

A INDÚSTRIA DE REFINAÇÃO DE PETRÓLEO

Características e Tratamento das Águas Residuais

CARLOS M. E. SANTO

Laboratory of Separation and Reaction Engineering - LSRE

Departamento de Engenharia Química da Faculdade de Engenharia da Universidade do Porto

lucarsanto@hotmail.com (Carlos M. E. Santo)

Resumo: A poluição das águas por hidrocarbonetos pode originar grandes problemas associados a contaminantes orgânicos e inorgânicos uma vez que os combustíveis fósseis, como o petróleo e os seus derivados, são matérias-primas para a produção de energia na maioria dos processos industriais actuais. Os hidrocarbonetos reduzem a oxigenação e a penetração da luz natural nos cursos de água, devido à formação de um filme insolúvel na superfície, produzindo efeitos nocivos na fauna e flora aquática.

Neste trabalho é apresentada uma síntese das diferentes tecnologias disponíveis e habitualmente usadas para o tratamento de efluentes de Refinarias de petróleo e disponibilizam-se resultados da eficiência de remoção de vários poluentes ao longo do processo de tratamento dos efluentes gerados, resumindo-se as principais dificuldades com que o tratamento deste tipo de efluentes se depara.

Abstract: Water pollution by oil can originate great problems associated with organic and inorganic contaminants once fossil fuels such as oil and its derivatives are feedstocks for energy production of most industrial processes today. The oil reduces the oxygen content and daylighting of streams due to the formation of an insoluble film on the surface, producing harmful effects on aquatic flora and fauna. This paper presents a synthesis of different technologies available and commonly used for treating effluents from oil Refineries and shows results concerning the efficiency removal of several pollutants along the treatment process of the produced wastewaters, summing up the main difficulties encountered in the treatment of such effluents.

Palavras-chave: Efluentes das refinarias de petróleo, hidrocarbonetos, tratamento de águas oleosas, prevenção e controlo da poluição

Keywords: Effluents from oil refineries, oil, oily water treatment, prevention and control of pollution

1. Introdução

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

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

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

Os efluentes gerados nas Refinarias petrolíferas podem conter contaminantes químicos como metais pesados, ferro, sólidos em suspensão, óleos e gorduras e hidrocarbonetos (totais, livres e emulsionados), cianetos, soluções cáusticas e ácidas, sulfídricas, fenólicas, amoniacais, inibidores de auto-oxidação e polimerização, outros iões inorgânicos, etc. Estes efluentes requerem cuidados especiais de manuseamento e deposição e podem exigir processos de tratamento específicos.

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

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

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

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

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

i. deve haver uma dispersão mecânica do óleo na água e vice-versa, com a introdução de minúsculas gotículas de uma fase no interior da outra;

ii. o meio deve conter algum agente químico que seja capaz de estabilizar essas gotículas, impedindo a sua coalescência, isto é, impedindo que as gotículas se unam umas às outras, crescendo e voltando a formar fases distintas.

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

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

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

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

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

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

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

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

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

2. Águas Residuais das Refinarias de Petróleo

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

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

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

tonelada de petróleo bruto processado, no sistema de arrefecimento com recirculação (Dold, 1989).

A composição das águas residuais produzidas numa refinaria está relacionada com a complexidade do processo. As águas residuais podem apresentar valores de carência bioquímica de oxigénio (CBO_5) e carência química de oxigénio (CQO) na gama de 150-350 e 300-800 mg/L, respectivamente, fenóis na gama de 20-200 mg/L, óleos e gorduras da ordem de 3000 mg/L, sólidos suspensos num teor superior a 100 mg/L, benzeno na gama de 1-100 mg/L, benzo (a) pireno entre 1-100 mg/L, metais pesados na gama de 0,1-100 mg/L, e outros compostos orgânicos pouco poluentes com concentrações na gama de 0,2-10 mg/L (Dold, 1989).

Numa Refinaria de petróleo podem encontrar-se:

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

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

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

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

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

2.1. Características Gerais das Águas Residuais de Refinarias de Petróleo

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

A maioria dos estudos encontrados na literatura refere a composição das águas residuais de refinaria em termos de CBO₅ e CQO (Demirci *et al.*, 1998; Jou e Huang, 2003; Soko, 2003; Zhong *et al.*, 2003). Estes parâmetros são importantes para a concepção e dimensionamento das instalações de tratamento, mas não indicam a composição específica das águas residuais que pode ser essencial para um tratamento específico, como, por exemplo, a clarificação do efluente após o tratamento secundário. O conhecimento da composição também pode ser interessante para estudos da poluição marinha ou monitorização de determinados poluentes produzidos numa refinaria, antes do seu destino final.

