



CARACTERIZAÇÃO QUANTITATIVA E QUALITATIVA DO EFLUENTE DA REGENERAÇÃO DAS RESINAS E DA NANOFILTRAÇÃO NA RAR AÇÚCAR

RUI FILIPE MIRANDA DA SILVA

novembro de 2021

CARACTERIZAÇÃO QUANTITATIVA E QUALITATIVA DO EFLUENTE DA REGENERAÇÃO DAS RESINAS E DA NANOFILTRAÇÃO NA RAR AÇÚCAR

Rui Filipe Miranda da Silva
1161149

2021

Instituto Superior de Engenharia do Porto
Departamento de Engenharia Mecânica

CARACTERIZAÇÃO QUANTITATIVA E QUALITATIVA DO EFLUENTE DA REGENERAÇÃO DAS RESINAS E DA NANOFILTRAÇÃO NA RAR AÇÚCAR

Rui Filipe Miranda da Silva
1161149

Dissertação apresentada ao Instituto Superior de Engenharia do Porto para cumprimento dos requisitos necessários à obtenção do grau de Mestre em Energias Sustentáveis, realizada sob a orientação da Doutora Sónia Adriana Figueiredo e coorientação da Doutora Nídia de Sá Caetano.

2021

Instituto Superior de Engenharia do Porto
Departamento de Engenharia Mecânica

JÚRI

Presidente

Doutor Manuel Carlos Malheiro de Carvalho Felgueiras
Professor Adjunto do Instituto Superior de Engenharia do Porto

Orientador

Doutora Sónia Figueiredo
Professor Adjunto do Instituto Superior de Engenharia do Porto

Coorientador

Doutora Nídia de Sá Caetano
Professor Coordenador do Instituto Superior de Engenharia do Porto

Supervisor

Engenheiro Delfim Alves Lopes
Gestor da Qualidade da RAR - Refinarias de Açúcar Reunidas, S.A

Arguente

Doutora Carmen Susana de Deus Rodrigues
Investigadora do LEPABE, FEUP

AGRADECIMENTOS

Gostaria de agradecer ao Engenheiro Delfim e à RAR Açúcar por me possibilitar a realização deste projeto e pelo apoio fornecido durante as etapas do mesmo.

A todo o pessoal do laboratório, pela ajuda fornecida e pela aprendizagem que me foi dada durante todo o processo de estágio, assim como aos operadores que em todos os momentos se mostraram recetivos a ajudar e a tirar qualquer dúvida sobre o processo fabril.

À Engenheira Sónia Figueiredo e à Engenheira Nídia Caetano pela disponibilidade, ensinamento e apoio durante a dissertação.

Aos meus pais, avós, e tia pela educação fornecida durante todos estes anos e pela enorme capacidade de compreensão e ajuda em momentos difíceis e por fim à minha namorada pelo apoio, atenção e ajuda durante todo o processo da dissertação. A todos eles o meu muito obrigado.

A Prof.^a Sónia Adriana Figueiredo, orientadora desta dissertação, é membro integrado do LAQV/REQUIMTE – Laboratório Associado para a Química Verde/Rede de Química e Tecnologia, financiado pela FCT/ MCTES através de fundos nacionais (UIDB/50006/2020).

A Prof.^a Nídia de Sá Caetano, orientadora desta dissertação, é membro integrado do LEPABE – Laboratório de Engenharia de Processos, Ambiente Biotecnologia e Energia, financiado pela Unidade de Investigação UID/EQU/00511/2020 - Laboratório de Engenharia de Processos, Ambiente, Biotecnologia e Energia – LEPABE - financiado por fundos nacionais através da FCT/MCTES (PIDDAC).



PALAVRAS-CHAVE

Águas residuais; Cloretos; Indústria da refinação do açúcar; Nanofiltração; Regeneração; Resinas de permuta iónica.

RESUMO

Os efluentes gerados no processo de refinação do açúcar devem ser tratados de forma respeitar normas de descarga e a minimizar o impacto que os mesmos criam.

Existem algumas vantagens no tratamento de efluentes industriais em conjunto com as águas residuais domésticas, nomeadamente ao nível dos nutrientes (muitas vezes em falta nas águas residuais industriais), mas também devem ser evitadas concentrações elevadas de alguns poluentes, que poderiam ser prejudiciais aos tratamentos biológicos implementados nas estações de tratamento de águas municipais.

Desta forma existem valores máximos para a descarga dos efluentes industriais nos coletores municipais, que são definidos pela entidade gestora do sistema, neste caso pelas Águas do Porto.

Os valores máximo admissíveis (VMA) aplicados à RAR Açúcar são os seguintes, 3 mS/cm para a condutividade, 2000 mg/L para os cloretos, 6-9 para o pH, 1000 mg/L para os sólidos suspensos totais (SST) e 1000 mg O₂/L para a carência química de oxigénio (CQO).

Os efluentes das várias etapas do processo de refinação, incluem condensados, águas residuais provenientes do vazamento/lavagem de equipamentos, da purga das caldeiras, da descoloração e da nanofiltração.

Após um estudo realizado anteriormente na RAR Açúcar, que se baseou na caracterização (quantitativa e qualitativa) dos efluentes processuais, concluiu-se que o efluente proveniente da nanofiltração possuía uma carga poluente muito elevada.

Desta forma, começou-se por estudar o processo de nanofiltração e percebeu-se que o efluente gerado por este continha salmoura (mistura de água e cloreto de sódio) e corantes.

A salmoura é usada para a regeneração das resinas de permuta iónica usadas na descoloração. Quando as concentrações de sal no efluente proveniente desta etapa são suficientemente elevadas, realiza-se o seu tratamento por nanofiltração, resultando o permeado que é reaproveitado e inserido novamente no sistema e o retido, ou concentrado, que é enviado para a estação elevatória e daí para o coletor municipal.

Para estimar as quantidades de sal que são enviadas para a estação elevatória, realizou-se um balanço material, onde se concluiu que na regeneração das resinas era usado um total 1568 kg de sal, sendo que deste, 52% (815 kg) é reaproveitado através da nanofiltração, 34% (528 kg) fica retido nas resinas e 14% (225 kg) é desperdiçado. Como diariamente ocorrem duas regenerações das resinas e duas nanofiltrações, concluiu-se que a quantidade de sal enviada para a estação elevatória é significativa e aumenta a

carga inorgânica do efluente global devido à elevada quantidade de cloretos que estas águas residuais contêm.

Assim, procedeu-se a uma análise geral com o intuito de perceber o impacto que cada uma destas águas residuais poderia causar no efluente global. A definição do plano de amostragem baseou-se num trabalho realizado anteriormente, e foram definidos quatro pontos de recolha: à saída da regeneração das resinas de permuta iónica, à saída da nanofiltração e no início da estação elevatória (A), local onde chegam as várias correntes que contribuem para o efluente global, e no fim (B), de onde é feita a bombagem para o coletor municipal. A recolha de amostras realizou-se em cinco dias diferentes, e foram medidos os seguintes parâmetros: cloretos, condutividade, pH, SST e CQO.

Concluiu-se que a contribuição do efluente proveniente da regeneração das resinas é muito significativa para o efluente final, já que os valores dos parâmetros são muito superiores aos admitidos para descarga no coletor municipal, excetuando o pH que não é muito afetado por este efluente.

Foram analisados separadamente os dois processos, regeneração das resinas e nanofiltração. Retiraram-se amostras da regeneração das resinas e quinze minutos depois retiraram-se amostras da estação elevatória nos dois pontos de recolha, A e B. Para a nanofiltração realizou-se o mesmo procedimento, no entanto, como a descarga é direta, apenas se retirou uma amostra do efluente da nanofiltração e várias amostras nos dois pontos de recolha A e B da estação elevatória durante a descarga deste.

