resolução. De acordo com alguns autores (Leu & Stenstrom, 2010), o processo de bio-augmentação parece ser uma tecnologia adequada e com bons resultados no que diz respeito à resolução do problema anteriormente

apresentado. No seu estudo, estes dois autores atestam os benefícios da aplicação desta técnica, que consiste na adição de uma cultura enriquecida de bactérias específicas para a remoção de azoto, entre outras aplicações. Embora existam disponíveis culturas de bactérias para diversos fins, neste trabalho é dado maior relevo às especificamente cultivadas para a remoção de azoto. A introdução de biomassa específica para a remoção de nutrientes, neste caso o azoto, consegue aumentar não só a remoção de nutrientes como também consegue melhores desempenhos do tratamento de lamas ativadas sob condições operatórias que aparentam ser desfavoráveis a este tratamento. Com isto, pensa-se que seria de elevado interesse desenvolverem-se estudos na ETARI da Refinaria que permitissem atestar esta técnica como viável para a resolução do problema da remoção de azoto.

Outros autores (Metcalf & Eddy, 2003) apresentam abordagens um pouco mais conservadoras. Para estes, em sistemas de lamas ativadas constituídas por uma única etapa, para se conseguir atingir a nitrificação é necessário um elevado tempo de retenção, o que se traduz em tanques de arejamento bastante volumosos, sendo mais viável os tratamentos e lamas ativadas formados por duas etapas, tal como se mostra na figura 5.25. Nestes sistemas o primeiro tanque de lamas ativadas é responsável pela remoção da carga orgânica, maioritariamente, enquanto que o segundo tanque é responsável pela realização da nitrificação.

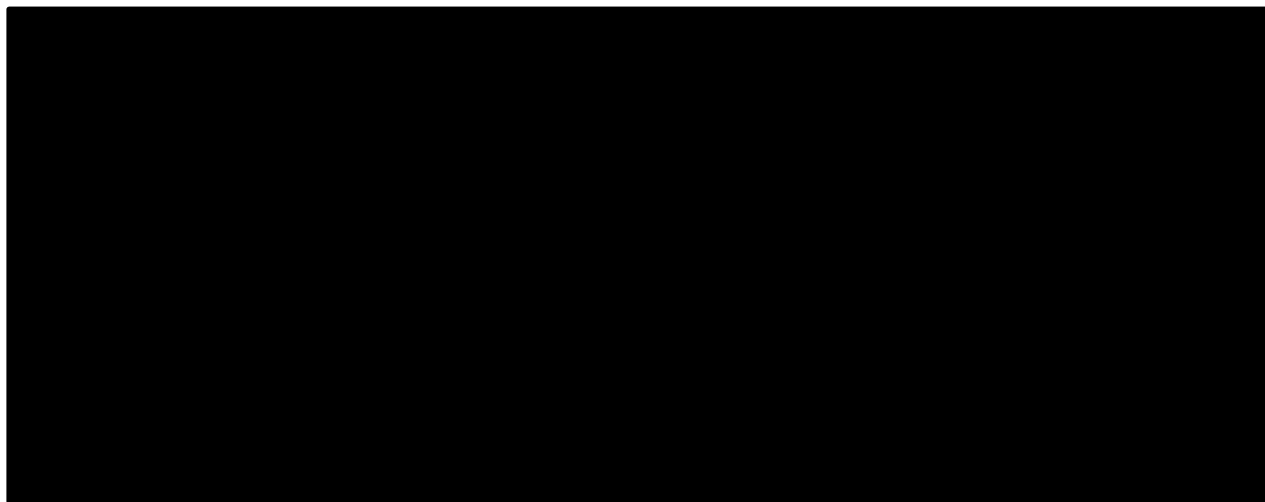


**Figura 5.25** - Esquema de um sistema de lamas ativadas de duas etapas. (Metcalf & Eddy, 2003)

Em suma, existem algumas soluções possíveis para a resolução deste problema, sendo necessário estudar qual delas será mais adequada à ETARI da Refinaria de Matosinhos.

### 5.2.6. Temperatura do efluente

Durante o período em que decorreu este trabalho, foi possível constatar que em muitos dias se conseguia ver uma “névoa” à superfície dos reatores biológicos. Esta situação contribuiu para que se realizasse um pequeno estudo da temperatura da água a ser tratada na ETARI da Refinaria. Na figura 5.26 apresenta-se um gráfico que mostra a evolução da temperatura do efluente ao longo dos meses de Maio e Junho de 2015.



**Figura 5.26** - Variação da temperatura do efluente durante os meses de Maio e Junho de 2015.

Analisando a figura 5.26 pode-se perceber que a temperatura da água é relativamente elevada para a maioria dos dias. Ainda assim, verifica-se que, salvo algumas exceções, a temperatura da água assume valores entre os ■ e os ■ °C.

Tal como foi mencionado anteriormente no ponto 4.2.3 do capítulo 4, condições de temperaturas elevadas podem ser precursoras de situações de *bulking* e outros problemas. Por esta razão, a temperatura do efluente deve ser monitorizada e controlada de modo a ser mantida dentro dos limites aceitáveis para o tratamento biológico (18 – 35 °C).

Outro aspeto relacionado com a questão da temperatura do efluente é a posição da sonda de temperatura. A sonda de temperatura do efluente encontra-se instalada no ponto de admissão do efluente à ETARI, podendo não proporcionar um controlo realista deste parâmetro. Existem inclusivamente equipamentos que no decorrer do tratamento podem introduzir acréscimos nesta temperatura, como é o caso do compressor instalado na bacia CB-7035 do tratamento físico-químico. Assim sendo, era recomendável o controlo frequente, com uma sonda portátil, da temperatura do licor misto.

### 5.3. Sugestões de melhoria e otimização do tratamento secundário

Para além de todo o trabalho desenvolvido e apresentado anteriormente, apresentam-se outras sugestões de melhoria e otimização do tratamento secundário.

#### 5.3.1. IVL vs percentagem de lamas

Assim que se iniciou o estudo dos tratamentos biológicos na ETARI da Refinaria de Matosinhos, verificou-se que se recorria com frequência (diariamente) a um indicador baseado no volume de lamas, a percentagem de lamas, para atestar sobre a sua qualidade. Assim sendo, estudou-se a sua viabilidade como indicador da qualidade de lamas e comparou-se com o proposto para este fim na literatura da área, o Índice Volumétrico de Lamas (IVL).

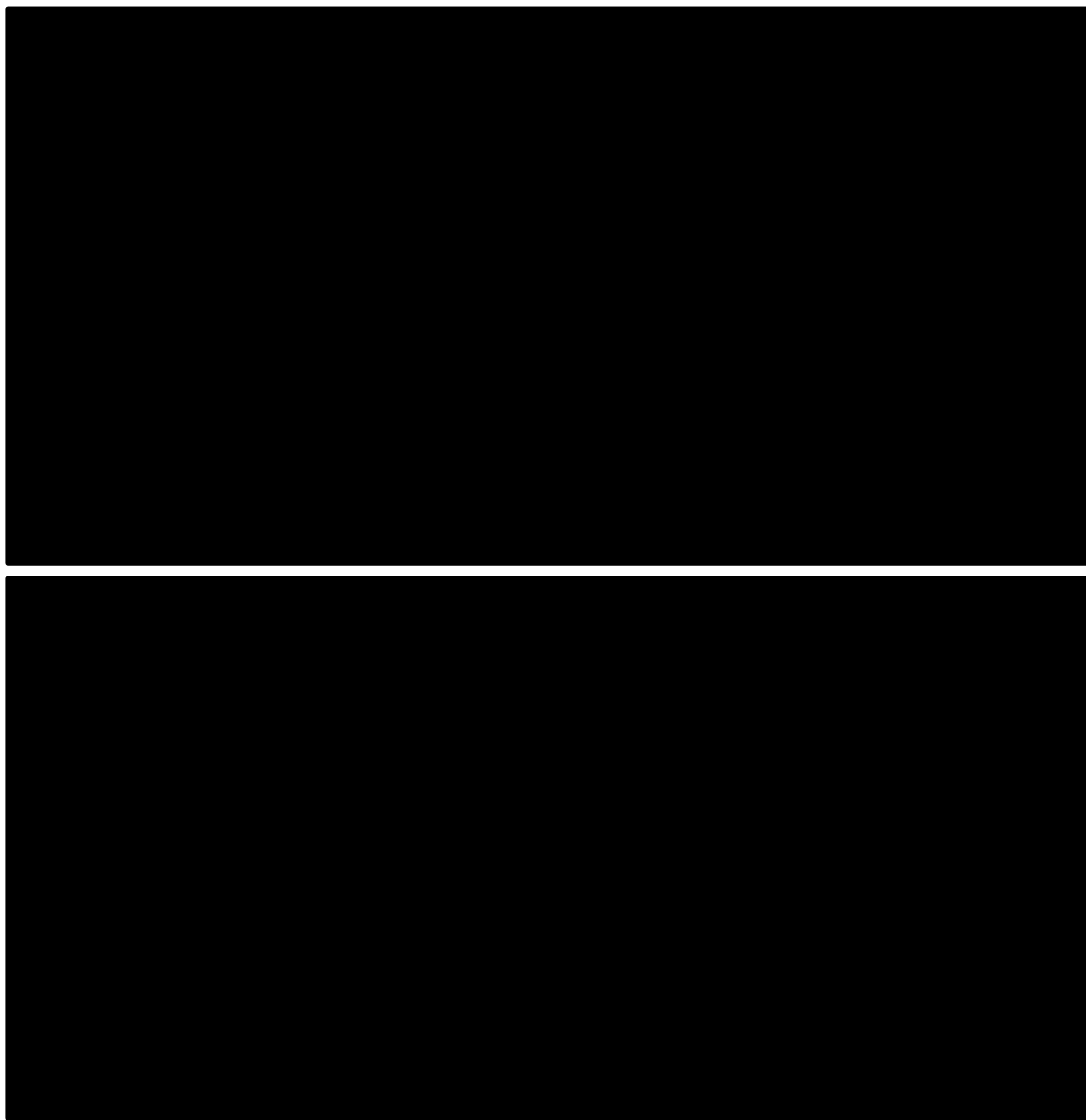
Tal como foi mencionado no ponto 4.2.2 do capítulo 4, o indicador recomendado para se avaliar a qualidade das lamas é o Índice Volumétrico de Lamas (IVL). No entanto, na ETARI da Refinaria de Matosinhos o indicador utilizado para este fim é, tal como se mencionou, a percentagem de lamas. Esta percentagem é determinada com base na sedimentabilidade das lamas em 30 minutos e pode ser estimada recorrendo-se à equação 5.1:

$$\% \text{ lamas} = \frac{V_{30}}{1000} \times 100 \quad (\text{eq. 5.1}),$$

em que  $V_{30}$  (em mL) é o volume de lamas sedimentadas ao fim de 30 minutos (de uma amostra de 1 L de licor misto). Este indicador é semelhante ao IVL, no entanto não considera o teor de sólidos suspensos totais presentes no tratamento. Na ETARI da Refinaria os limites tidos como ótimos para este indicador são ■% para o limite inferior e ■% para o limite superior.

Nos gráficos da figura 5.27 apresenta-se a evolução da percentagem de lamas ao longo de aproximadamente 5 meses (desde Dezembro 2014 a Maio de 2015) para os dois tratamentos biológicos.

Analisando os dois gráficos apresentados nas figuras 5.27 pode-se afirmar que, tendo em conta os limites apresentados para este parâmetro de controlo (■% - ■%), o tratamento biológico I apresenta uma tendência para percentagens de lama superiores ao limite máximo, enquanto que o tratamento II, apesar de ser evidente a mesma tendência, apresenta em mais ocasiões percentagens de lamas dentro dos limites de operação. Isto significa que as lamas dos tratamentos apresentam volumes bastante elevados ao fim de 30 minutos de decantação.

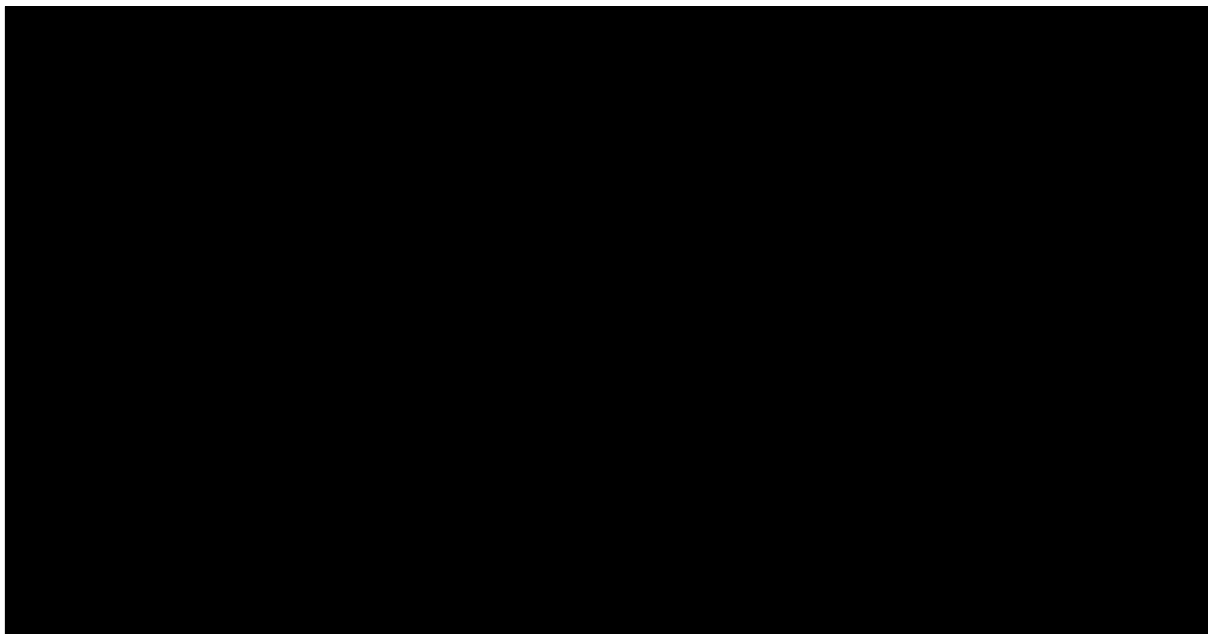


**Figura 5.27** - Variação da % de lamas no tratamento biológico I (figura a) e no biológico II (figura b) no período de Dezembro de 2014 a Maio de 2015.

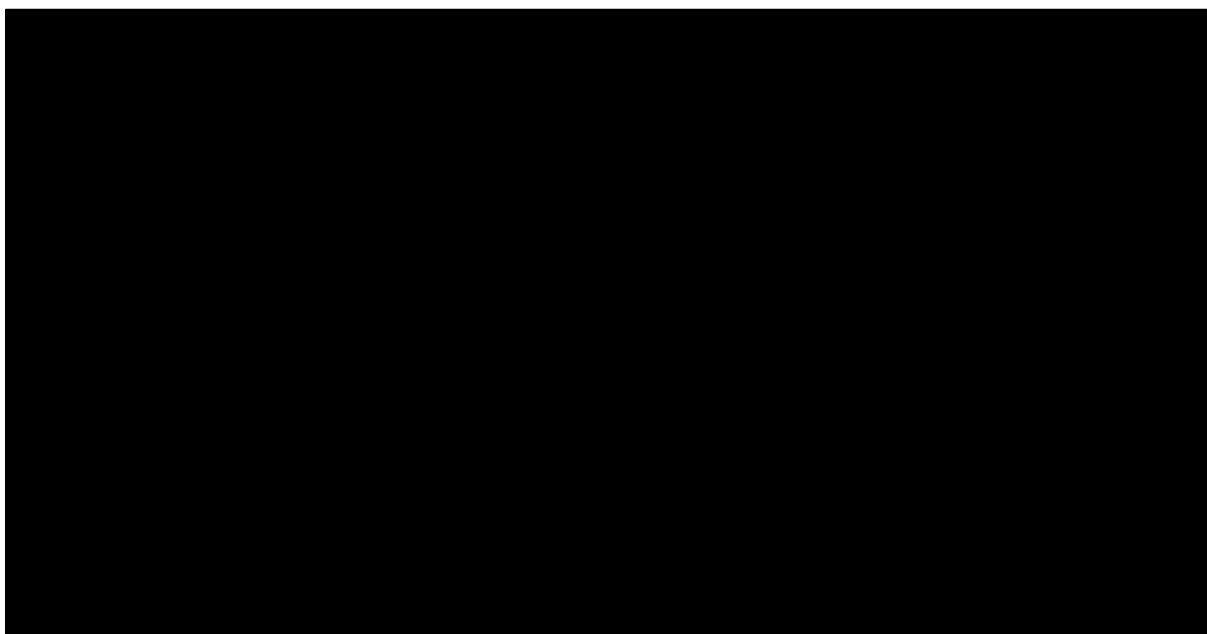
De acordo com o Plano de Operação de Exterior da Unidade 7000 nas situações em que a percentagem de lamas se encontra acima de ■ % os operadores devem iniciar as manobras necessárias para aumentar a purga dos tratamentos. Esta ação pode não ser a mais adequada uma vez que volumes elevados de lamas sedimentadas ao fim de 30 minutos não são sinónimo, na totalidade dos casos de excesso de lamas. Por exemplo, no caso do arejamento ser excessivo, as lamas do licor misto têm tendência a incorporar quantidades significativas de ar na sua constituição, dando ideia errada de que existe muita lama, já que o seu volume será elevado. Por este motivo, não se deve atender apenas ao volume das lamas



para avaliar as suas características de sedimentabilidade. É neste aspeto que o IVL apresenta mais vantagens, já que neste indicador o teor de SST é considerado na sua determinação. Nos gráficos da figura 5.28 e 5.29 apresenta-se a evolução do IVL ao longo do tempo.