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

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

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

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

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

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

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

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

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

Sistema	Corrente	Colecta	Tratamento
Águas isentas de óleo	Águas pluviais	Água de arrefecimento	Tratamento primário/secundário
	Purga de torres de arrefecimento		
	Água de condensador (turbinas)		
	Água de condensação (Ar condicionado)		
	Drenagem dos tectos		
	Purga de caldeiras		
Contaminado (Óleo)	Água de lavagem de filtros	Águas contaminadas colectadas a céu aberto	Separadores de água-óleo, tratamento primário/secundário
	Águas pluviais em zonas de processo		
	Águas pluviais, bombas de trasfega, mistura e expedição		
	Águas contra incêndio		
	Purgas torres de arrefecimento		
Sanitário	Águas pluviais em zonas de armazenamento de produtos (excepto GLP e gasolina)	Efluentes sanitários	Tratamento de esgoto
	Drenagem dos tanques		
	Cozinha e casa de banhos		

Os valores de CBO₅ nos efluentes das refinarias de petróleo são relativamente baixos em comparação com os de outras indústrias. Por outro lado, a localização típica

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

Efluentes fortemente contaminados, como, por exemplo, águas que resultam da lavagem de gases e podem conter amónia, H₂S, fenol, em concentrações superiores à capacidade de tratamento da ETAR, poderiam pôr em risco os ecossistemas dos meios hídricos receptores do efluente descarregado e a saúde pública. Para minimizar estes impactos, esses efluentes devem ser submetidos a um pré-tratamento antes de serem enviados para estação de tratamento (Melin *et al.*, 1975; Hoogendoorn *et al.*, 1988; Douglas, 1992; Thiele *et al.*, 2003; Lee *et al.*, 2004).

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

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

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

Problema ambiental	Processo de controlo
Sulfureto de hidrogénio, que reage para formar óxido de enxofre se incinerado	Extracção das águas; extracção a vapor de efluentes líquidos do processo de refinação a fim de remover H ₂ S
Óleos (compostos orgânicos líquidos não hidrocarbonatados e insolúveis em água) presentes nas águas residuais. Prejudicial à vida aquática e persistente	Separadores gravíticos: o óleo ascende à superfície da água contaminada e é removido. Arejamento: é insuflado ar através da água contaminada, o óleo emerge à superfície e é removido
Compostos orgânicos solúveis nas águas residuais. Muitos dos compostos são tóxicos para a vida aquática. Reduzem o teor em oxigénio dos cursos de água receptores que conduz a degradação da vida aquática. Podem ter cheiro desagradável	Tratamento biológico: através de leitos percoladores ou pelo processo de lamas activadas
Compostos fenólicos. Produzidos nos processos de	Vendidos à indústria química; incinerados;

craqueamento e extraídos dos produtos do craqueamento. Tóxicos para vida aquática

transportados para alto mar; depositados no subsolo, em depósitos convenientemente impermeabilizados de forma a evitar a contaminação das águas subterrâneas; submeter os produtos do craqueamento a hidrogenação, para eliminar a necessidade de extrair os fenóis

2.2. Possibilidades de Tratamento

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

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

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

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

2.2.1. Pré-Tratamento na Instalação da Refinaria

Os métodos mais importantes de controlo do processo incluem operações de extracção e recuperação das águas ácidas, neutralização de águas alcalinas (contendo soda cáustica), tratamento das águas de lastro, recuperação de fugas de óleo e controlo da temperatura. A implementação destas práticas permite diminuir as cargas poluentes do efluente à entrada da estação de tratamento das águas residuais e melhorar a eficiência do sistema.

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

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

O extractor de águas ácidas remove os sulfuretos presentes em águas residuais. Dependendo do valor da temperatura, da pressão e do pH, pode ser removida uma percentagem de amoníaco, fenóis e cianetos. A CQO e a CBO₅ são reduzidas devido à

remoção do fenol e compostos de enxofre oxidáveis. A soda cáustica é utilizada frequentemente nas operações de neutralização e extracção de:

- materiais ácidos que podem existir naturalmente no petróleo bruto e em qualquer das suas fracções,

- produtos de reacções ácidas que podem originar-se em diversos processos químicos,

- materiais ácidos formados durante o craqueamento térmico e catalítico, tais como H₂S, compostos fenólicos e ácidos orgânicos.

As respectivas águas residuais contêm sólidos suspensos e dissolvidos, sulfuretos, óleos e outros contaminantes (mercaptanos, sulfatos, sulfitos, fenóis, naftenos e outros compostos orgânicos e inorgânicos) que podem provocar toxicidade, consumo de oxigénio, cheiro, sabor e cor.