As amostras da estação elevatória, durante a descarga do efluente da regeneração das resinas e da nanofiltração apresentaram as seguintes médias: no ponto de recolha A respetivamente, 18,5 e 3,68 mS/cm, 8634 e 847 mg/L de cloretos, 5,0 de pH, 1733 e 6822 mg/L de SST, 17,0 e 36,0 g O₂/L de CQO; no ponto de recolha B obtiveram-se os seguintes valores, 13,6 e 5,23 mS/cm, 5431 e 1562 mg/L de cloretos, 4,2 e 4,1 de pH, 3179 e 5984 mg/L de SST, 47,9 e 49,3 g O₂/L de CQO.

A partir da análise destes valores concluiu-se que o efluente da regeneração das resinas de permuta iónica afeta de forma mais acentuada o efluente final, devido ao elevado volume que é enviado para a estação elevatória. Apesar das águas residuais provenientes da nanofiltração apresentarem concentrações mais elevadas do que as provenientes da regeneração, devido ao seu baixo volume (1 m³), não afetam tão significativamente as concentrações das águas residuais finais.

KEYWORDS

Chlorides; Ion exchange resins; Nanofiltration; Regeneration; Sugar refining industry; Wastewaters.

ABSTRACT

The effluents generated from the sugar refining process must be treated to respect discharge standards and minimize the impact they create.

There are some advantages in treating industrial effluents together with domestic wastewater, namely in terms of nutrients (often lacking in industrial wastewater), but high concentrations of some pollutants should also be avoided, which could be harmful to the biological treatments implemented in municipal wastewater treatment plants.

Thus, there are maximum values for the discharge of industrial effluents in municipal collectors, which are defined by the managing entity of the system, in this case Águas do Porto.

The maximum admissible values (MAV) applied to the RAR Açúcar are the following: 3 mS/cm for conductivity, 2000 mg/L for chlorides, 6-9 for pH, 1000 mg/L for total suspended solids (TSS) and 1000 mg O₂/L for chemical oxygen demand (COD).

The effluents from the various stages of the refining process, include condensate, wastewater from equipment leakage/washing, boiler purge, decolorization and nanofiltration.

After a previous study carried out at RAR Açúcar, which was based on the characterization (quantitative and qualitative) of the process effluents, it was concluded that the effluent from nanofiltration had a very high pollutant load.

Thus, the nanofiltration process was studied and it was noticed that the effluent generated by this process contained brine (a mixture of water and sodium chloride) and dyes.

The brine is used for regeneration of the ion exchange resins used in decolorization. When the salt concentrations in the effluent from this stage are high enough, it is treated by nanofiltration, resulting in the permeate that is reused and fed back into the system and the retained, or concentrate, that is sent to the pumping station and from there to the municipal collector.

To estimate the quantities of salt that are sent to the pumping station, a material balance was carried out, which allowed to conclude that in the regeneration of resins a total of 1568 kg of salt was used, of which 52% (815 kg) is reused through nanofiltration, 34% (528 kg) is retained in the resins and 14% (225 kg) is wasted. As two regenerations of the resins and two nanofiltrations occur daily, it was concluded that the quantity of salt sent to the pumping station is significant and increases the inorganic load of the global effluent due to the high quantity of chlorides that these wastewaters contain.

Therefore, a general analysis was carried out aiming to understand the impact that each of these wastewaters could cause in the global effluent. The definition of the sampling plan was based on previous work, and four collection points were defined: at the exit of the ion exchange resin regeneration, at the exit of the nanofiltration and at the beginning of the pumping station (A), where the various currents that contribute to the overall effluent arrive, and at the end (B), from where the pumping to the municipal collector is done. Sampling took place on five different days, and the following parameters were measured: chlorides, conductivity, pH, TSS and COD.

It was concluded that the contribution of the wastewater from the regeneration of resins is very significant for the final effluent, since the values of the parameters are much higher than those allowed for discharge into the municipal collector, except the pH that is not much affected by this effluent.

Samples were also taken from the nanofiltration effluent, and it was noticed that its load was quite high. The two processes, resin regeneration and nanofiltration, were analyzed separately. Samples were taken from the resin regeneration as well as from the pumping station (fifteen minutes later) at sampling points A and B. For nanofiltration the same procedure was performed, however, as the discharge is direct, only one sample was taken from the nanofiltration effluent, and several samples were taken from the pumping station during its discharge.

The samples from the pumping station, during the discharge of the effluent from resin regeneration and nanofiltration revealed the following averages at collection point A respectively, 18.5 and 3.68 mS/cm conductivity, 8634 and 847 mg/L chlorides, 5.0 pH, 1733 and 6822 mg/L TSS, 17.0 and 36.0 g O₂/L COD. At collection point B, the following values were obtained: 13.6 and 5.23 mS/cm conductivity, 5431 and 1562 mg/L chlorides, 4.2 and 4.1 pH, 3179 and 5984 mg/L TSS, 47.9 and 49.3 g O₂/L COD.

From the analysis of these values, it was concluded that the effluent from the regeneration of ion exchange resins affects the final effluent more markedly, due to the high volume that is sent to the pumping station. Although wastewater from nanofiltration has higher concentrations than wastewater from regeneration, due to its lower volume (1 m³), it does not significantly affect the final wastewater.

LISTA DE SÍMBOLOS E ABREVIATURAS

Lista de Siglas

RAR	Refinarias de açúcar reunidas
DVB	Divinilbenzeno
LCP	Laboratório de controlo do processo
MF	Microfiltração
UF	Ultrafiltração
NF	Nanofiltração
OI	Osmose Inversa
R	Resina
ST	Sólidos totais
SST	Sólidos suspensos totais
SDT	Sólidos dissolvidos totais
SVT	Sólidos voláteis totais
SFT	Sólidos fixos totais
SSV	Sólidos suspensos voláteis
SSF	Sólidos suspensos fixos
SDV	Sólidos dissolvidos voláteis
SDF	Sólidos dissolvidos fixos
SD	Sólidos sedimentáveis
I	Intensidade da corrente elétrica
T	Tensão
R	Resistência elétrica
G	Condutância
d	Distância
a	Área
K	Constante da célula
k	Condutividade
CBO ₅ ²⁰	Carência biológica de oxigénio a uma temperatura de 20°C durante um período de incubação de 5 dias
CQO	Carência química de oxigénio
VLE	Valores limite de emissão
VMA	Valores máximos admissíveis

Lista de Abreviaturas

M_{NaCl}^{Reg}	Massa de cloreto de sódio enviada para a regeneração
M_{NaCl}^{ETAR1}	Massa de cloreto de sódio enviada para a ETAR proveniente da regeneração
$M_{NaCl}^{Resinas}$	Massa de cloreto de sódio que fica retida nas resinas
M_{NaCl}^{Nano}	Massa de cloreto de sódio enviada para a nanofiltração proveniente da regeneração
M_{NaCl}^{ETAR2}	Massa de sal enviada para a ETAR proveniente da nanofiltração
$M_{NaCl}^{Permeado}$	Massa de sal reaproveitada pela nanofiltração
Q_{NaCl}	Caudal de cloreto de sódio
$Q_{Águas}$	Caudal de águas
$A_{cilindro}$	Área do cilindro
h_{ref}	Altura de referência
h_{final}	Altura final
$t_{esvaziamento}$	Tempo de esvaziamento
$t_{enchimento}$	Tempo de enchimento
C_{NaCl}	Concentração de cloreto de sódio
c	Concentração de cloretos
t_{regal}	Tempo de passagem do sal no leito de resinas
$Q_{permeado}$	Caudal de permeado
FD	Fator de diluição
V_{AgNO_3}	Volume de nitrato de prata
$\bar{x}$	Média
$\bar{x}_{final}$	Média final
$\bar{x}_{total}$	Média total
Q	Caudal
Q_{sal}	Caudal de sal