**Figura 5.28** - Variação do IVL no tratamento biológico I no período de Dezembro de 2014 a Maio de 2015.



**Figura 5.29** - Variação do IVL no tratamento biológico II no período de Dezembro de 2014 a Maio de 2015.

Analisando os gráficos da figura 5.28 e 5.29 pode-se verificar que quer o tratamento I quer o tratamento II apresentam, na maior parte das situações, valores de IVL muito superiores ao tido como limite superior (170 mL/g) na literatura (Metcalf & Eddy, 2003). Tendo em conta a forma apresentada no ponto 4.2.3 do capítulo 4 para o cálculo deste indicador, valores superiores a 170 mL/g, na generalidade das situações significam populações pequenas de microrganismos, ou seja teores de SST baixos. Deste modo, para os valores elevados de IVL é aconselhável o aumento da recirculação para que se promova o crescimento de microrganismos.

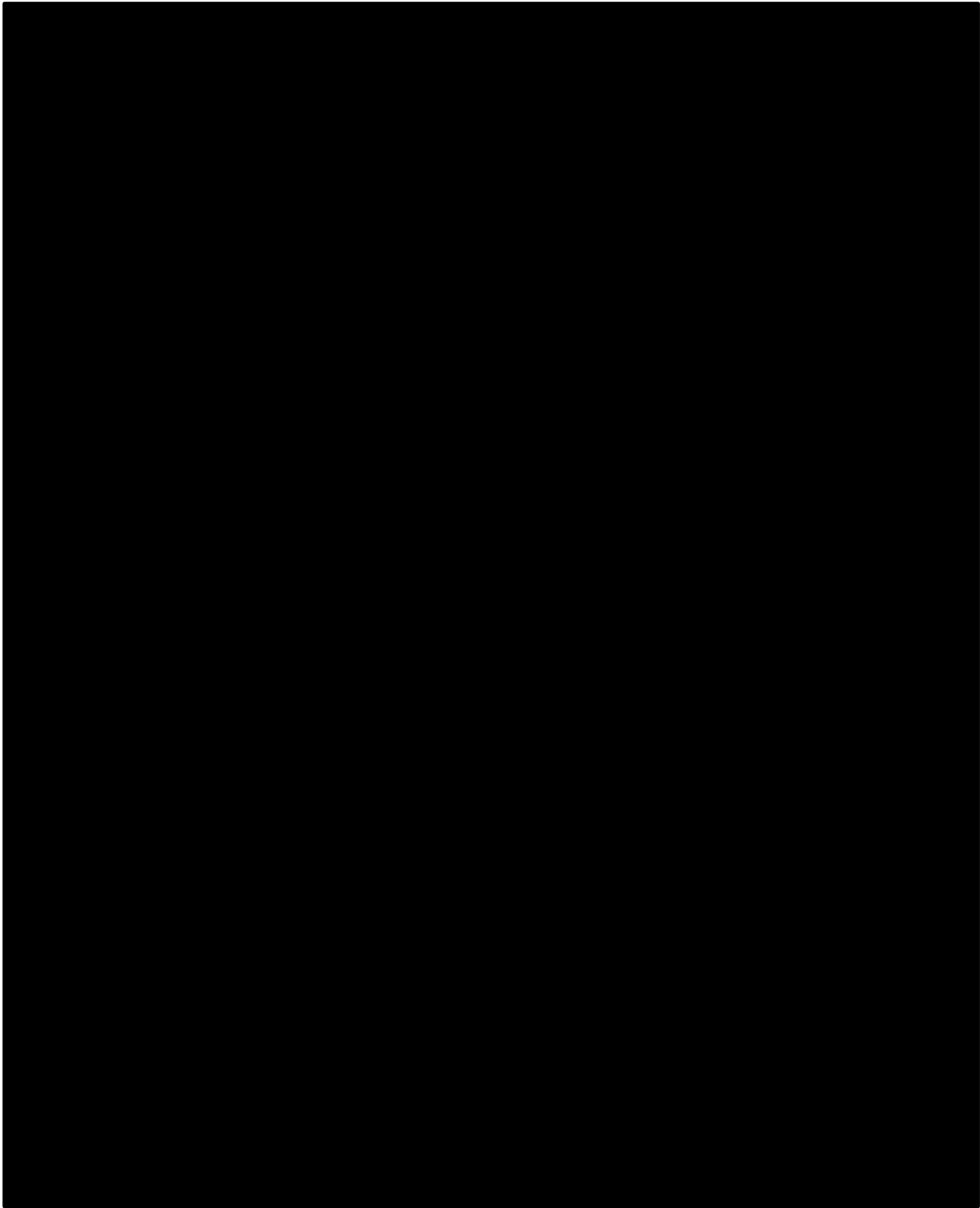
Analisando o ponto assinalado como A do gráfico da figura 5.29, concluímos que este se encontra dentro dos limites propostos na literatura para o IVL, no entanto se analisarmos este mesmo ponto do ponto de vista da percentagem de lamas esta situação encontra-se fora dos limites estipulados para o parâmetro da percentagem de lamas. Como a percentagem de lamas para este caso é inferior a ■■ (■■ %), segundo o Plano de Operações de Exterior da Unidade 7000, o operador deveria iniciar ações que lhe permitisse aumentar a população de microrganismos no entanto, segundo o IVL estas ações seriam desnecessárias. Este é apenas um exemplo de como estes dois indicadores podem indicar ações contraditórias. Se realizarmos esta análise para cada uma das datas apresentadas e para cada um dos tratamentos concluímos que na grande maioria dos casos estes dois indicadores da qualidade das lamas são contraditórios.

Tendo em conta que a percentagem de lamas é um indicador da qualidade das lamas que não considera nada mais para além do volume das lamas sedimentadas ao fim de 30 minutos e tendo em conta que muitos são os fatores que afetam este volume, sugere-se que a sua utilização seja substituída pelo IVL, uma vez que este é um indicador mais completo. No entanto, isto não significa que a percentagem de lamas seja um indicador que se deva eliminar totalmente da operação diária. Pelo contrário, atendendo à sua fácil determinação, sugere-se que se continue a utilizar este indicador, no entanto de forma moderada e para auxiliar em casos específicos, em que, por exemplo, se necessite de uma resposta imediata, nunca esquecendo que as conclusões e ações tomadas com base na percentagem de lamas devem ser, sempre que possível, complementadas, com o IVL.

### 5.3.2. Fluxogramas de resolução de problemas

Foi proposto o desenvolvimento uma ferramenta que permitisse ao operador resolver alguns dos problemas que fossem surgindo. Esta ferramenta deveria ser, para além de útil, de fácil compreensão e interpretação, já que um tempo de resposta curto é fundamental. Assim sendo, criou-se um conjunto de fluxogramas, para alguns dos problemas apresentados anteriormente, que permite guiar os operadores na resolução de problemas, mediante a resposta a questões simples. Na figura 5.30 apresenta-se um exemplo dos fluxogramas criados, estando os restantes no anexo D para consulta.

Pelo que se pode ver na figura 5.30 desenvolveu-se um conjunto de ações, organizadas de acordo com uma sequência lógica que podem auxiliar os operadores na resolução de alguns problemas operacionais que são recorrentes. No exemplo apresentado, podem-se identificar algumas ações destacadas com os limites a traço interrompido. Estas são ações que por questões relacionadas com a duração deste estágio não foram testadas, pelo que se decidiu incluir neste fluxograma deixando a ressalva que apenas devem ser aplicadas após a cuidada elaboração de um estudo da sua viabilidade operacional.

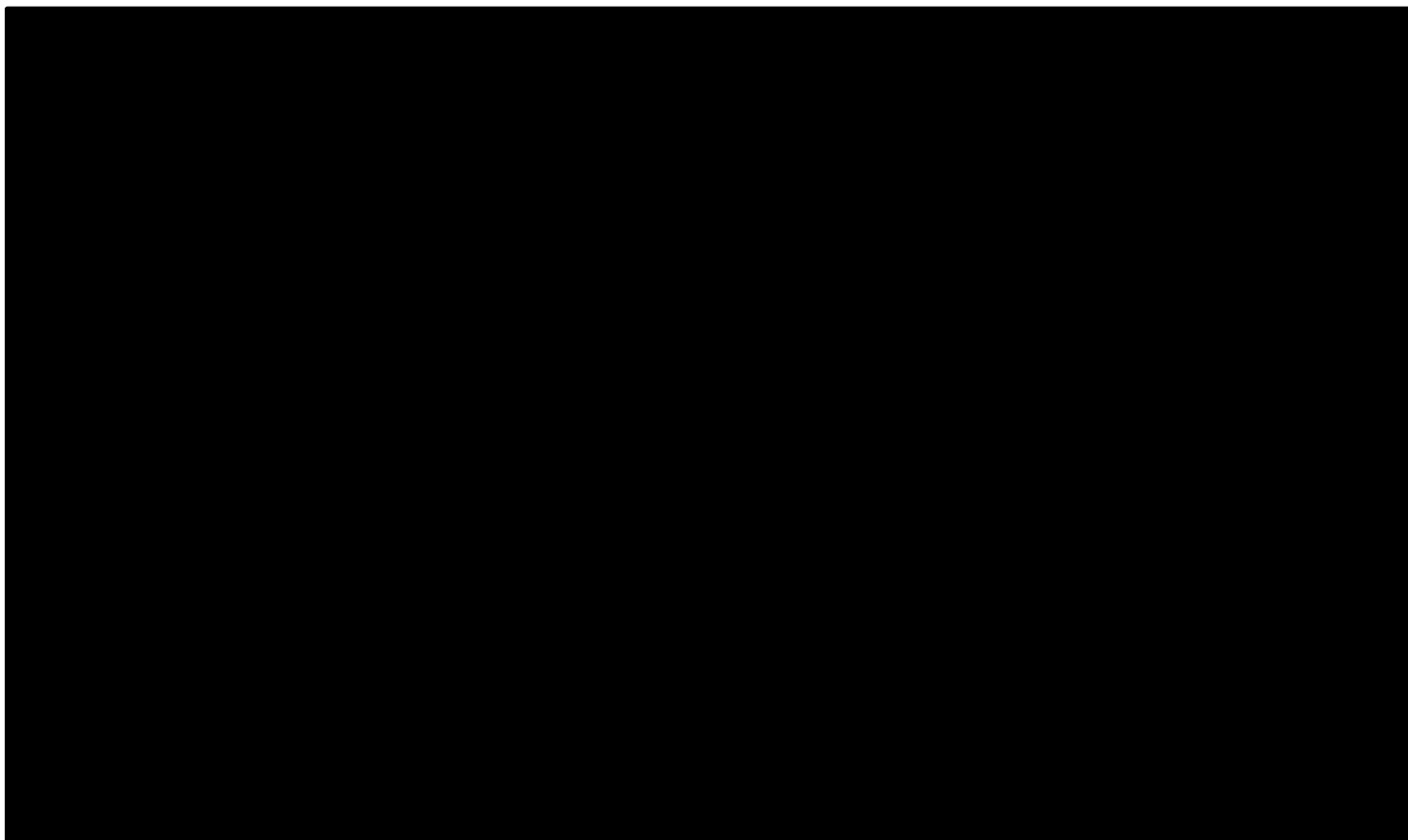


**Figura 5.30** - Fluxograma para auxílio na resolução do problema de % de lamas fora dos limites impostos ao tratamento.

### 5.3.3. Janela de operação

Outra ferramenta desenvolvida foi a “Janela de Operação”. Na figura 5.7 apresenta-se o excerto desta ferramenta referente ao tratamento biológico, estando a versão completa da disponível para consulta no anexo E.

**Tabela 5.7** - Excerto da “Janela de Operação” elaborada para auxílio da operação.



Esta ferramenta, que consiste numa tabela anexada ao Plano de Operações de Exterior, pode ser de elevada utilidade pois, tal como se pode ver pelo excerto apresentado na tabela 5.7, é uma ferramenta que reúne os parâmetros operacionais mais relevantes para controlo dos tratamentos, apresenta os valores limite dentro dos quais estes devem ser mantidos e, ainda, apresenta um conjunto de medidas que permitem a atuação caso os parâmetros se encontrem descontrolados.

#### 5.3.4. Idade das lamas, recirculação de lamas e F/M

A idade das lamas, de acordo com o que foi mencionado no ponto 4.2.2 do capítulo 4, deveria ser um parâmetro monitorizado com frequência (por exemplo, semanalmente), de modo a ser possível avaliar-se, também por esta forma, a qualidade das lamas. A idade das lamas, ou o tempo de permanência das lamas no sistema de tratamento biológico, permite-nos averiguar se as lamas são ditas “novas”, “velhas” ou se apresentam um grau de maturação adequado ao tratamento. Esta avaliação é importante já que o desempenho, em termos de remoção de contaminantes, de cada um dos tipos de lamas mencionado é diferente.

Outro parâmetro que seria importante monitorizar é a recirculação de lamas. Tal como já se referiu anteriormente, a recirculação de lamas, quando conjugada devidamente com a purga de lamas, é uma ferramenta importante no controlo da população de microrganismos dos tratamentos biológicos. Assim sendo, este deveria ser um parâmetro a ser controlado com frequência, tal como acontece com a idade das lamas. Para além do seu controlo, seria, também, benéfico para a operação a instalação de um sistema de controlo de caudal de recirculação de modo a conseguir-se, mais facilmente, controlar este sistema no terreno.

Por outro lado, seria benéfico, dadas as dimensões do sistema secundário de tratamento de águas residuais instalado, proceder-se ao controlo do manto de lamas do decantador secundário de modo a conseguir-se um controlo mais adequado e realista.

Por fim, a razão alimento/microrganismo, ou F/M, deveria ser monitorizar. Esta relação permite o estabelecimento de limites de operação, ou seja, controlar o tratamento de modo a que não opere com demasiado alimento para uma população de microrganismos pequena (situação em que se deve proceder de modo a aumentar a população, por exemplo por redução da purga ou aumento da recirculação de lamas) e vice-versa, ou seja, operar em situações de elevada população para pequena quantidade de alimento. Esta razão deve estar sempre equilibrada para não serem criadas situações de competição por alimento, de tratamento ineficaz, entre outras.

## 6. Outras atividades desenvolvidas no decorrer do estágio

### 6.1. Atividades de gestão da ETARI e trabalhos auxiliares

Durante o período em que decorreu este trabalho foram ainda desenvolvidas outras atividades mais direcionadas para a gestão da ETARI. Entre elas podem referir-se a a colaboração em estudos em curso, atualização do Plano de Inspeção e Ensaio, atualização do Manual de Operação, aferição do método de determinação de óleos e gorduras em águas residuais e estudo de fornecedores de produtos químicos.

Uma vez que estas atividades não constam dos principais objetivos deste trabalho decidiu-se apenas fazer referência em lugar de as incluir integralmente neste relatório.

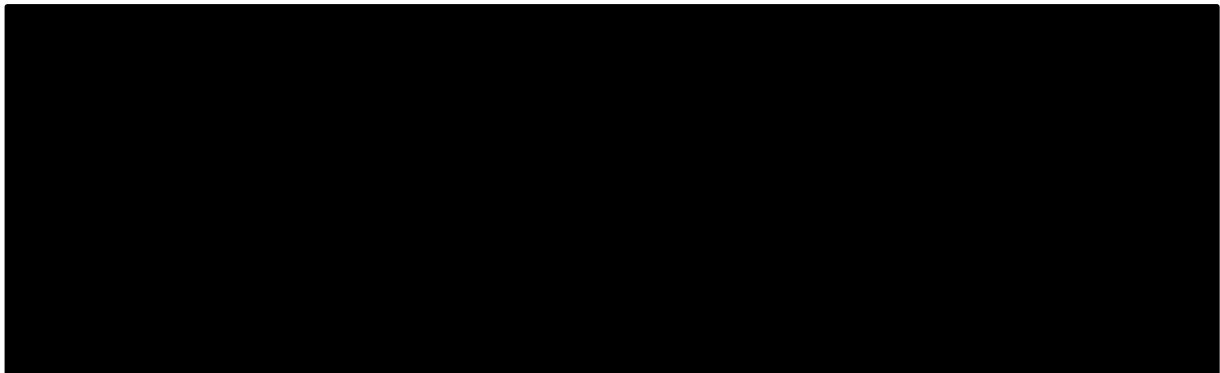
### 6.2. Estudo preliminar para otimização do tratamento terciário

Tal como se referiu no ponto 3.4.2 do capítulo 3, durante o período de estágio foi possível realizar-se um estudo preliminar para otimização do tratamento terciário. Apresenta-se de seguida esse estudo.

Para garantir que os filtros, que já estão saturados, cumprem com o requisito da turvação (■ FNU) foram desenvolvidos vários métodos para otimizar este tratamento enquanto decorre o processo de renovação dos seus leitos.

Uma vez que o problema pode estar diretamente relacionado com a lavagem dos filtros, decidiu-se intervir neste campo. Em funcionamento normal da ETARI da Refinaria a lavagem dos filtros é realizada de acordo com o conjunto de ações descritas na tabela 6.1. Em cada turno (manhã, tarde e noite) procede-se à lavagem dos três filtros, tendo cada lavagem a duração aproximada de 5 minutos.

**Tabela 6.1** - Conjunto de ações realizadas durante o procedimento de lavagem de cada filtro.



De acordo com o apresentado na tabela 6.1, e exemplificando para o filtro F-7002 A, o procedimento normal para lavagem dos filtros de areia começa ■■■■■

[REDACTED]  
[REDACTED]  
[REDACTED]  
[REDACTED]  
[REDACTED]. Com este procedimento, a água utilizada na lavagem de um filtro é a água filtrada pelos outros dois.

Propôs-se como objetivo a lavagem dos filtros de modo mais eficaz para se conseguir atingir melhores sinais de turvação. Para tal foi sugerido um conjunto de três alternativas para se atingir este objetivo:

- √ **Alternativa 1:** Realização de uma lavagem por turno mantendo os outros dois filtros em funcionamento normal
- √ **Alternativa 2:** Lavagens contínuas de apenas um dos filtros por turno
- √ **Alternativa 3:** Lavagem dos filtros com auxílio de ar comprimido

A alteração no procedimento de lavagem pretende melhorar a turvação da água e, consequentemente, diminuir o número de vezes que o sistema se encontra em alarme. De seguida descreve-se de forma mais detalhada cada uma das alternativas anteriormente mencionadas, bem como se realiza uma avaliação do desempenho de cada uma delas.