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

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

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

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

A temperatura das águas residuais deve ser controlada de modo a reduzir a volatilização e assegurar o bom funcionamento do tratamento biológico, pelo que o seu controlo tem vindo a ter uma importância crescente à medida que as normas de descarga se tornam mais exigentes. Reduzir a energia térmica enviada para o meio receptor sem alterar o processo produtivo é apenas possível através do aumento da reutilização de água nas torres de arrefecimento e permutadores de calor. Algumas refinarias recorrem a torres de arrefecimento como processos de tratamento biológico, especialmente para os resíduos fenólicos.

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

2.2.2. Tratamento Físico

O tratamento físico é a primeira etapa de tratamento numa estação de tratamento de águas residuais das refinarias, onde é feita a separação física de materiais insolúveis ou imiscíveis na água. Nesta etapa dá-se alguma redução da carência bioquímica de oxigénio (CBO₅), carência química de oxigénio (CQO) e, por vezes, fenóis e inclui as seguintes operações: gradagem, trituração, separação gravítica de matérias em suspensão e remoção de óleos e gorduras e escumas. A jusante, podem existir ainda processos de flutuação, filtração, permuta iónica, desabsorção (*air stripping*) e adsorção (Lund, 1971). Os processos de *air stripping* são usados para remover determinados constituintes de correntes líquidas, como o sulfureto de hidrogénio e o amoníaco. Os fenóis também podem ser extraídos de soluções, embora uma menor eficiência.

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

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

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

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

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

2.2.3. Tratamento Químico

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

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

destes efluentes produz normalmente um efluente ligeiramente básico, com um pH entre 7 e 10.

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

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

2.2.4. Tratamento Biológico

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

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

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

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

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

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

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

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

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

2.2.5. Tratamento Terciário

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

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

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

2.2.5. Tratamento de Lamas

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

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

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

A estabilização biológica de lamas é realizada por digestão, que poderá ser aeróbia ou anaeróbia. A primeira envolve um menor custo de construção, mas um maior custo de exploração decorrente do sistema de arejamento. A escolha entre um e outro sistema deverá ser ponderada em termos económicos e, também, em termos de eficácia e de

flexibilidade. A estabilização aeróbia é, neste ponto, superior. Na anaeróbia, para grandes quantidades de lama, poderá ser interessante a recuperação de biogás.

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

3. Tratamento das Águas Residuais numa Refinaria

A infra-estrutura que foi objecto de estudo ocupa uma área aproximada de 200 ha, dispõe duma capacidade de destilação instalada de 4,8 Mt/ano e a sua configuração processual privilegia a produção simultânea de combustíveis, lubrificantes, produtos aromáticos de base (*BTX*) para a indústria petroquímica, solventes industriais e ceras de petróleo. Produz ainda aromáticos e lubrificantes.

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

As águas residuais da Refinaria são a mistura de todos os efluentes líquidos gerados nas actividades da instalação industrial, incluindo esgoto doméstico. A *ETAR* dispõe de uma capacidade de 450 m³/h, e inclui tratamento preliminar, primário, físico-químico, biológico e de afinação, bem como bacias de tempestade com uma capacidade de 10 000 m³. O efluente final é descarregado no mar e as lamas produzidas são removidas da instalação para o exterior com o recurso a uma empresa contratada para o efeito.

3.1. Sistema de Tratamento

O sistema de tratamento das águas residuais da Refinaria engloba as seguintes etapas sucessivas:

a) Fase Líquida

Pré-tratamento: - inclui a remoção prévia de óleo e lamas nos pré-separadores; a elevação dos efluentes dos pré-separadores; a retenção de caudais excedentários nas

bacias de tempestade e a sua posterior elevação para o circuito de tratamento e a separação de óleos nos *PPI's* (Parallel-Plates-Interceptor).

Tratamento físico-químico: - este tratamento envolve a neutralização e oxidação dos sulfuretos; a coagulação floculação química e a flutuação.

Tratamento biológico por lamas activadas de média carga: o efluente sofre um arejamento mecânico e em seguida são decantados.

Tratamento com vista à reutilização dos efluentes: este tipo de tratamento envolve a cloragem; a filtração e o arejamento mecânico de efluentes.

b) Fase Sólida (Lamas)

Espessamento de lamas: As lamas produzidas na instalação são elevadas para o espessador de lamas que promove a sua concentração e homogeneização, de modo a reduzir tanto quanto possível os caudais a eliminar. Uma vez espessadas, as lamas são removidas por uma empresa especializada em processamento de lamas. Estas passam por um processo de desidratação e depois são depositadas em contentores adequados antes de serem enviadas para o destino final. As águas do processo de desidratação são encaminhadas para novo circuito de tratamento.

c) Óleos

Recuperação de óleo: o óleo recolhido nas diversas fases de tratamento é enviado, depois de condicionamento adequado, para a armazenagem de petróleo bruto, ou seja são encaminhados para o circuito de recuperação de hidrocarbonetos “*slops*”.