Lista de Unidades

Ω	Ohm
A	Ampere
V	Volt
cm	centímetro
S	Siemens
°C	Grau celsius
g	Grama
° Brix	Grau brix
g/L	Grama por litro
h	hora
kg	quilograma
m ³ /h	Metro cúbico por hora
S/cm	Siemens por centímetro
mS/cm	Milisiemens por centímetro
min	minuto
mL	mililitro
mg/L	Miligrama por litro
kg/m ³	Quilograma por metro cúbico
° Bé	Graus de Baumé
kg/min	Quilograma por minuto
Kg/cm ²	Quilograma por centímetro ao quadrado
m	Metro
μm	Micrómetro
$\mu\text{S/cm}$	Microsiemens por centímetro
cm ²	Centímetro ao quadrado
cm ⁻¹	Centímetro elevado a menos um
m ² /m ³	Metro quadrado por metro cúbico
mL	Mililitros

ÍNDICE DE FIGURAS

FIGURA 2.1 - FLUXOGRAMA DE REFINAÇÃO DO AÇÚCAR	7
FIGURA 2.2 - MECANISMO DE PREPARAÇÃO DE UMA RESINA DE PERMUTA IÓNICA (ADAPTADO DE [3])	11
FIGURA 2.3 - SISTEMA DE DESCOLORAÇÃO I	14
FIGURA 2.4 - BASE DE TRABALHO DE UM SISTEMA DE DESCOLORAÇÃO	17
FIGURA 3.1 - ESQUEMA DE SEPARAÇÃO POR MEMBRANAS	25
FIGURA 3.2 - NANOFILTRAÇÃO.....	27
FIGURA 3.3 - MEMBRANA EM ESPIRAL (ADAPTADO DE [9])	29
FIGURA 3.4 - ESQUEMA GERAL DA SEPARAÇÃO DOS SÓLIDOS.....	34
FIGURA 3.5 - ESQUEMA DE SEPARAÇÃO DOS SÓLIDOS TOTAIS	34
FIGURA 3.6 - ESQUEMA DE SEPARAÇÃO DAS FRAÇÕES DOS SÓLIDOS TOTAIS	35
FIGURA 3.7 - ESQUEMA DE SEPARAÇÃO DAS FRAÇÕES DOS SÓLIDOS TOTAIS	35
FIGURA 3.8 - ESQUEMA DE SEPARAÇÃO DAS FRAÇÕES DOS SÓLIDOS DISSOLVIDOS TOTAIS	35
FIGURA 4.1 - FLUXO DE SALMOURA.....	40
FIGURA 4.2 - CURVA DE CALIBRAÇÃO	42
FIGURA 4.3 - FLUXOGRAMA DA ENTRADA DE SALMOURA NA REGENERAÇÃO DAS RESINAS.....	43
FIGURA 4.4 - FLUXOGRAMA DE SAÍDA DE SALMOURA DA REGENERAÇÃO DAS RESINAS	44
FIGURA 4.5 - CURVA DE CONCENTRAÇÃO DE CLORETO DE SÓDIO	45
FIGURA 4.6 - FLUXOGRAMA DE SALMOURA NA NANOFILTRAÇÃO.....	47
FIGURA 4.7 - FLUXOGRAMA DO BALANÇO GLOBAL DE MASSA DE SALMOURA	49
FIGURA 4.8 - BALANÇO GLOBAL	49
FIGURA 4.9 - REPRESENTAÇÃO GRÁFICA DOS VALORES DE CONDUTIVIDADE DAS AMOSTRAS RECOLHIDAS DA ESTAÇÃO ELEVATÓRIA DE 26 DE ABRIL A 10 DE MAIO DE 2021, JUNTAMENTE COM O VMA PERMITIDO	51
FIGURA 4.10 - REPRESENTAÇÃO GRÁFICA DOS VALORES DA CONCENTRAÇÃO DE CLORETOS DAS AMOSTRAS RECOLHIDAS DA ESTAÇÃO ELEVATÓRIA DE 26 DE ABRIL A 10 DE MAIO DE 2021, JUNTAMENTE COM O VMA PERMITIDO	52
FIGURA 4.11 - REPRESENTAÇÃO GRÁFICA DOS VALORES DE PH DAS AMOSTRAS RECOLHIDAS DA ESTAÇÃO ELEVATÓRIA DE 26 DE ABRIL A 10 DE MAIO DE 2021, JUNTAMENTE COM O VALOR MÁXIMO E MÍNIMO PERMITIDO	53
FIGURA 4.12 - REPRESENTAÇÃO GRÁFICA DOS VALORES DE SST DAS AMOSTRAS RECOLHIDAS DA ESTAÇÃO ELEVATÓRIA DE 26 DE ABRIL A 10 DE MAIO DE 2021, JUNTAMENTE COM O VMA PERMITIDO.....	53

FIGURA 4.13 - REPRESENTAÇÃO GRÁFICA DOS VALORES DE CQO DAS AMOSTRAS RECOLHIDAS DA ESTAÇÃO ELEVATÓRIA DE 26 DE ABRIL A 10 DE MAIO DE 2021, JUNTAMENTE COM O VMA PERMITIDO	54
FIGURA 4.14 - REPRESENTAÇÃO GRÁFICA DOS VALORES DE CONDUTIVIDADE DAS AMOSTRAS RECOLHIDAS À SAÍDA DA REGENERAÇÃO E NO PONTO A E B DA ESTAÇÃO ELEVATÓRIA COM AS RESPECTIVAS HORAS DE RECOLHA E VMA.....	57
FIGURA 4.15 - REPRESENTAÇÃO GRÁFICA DOS VALORES DA CONCENTRAÇÃO DE CLORETOS DAS AMOSTRAS RECOLHIDAS À SAÍDA DA REGENERAÇÃO E NO PONTO A E B DA ESTAÇÃO ELEVATÓRIA COM AS RESPECTIVAS HORAS DE RECOLHA E VMA.....	59
FIGURA 4.16 - REPRESENTAÇÃO GRÁFICA DOS VALORES DE PH DAS AMOSTRAS RECOLHIDAS À SAÍDA DA REGENERAÇÃO E NO PONTO A E B DA ESTAÇÃO ELEVATÓRIA COM AS RESPECTIVAS HORAS DE RECOLHA E VALOR MÁXIMO E MÍNIMO PERMITIDO	61
FIGURA 4.17 - REPRESENTAÇÃO GRÁFICA DOS VALORES DOS SST DAS AMOSTRAS RECOLHIDAS À SAÍDA DA REGENERAÇÃO E NO PONTO A E B DA ESTAÇÃO ELEVATÓRIA COM AS RESPECTIVAS HORAS DE RECOLHA E VMA	62
FIGURA 4.18 - REPRESENTAÇÃO GRÁFICA DOS VALORES DE CQO DAS AMOSTRAS RECOLHIDAS À SAÍDA DA REGENERAÇÃO E NO PONTO A E B DA ESTAÇÃO ELEVATÓRIA COM AS RESPECTIVAS HORAS DE RECOLHA E VMA	64
FIGURA 4.19 - REPRESENTAÇÃO GRÁFICA DOS VALORES DE CONDUTIVIDADE DAS AMOSTRAS RECOLHIDAS NO PONTO A E B DA ESTAÇÃO ELEVATÓRIA COM AS RESPECTIVAS HORAS DE RECOLHA E VMA	65
FIGURA 4.20 - REPRESENTAÇÃO GRÁFICA DOS VALORES DA CONCENTRAÇÃO DE CLORETOS DAS AMOSTRAS RECOLHIDAS NO PONTO A E B DA ESTAÇÃO ELEVATÓRIA COM AS RESPECTIVAS HORAS DE RECOLHA E VMA	67
FIGURA 4.21 - REPRESENTAÇÃO GRÁFICA DOS VALORES DE PH DAS AMOSTRAS RECOLHIDAS NO PONTO A E B DA ESTAÇÃO ELEVATÓRIA COM AS RESPECTIVAS HORAS DE RECOLHA E VALOR MÁXIMO E MÍNIMO PERMITIDO	69
FIGURA 4.22 - REPRESENTAÇÃO GRÁFICA DOS VALORES DOS SST DAS AMOSTRAS RECOLHIDAS NO PONTO A E B DA ESTAÇÃO ELEVATÓRIA COM AS RESPECTIVAS HORAS DE RECOLHA E O VMA	70
FIGURA 4.23 - REPRESENTAÇÃO GRÁFICA DOS VALORES DE CQO DAS AMOSTRAS RECOLHIDAS NO PONTO A E B DA ESTAÇÃO ELEVATÓRIA COM AS RESPECTIVAS HORAS DE RECOLHA E O VMA	72
FIGURA 7.1 - CERTIFICADO DE CALIBRAÇÃO	99