#### **Alternativa 1- Realização de uma lavagem por turno mantendo os outros dois filtros em funcionamento normal**

Nesta alternativa, cada turno ficaria responsável por proceder à lavagem de um filtro. Por exemplo, o turno da manhã, que ficaria responsável pela lavagem do filtro F-7002 A deveria manter a electroválvula EOV-7013 aberta, de modo a manter-se os filtros F-7002 B e C em normal funcionamento, seccionar a EOV-7010 A e abrir a EOV-7010 B. Com isto conseguia-se colocar o filtro A em lavagem (contra-corrente) enquanto que os filtros B e C se mantinham a filtrar a água (parte da água filtrada era encaminhada para a caixa de água filtrada enquanto que a outra seria encaminhada para o fundo do filtro em lavagem). Este procedimento seria repetido pelo turno da tarde para o filtro F-7002 B e pelo turno da noite para o filtro F-7002 C, sendo que o tempo de lavagem corresponderia, idealmente, ao período de um turno.

Este procedimento foi ensaiado no início de um turno tendo-se verificado que a lavagem era ineficaz - a cor da água de lavagem não era a habitual verde escura (tinha uma tonalidade

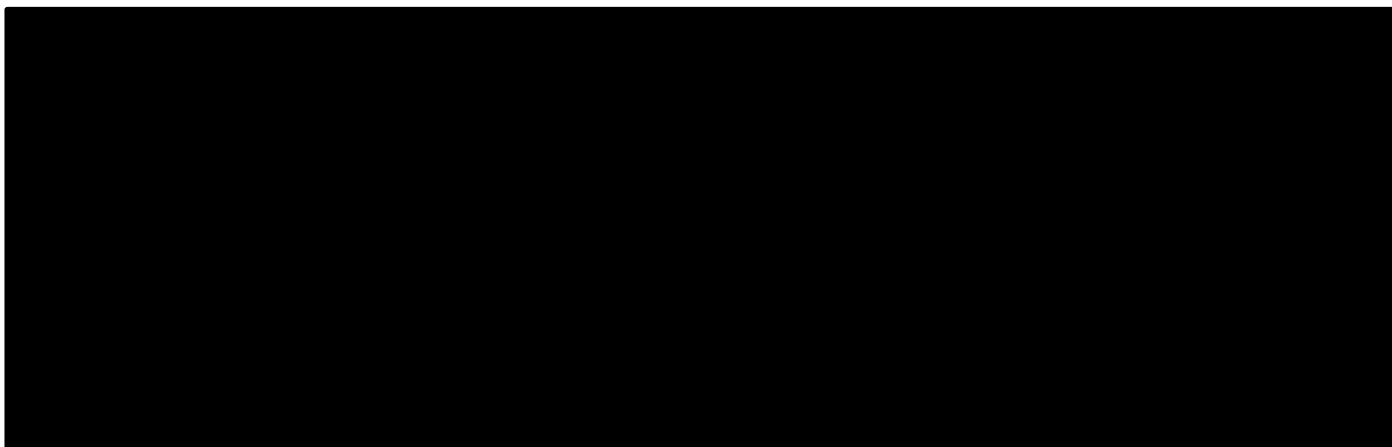


muito clara) e a pressão da água era muito baixa. A modificação no procedimento de lavagem mostrou-se ineficaz, não permitindo atingir o objetivo inicialmente proposto.

### **Alternativa 2: Lavagens contínuas de apenas um dos filtros por turno**

Na segunda alternativa decidiu-se proceder de modo semelhante à opção anterior - lavagem de um filtro por turno (turno da manhã responsável pela lavagem do filtro F-7002 A, turno da tarde responsável pela lavagem do filtro F-7002 B e turno da noite responsável pela lavagem do filtro F-7002 C) – diferindo este procedimento na forma como decorre a lavagem em si. Como se verificou que a permanência da electroválvula EOV-7013 aberta não era benéfico para a lavagem (a água de lavagem não mantinha a pressão necessária para remover as partículas retidas no leito de areia), para esta segunda opção decidiu-se proceder de acordo com o conjunto de ações descritas na tabela 6.2.

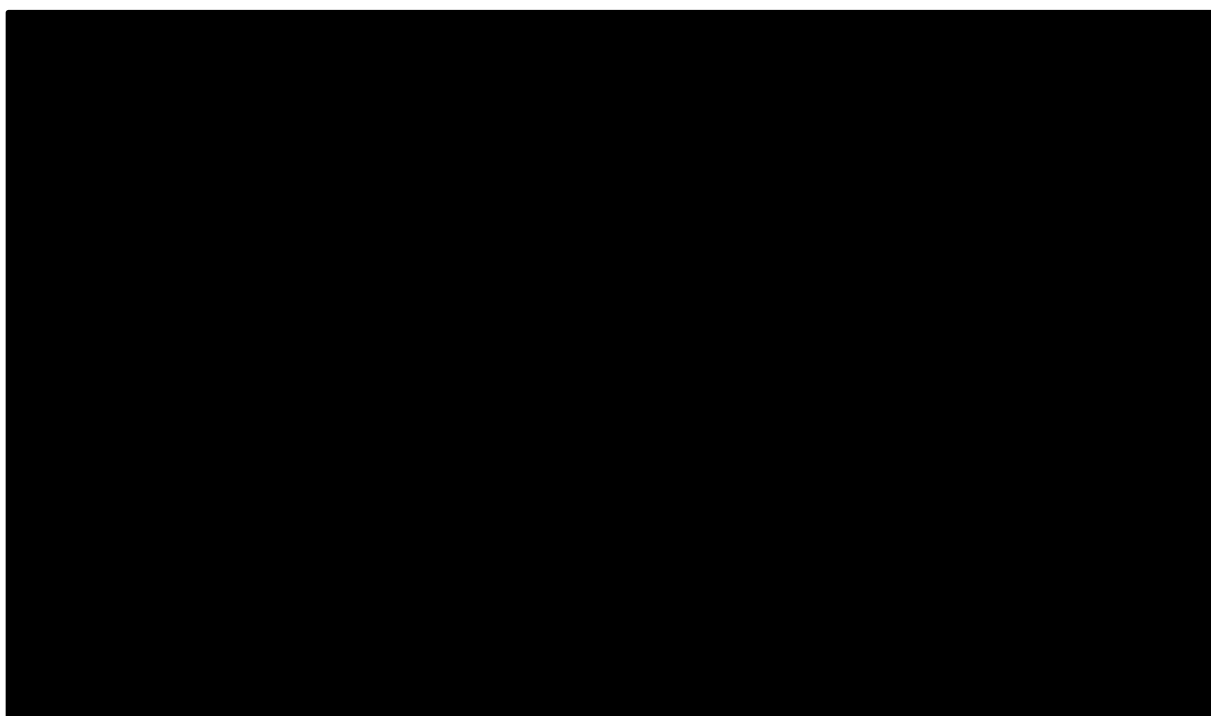
**Tabela 6.2** - Conjunto de ações propostas para a lavagem dos filtros de areia, F 7002 A/B/C.



Tal como se pode verificar através da análise da tabela 6.2, inicialmente deve-se proceder ao seccionamento da electroválvula EOV-7013, seguidamente secciona-se a electroválvula de admissão ao filtro que se pretende lavar e abre-se a electroválvula para passagem de água em contra-corrente. Ou seja, para se lavar, por exemplo, o filtro F-7002 A, mantendo a electroválvula EOV-7013 fechada, seccionou-se a EOV-7010 A e abriu-se a EOV-7010 B. Isto permite que toda a água que é filtrada nos filtros B e C seja encaminhada para lavar o filtro A em contra-corrente. Este procedimento deve ter em consideração o nível da bacia de água recuperada que fica a jusante dos filtros, CB 7043. Como se pretende realizar lavagens contínuas durante o período integral do turno, o nível desta bacia vai baixar (já que a água que está a ser filtrada está a ser utilizada para a lavagem), devendo ser controlado de modo

a que nunca seja ultrapassado o limite mínimo. Pretende-se com este procedimento lavar constantemente um dos filtros (um por turno) sendo as lavagens controladas pelo nível da bacia a jusante dos filtros; sempre o nível seja suficiente deve-se iniciar o procedimento de lavagem que decorrerá até que se atinja o nível mínimo desta bacia.

A alteração no procedimento de lavagem de acordo com esta alternativa foi ensaiada no dia 21 de Maio de 2015 (da parte da manhã) e obtiveram-se resultados bastante positivos. Na figura 6.1 apresenta-se um gráfico em que se mostra a variação da turvação ao longo do tempo, desde dois dias antes do ensaio até um dia após o ensaio. Por um lado, constatou-se que o problema que se colocava na 1ª alternativa foi totalmente eliminado, já que a pressão da água de lavagem era mais elevada. Por outro lado, a água de lavagem já apresentou a habitual cor esverdeada, que caracteriza a água de lavagem destes filtros. Assim sendo, decidiu-se implementar este procedimento de modo a poder-se avaliar os seus resultados a médio prazo.

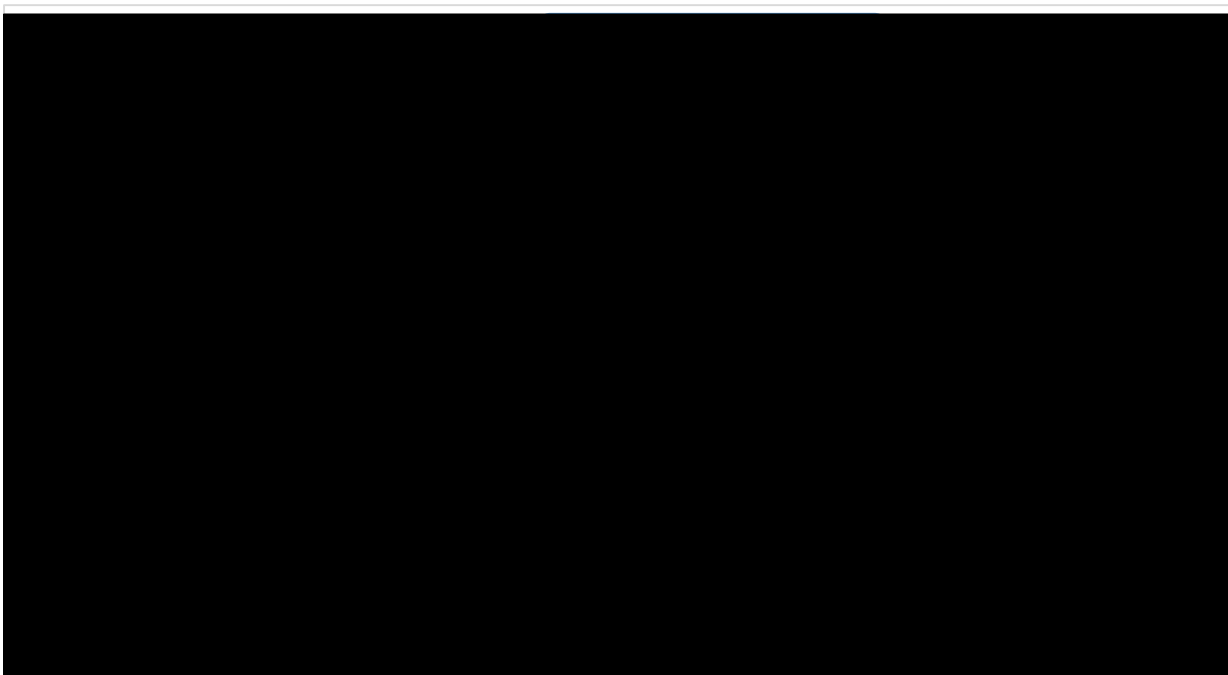


**Figura 6.1** - Variação da turvação no período de tempo imediatamente antes e após o ensaio. A linha vertical a tracejado indica o momento em que foi implementado o ensaio descrito na Alternativa 2, a linha horizontal amarela marca a turvação de 1 FNU, a linha verde a turvação de 2 FNU e a azul a turvação de 3 FNU.

Analisando o gráfico da figura 6.1, pode-se verificar que, antes de se iniciar o ensaio de lavagem dos filtros (data identificada no gráfico com uma reta vertical a tracejado), a turvação ultrapassava muitas vezes o valor estabelecido como alarme de aviso superior – 3 FNU – e oscilava frequentemente entre 1 e 2 FNU. Nas primeiras horas após a implementação do

sistema de lavagem, a turvação sofreu uma queda, conseguindo-se que o número de alarmes diminuísse, oscilando, maioritariamente, entre ■ e ■ FNU. Com isto concluiu-se que o procedimento poderia estar a resultar como era pretendido.

Durante o período de tempo que se seguiu acompanhou-se a evolução da turvação no sentido de se avaliar se este procedimento seria uma solução a médio prazo. Na figura 6.2 apresenta-se a evolução da turvação para o período de 20 de Maio (2 dias antes do ensaio referido anteriormente) até 20 de Junho de 2015.



**Figura 6.2** - Variação da turvação ao longo de um período de 1 mês (20 Maio – 20 Junho).

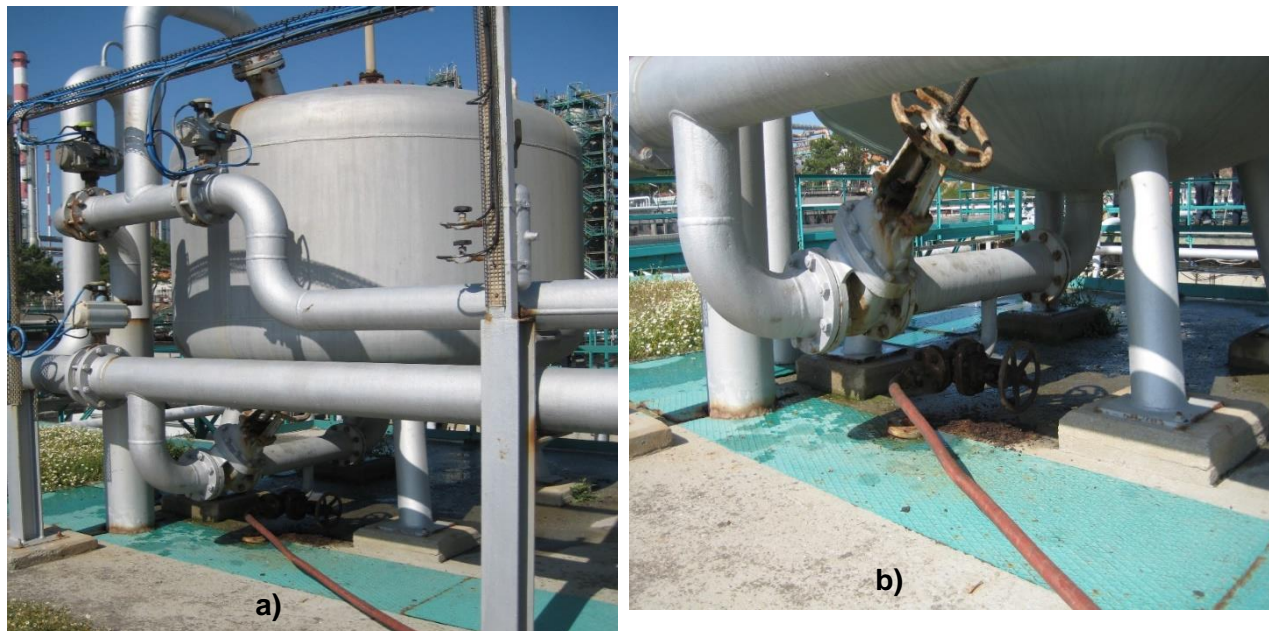
Analisando-se o gráfico da figura 6.2 foi possível verificar-se que pouco tempo após a alteração do procedimento de lavagem a situação da turvação agravou-se bastante, ao contrário do que era esperado. Pode-se verificar que o sinal da turvação, para os primeiros dias após a implementação do procedimento de lavagem novo, não só se apresentou bastante oscilante como apresentou valores muito elevados. Mediante estes factos, foi pedido que se realizasse a manutenção do analisador. No dia 27 de Maio foi realizada essa intervenção, tendo-se verificado uma queda imediata dos valores da turvação e uma melhoria significativa do sinal. Estas constatações mantiveram-se durante o restante período de tempo pelo que se pode concluir que o estado do analisador de turvação e as operações de manutenção deste

equipamento desempenham um papel fundamental na avaliação do desempenho deste sistema.