3.2. Eficiência de Remoção de Contaminantes

A avaliação da eficiência de remoção dos poluentes na estação de tratamento da Refinaria foi efectuada nos seguintes órgãos de tratamento: separadores (*PPI's*), câmara de oxidação de sulfuretos e coagulação (*COSC*), tanque de flutuação por ar dissolvido (*FAD*), tanque de arejamento (*TA*), decantador secundário (*DS*) e bacia de arejamento mecânico (*BAM*).

Foram realizadas cinco campanhas de amostragens em diferente estação do ano (18/07/06; 25/06/07; 14/08/07; 10/10/07; 03/12/07) com finalidade de obter resultados que permite melhor interpretação.

Na Figura 1 estão apresentados os resultados da eficiência de remoção de sólidos totais em suspensão ao longo do processo de tratamento.

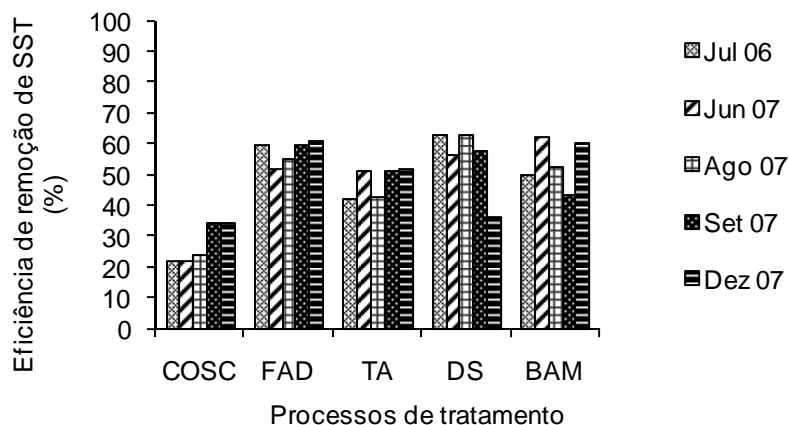


Figura 1 Eficiência de remoção de sólidos em suspensão total ao longo do processo de tratamento

Os resultados obtidos indicam que a maior eficiência de remoção de sólidos total em suspensão é obtida no flutuador por ar dissolvido, decantador secundário e na bacia de arejamento mecânico (50 a 65%) e a menor percentagem de remoção na câmara de oxidação de sulfuretos e coagulação (15 a 22%).

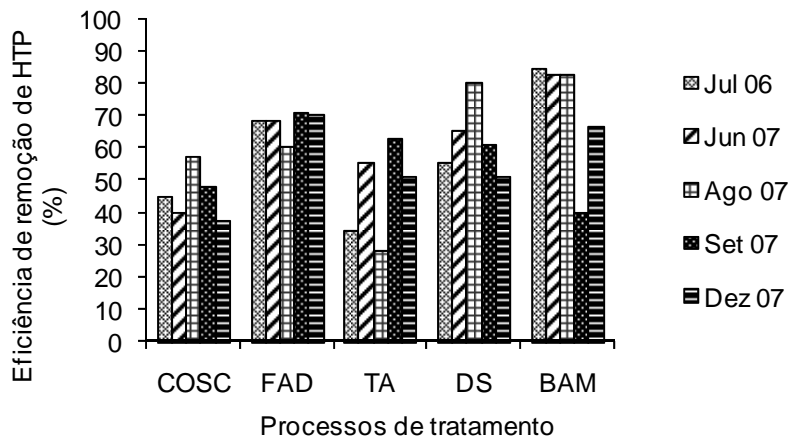


Figura 2 Eficiência de remoção de hidrocarbonetos totais ao longo do processo de tratamento

Os resultados de remoção de hidrocarbonetos apresentados na Figura 2 indicam uma maior taxa de remoção no flutuador por ar dissolvido, no decantador secundário e na bacia de arejamento mecânico e, uma menor percentagem de remoção na câmara de oxidação de sulfuretos e coagulação e no tanque de arejamento.

Na Figura 3 são apresentados os resultados obtidos da eficiência de remoção de óleos e gorduras ao longo de processo de tratamento.