ÍNDICE DE TABELAS

TABELA 2.1 - SENTIDOS DE ESCOAMENTO E AS RESPECTIVAS VÁLVULAS	15
TABELA 2.2 - VALORES LIMITES DE EMISSÃO (VLE) NA DESCARGA DE ÁGUAS RESIDUAIS (EXTRAÍDO DO DECRETO-LEI Nº 236/98)	20
TABELA 2.3 - VALORES MÁXIMOS ADMISSÍVEIS (VMA) DOS PARÂMETROS MAIS IMPORTANTES PARA A DESCARGA DO EFLUENTE DA RAR AÇÚCAR (ADAPTADO DE [22]).....	21
TABELA 2.4 - PENALIZAÇÃO POR DESCARGA MÉDIA ACIMA DO VALOR MÁXIMO DE CQO E CONDUTIVIDADE (ADAPTADO DE [21])	21
TABELA 4.1 - VALORES DO CAUDAL, DA CONCENTRAÇÃO E DA MASSA DE NaCl À ENTRADA DA REGENERAÇÃO.....	44
TABELA 4.2 - MASSA DE NaCl QUE É DIRECIONADA PARA A ETAR, NANOFILTRAÇÃO E FICA RETIDA NAS RESINAS.....	46
TABELA 4.3 - VALORES DO CAUDAL DE PERMEADO, DA CONCENTRAÇÃO DE NaCl E DAS MASSAS DE PERMEADO E REJEITADO	48
TABELA 4.4 - VALORES DAS MÉDIAS DAS AMOSTRAS DO EFLUENTE DA NANOFILTRAÇÃO DO DIA 26 DE ABRIL A 10 DE MAIO DE 2021 COM A RESPECTIVA MÉDIA FINAL.	55
TABELA 4.5 - VALORES MÉDIOS DOS DIFERENTES DOS EFLUENTES PROVENIENTES DA REGENERAÇÃO DAS RESINAS E DA NANOFILTRAÇÃO, NOS PONTOS DE RECOLHA A E B	73
TABELA 4.6 - VALORES MÉDIOS DOS DIFERENTES PARÂMETROS DAS AMOSTRAS DA ESTAÇÃO ELEVATÓRIA DURANTE A DESCARGA DOS DOIS EFLUENTES NOS PONTOS DE RECOLHA A E B	73
TABELA 4.7 - VALORES MÉDIOS DA ESTAÇÃO ELEVATÓRIA ANTES E APÓS A DESCARGA DO EFLUENTE DA REGENERAÇÃO PARA A CONDUTIVIDADE E CQO E RESPECTIVAS PENALIZAÇÕES	75
TABELA 4.8 - VALORES MÉDIOS DE CQO E CONDUTIVIDADE DAS AMOSTRAS DA ESTAÇÃO ELEVATÓRIA NOS DOIS PONTOS DE RECOLHA DURANTE A DESCARGA DOS DOIS EFLUENTES E RESPECTIVAS PENALIZAÇÕES.....	75
TABELA 7.1 - VLE DESCRITOS NO ANEXO XVIII DO DECRETO-LEI Nº 236/98 (ADAPTADO DO DECRETO-LEI Nº 236/98)	89
TABELA 7.2 - VMA DESCRITOS NO ANEXO XXI DO REGULAMENTO SMAS, 2019, P.108 (ADAPTADO DE [22])	91
TABELA 7.3 - VALORES DO VOLUME GASTO DE NITRATO DE PRATA (VAgNO_3) EM ML, AS RESPECTIVAS MÉDIAS ($\bar{x}$) ,O FATOR DE DILUIÇÃO APLICADO (FD) E CONCENTRAÇÃO DE NaCl (CNaCl) EM G/L	92
TABELA 7.4 - CIRCUNFERÊNCIA DO TANQUE T-3551 EM M, COM O RESPECTIVO RAIOS EM M E ÁREA (ACILINDRO) EM M^2	93
TABELA 7.5 - VALORES OBTIDOS DAS ALTURAS MEDIDAS (H_{FINAL} E H_{REF}) EM M, ASSIM COMO O TEMPO DE Esvaziamento (TESVAZIAMENTO) EM H, O VOLUME GASTO DE NITRATO DE PRATA (VAgNO_3)	