### Alternativa 3 - Lavagem dos filtros com auxílio de ar comprimido

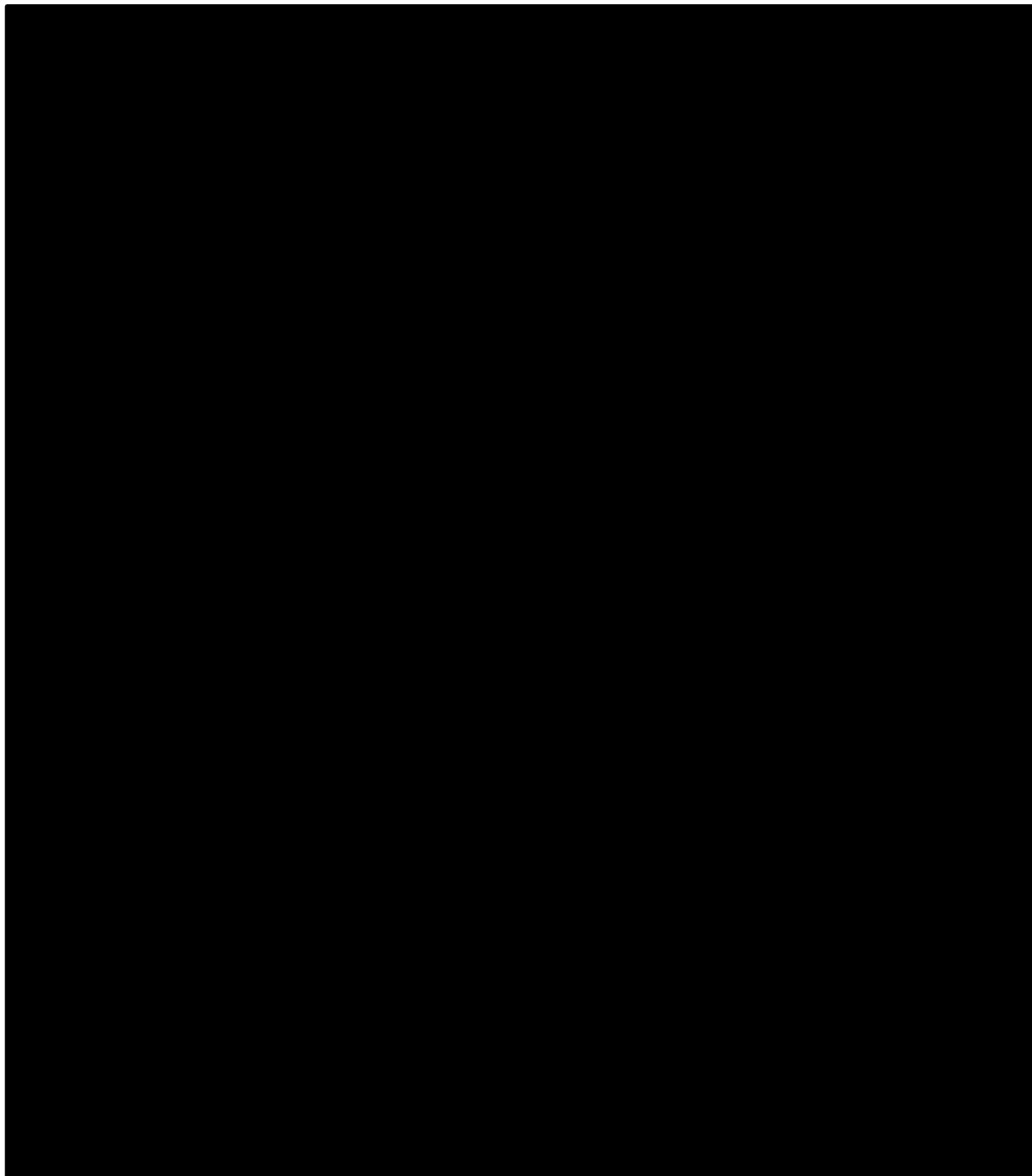
Está proposto na literatura um procedimento alternativo para a lavagem de filtros de areia que pode, em algumas situações, permitir a poupança de água na lavagem (Morais, 2014). Este procedimento tem como fundamento a introdução de ar comprimido juntamente com a água de lavagem. A poupança que se pode vir a conseguir com este processo está relacionada com a pressão do ar comprimido, necessitando-se de menos água para se conseguir promover uma boa limpeza do leito.

Para a introdução de ar, na instalação é necessário proceder-se a algumas alterações aos filtros. Com o intuito de se poder averiguar quais os benefícios que este procedimento poderia trazer ao tratamento terciário da ETARI da Refinaria de Matosinhos, procedeu-se à montagem de uma instalação provisória num dos três filtros (F-7002 A) que permitisse a introdução de ar controlado em conjunto com a água de lavagem. Na figura 6.3 mostra-se essa instalação. Procedeu-se ainda à elaboração de um procedimento de ensaio que permitisse avaliar esta alteração. Esse procedimento é apresentado na tabela 6.3.

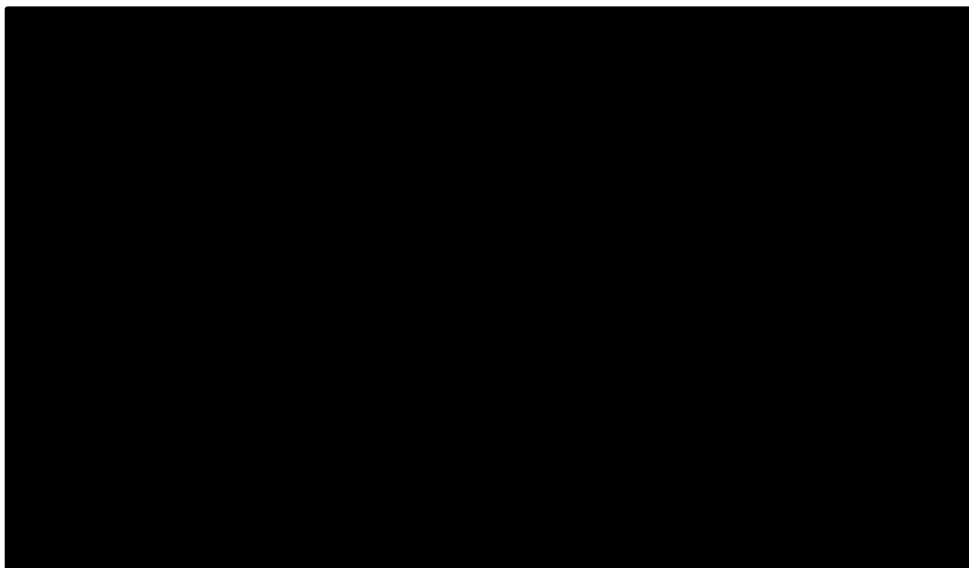


**Figura 6.3** - Adaptação feita, provisoriamente, ao filtro F 7002 A para a introdução de ar comprimido durante a lavagem: a) vista geral ; b) detalhe da modificação realizada.

**Tabela 6.3** - Procedimento elaborado com vista a ensaiar a introdução de ar comprimido durante a lavagem do filtro F 7002 A.



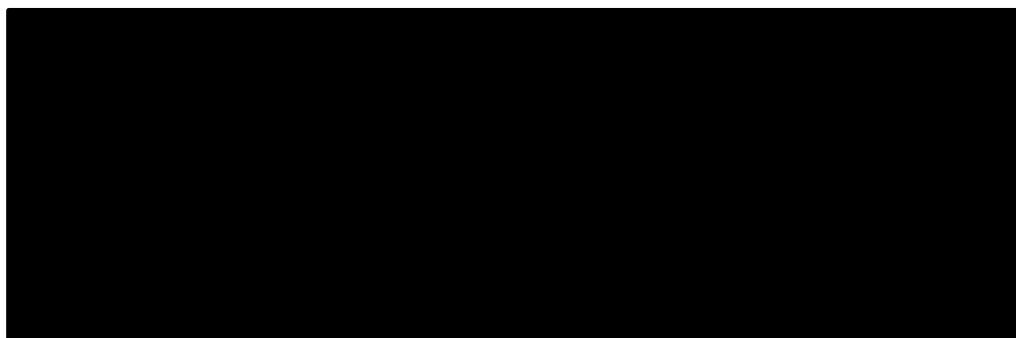
Tal como está descrito no ponto 5 da tabela 6.3, retiraram-se três amostras da água de lavagem: uma imediatamente antes da abertura do ar (fim do ponto 4), outra no momento que se considerou como sendo o fim da lavagem com ar comprimido (fim do ponto 6) e uma num momento entre o ponto 4 e 6, quando se começou a verificar alterações da cor da água de lavagem após abertura do ar comprimido. Na figura 6.4 apresenta-se uma fotografia dessas mesmas três amostras.



**Figura 6.4** - Amostras da água de lavagem retiradas durante o ensaio de lavagem ao filtro com introdução de ar comprimido.

Durante a realização do ensaio, foi possível verificar-se uma alteração significativa das características da água (cor e turvação) água de lavagem com a introdução de ar comprimido. A amostra identificada com o número 1 (figura 6.4) foi recolhida no fim da lavagem que se realizou sem o auxílio de ar, apresenta diferenças significativas relativamente à amostra 2, que foi recolhida alguns instantes após a abertura do ar, e à amostra 3, que foi recolhida no fim da lavagem com o auxílio de ar comprimido. Com base no apresentado é possível concluir-se que a lavagem normal (sem ar) parece não ser a mais eficaz, já que a amostra 2 se apresenta bastante turva e com muitos sólidos em suspensão. Pode-se, então, concluir que a introdução de ar comprimido durante a lavagem parece ser benéfica, no entanto é necessário avaliar-se o impacto desta limpeza na água filtrada, de modo a conseguir-se avaliar se esta seria uma ação para ser realizada, por exemplo, diariamente durante a lavagem, ou se seria conveniente outra periodicidade. Para tal analisou-se uma amostra de água filtrada (apenas pelo filtro F 7002 A) após este ter sido lavado sem ar e com ar. Os resultados obtidos encontram-se apresentados na tabela 6.4

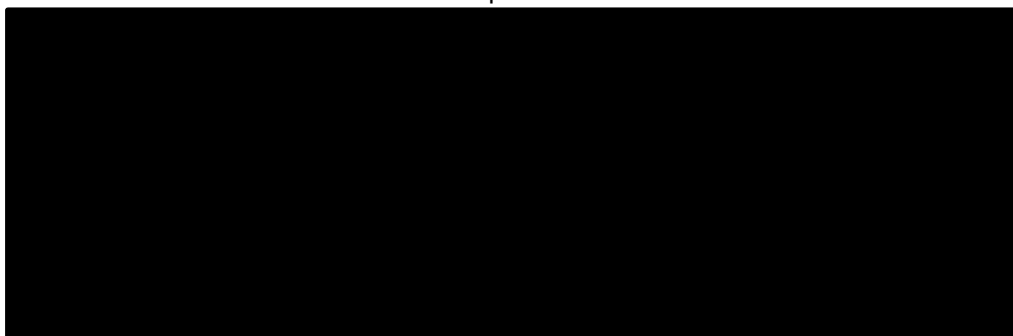
**Tabela 6.4** - Resultados obtidos para a amostra de água filtrada pelo filtro F 7002 A após a lavagem do leito com e sem o auxílio de ar comprimido.

A large black rectangular box redacting the content of Table 6.4.

Analisando-se os valores obtidos, a lavagem do leito de partículas com ar parece ter o efeito oposto ao desejado. Seria de esperar que a introdução de ar comprimido conduzisse a uma situação em que o teor de SST na amostra após filtração fosse inferior após a lavagem do leito com ar, o que não se verifica.

Esta situação pode ter uma de duas justificações. Por um lado pode, de facto, a lavagem do leito de partículas afetar negativamente a filtração na medida em o sinal de turvação pode aparecer superior ao pretendido (■ FNU). Por outro lado, e atendendo às características das águas de lavagem com e sem ar comprimido, pode não se ter dado tempo suficiente para que a o filtro normalizasse a sua operação, pelo que o aumento do teor de SST pode dever-se a arrastamentos de resíduos libertados pelo leito durante a lavagem, mas que permanecem dentro do filtro. Para se averiguar qual das duas situações é a que se verifica na instalação da ETARI, repetiu-se o procedimento. Os resultados obtidos são apresentados na tabela 6.5.

**Tabela 6.5** - Resultados obtidos para a repetição do ensaio relativo à lavagem do filtro com e sem ar comprimido.

A large black rectangular box redacting the content of Table 6.5.

Mais uma vez, os resultados não estão concordantes com o que era esperado. Neste ensaio, em ambos os casos o teor de sólidos suspensos totais, após a lavagem do filtro que com ar comprimido que sem ar, aumentou em lugar de diminuir. Esta situação pode ser indicadora de que o tempo decorrido entre a lavagem e a recolha da amostra da água filtrada pode ter sido demasiado curto, ou seja, durante a lavagem do leito existem sempre partículas que se

soltam mas que por diversas razões não conseguem ser arrastadas com a água de lavagem; estas partículas, assim que o filtro entra em modo de filtração normal, podem ser arrastadas com a água filtrada, devendo-se, por este motivo, deixar decorrer um período de tempo suficiente para que o processo de filtração normalize. Se não se respeitar esse período de tempo podem os resultados obtidos estar afetados desse mesmo erro. Pensa-se que poderá ser essa a situação que se verifica com os resultados obtidos. Por essa razão, e para se sustentar as conclusões obtidas, dever-se-ia dedicar mais tempo ao estudo de viabilidade e otimização deste processo de lavagem, que, por questões de limitação de tempo de estágio, não foi possível.



## 7. Considerações finais e trabalho futuro

Os processos de refinação de petróleo consomem elevadas quantidades de água, produzindo-se volumes significativos de efluentes industriais com características tais que exigem o seu tratamento. A Refinaria de Matosinhos, um dos complexos industriais da Galp Energia, não é exceção, tendo esta instalação industrial uma unidade – designada internamente por Unidade 7000 - dedicada exclusivamente ao tratamento destes efluentes.

O trabalho desenvolvido na Unidade 7000 – Estação de Tratamento de Águas Residuais Industriais (ETARI) – teve como objetivos conhecer o funcionamento dos tratamentos da ETARI, identificar os problemas e/ou as possibilidades de melhoria do pré-tratamento, tratamento físico-químico e do pós-tratamento, e, principalmente, otimizar o funcionamento do tratamento biológico desta estação.

O objetivo principal do pré-tratamento é a separação dos componentes físicos arrastados com o efluente. Mais especificamente, este tratamento visa a recuperação dos óleos para a sua reintrodução no processo de refinação, pelo que a garantia da sua qualidade é fundamental. Com isto, foi possível identificar-se como principal problema a ineficácia na obtenção dos óleos e lamas separadamente, uma vez que, durante o processo de transporte do efluente se formam emulsões destas duas fases. Uma das soluções propostas é a adição de agentes desemulsionantes ao efluente - agentes químicos que permitem a quebra das emulsões permitindo separar-se as fases, neste caso particular as lamas dos óleos. Esta solução foi testada, tendo-se concluído que a nível económico implicaria gastos adicionais que não podem ser suportados. Para além desta, propôs-se o recurso a técnicas de tratamento da emulsão como é o caso da extração com solvente, centrifugação, utilização de micro-ondas e ultrassons, situações que carecem de estudos mais detalhados.

No tratamento físico-químico foi possível identificar duas possibilidades de melhoria. Em primeiro lugar constatou-se que o controlo da unidade de saturação de ar na água era feita com base na análise visual dos operadores, podendo-se, por este motivo, estar a operar fora das condições ótimas de tratamento. Assim, sugeriu-se a realização de um estudo de otimização deste sistema com vista à determinação da razão ar/sólidos ótima para aquele efluente. Por outro lado constatou-se que no último ano os consumos de coagulante subiram significativamente (cerca de ■ %) tendo sido, por isso, proposta a realização de um estudo para avaliar o potencial da eletrocoagulação como processo substituto ao implementado na ETARI da Refinaria de Matosinhos.

No pós tratamento foi possível verificar-se que a lavagem dos três filtros de areia instalados era pouco eficiente, pelo que se propôs a otimização deste passo. Para tal, foi possível realizar-se um estudo preliminar de três alternativas: a lavagem de um filtro mantendo-se o normal funcionamento dos outros dois (alternativa 1); lavagem contínua de um filtro por cada

um dos três turnos de trabalho (alternativa 2); e introdução de ar comprimido na água de lavagem (alternativa 3). No final foi possível verificar-se que a alternativa 1 não é eficaz uma vez que a pressão da água não é suficiente para se conseguir lavar o leito de areia; a alternativa 2 apresenta resultados satisfatórios, na medida em que a turvação da água filtrada apresentou valores mais baixos após implementação desta medida; a alternativa 3, apesar de se mostrar mais eficaz na lavagem do leito de partículas, parece piorar a turvação da água tratada. A alternativa 2 é, assim, a mais vantajosa e é atualmente utilizada para lavagem dos filtros de areia.

No que respeita aos tratamentos biológicos desta ETARI identificaram-se problemas relacionados com a elevada variabilidade do tempo de retenção hidráulico do tratamento biológico II, o doseamento de fosfato no tratamento biológico II, o controlo do teor de oxigénio dissolvido, a remoção de azoto, a temperatura do efluente e com o aparecimento de lamas à superfície dos decantadores secundários.

Devido ao tipo de construção existente, o efluente é encaminhado para o tratamento biológico II por gravidade. Por esta razão, este tratamento reflete todas as alterações de caudal da ETARI, estando sujeito a variações bruscas (pouco benéficas para o tratamento) do tempo de retenção hidráulico. Esta situação, apesar de identificada é de difícil resolução. Por outro lado, a adição de fosfato a este tratamento também é realizada por gravidade, tendo-se constatado que em cerca de 44 % dos dias o doseamento deste nutriente é ineficaz. Assim, propôs-se a realização de uma intervenção com vista à instalação de uma bomba doseadora. Para além disto, constatou-se que o consumo de fosfato aumentou significativamente no último ano (cerca de ■ %), pelo que foi realizado um estudo para avaliação desta situação. Com este estudo constatou-se que este aumento pode estar diretamente relacionado com a população de microrganismos do licor misto, que durante o último ano tem-se mantido em concentrações mais elevadas (> ■ mg/L) comparativamente com os anos anteriores (■ mg/L aproximadamente).

Relativamente ao controlo do oxigénio dissolvido (OD) concluiu-se que este parâmetro não era monitorizado pelo que foi proposto a instalação de uma sonda de OD num local de baixa turbulência. Para além disto, realizou-se um estudo onde se determinou que o OD se encontra uniformemente distribuído pelo reator biológico. Determinou-se, ainda, que era fulcral a realização de ações de manutenção à sonda uma vez que os sinais desta melhoravam significativamente. Por fim tentou-se identificar quais os fatores que influenciam este parâmetro no entanto, devido à variabilidade do efluente, tal não foi possível.

Constatou-se que a maioria dos casos de aparecimento de lamas à superfície estava relacionada com aumentos significativos da condutividade do efluente (cerca de 1000  $\mu\text{S}/\text{cm}$ ) pelo que se propôs como medida de controlo desta situação o armazenamento do efluente

nas bacias de tempestade sempre que se verificarem estas elevações. E a instalação de um condutivímetro à entrada da ETARI.

Verificou-se, também, que a remoção de azoto era pouco eficaz, na medida em que quase não se verifica conversão de  $\text{NH}_4^+$  em  $\text{NO}_3^-$ . Para resolução deste problema foi proposto o recurso à técnica de bio-augmentação ou o recurso a um sistema de lamas ativadas bietápico. Constatou-se, ainda, que a temperatura do efluente era em muitas situações elevada (39 °C aproximadamente) o que poderia condicionar o tratamento biológico. Sugeriu-se a instalação de uma sonda de temperatura no tanque de lamas ativadas de modo a verificar se temperatura do afluente ao tratamento biológico também apresenta estes valores.