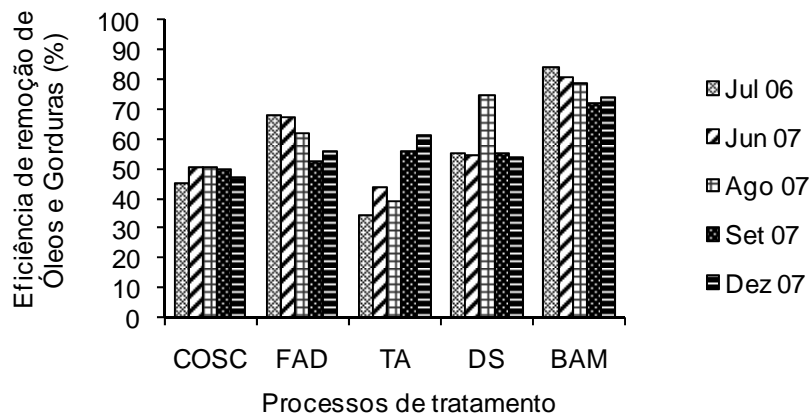


Figura 3 Eficiência de remoção de óleos e gorduras ao longo do processo de tratamento

Tal como no parâmetro anterior a eficiência de remoção de óleos e gorduras, em todas campanhas de amostragem, é maior no flutuador por ar dissolvido, no decantador secundário e na bacia de arejamento mecânico e, apresenta uma taxa de remoção inferior na câmara de oxidação de sulfuretos e coagulação e no tanque de arejamento.

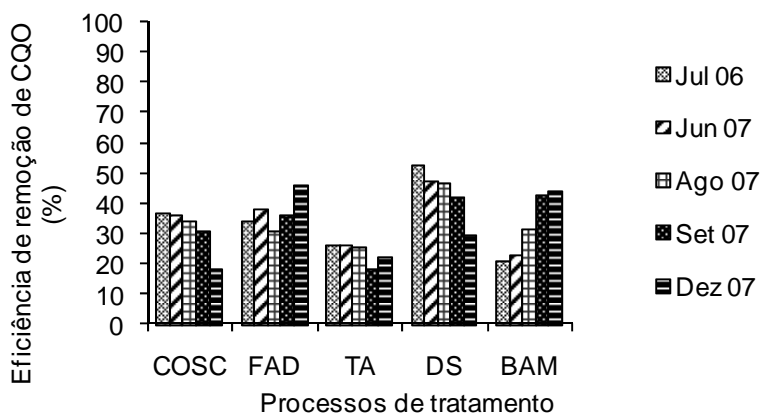


Figura 4 Eficiência de remoção da carência química de oxigênio ao longo do processo de tratamento

Os resultados obtidos para a taxa de remoção da carência química de oxigênio estão apresentados na Figura 4.

Concluiu-se que a remoção de CQO é mais elevada no decantador secundário e na bacia de arejamento mecânico e, menos eficiente no tanque de arejamento.

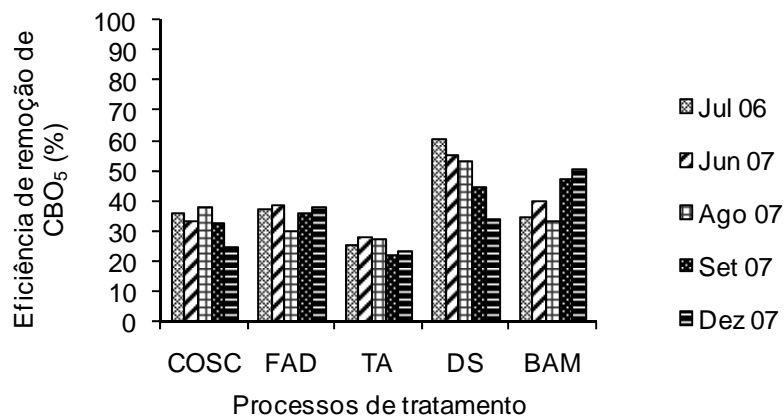


Figura 5 Eficiência de remoção da carência bioquímica de oxigênio ao longo do processo de tratamento.

A eficiência de remoção da carência bioquímica de oxigênio, apresentada na Figura 5, mostra resultados semelhantes aos da remoção de CQO.

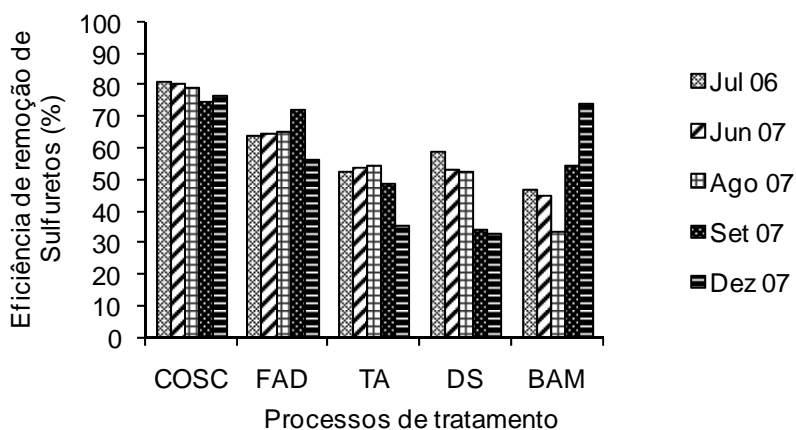


Figura 6 Eficiência de remoção dos sulfuretos ao longo do processo de tratamento

A Figura 6 apresenta a eficiência de remoção dos sulfuretos ao longo do processo de tratamento.