EM ML, COM A RESPETIVA MÉDIA ($\bar{x}$) E O FATOR DE DILUIÇÃO APLICADO (FD) E O TEMPO DE PASSAGEM DO SAL (TREGSAL) EM H	93
TABELA 7.6 - CONDUTIVIDADE (K) EM MS/CM, CAUDAL DE SAÍDA EM KG/MIN E CONCENTRAÇÃO DE NaCl EM G/L AO LOGO DO TEMPO	95
TABELA 7.7 - VALORES OBTIDOS DAS ALTURAS MEDIDAS (H _{FINAL} E H _{REF}) EM M, ASSIM COMO O TEMPO DE ENCHIMENTO (T _{ENCHIMENTO}) EM H, O VOLUME GASTO DE NITRATO DE PRATA (V _{AGNO3}) EM ML, COM A RESPETIVA MÉDIA ($\bar{x}$) E O FATOR DE DILUIÇÃO APLICADO (FD) E O TEMPO DA NANOFILTRAÇÃO (T _{NANO}) EM H	97
TABELA 7.8 - VALORES DE CONDUTIVIDADE (K) EM MS/CM OBTIDOS ANTES E APÓS A REGENERAÇÃO E NANOFILTRAÇÃO COM AS RESPETIVAS MÉDIAS ($\bar{x}$, $\bar{x}_{antes}$ e $\bar{x}_{após}$) E VMA NOS CINCO DIFERENTES DIAS.	ERRO! MARCADOR NÃO DEFINIDO.
TABELA 7.9 - VALORES DO VOLUME GASTO DE VAGNO ₃ EM ML ANTES E APÓS A REGENERAÇÃO E NANOFILTRAÇÃO COM AS RESPETIVAS MÉDIAS ($\bar{x}$), CONCENTRAÇÃO DE CLORETOS (C) EM MG/L E MÉDIAS ANTES E APÓS ($\bar{x}_{antes}$ e $\bar{x}_{após}$) E VMA.....	ERRO! MARCADOR NÃO DEFINIDO.
TABELA 7.10 - VALORES DE PH OBTIDOS ANTES E APÓS A REGENERAÇÃO E NANOFILTRAÇÃO COM AS RESPETIVAS MÉDIAS ($\bar{x}$, $\bar{x}_{antes}$ e $\bar{x}_{após}$) NOS CINCO DIFERENTES DIAS E O RESPECTIVO VALOR MÍNIMO E MÁXIMO PERMITIDO	ERRO! MARCADOR NÃO DEFINIDO.
TABELA 7.11 - VALORES DAS MASSAS INICIAL E FINAL EM G, COM OS RESPETIVOS SST EM MG/L ANTES E APÓS A REGENERAÇÃO E NANOFILTRAÇÃO COM AS RESPETIVAS MÉDIAS ANTES E APÓS ($\bar{x}_{antes}$ e $\bar{x}_{após}$) E VMA	ERRO! MARCADOR NÃO DEFINIDO.
TABELA 7.12 - VALORES DE CQO EM MG O ₂ /L OBTIDOS ANTES E APÓS A REGENERAÇÃO E NANOFILTRAÇÃO COM AS RESPETIVAS MÉDIAS ANTES E APÓS ($\bar{x}_{antes}$ e $\bar{x}_{após}$) E VMA NOS CINCO DIFERENTES DIAS.	ERRO! MARCADOR NÃO DEFINIDO.
TABELA 7.13 - VALORES OBTIDOS DA CONDUTIVIDADE (K) EM MS/CM, DO EFLEUNTE DA NANOFILTRAÇÃO EM CINCO DIFERENTES DIAS COM AS RESPETIVAS MÉDIAS ($\bar{x}$ E $\bar{x}_{total}$) E VMA.....	ERRO! MARCADOR NÃO DEFINIDO.
TABELA 7.14 - VALORES DO VOLUME GASTO DE VAGNO ₃ EM ML DO EFLUENTE DA NANOFILTRAÇÃO COM AS RESPETIVAS MÉDIAS ($\bar{x}$), CONCENTRAÇÃO DE CLORETOS (C) EM MG/L EM CINCO DIFERENTES DIAS, E MÉDIA TOTAL ($\bar{x}_{total}$) COM O RESPECTIVO VMA.....	ERRO! MARCADOR NÃO DEFINIDO.
TABELA 7.15 - VALORES DE PH OBTIDOS DO EFLUENTE DA NANOFILTRAÇÃO EM CINCO DIFERENTES DIAS, COM AS RESPETIVAS MÉDIAS ($\bar{x}$ E $\bar{x}_{total}$) E VALOR MÁXIMO E MÍNIMO PERMITIDOS	ERRO! MARCADOR NÃO DEFINIDO.
TABELA 7.16 - VALORES DAS MASSAS INICIAL E FINAL EM G, COM OS RESPETIVOS SST EM MG/L DO EFLUENTE DA NANOFILTRAÇÃO EM CINCO DIFERENTES DIAS COM A RESPETIVA MÉDIA ($\bar{x}_{total}$) E VMA	ERRO! MARCADOR NÃO DEFINIDO.
TABELA 7.17 - VALORES OBTIDOS DE CQO EM MG O ₂ /L, DO EFLUENTE DA NANOFILTRAÇÃO EM CINCO DIFERENTES DIAS COM A RESPETIVA MÉDIA ($\bar{x}_{total}$) E VMA....	ERRO! MARCADOR NÃO DEFINIDO.

TABELA 7.18 - VALORES DE CONDUTIVIDADE (K) EM MS/CM OBTIDOS NAS AMOSTRAS DA ESTAÇÃO ELEVATÓRIA E DA REGENERAÇÃO DAS RESINAS COM AS RESPETIVAS MÉDIAS (x e x_{total}) EM DIFERENTES INSTANTES E O VMA..... **ERRO! MARCADOR NÃO DEFINIDO.**

TABELA 7.19 - VALORES DO VOLUME GASTO DE $AgNO_3$ (V_{AgNO_3}) EM ML, E DA CONCENTRAÇÃO DE CLORETOS (C) EM MG/L DAS AMOSTRAS DA ESTAÇÃO ELEVATÓRIA E DA REGENERAÇÃO DAS RESINAS COM AS RESPETIVAS MÉDIAS (x e x_{total}) EM DIFERENTES INSTANTES E O VMA..... **ERRO! MARCADOR NÃO DEFINIDO.**

TABELA 7.20 - VALORES DE PH OBTIDOS NA ESTAÇÃO ELEVATÓRIA E NA REGENERAÇÃO DAS RESINAS COM AS RESPETIVAS MÉDIAS (x e x_{total}) EM DIFERENTES INSTANTES E VALORES MÁXIMOS E MINIMOS PERMITIDOS..... **ERRO! MARCADOR NÃO DEFINIDO.**

TABELA 7.21 - VALORES DAS MASSAS INICIAL E FINAL EM G, COM OS RESPETIVOS SST EM MG/L NA ESTAÇÃO ELEVATÓRIA E NA REGENERAÇÃO DAS RESINAS EM DIFERENTES INSTANTES COM A RESPETIVA MÉDIA (x_{total}) E VMA..... **ERRO! MARCADOR NÃO DEFINIDO.**

TABELA 7.22 – VALORES DE CQO EM MG O_2 /L DA ESTAÇÃO ELEVATÓRIA E DA REGENERAÇÃO DAS RESINAS EM DIFERENTES INSTANTES COM A RESPETIVA MÉDIA TOTAL (x_{total}) E VMA..... **ERRO! MARCADOR NÃO DEFINIDO.**

TABELA 7.23 - VALORES DE CONDUTIVIDADE (K) EM MS/CM OBTIDOS NAS AMOSTRAS DA ESTAÇÃO ELEVATÓRIA E DA REGENERAÇÃO DAS RESINAS COM AS RESPETIVAS MÉDIAS (x e x_{total}) EM DIFERENTES INSTANTES E O VMA..... **ERRO! MARCADOR NÃO DEFINIDO.**

TABELA 7.24 - VALORES DO VOLUME GASTO DE $AgNO_3$ (V_{AgNO_3}) EM ML, E DA CONCENTRAÇÃO DE CLORETOS (C) EM MG/L DAS AMOSTRAS DA ESTAÇÃO ELEVATÓRIA E DA REGENERAÇÃO DAS RESINAS COM AS RESPETIVAS MÉDIAS (x e x_{total}) EM DIFERENTES INSTANTES E O VMA.. **ERRO! MARCADOR NÃO DEFINIDO.**

TABELA 7.25 - VALORES DE PH OBTIDOS NA ESTAÇÃO ELEVATÓRIA E NA REGENERAÇÃO DAS RESINAS COM AS RESPETIVAS MÉDIAS (x e x_{total}) EM DIFERENTES INSTANTES E VALORES MÁXIMOS E MÍNIMOS PERMITIDOS **ERRO! MARCADOR NÃO DEFINIDO.**

TABELA 7.26 - VALORES DAS MASSAS INICIAL E FINAL EM G, COM OS RESPETIVOS SST EM MG/L NA ESTAÇÃO ELEVATÓRIA E NA REGENERAÇÃO DAS RESINAS EM DIFERENTES INSTANTES COM A RESPETIVA MÉDIA (x_{total}) E VMA..... **ERRO! MARCADOR NÃO DEFINIDO.**

TABELA 7.27 – VALORES DE CQO EM MG O_2 /L DA ESTAÇÃO ELEVATÓRIA E DA REGENERAÇÃO DAS RESINAS EM DIFERENTES INSTANTES COM A RESPETIVA MÉDIA TOTAL (x_{total}) E VMA **ERRO! MARCADOR NÃO DEFINIDO.**

TABELA 7.28 - VALORES DE CONDUTIVIDADE (K) EM MS/CM OBTIDOS NAS AMOSTRAS DA ESTAÇÃO ELEVATÓRIA E DA NANOFILTRAÇÃO COM AS RESPETIVAS MÉDIAS (x e x_{total}) EM DIFERENTES INSTANTES E O VMA **ERRO! MARCADOR NÃO DEFINIDO.**