No fim, propôs-se, ainda, como medidas adicionais para a otimização do tratamento biológico, o recurso ao índice volumétrico de lamas para controlo da qualidade das lamas do licor misto em alternativa à percentagem de lamas, foi desenvolvido um conjunto de fluxogramas para auxiliar na resolução de problemas relacionados com o sistema de tratamento secundário, desenvolveu-se uma "janela de operação" – uma tabela resumo dos parâmetros dos tratamentos que permite a orientação dos operadores de exterior - e recomendou-se a monitorização frequente de parâmetros como a idade das lamas e a razão alimento/microrganismo.



## Bibliografia

- Andriamirado, L. (1995). *Water Treatment Handbook* (7ª ed., Vol. 1). Degrémont.
- Bitton, G. (2005). *Eastwater Microbiology*. 3ª. Wiley-Liss.
- C.S.A.- Calculating sludge age (2012). <https://kyocp.wordpress.com/2012/09/13/calculating-sludge-age> (acedido a 18 de Fevereiro de 2015)
- Colwell, R. (2009). *Oil Refinery Process*. Retrieved from [http://www.processengr.com/ppt\\_presentations/oil\\_refinery\\_processes.pdf](http://www.processengr.com/ppt_presentations/oil_refinery_processes.pdf)
- Metcalf & Eddy (2003). *Wastewater Engineering - Treatment, Disposal and Reuse* (4ª ed.). Nova Iorque: McGraw-Hill Boom Co.
- El-Naas, M. H., Al-Zuhair, S., & Al-Lobaney, A. (2013). Treatment of Petroleum Refinery Wastewater by Continuous Electrocoagulation. *International Journal Of Engineering Research & Technology* , 2144-2150.
- Galp Energia*. (2015). <http://www.galpenergia.com> (acedido a 30 de Janeiro de 2015)
- Holt, P., Barton, G., & Mitchell, C. (1999). Electrocoagulation as a wastewater treatment. *The Third Annual Australian Environment Engineering Research Event*.
- Hu, G., Li, J., & Zeng, G. (2013). Recent development in the treatment of oily sludge from pretroleum industry: A review. *Journal of Hazardous Materials* , 470-490.
- L.C. Barros, M. J. (s.d.). 7º Congresso da Água. APRH - Associação Portuguesa da Água.
- Leu, S.-Y., & Stenstrom, M. K. (2010). Bioaugmentation to Improve Nitrification in Activated Sludge Treatment. *Water Environment Research*, 525-535.
- M.E.C.C - Moutain Empire Community College (s.d.). <http://water.me.vccs.edu/courses/env149/operation3.htm> (aceido a 18 de Fevereiro de 2015)
- Manual de Operação da Unidade 7000 (2014).
- Martinez-Delgado, S. A., Morales-Mora, M. A., & Barceló-Quintal, I. D. (2010). Electrocoagulation Treatment to Remove Pollutants from Petroleum Refinery Wastewater. *Sustainable Environment Research*, 227-231.
- Morais, L. (2014). Lamas Ativadas. Instituto Superior de Engenharia do Porto.
- Pérez-Páez, R., Catalá-Civera, J. M., García-Baños, B., Castillo, E. F., Bastos, J. M., & Zambrano, L. S. (2008). Separation of Oil-Water-Sludge Emulsions Coming from Palm Oil Mill Process Through Microwave Techniques. *Journal os Microwave Power & Electromagnetic Energy* , 39-47.

Santo, C. (2010). *Análise, Avaliação e Optimização do Sistema de Tratamento das Águas Residuais de uma Refinaria de Petróleo*. Porto: Faculdade de Engenharia da Universidade do Porto.

*Water and Wastewater Treatment*. (n.d.). <http://www.monroenvironmental.com/water-and-wastewater-treatment/api-separators> (acedido em 30 de Março de 2015)

## Anexos

### Anexo A – Planificação do trabalho para o período de estágio

Durante o final do primeiro semestre e durante o período integral do segundo previa-se a realização das atividades que se consideram necessárias ao cumprimento dos objetivos propostos para este trabalho.

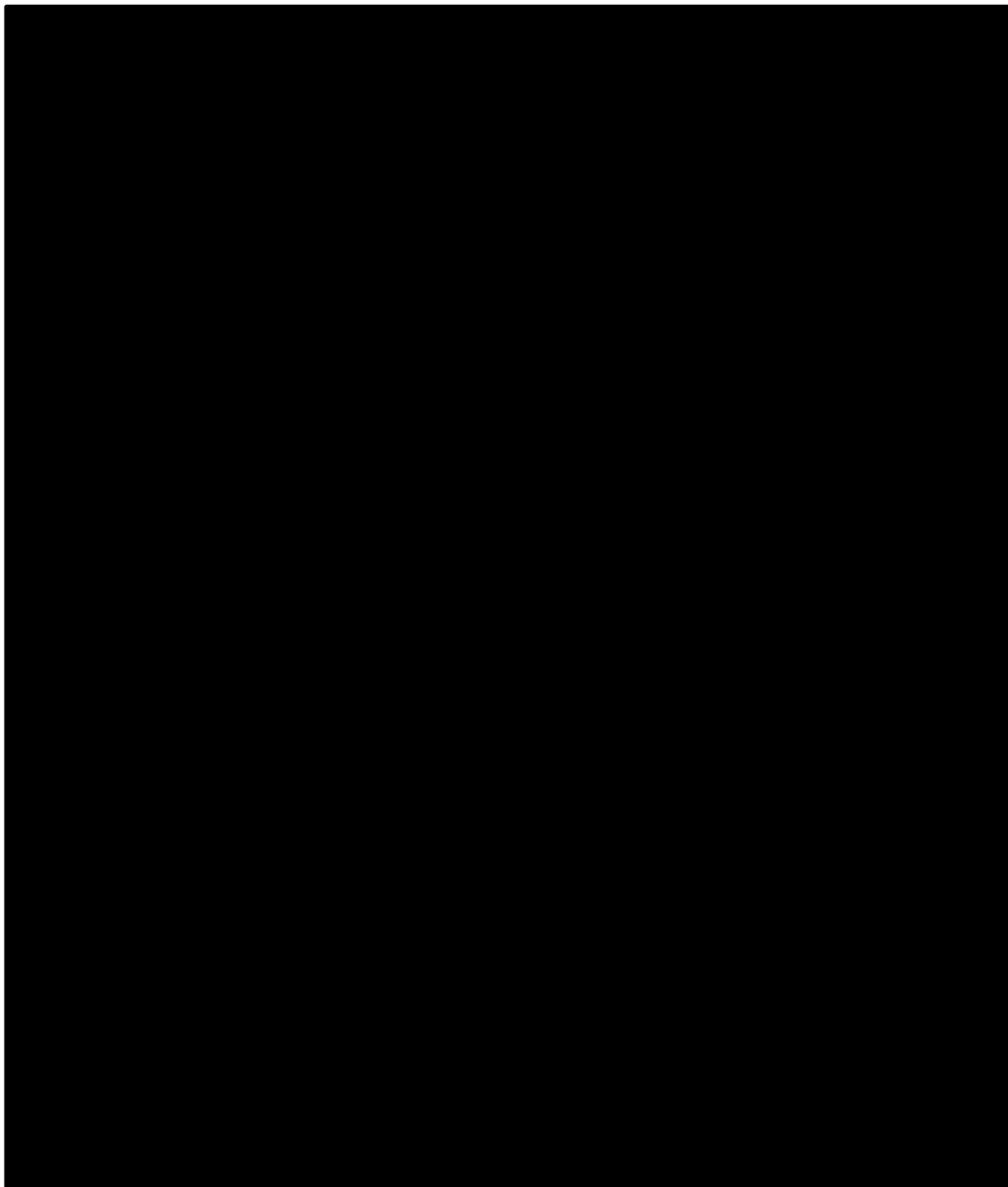
Apresenta-se na tabela A.1 a planificação dos trabalhos, bem como a duração prevista.

**Tabela A.1** - Plano das atividades desenvolvidas durante o período de estágio.

| <i><b>Período</b></i>   | <i><b>Tarefas</b></i>  | <i><b>Duração</b></i> |
|-------------------------|--|-----------------------|
| <b>Dezembro/Janeiro</b> | Acolhimento nas instalações  | 1 mês / 1,5 meses     |
|                         | Familiarização com a ETARI   |                       |
| <b>Fevereiro/Março</b>  | Delineação de plano de trabalho  | 2 meses               |
|                         | Identificação dos pontos que necessitam de intervenção na ETARI                        |                       |
| <b>Abril/Julho</b>      | Identificação das possíveis intervenções no sistema biológico                          | 3 meses               |
|                         | Elaboração e estudo de estratégias de otimização do sistema biológico                  |                       |
| <b>Julho</b>            | Estudo de propostas de intervenção de otimização do sistema de tratamento de efluentes | 1 mês                 |

**Anexo B – Dados obtidos de Dezembro de 2014 a Maio de 2015 para os tratamentos biológicos I e II**

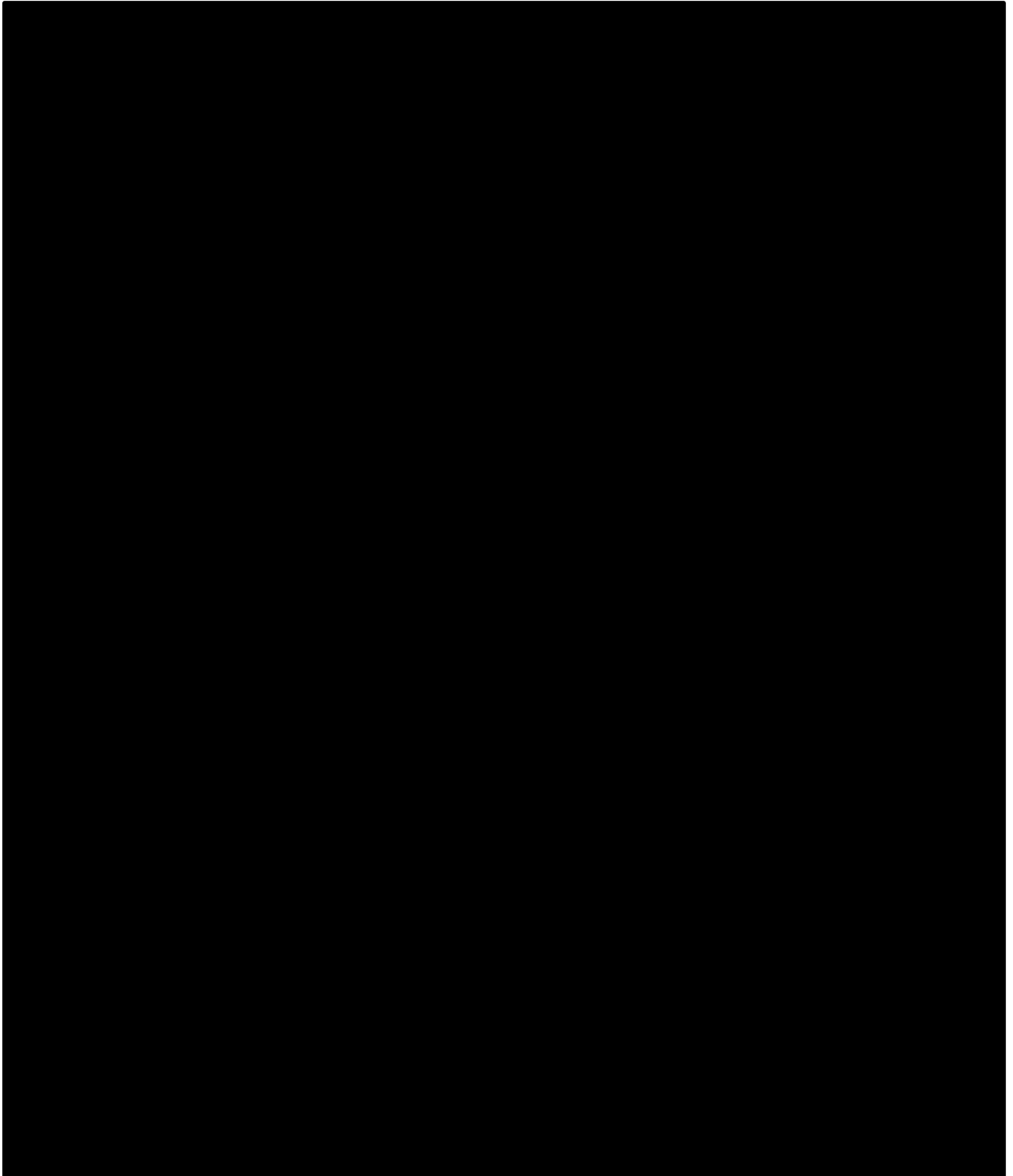
**Tabela B.1** – Resultados obtidos à saída da CB 7037 (entrada dos tratamentos biológicos).



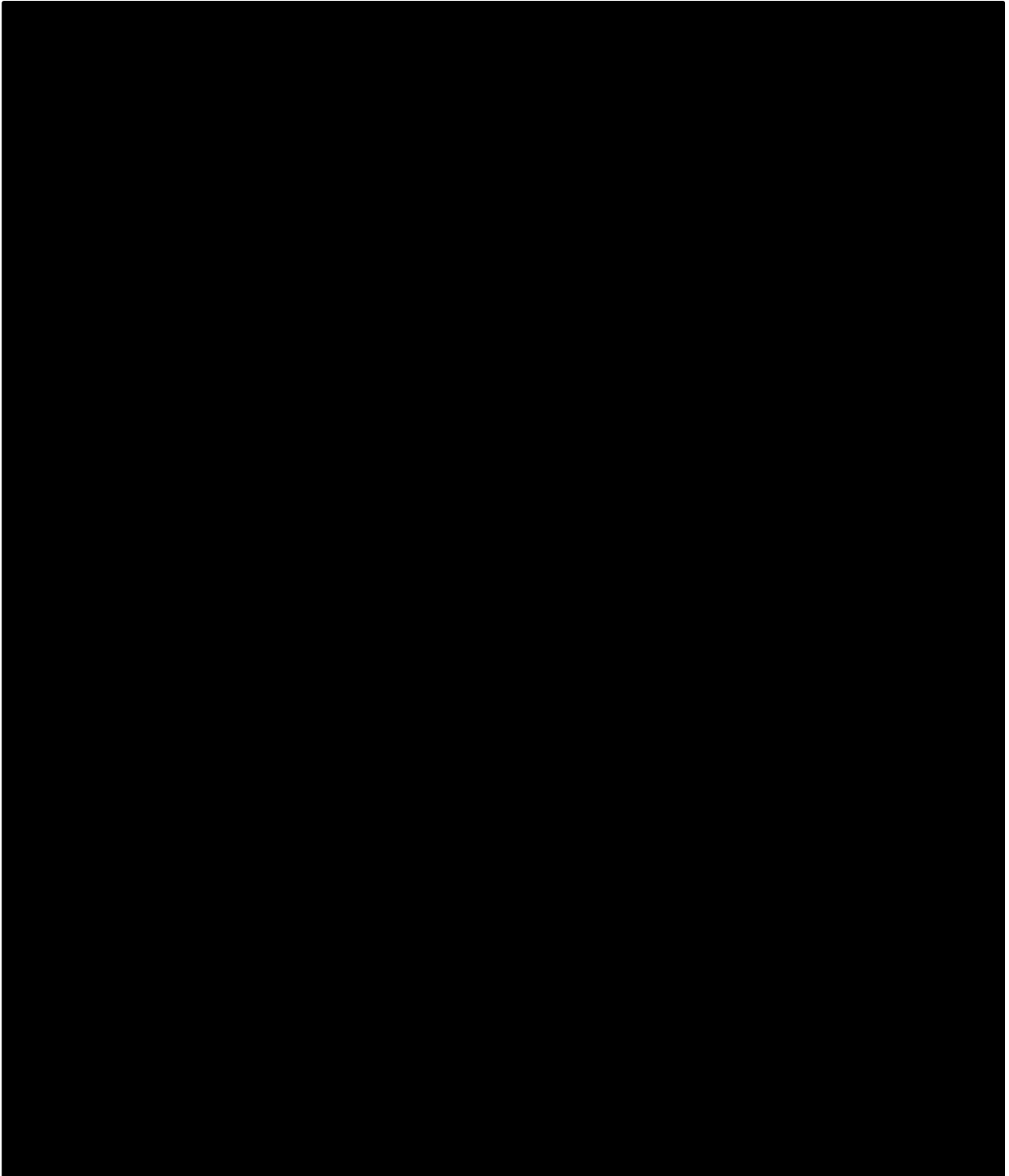
(continua)



(continuação)