Tal como seria de esperar, os resultados indicam que a maior percentagem de remoção de sulfuretos é conseguida na câmara de oxidação de sulfuretos e coagulação, e em todas campanhas de amostragem, com remoção na ordem dos 20 a 76%. O flutuador por ar dissolvido, órgão subseqüente, apresenta uma eficiência de remoção de sulfuretos na gama de 60% a 72%. Os três últimos órgãos de tratamento analisados (tanque de

arejamento, decantador secundário e bacia de arejamento mecânico) apresentam menor taxa de remoção de sulfuretos.

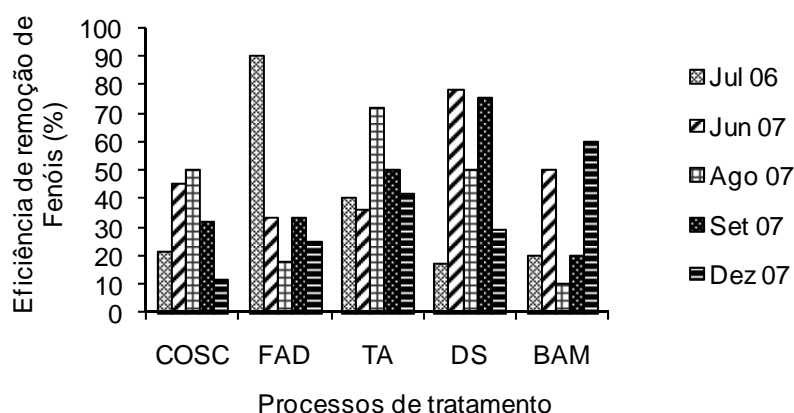


Figura 7 Eficiência de remoção dos fenóis ao longo do processo de tratamento

Os resultados obtidos para a eficiência de remoção de fenóis ao longo do processo de tratamento (Figura 7) indicam uma variação irregular de campanha para campanha. A maior taxa de remoção de fenóis é conseguida na primeira campanha de amostragem, no flutuador por ar dissolvido, com uma eficiência de remoção de cerca de 90%. Na segunda e quarta campanha de amostragem, as eficiências de remoção máxima (75 e 78%) são obtidas no decantador secundário. Na terceira campanha, máxima eficiência de remoção (71,4%) é obtida no tanque de arejamento.

O efluente à saída da bacia de arejamento mecânico (efluente final) apresenta um teor em fenóis reduzido, abaixo de valor limite de emissão ($VLE = 0,5 \text{ mg/L}$) em todas as campanhas de amostragem.

4. Discussão dos Resultados

Como seria de esperar, há uma redução gradual da concentração de SST, SSV, HTP, óleos e gorduras, CQO, CBO_5 , sulfuretos, azoto total, fenóis e cloretos ao longo do processo de tratamento das águas residuais de uma Refinaria de Petróleo.

O processo tratamento apresenta, contudo, algumas deficiências pontuais em termos de remoção de poluentes, devido ao excessivo teor de matéria orgânica em suspensão e à quantidade elevada de óleos e gorduras a remover. O estudo experimental realizado demonstrou que, à saída dos separadores, a concentração de óleos e gorduras é ainda elevada, o que poderia ter um efeito negativo sobre a remoção de alguns poluentes, como

sulfuretos e fenóis, a jusante. Na realidade, verificou-se que no efluente final a concentração de fenóis cumpriu sempre o valor limite de emissão ($VLE=0,5$ mg/L) e a concentração de sulfuretos só em algumas campanhas excedeu, embora ligeiramente, o VLE (1,0 mg/L).

O valor do pH do efluente da Refinaria varia entre 5 e 9, dependendo da matéria-prima e do modo como as operações estão a ser conduzidas. Este parâmetro deve ser sempre controlado e ajustado de modo a que se obtenha uma maior eficiência de remoção da carga poluente, sobretudo nos processos de coagulação/floculação química, oxidação dos sulfuretos e biológico. As melhores eficiências de remoção foram obtidas para valores de pH na gama de 6,5 a 7,5.

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

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

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

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

Na Tabela 4 são apresentados os resultados obtidos para as concentrações médias de poluentes à saída da ETAR da Refinaria e os respectivos valores limite de emissão (VLE), estabelecidos no Decreto-Lei n.º 236/98 de 1 de Agosto.