TABELA 7.29 - VALORES DO VOLUME GASTO DE $AgNO_3$ (V_{AgNO_3}) EM ML, E DA CONCENTRAÇÃO DE CLORETOS (C) EM MG/L DAS AMOSTRAS DA ESTAÇÃO ELEVATÓRIA E DA NANOFILTRAÇÃO COM AS RESPETIVAS MÉDIAS (x e x_{total}) EM DIFERENTES INSTANTES E O VMA..... **ERRO! MARCADOR NÃO DEFINIDO.**

TABELA 7.30 - VALORES DE PH OBTIDOS NA ESTAÇÃO ELEVATÓRIA E NA NANOFILTRAÇÃO COM AS RESPETIVAS MÉDIAS ($\bar{x}$ E $\bar{x}_{TOTAL}$) EM DIFERENTES INSTANTES E VALORES MÁXIMOS E MÍNIMOS PERMITIDOS.....**ERRO! MARCADOR NÃO DEFINIDO.**

TABELA 7.31 - VALORES DAS MASSAS INICIAL E FINAL EM G, COM OS RESPETIVOS SST EM MG/L NA ESTAÇÃO ELEVATÓRIA E NA NANOFILTRAÇÃO EM DIFERENTES INSTANTES COM A RESPETIVA MÉDIA ($\bar{x}_{TOTAL}$) E VMA.....**ERRO! MARCADOR NÃO DEFINIDO.**

TABELA 7.32 - VALORES DE CQO EM MG O₂/L DA ESTAÇÃO ELEVATÓRIA E DA NANOFILTRAÇÃO EM DIFERENTES INSTANTES COM A RESPETIVA MÉDIA TOTAL ($\bar{x}_{TOTAL}$) E VMA**ERRO! MARCADOR NÃO DEFINIDO.**

TABELA 7.33 -VALORES DE CONDUTIVIDADE (K) EM MS/CM OBTIDOS NAS AMOSTRAS DA ESTAÇÃO ELEVATÓRIA E DA NANOFILTRAÇÃO COM AS RESPETIVAS MÉDIAS ($\bar{x}$ E $\bar{x}_{TOTAL}$) EM DIFERENTES INSTANTES E O VMA**ERRO! MARCADOR NÃO DEFINIDO.**

TABELA 7.34 - VALORES DO VOLUME GASTO DE AGNO₃ (VAGNO₃) EM ML, E DA CONCENTRAÇÃO DE CLORETOS (C) EM MG/L DAS AMOSTRAS DA ESTAÇÃO ELEVATÓRIA E DA NANOFILTRAÇÃO COM AS RESPETIVAS MÉDIAS ($\bar{x}$ E $\bar{x}_{TOTAL}$) EM DIFERENTES INSTANTES E O VMA**ERRO! MARCADOR NÃO DEFINIDO.**

TABELA 7.35 - VALORES DE PH OBTIDOS NA ESTAÇÃO ELEVATÓRIA E NA NANOFILTRAÇÃO COM AS RESPETIVAS MÉDIAS ($\bar{x}$ E $\bar{x}_{TOTAL}$) EM DIFERENTES INSTANTES E VALORES MÁXIMOS E MÍNIMOS PERMITIDOS.....**ERRO! MARCADOR NÃO DEFINIDO.**

TABELA 7.36 - VALORES DAS MASSAS INICIAL E FINAL EM G, COM OS RESPETIVOS SST EM MG/L NA ESTAÇÃO ELEVATÓRIA E NA NANOFILTRAÇÃO EM DIFERENTES INSTANTES COM A RESPETIVA MÉDIA ($\bar{x}_{TOTAL}$) E VMA.....**ERRO! MARCADOR NÃO DEFINIDO.**

TABELA 7.37 - VALORES DE CQO EM MG O₂/L DA ESTAÇÃO ELEVATÓRIA E DA NANOFILTRAÇÃO EM DIFERENTES INSTANTES COM A RESPETIVA MÉDIA TOTAL ($\bar{x}_{TOTAL}$) E VMA**ERRO! MARCADOR NÃO DEFINIDO.**

ÍNDICE

1	INTRODUÇÃO	1
1.1	Enquadramento Geral.....	1
1.2	Objetivos da Dissertação.....	2
1.3	Estrutura da Dissertação	2
2	PROCESSO DE REFINAÇÃO DO AÇÚCAR NA RAR	7
2.1	Descrição das Etapas do Processo	7
2.1.1	Afinação, Carbonatação e Descoloração	8
2.1.2	Evaporação, Cristalização e Centrifugação.....	9
2.1.3	Secagem e Classificação	9
2.2	Descoloração.....	10
2.2.1	Resinas de Permuta Iónica	10
2.2.2	Sistema de Descoloração	14
2.2.3	Regeneração das Resinas com Salmoura	16
2.3	Impacto Ambiental.....	18
2.3.1	Tipos de Efluente	18
2.3.2	Legislação Aplicada.....	19
3	TRATAMENTO DE ÁGUAS RESIDUAIS	25
3.1	Filtração por Membranas.....	25
3.1.1	Seletividade das Membranas	25
3.1.2	Nanofiltração.....	26
3.2	Parâmetros a Controlar	30
3.2.1	Condutividade	31
3.2.2	Cloretos	32
3.2.3	pH	33
3.2.4	Sólidos	33
3.2.5	Carência Química de Oxigénio	36

4	RESULTADOS E DISCUSSÃO	39
4.1	CARACTERIZAÇÃO DA SALMOURA DOS PROCESSOS DE REGENERAÇÃO E NANOFILTRAÇÃO.....	39
4.2	Análise das Correntes do Processo	39
4.2.1	ETAPA 1 – Monitorizar a Concentração de Cloreto de Sódio	41
4.2.2	ETAPA 2 – Regeneração das Resinas	42
4.2.3	ETAPA 3 – Nanofiltração.....	46
4.2.4	ETAPA 4 – Balanço Global	48
4.3	Análise da Composição das Correntes do Processo.....	50
4.3.1	Plano de Amostragem	50
4.3.2	Análise Geral.....	51
4.3.3	Análise Detalhada.....	55
4.3.4	Comparação dos Efluentes.....	72
4.4	Consequências do Incumprimento	74
4.4.1	Análise Geral.....	74
4.4.2	Análise Detalhada.....	75
5	CONCLUSÕES E SUGESTÕES DE TRABALHOS FUTUROS	79
5.1	Conclusões	79
5.2	Sugestões de Trabalhos Futuros	81
6	REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	85
6.1	Legislação	86
7	ANEXOS.....	89
7.1	Anexo A – Valores Limites de Emissão Descritos no Decreto-Lei nº 236/98.....	89
7.2	Anexo B - Valores Máximos Admissíveis de Parâmetros Característicos das Águas Residuais.....	91
7.3	Anexo C – Curva de Calibração	92
7.4	Anexo D – ETAPA 2.1.....	93

7.5	Anexo E – ETAPA 2.2	95
7.6	Anexo F – ETAPA 3	97
7.7	Anexo G – Métodos Analíticos	98
7.7.1	Cloretos	98
7.7.2	Carência Química de Oxigênio	98
7.7.3	pH	99
7.7.4	Condutividade	100
7.7.5	Sólidos Suspensos Totais	100
7.8	Anexo H – Análise Geral	Erro! Marcador não definido.
7.9	Anexo I – Parâmetros do Efluente da Nanofiltração.....	Erro! Marcador não definido.
7.10	Anexo J – Análise Detalhada: Resinas e Estação Elevatória.....	Erro! Marcador não definido.
7.10.1	Ponto de Recolha A	Erro! Marcador não definido.
7.10.2	Ponto de Recolha B.....	Erro! Marcador não definido.
7.11	Anexo K – Análise Detalhada: Nanofiltração e Estação Elevatória.....	Erro! Marcador não definido.
7.11.1	Ponto de Recolha A	Erro! Marcador não definido.
7.11.2	Ponto de Recolha B.....	Erro! Marcador não definido.