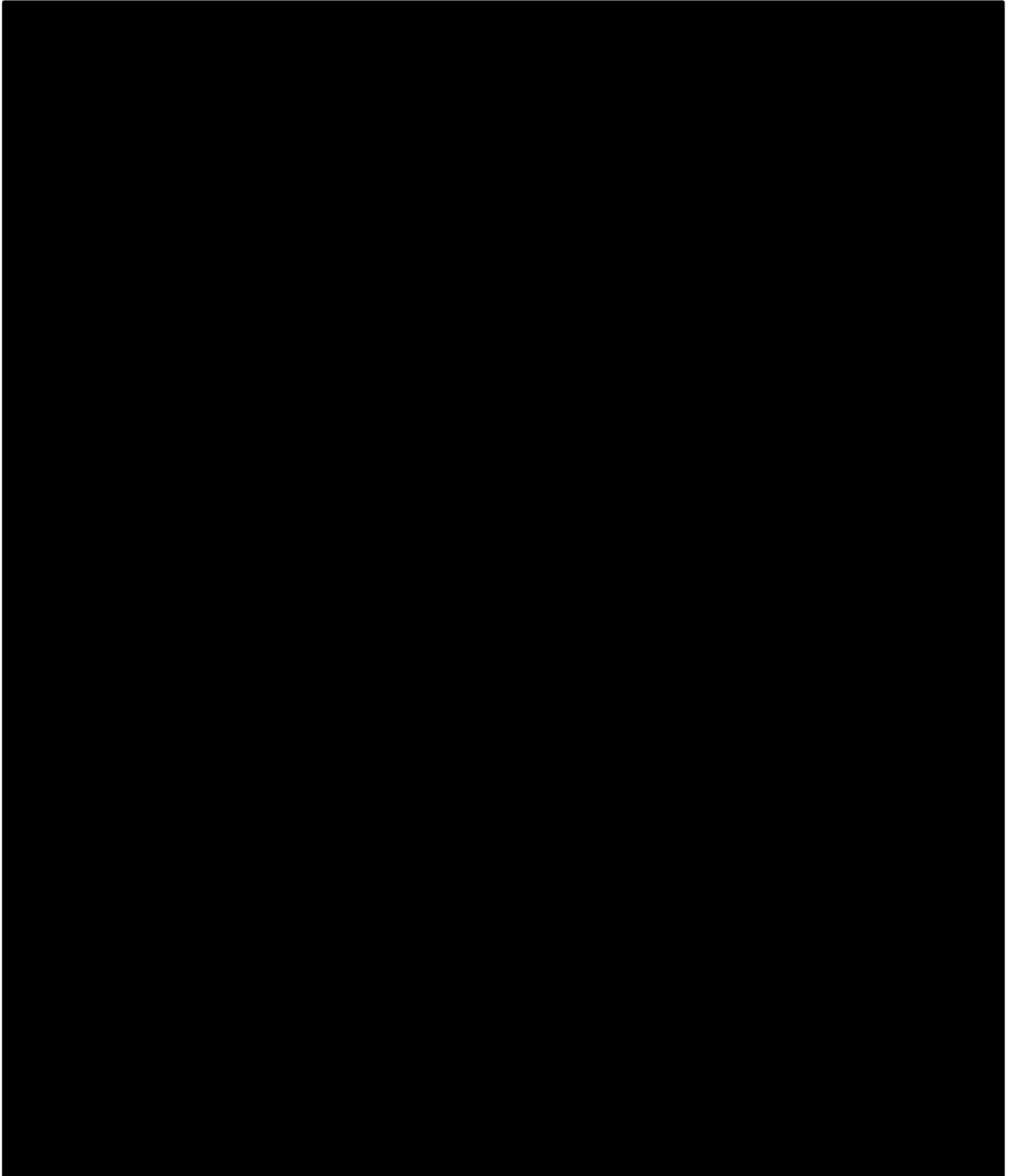


**Tabela B.2** - Resultados obtidos à saída da zona de reação da CB 7008 (tratamento biológico I).

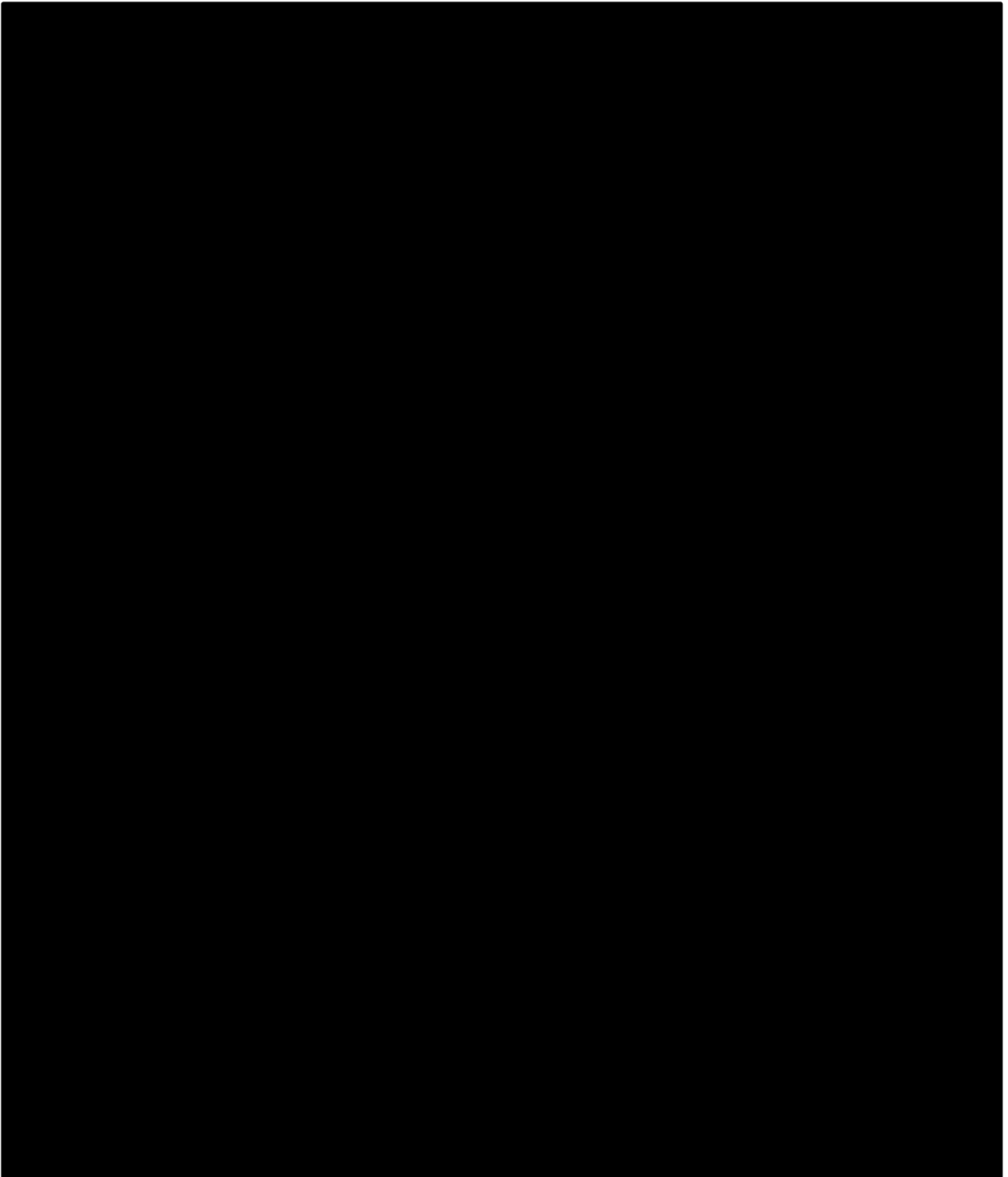


(continua)

(continuação)

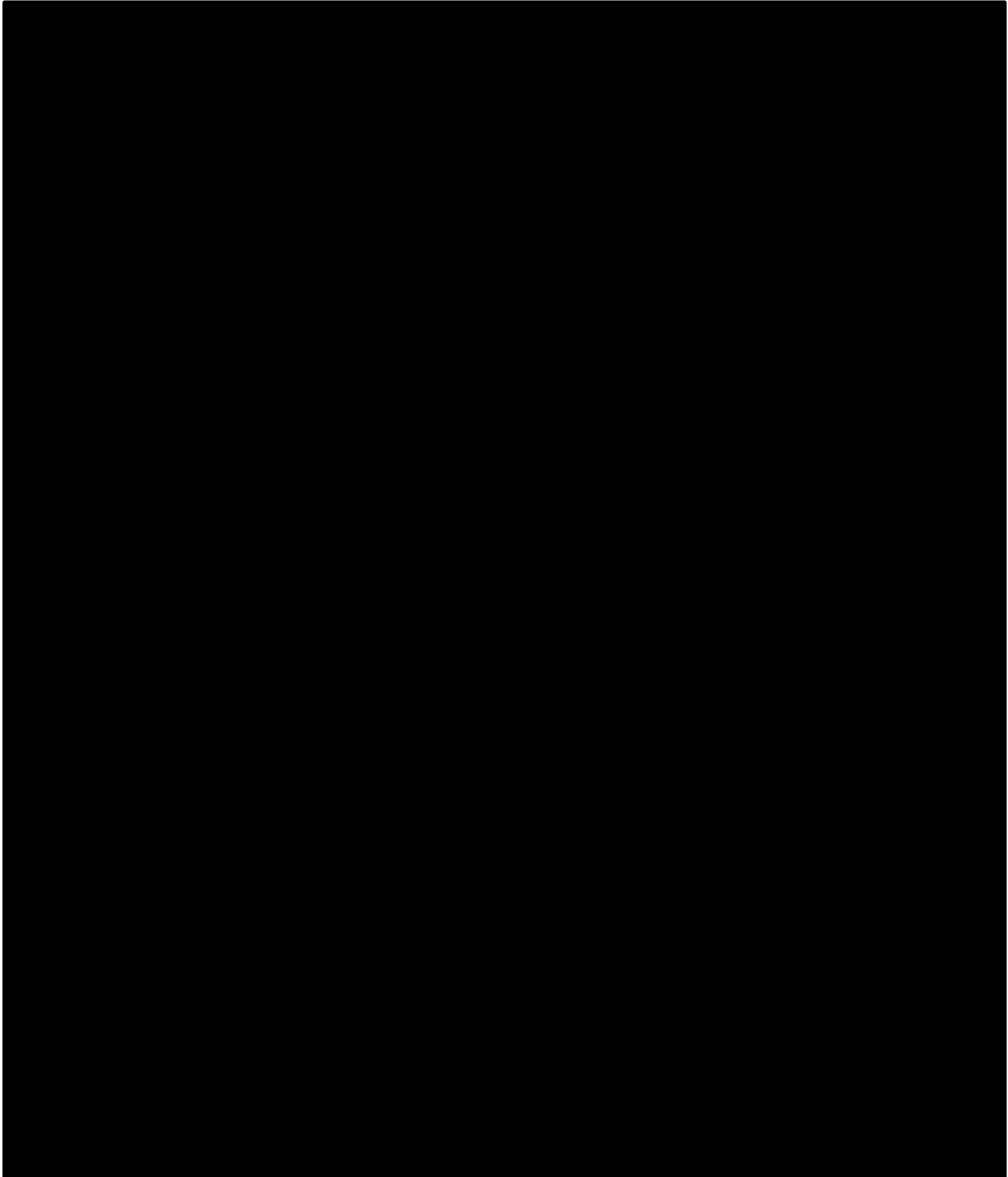


**Tabela B. 3** - Resultados obtidos à saída da CB 7041 (tratamento biológico II).

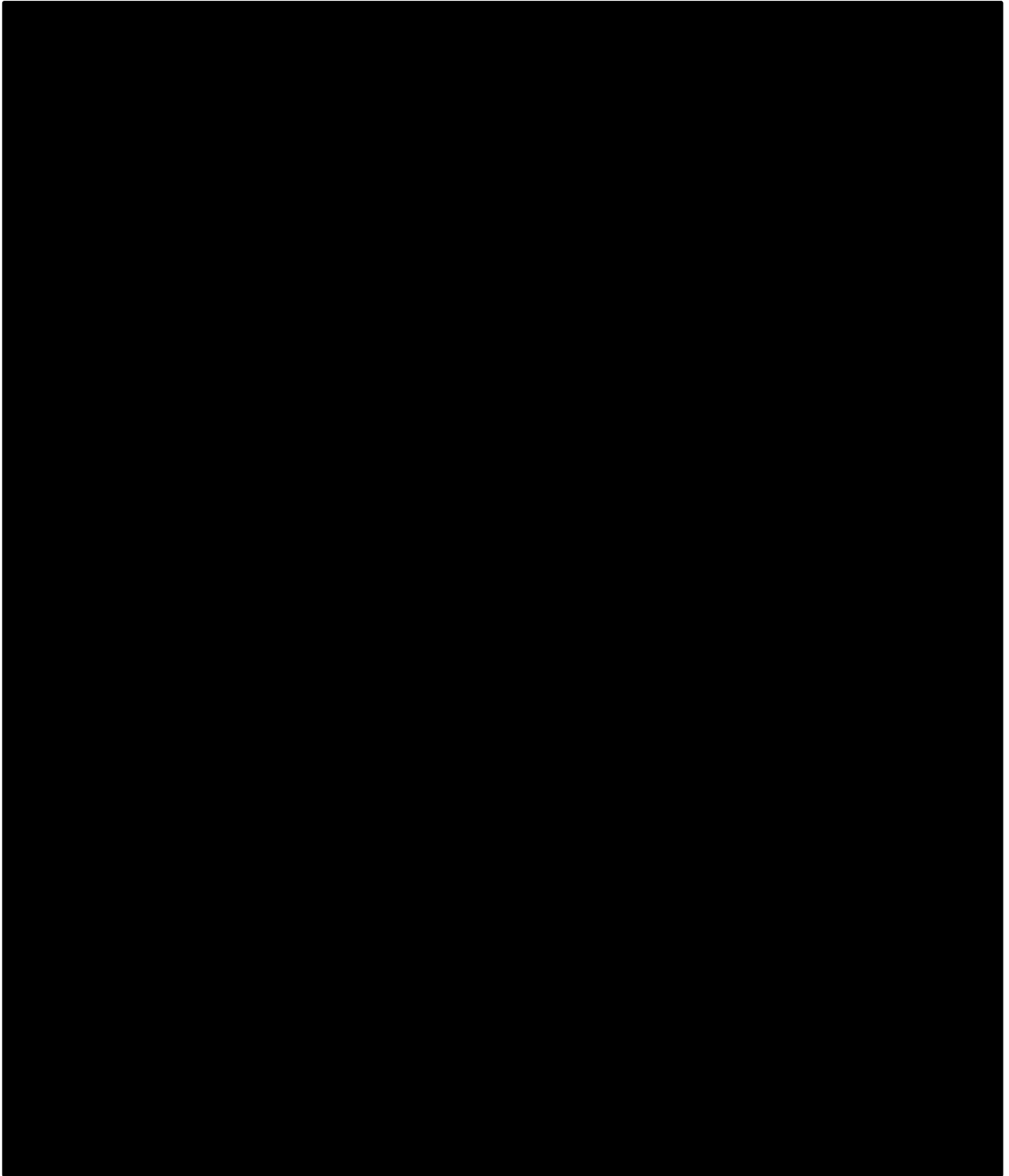


(continua)

(continuação)