Tabela 4 Concentração de poluentes à saída da ETAR e valores limite de emissão

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

- (1) Valores médios dos resultados experimentais obtidos à saída dos efluentes finais das cinco campanhas de amostragem efectuadas
- (2) Valores limite de emissão

Os resultados da Na Tabela 4 são apresentados os resultados obtidos para as concentrações médias de poluentes à saída da *ETAR* da Refinaria e os respectivos valores limite de emissão (VLE), estabelecidos no Decreto-Lei n.º 236/98 de 1 de Agosto.

Tabela indicam que a concentração de sulfuretos excede, por vezes, embora ligeiramente, o valor limite de emissão à saída da estação de tratamento da Refinaria. Os restantes parâmetros analisados como o pH, os sólidos totais suspensos, os sólidos voláteis, os hidrocarbonetos totais, a carência química de oxigénio, a carência bioquímica de oxigénio, o azoto total e os fenóis não excedem o valor limite de emissão.

5. Conclusões

A avaliação do desempenho das principais unidades de tratamento de águas residuais da Refinaria foi efectuada com base nos seguintes parâmetros: pH, sólidos suspensos totais, hidrocarbonetos totais, óleos e gorduras, carência química de oxigénio, carência bioquímica de oxigénio, sulfuretos, azoto total, fenóis, cloretos e condutividade eléctrica. Concluiu-se, de um modo geral, que o sistema de tratamento funciona regularmente e que reduz a concentração de poluentes produzidos nas suas instalações. O sistema de tratamento biológico por lamas activadas apresenta, no entanto, eficiências de remoção de CBO_5 e CQO relativamente baixas. Também a eliminação de sulfuretos na câmara de oxidação não ultrapassa valores da ordem de 80%.

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

De acordo com a literatura (Nemerow e Agardy, 1998), o processo de lamas activadas é o mais eficaz para remoção de materiais orgânicos por via microbiológica; tipicamente, este processo remove 70 a 95% de CBO_5 , 30 a 70% de CQO e 65 a 99% de fenóis e cianetos.

No presente trabalho obtiveram-se eficiências de remoção médias no tratamento biológico por lamas activadas de 25,2% para CBO_5 , 23,4% para CQO e 47,8% para fenóis, valores significativamente inferiores aos reportados na literatura. Para os restantes

parâmetros obtiveram-se as seguintes percentagens médias de remoção: 47,6% para SST, 46,8% para óleos e gorduras, 49,8% para HTP e 48,5% para sulfuretos.

Dos valores obtidos para a eficiência de remoção ao longo do processo de tratamento (eficiência acumulada) dos parâmetros analisados, pode-se concluir que o sistema remove significativamente os principais poluentes, com a exceção do azoto total e dos cloretos. A eficiência média de remoção global obtida foi de 96,7% para SST, 98,7% para SSV, 99,1% para HTP, 99,1% para óleos e gorduras, 87,3% para CQO, 90,5% para CBO₅, 99% para sulfuretos, 68% para azoto total, 94,6 para fenóis e 62,8% para cloretos.

Conclui-se, portanto, que a *ETAR* da Refinaria funciona de forma adequada, removendo os principais poluentes entre 60 a 99%. Entretanto, deve desenvolver-se investigação adicional sobre a remoção de sulfuretos, CBO₅, azoto e cloretos.

Bibliografia

- Altas, L., Buyukgungor, H., Sulfide removal in petroleum refinery wastewater by chemical precipitation. *J. Hazard. Mat.*, **153**, 462-469 (2008).
- American Petroleum Institute, *Design and Operation of Oil-Water Separators*. Publication 421, Washington, D.C., American Petroleum Institute, 1990.
- Annadurai, G., Juang, R. S., Lee, D. J., Microbiological degradation of phenol using mixed liquors of *Pseudomonas putida* and activated sludge. *Waste Manage. (Oxford)*, **22**, 703 -710 (2002).
- Azad, H. S., *Industrial Wastewater Management Handbook*. McGraw-Hill Book Company, New York, 1976.
- Beeby, J. P., Nicol, S. K., Concentration of oil-in-water emulsion using the air-sparged hydrocyclone. *Filtr. Sep.*, **30**, 141-146 (1993).
- Beychok, M. R., *Aqueous Wastes from Petroleum and Petrochemical Plants*. Wiley, 1967.
- Canizares, P., Martinez, F., Garcia-Gomez, J., Saez, C., Rodrigo, M. A., Combined electrooxidation and assisted electrochemical coagulation of aqueous phenol wastes. *J. Appl. Electrochem*, **32**, 1241-1246 (2002).
- Chakrabarty, B., Ghoshal, A. K., Purkait, M. K., Ultrafiltration of stable oil-in-water emulsion by polysulfone membrane. *J. Membr. Sci.*, **325**, 427-437 (2008).
- Decreto-Lei nº 236/98. Qualidade das águas, em função dos seus principais usos, e normas de descarga das águas residuais na água e no solo, *Diário da República*, I Série-A, nº 176, de 1 de Agosto de 1998.
- Demirci, S., Erdogan, B., Ozcimder, R., Wastewater treatment at the petroleum refinery, Kirikkale, Turkey using some coagulants, and Turkish clays as coagulant aids. *Water Res.*, **32**, 3495-3499 (1998).