INTRODUÇÃO

- 1.1 Enquadramento Geral
- 1.2 Objetivos da Dissertação
- 1.3 Estrutura da Dissertação

1 INTRODUÇÃO

1.1 Enquadramento Geral

Cada vez mais os efluentes gerados são um problema crescente nas indústrias, existindo uma maior preocupação de minimizar os impactos ambientais criados por estes.

Na RAR Açúcar, foi realizado um estudo que tinha como objetivo caracterizar qualitativamente e quantitativamente os efluentes da empresa.

Desta forma e depois de uma avaliação criteriosa, percebeu-se que a salmoura parecia ser um efluente com um contributo considerável para a carga poluente das águas residuais do processo global.

Os processos que mais contribuem para a carga poluente do efluente da salmoura na RAR Açúcar são a regeneração das resinas e a nanofiltração, focando-se o estudo realizado sobre estas etapas integrantes do processo produtivo.

A regeneração com salmoura faz parte do processo de descoloração do açúcar com recurso a resinas de permuta iónica. O processo consiste na passagem de salmoura por um leito de resinas de forma a permutar o ião corado com o ião cloreto, proveniente da salmoura. Assim, as resinas encontram-se novamente capazes de permutar os corantes do licor de açúcar.

A salmoura é preparada com uma concentração aproximada de 110 g/L, sendo direcionada para a regeneração das resinas. Nesta etapa do processo à medida que o sal penetra na resina e a sua concentração aumenta, os iões de cloreto permutam com os iões corados gerando-se um efluente que contém salmoura e corante.

Durante o processo de regeneração, quando as concentrações de sal são suficientemente elevadas, o efluente é direcionado para a nanofiltração, processo de separação por membranas que se baseia na exclusão molecular, atuando através da repulsão electrostática entre as membranas e as espécies carregadas. Este processo de tratamento da salmoura gera um concentrado ou rejeitado com uma elevada salinidade e uma carga de CQO considerável e um permeado que volta a entrar no ciclo de salmoura.

Assim, com o intuito de perceber o impacto que este efluente tem nas águas residuais do processo global realizaram-se estudos para perceber qual era a quantidade total de salmoura enviada para a estação elevatória e como é que o efluente poderia afetar a mesma, avaliando os parâmetros que são controlados antes da descarga no coletor Municipal pelas Águas do Porto.

1.2 Objetivos da Dissertação

O principal objetivo deste trabalho, focou-se na caracterização quantitativa e qualitativa da salmoura nas águas residuais da RAR Açúcar, devido à elevada carga poluente gerada por este efluente.

Inicialmente realizou-se um balanço material à salmoura, com o intuito de compreender qual seria a quantidade da mesma enviada para a estação elevatória e perceber também se os gastos estavam de acordo com as prospeções da RAR Açúcar. De seguida, realizou-se uma avaliação qualitativa às águas residuais em cinco diferentes dias, onde foram retiradas amostras das águas residuais da estação elevatória antes e após a descarga do efluente da regeneração e da nanofiltração, nos mesmo dias, também se retiraram amostras do efluente da nanofiltração com o intuito de compreender se a carga deste efluente era realmente tão elevada.

Por fim, efetuou-se uma análise específica ao efluente gerado pelos processos da regeneração e nanofiltração, que se baseou na recolha de amostras na estação elevatória ao mesmo tempo que se recolhia à saída da regeneração (com intervalos de amostragem de mais ou menos quinze minutos) de forma a perceber o comportamento das águas residuais imediatamente antes, durante e após o processo.

Para a nanofiltração o processo foi o mesmo, tendo como diferença o facto de a descarga do efluente da regeneração ser contínua e com um volume superior, ao invés do efluente da nanofiltração, onde a descarga é realizada de uma só vez.

Os parâmetros que foram monitorizados foram a carência química de oxigénio (CQO), o pH, os sólidos suspensos totais (SST), os cloretos e a condutividade (k).

1.3 Estrutura da Dissertação

O presente documento divide-se em sete capítulos. No primeiro capítulo faz-se uma breve introdução ao estudo realizado e aos objetivos da presente dissertação.

No segundo capítulo, descrevem-se as etapas do processo de refinação de açúcar, mais especificamente a descoloração e regeneração da salmoura pois são as etapas que geram maior carga poluente.

No terceiro capítulo aborda-se o tema das águas residuais, onde são apresentados tratamentos por membranas, detalhando-se mais o processo da nanofiltração. Neste mesmo capítulo são ainda descritos os parâmetros a controlar nas águas residuais, como por exemplo, a cor, sólidos e condutividade.

No quarto capítulo caracteriza-se a salmoura quantitativamente e qualitativamente, realiza-se a descrição técnica do processo adotado e apresentam-se os resultados obtidos.

Seguem os capítulos cinco e seis. No cinco são enumeradas as conclusões e apresentam-se as propostas para trabalhos futuros. No sexto, estão listadas as referências bibliográficas que serviram de base a este trabalho.

No fim localizam-se os anexos onde se podem consultar os valores medidos e exemplos de cálculo dos resultados obtidos.

PROCESSO DE REFINAÇÃO DO AÇÚCAR NA RAR

- 2.1 Descrição das Etapas do Processo
- 2.2 Descoloração
- 2.3 Impacto Ambiental

2 PROCESSO DE REFINAÇÃO DO AÇÚCAR NA RAR

2.1 Descrição das Etapas do Processo

O processo de refinação do açúcar compreende diversas etapas até ser obtido o produto final.

A matéria-prima que é refinada é denominada de rama, sendo transformada através de diversos processos que se encontram interligados.

A rama encontra-se envolvida por uma película de xarope o que permite a conservação das suas propriedades durante o transporte.

A rama é utilizada pela RAR para a produção de cristais de açúcar refinado, apresenta uma cor acastanhada e é proveniente de origens variadas. O facto desta matéria-prima ser proveniente de diferentes países torna as condições operatórias do processo singulares e muito variáveis.

Os processos que fazem parte da refinação do açúcar desde o tratamento da rama até a classificação do açúcar como produto final são variados e o fluxograma da Figura 2.1 permite uma análise mais simplificada do mesmo.