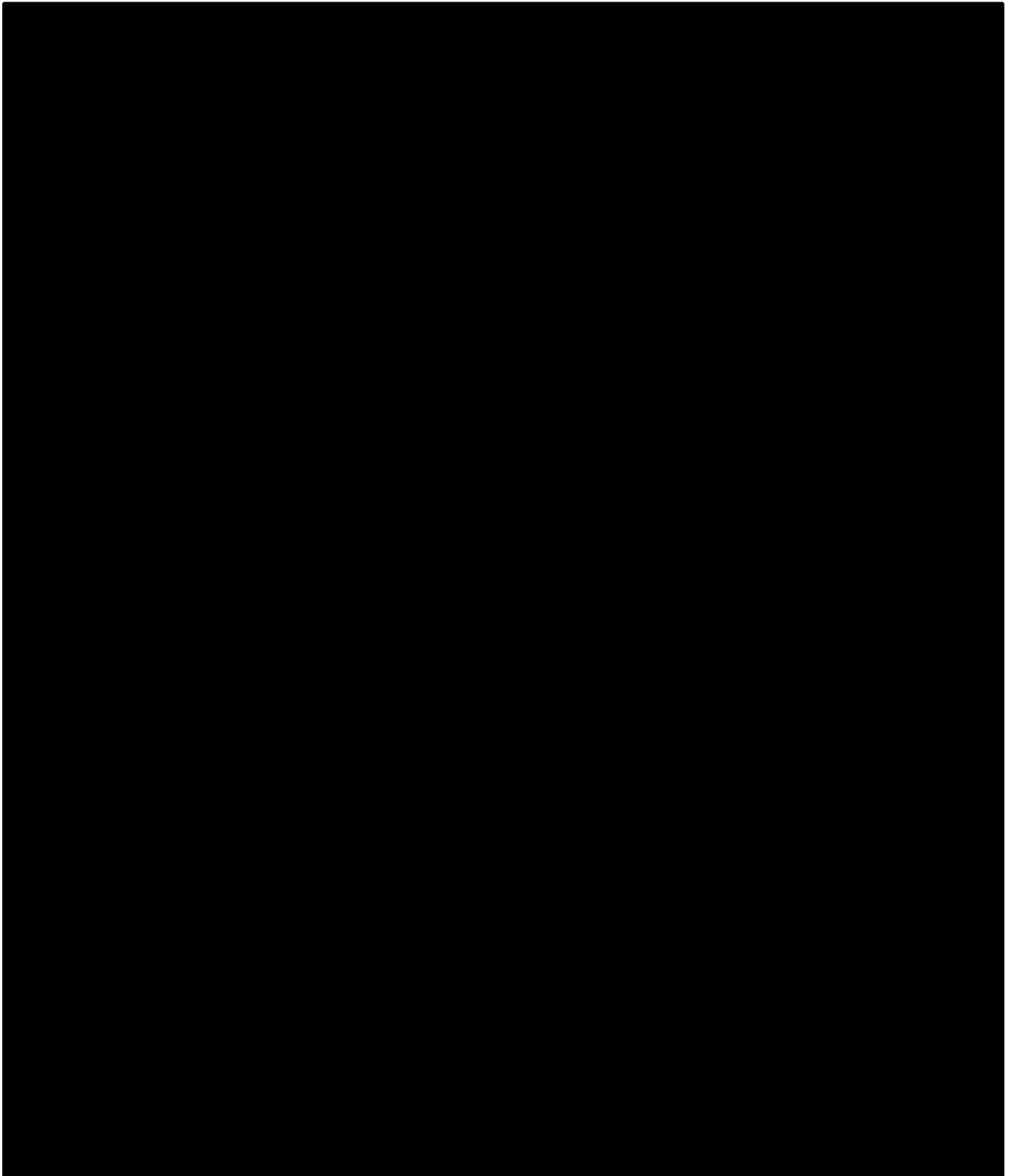


**Tabela B. 4** - Resultados obtidos à saída da zona de decantação da CB 7008 (tratamento biológico I).

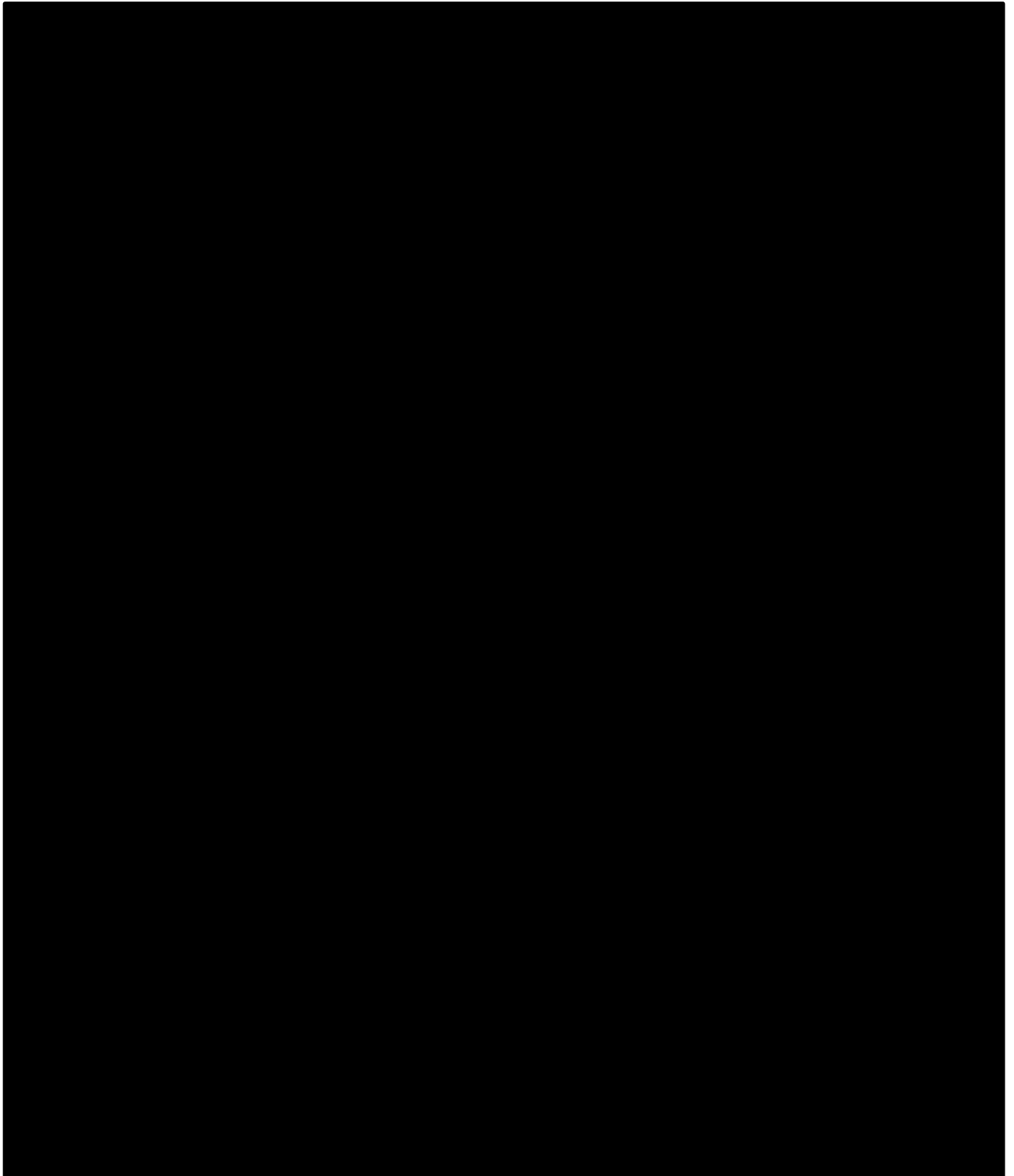


(continua)

(continuação)



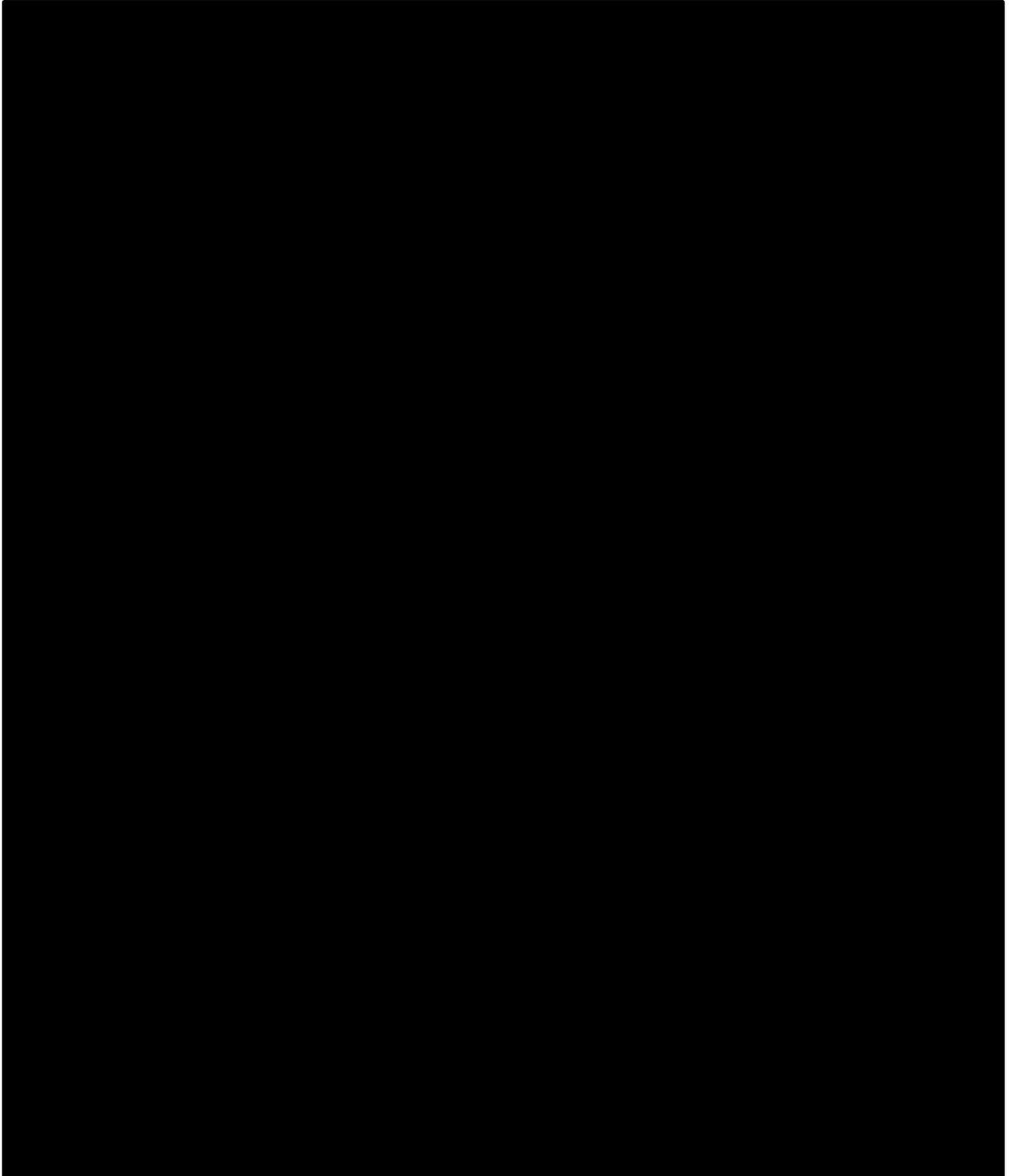
**Tabela B.5** - Resultados obtidos à saída da CB 7042 (tratamento biológico II).



(continua)



(continuação)

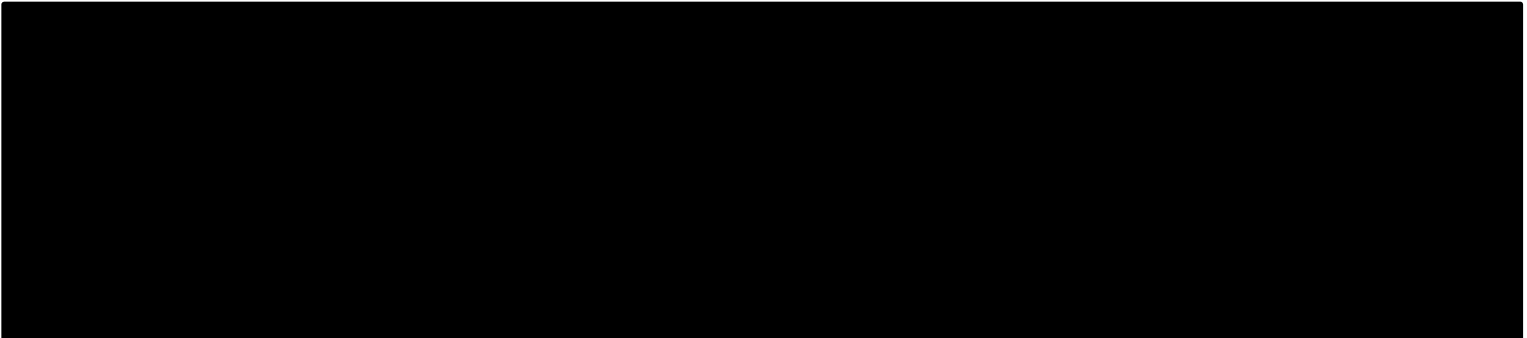


### Anexo C – Determinação de parâmetros relacionados com o equilíbrio de nutrientes

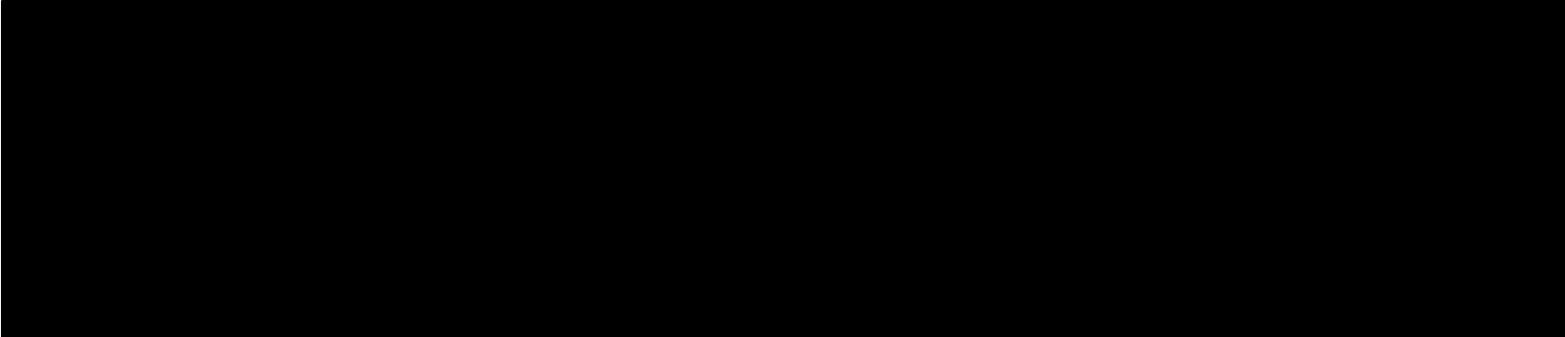
**Tabela C.1** - Métodos usados para a determinação dos parâmetros analíticos SST, SSV, CQO, Fósforo total e reativo, Azoto total e kjeldahl

| Parâmetro       | Método                                    |
|-----------------|---|
| SST             | Método 2540 D (APHA <i>et al.</i> , 1998) |
| SSV             | Método 2540 E (APHA <i>et al.</i> , 1998) |
| CQO             | Método 8000 (DR 2000, 2001)               |
| Fosforo total   | Método 4500-P (APHA <i>et al.</i> , 1998) |
| Fósforo Reativo | Método 8114 (DR 2000, 2001)               |
| Azoto total     | TOC – VCSN (Shimadzu Corporation, s.d.)   |
| Azoto Kjeldahl  | Método 2540 E (APHA <i>et al.</i> , 1998) |

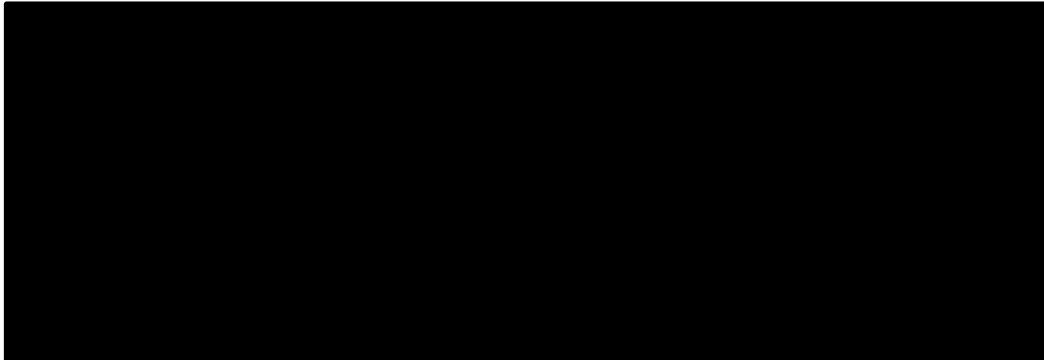
**Tabela C.2** - Determinação do teor de CQO em duas amostras provenientes da saída da CB 7037 (entrada dos tratamentos biológicos).



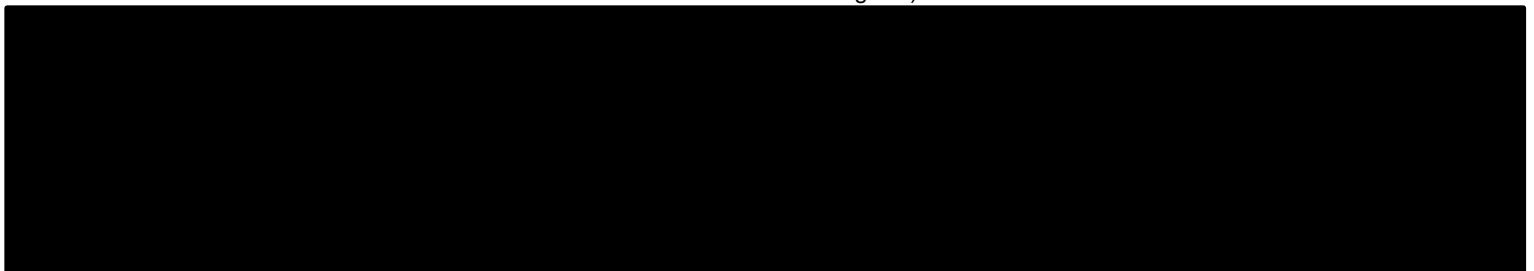
**Tabela C.3** – Determinação do teor de fósforo reativos em duas amostras provenientes da saída da CB 7037 (entrada dos tratamentos biológicos).



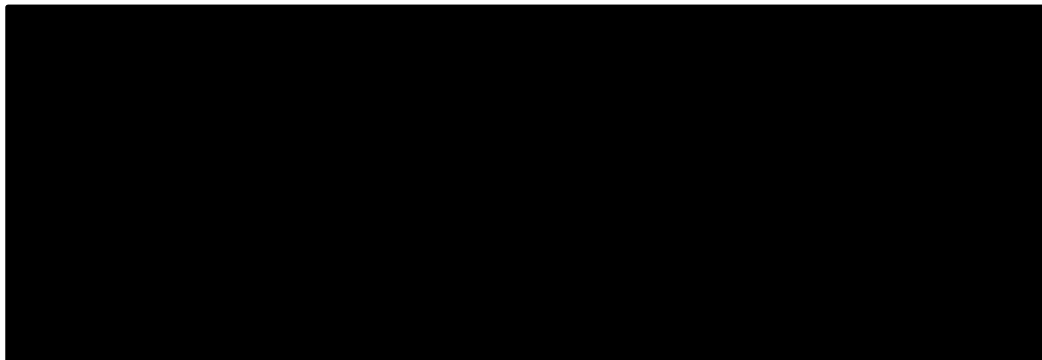
**Tabela C.4** - Determinação do teor de fósforo total em duas amostras provenientes da saída da CB 7037 (entrada dos tratamentos biológicos).

A large black rectangular redaction box covering the entire content of Table C.4.