Dold, P. L., Current practice for treatment of petroleum refinery wastewater and toxics removal. *Water Qual. Res. J. Can.*, **24**, 363-390 (1989).

Douglas, J. M., Process synthesis for waste minimization. *Ind. Eng. Chem. Res.*, **31**, 238-243 (1992).

El-Kayar, A., Hussein, M., Zatout, A. A., Hosny, A. Y., Amer, A. A., Removal of oil from stable oil-water emulsion by induced air floatation technique. *Sep. Technol.*, **3**, 25-31 (1993).

Hallenbeck, W. H., Cunningham, K. M., *Quantitative Risk Assessment for Environmental and Occupational Health*. Lewis Publishers, Chelsea, Mich, p. 121-130, 1986.

Hoogendoorn, G. C., Abellon, R. D., Essens, P. J. M., Wessenlingh, J. A., Desorption of volatile electrolytes in a tray column (sour water stripping). *Chem. Eng. Res. Des.*, **66A**, 483-502 (1988).

Hosny, A. Y., Separating oil from oil-water emulsions by electroflotation technique. *Sep. Technol.*, **6**, 9-17 (1996).

Jones, Harold, R., *Pollution Control in the Petroleum Industry*, Noyes Data Corporation, New Jersey. (1973).

Jou, C. J. G., Huang, G. C., A pilot study for oil refinery wastewater treatment using a fixedfilm bioreactor. *Adv. Environ. Res.*, **7**, 463-469 (2003).

Lee, S. Y., Lee, J. M., Lee, D., Lee, I., Improvement in steam stripping of sour water through an industrial-scale simulation. *Korean J. Chem. Eng.*, **21**, 549-555 (2004).

Li, H.-J., Cao, Y.-M., Qin, J.-J., Jie, X.-M., Wang, T.-H., Liu, J.-H., Yuan, Q., Development and characterization of anti-fouling cellulose hollow fiber UF membranes for oil-water separation. *J. Membr. Sci.*, **279**, 328-335 (2006).

Lund, H. F., *Industrial Pollution Control Handbook*. McGraw-Hill Book Company, New York, 1971.

Melin, G. A., Niedzwiecki, J. L., Goldstein, A. M., Optimum design of sour water strippers. *Chem. Eng. Prog.*, **71**, 78-82 (1975).

Mohan, D., Chander, S., Single component and multi-component adsorption of phenols by activated carbons. *Colloids Surf., A*, **177**, 183-196 (2001).

Mohr, K. S. "Effective Pretreatment for Hydrocarbon/VOC Removal," in proceedings of the WEF Industrial Wastes Technical Conference, Washington, D.C., Water Environment Federation, 1998.

Nemerow, N. L., *Theories and Practices of Industrial waste treatment*. in: . Addison-Wesley Publishing Co, Inc., Reading, Mass, (1963), pp. 557

Nemerow, N. L., Agardy, F. J., *Strategies of industrial and hazardous waste management*. 2nd eds. Van Nortrand Reinhold, New York, 748 p, 1998.

NIEAD/COPPE, *Curso de Tratamento de Efluentes na Indústria de Petróleo; Núcleo Interdisciplinar de Estudos Ambientais e Desenvolvimento* - NIEAD, COPPE/UFRJ 2002.

Soko, W., Treatment of refinery wastewater in a three-phase fluidized bed bioreactor with a low density biomass support. *Biochem. Eng. J.*, **15**, 1-10 (2003).

Thiele, R., Brettschneider, O., Repke, J. U., Thielert, H., Wozny, G., Experimental investigations of foaming in a packed tower for sour water stripping. *Ind. Eng. Chem. Res.*, **42**, 1426-1432 (2003).

UNEP, *Environmental Management Practices in Oil Refineries and Terminals*. - An Overview; United Nations Environment Programme, Paris, 1987.

Yavuz, Y., Koparal, A. S., Electrochemical oxidation of phenol in a parallel plate reactor using ruthenium mixed metal oxide electrode. *J. Hazard. Mat.*, **136**, 296-302 (2006).

Zhong, J., Sun, X., Wang, C., Treatment of oily wastewater produced from refinery processes using flocculation and ceramic membrane filtration. *Sep. Purif. Technol.*, **32**, 93-98 (2003).