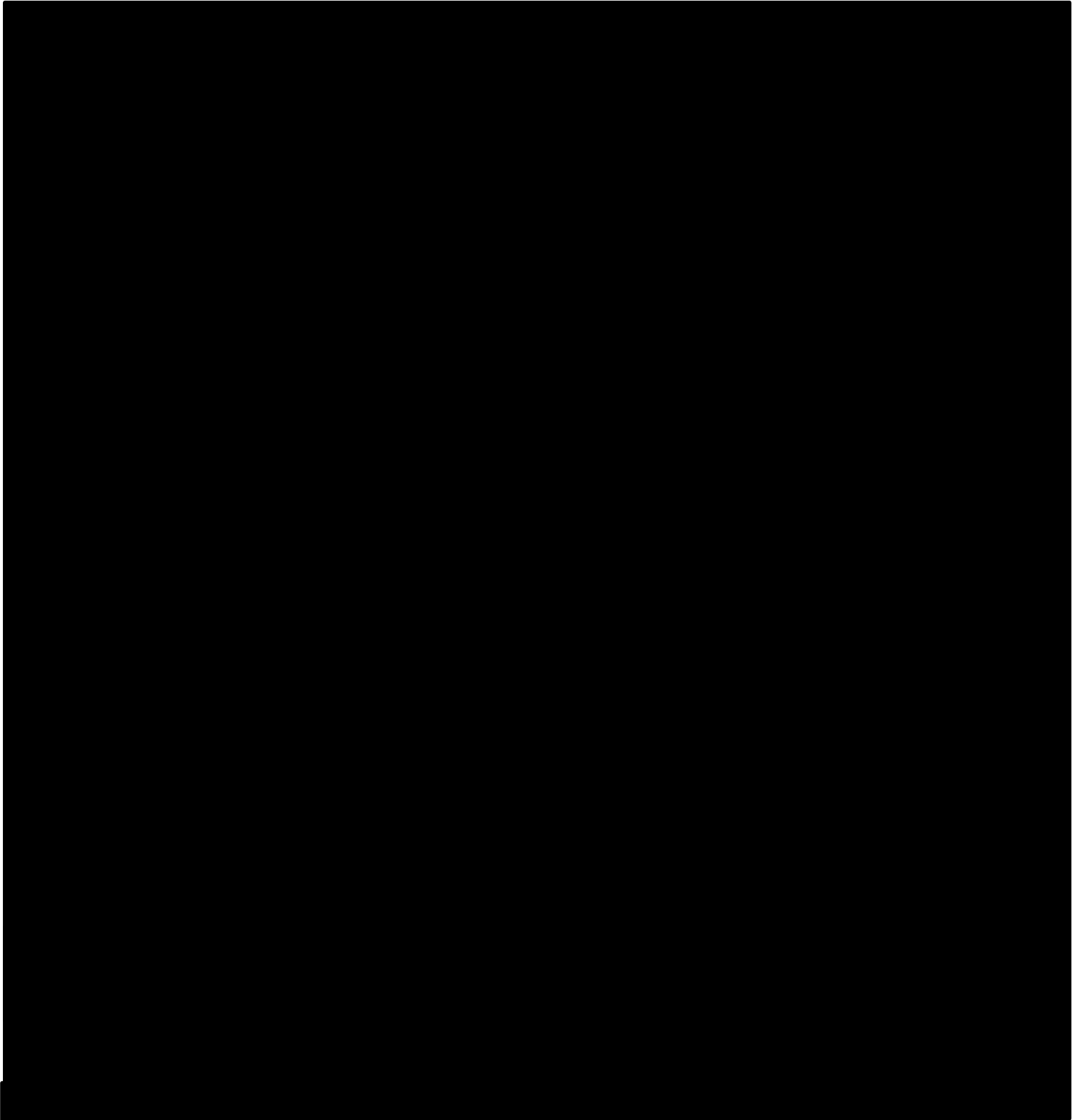
**Tabela C.5** - Determinação do teor de azoto total em duas amostras provenientes da saída da CB 7037 (entrada dos tratamentos biológicos).

A large black rectangular redaction box covering the entire content of Table C.5.

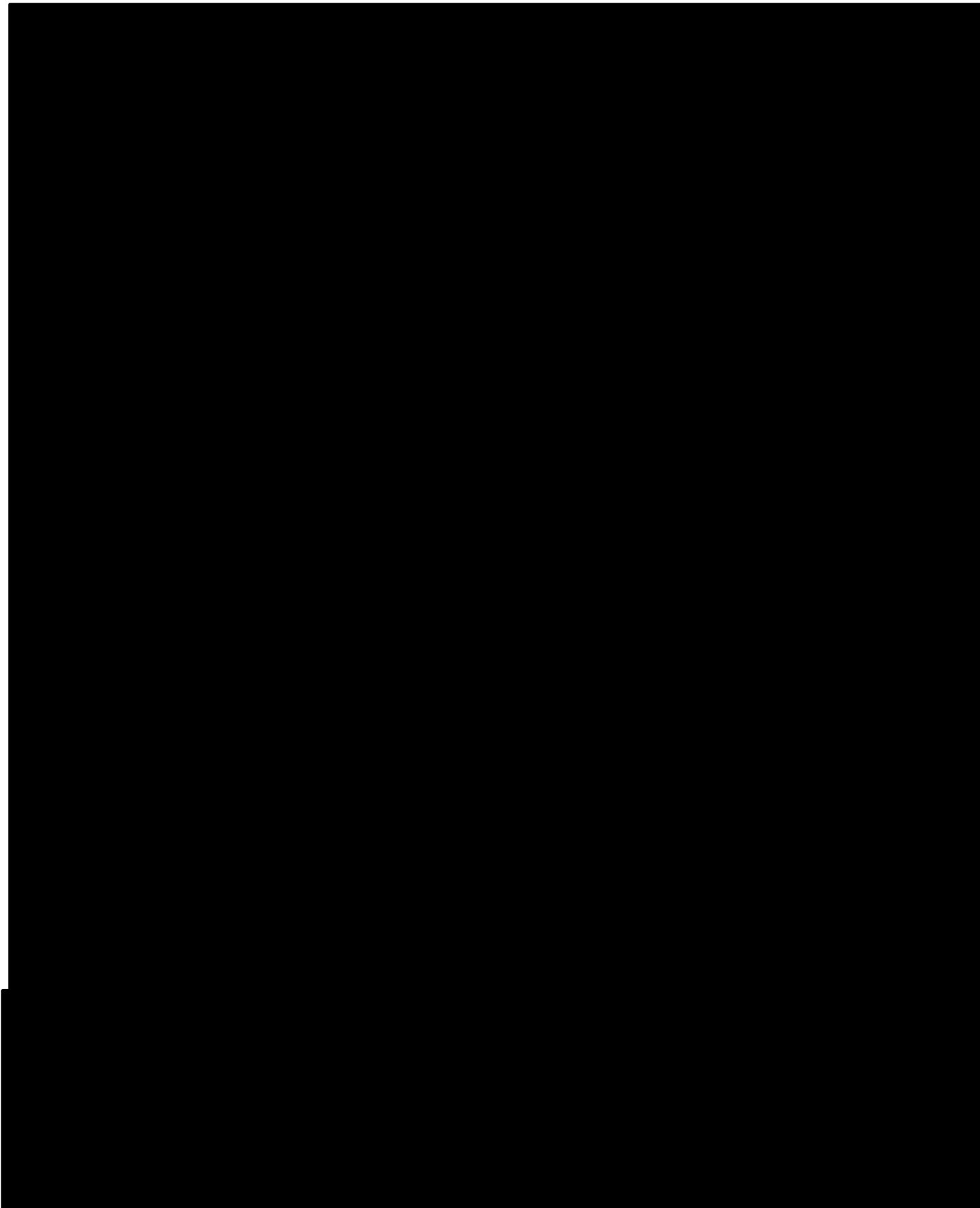
**Tabela C.6** - Determinação do teor de azoto kjeldahl em duas amostras provenientes da saída da CB 7037 (entrada dos tratamentos biológicos).

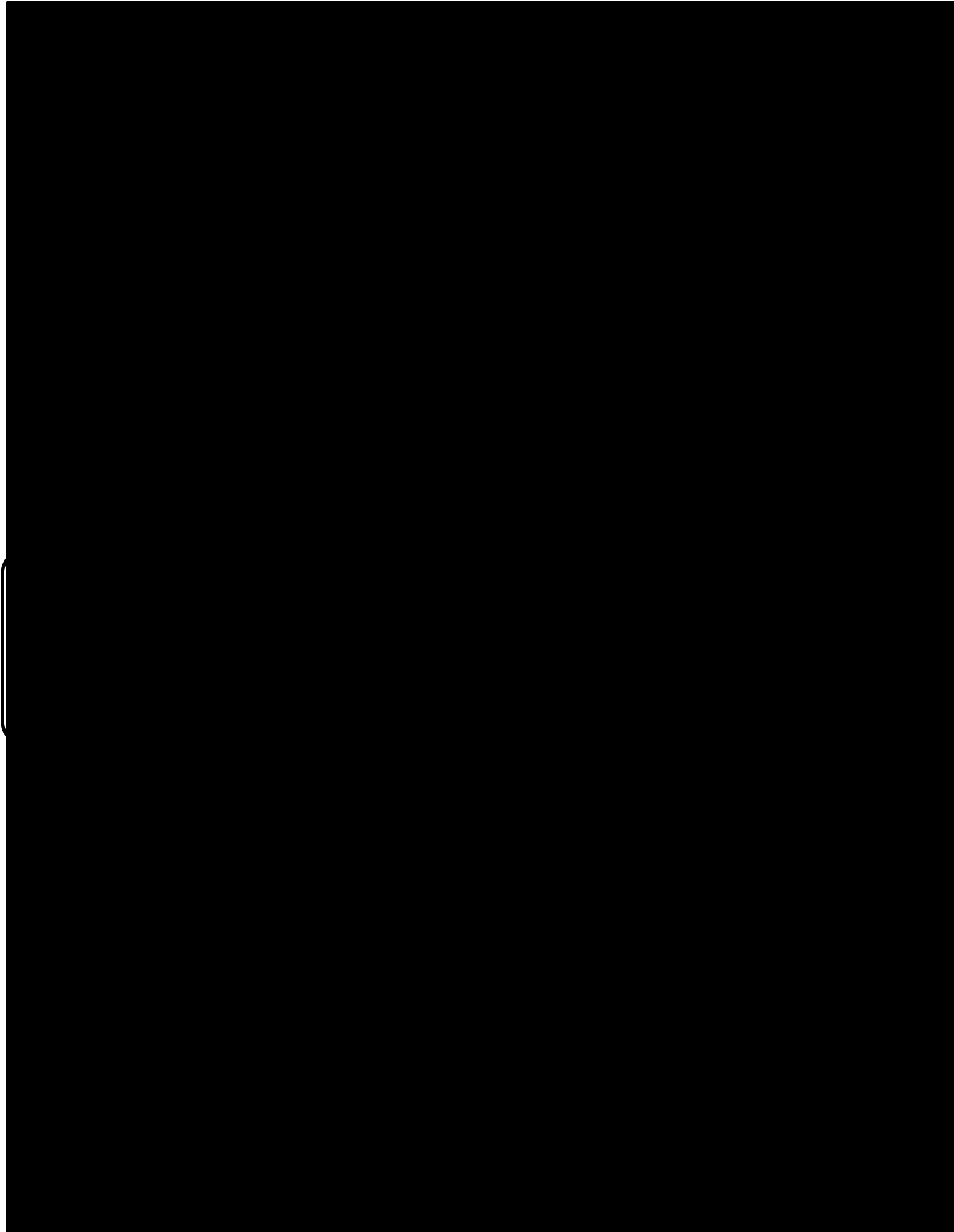
A large black rectangular redaction box covering the entire content of Table C.6.

## Anexo D – Fluxogramas

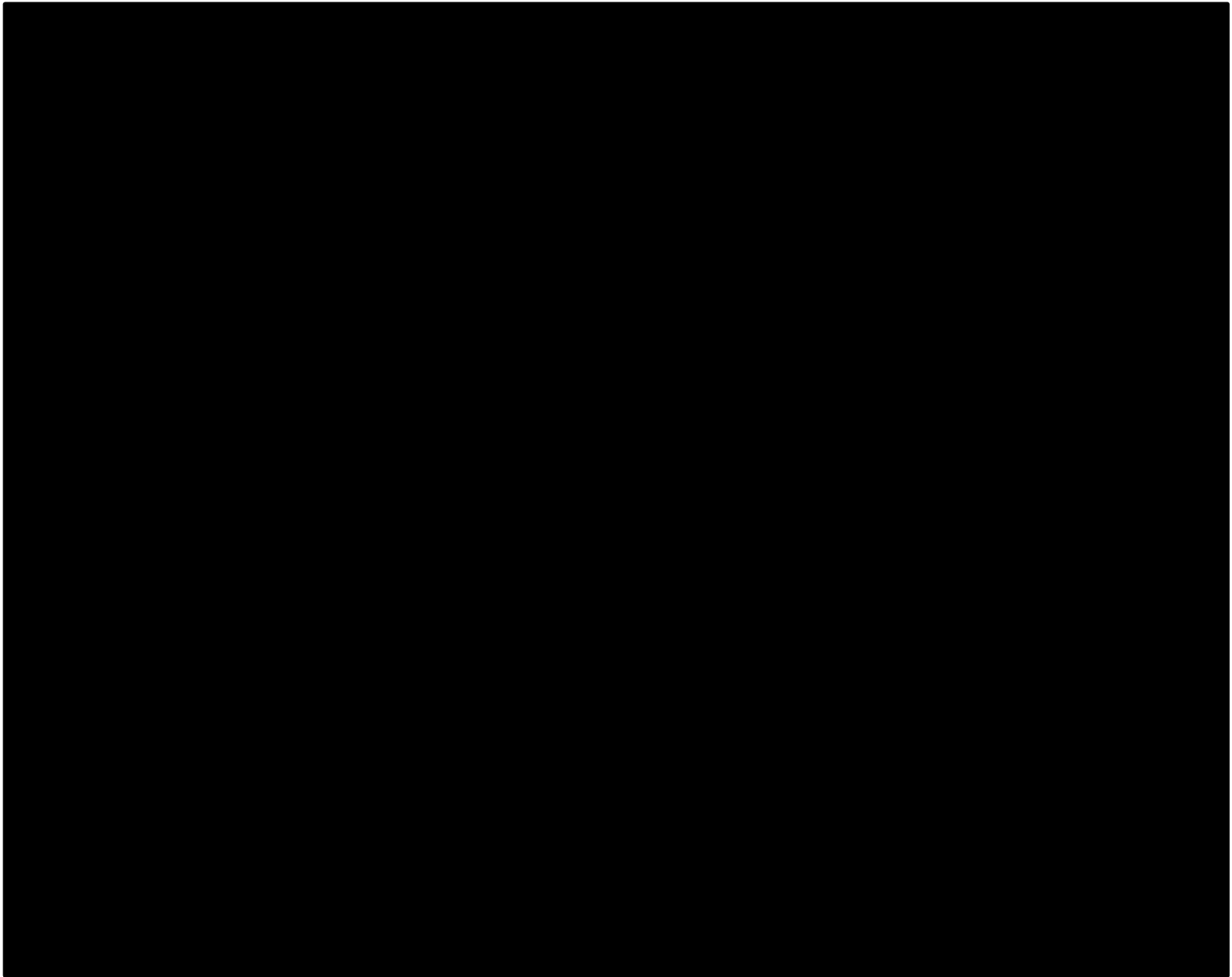


**Figura D.1** - Fluxograma para auxílio na resolução de problemas na flutuação dos teores de oxigénio nos tratamentos biológicos.





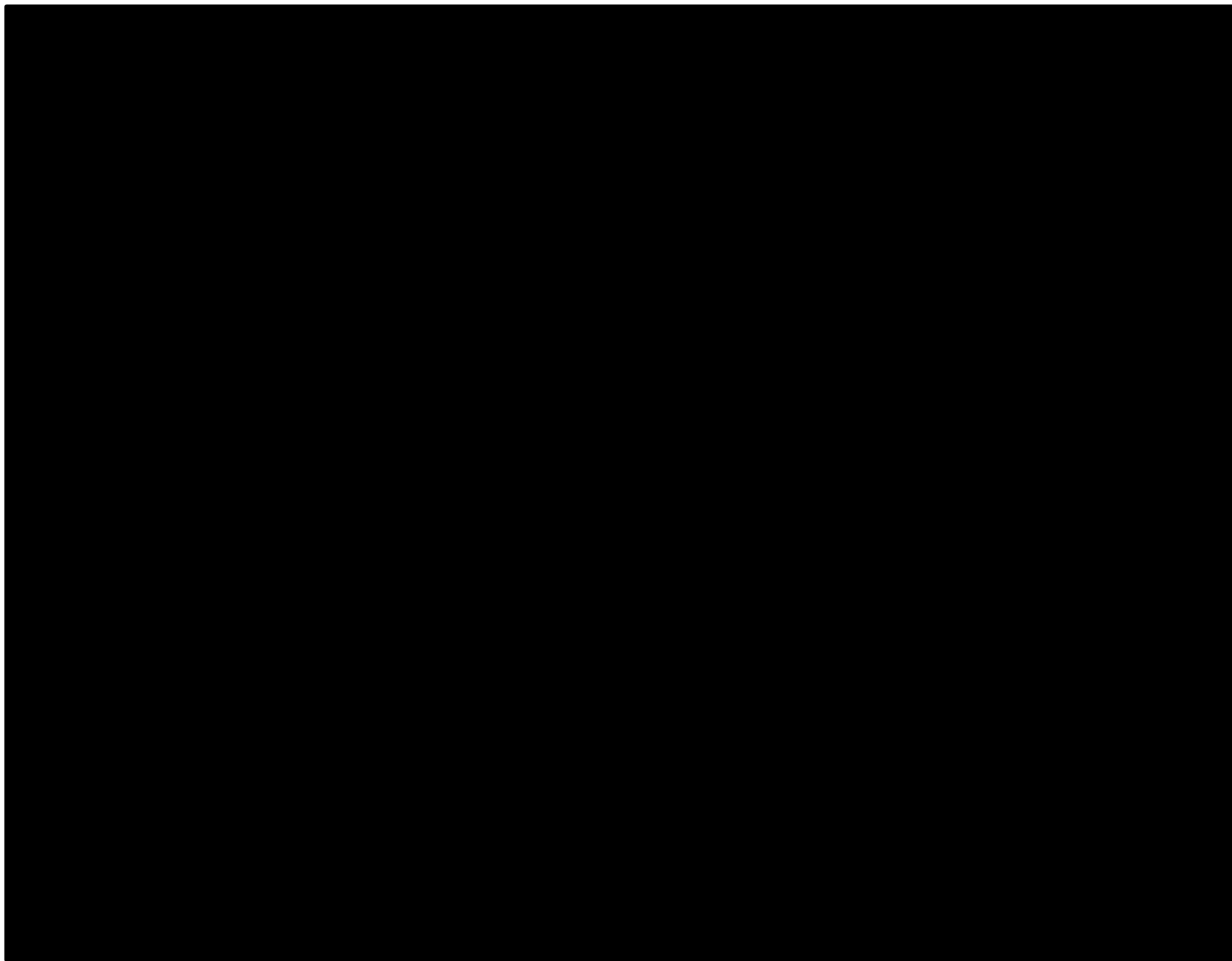
(Continuação)



**Figura D.3** - Fluxograma para auxílio na resolução de problemas na flutuação dos teores de fosfato nos tratamentos biológicos.

## Anexo E – Janela de Operação

**Tabela E.1** – Janela de operação (versão completa).

A large black rectangular area covering the majority of the page, indicating that the content of Table E.1 has been redacted.

(continua)



(continuação)