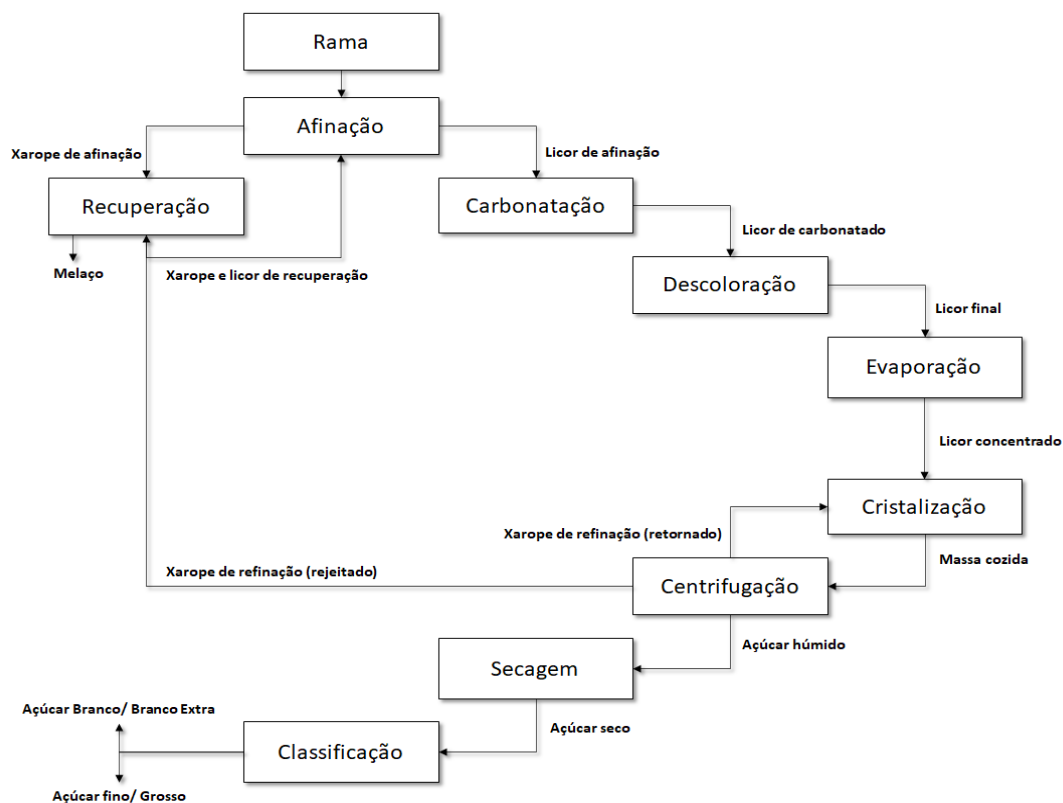


Figura 2.1 - Fluxograma de refinação do açúcar

De seguida será realizada uma análise a cada etapa do processo.

2.1.1 Afinação, Carbonatação e Descoloração

As primeiras três etapas da refinação do açúcar são a afinação, a carbonatação e a descoloração.

No processo de afinação, a rama de açúcar é misturada com o xarope de afinação na amassadora, formando o magma de afinação.

Seguidamente, este magma é enviado para as centrifugas de afinação onde é separado o açúcar afinado do xarope de afinação. À posteriori, o açúcar afinado irá ser dissolvido em águas doces provenientes da carbonatação e de outros pontos da refinaria. A este licor é adicionado o licor de recuperação proveniente de açúcares recuperados por cristalização dos xaropes.

O produto final obtido é denominado licor de afinação. O xarope que é separado nas centrifugas retorna à amassadora, sendo o excesso enviado para a recuperação.

A carbonatação é uma etapa bastante importante no processo de refinaria do açúcar pois elimina as impurezas que existem no licor de afinação.

E adicionado leite de cal (mistura de hidróxido de cálcio em água) ao licor gerado na afinação o que aumenta o pH do licor, sendo este enviado para as torres de saturação, onde é injetado dióxido de carbono (CO_2). Da reação provocada resulta um precipitado que é carbonato de cálcio (CaCO_3). O precipitado, juntamente com o licor de afinação segue para a filtração, onde filtros de elevada eficiência eliminam os compostos insolúveis (precipitados) e parte das impurezas contidas no licor, formando-se as lamelas de carbonatação.

Por fim, o licor passa por um filtro de segurança com filtros rotativos, produzindo-se o licor carbonatado que apresenta uma concentração entre 60 a 68 °Brix. Durante a lavagem dos filtros formam-se águas doces que serão utilizadas na etapa de afinação.

A próxima etapa que é a descoloração tem o intuito de remover grande parte dos compostos que dão cor ao licor carbonatado. O licor passa através de leitos de resina de permuta iónica, onde os corantes ficam retidos durante o ciclo. As resinas têm a propriedade de reter os compostos iónicos corados que estão presentes no licor. O licor que sai das colunas de resinas é denominado de licor final.

Quando um ciclo de descoloração termina, é necessário realizar a lavagem e regeneração das resinas. No processo de regeneração faz-se passar uma solução de salmoura pelas resinas. Esta solução terá de ser tratada tendo em vista a sua reutilização, para tal é realizado um tratamento por nanofiltração.

2.1.2 Evaporação, Cristalização e Centrifugação

Na evaporação, processa-se a concentração, por evaporação de água, do licor final proveniente da etapa de descoloração. Esta operação é efetuada num sistema de evaporadores de duplo efeito.

No primeiro, o licor final é aquecido com vapor através de uma calândra de aquecimento. Os vapores resultantes desta evaporação vão servir para alimentar a calândra de segundo efeito, onde a evaporação se realiza sob vácuo. O vácuo é produzido por um condensador barométrico.

O produto final denomina-se licor concentrado. Na ligação do condensador barométrico ao evaporador existe um condensador tubular para aquecimento de água e recuperação de águas doces.

A etapa que se segue é a cristalização, onde o açúcar dissolvido no licor concentrado e no xarope de refinação, é parcialmente cristalizado, obtendo-se uma mistura designada de massa cozida que é armazenada em mexedores.

A cristalização efetua-se em cristalizadores descontínuos, denominados tachos de vácuo. O licor continua a ser concentrado até ao ponto de saturação; depois de atingir este ponto é adicionada a sementeira (suspensão de açúcar moído em etanol), formando-se os cristais de açúcar.

À posteriori é adicionado licor carbonatado e xarope de refinação até ao enchimento normal do tacho, desta forma, o açúcar continua a cristalizar.

Depois de completada a etapa de centrifugação, a massa cozida proveniente dos mexedores é centrifugada nas centrifugas de refinação, onde se realiza a separação do açúcar húmido do xarope de refinação.

O xarope é armazenado em depósitos, com o intuito de ser reutilizado na cristalização e na recuperação, já o açúcar húmido proveniente das centrifugas é transportado para a secção de secagem através de um sistema de transporte de sólidos.

2.1.3 Secagem e Classificação

A secagem é realizada em duas etapas. Inicialmente, o açúcar é alimentado a um secador rotativo. Neste secador, o açúcar contacta em contracorrente com o ar frio na parte final e com ar quente no início do secador, onde o objetivo é arrefecer o açúcar. A segunda etapa passa pelo arrefecimento através de um permutador de calor.

Após estas etapas o açúcar pode ser classificado e embalado. Por fim, o ar que sai do secador passa por um ciclone onde se realiza a separação do pó de açúcar, originando às águas doces do despoeiramento.

Na fase de classificação o açúcar é separado por granulometria através de peneiros de três andares. O açúcar que fica retido na rede superior é classificado como açúcar grosso. O açúcar retido na rede intermédia e inferior são misturados resultando no

açúcar branco e branco extra. Para classificar o açúcar como fino utiliza-se apenas o que fica retido na rede inferior.

O açúcar que consegue passar pela peneira inferior (pó) é reenviado para a afinação para ser novamente processado.

2.2 Descoloração

A regeneração com salmoura é uma parte integrante da descoloração, e é umas das etapas mais importantes na refinação do açúcar, pois a cor é um dos principais parâmetros de controlo.

É necessária a remoção da cor da rama, do licor filtrado e dos produtos finais e uma vez que se pretende obter no final do processo de refinação açúcar branco.

A remoção dos compostos corados do licor é a definição mais direta do que representa a descoloração, no entanto, o processo apresenta várias etapas subjacentes.

Existem diferentes sistemas para a remoção da cor, entre eles as resinas de permuta iónica e o carvão ativado [1].

Na RAR Açúcar são utilizados sistemas de descoloração por resinas de permuta iónica que consistem em colunas cilíndricas que no seu interior contêm um leito de resinas do tipo aniónicas forte, que irão permutar o ião cloreto da resina com o anião corado do licor, durante a sua passagem pelo sistema.

As resinas removem de forma eficaz os aniões corados, no entanto, é necessária a realização da regeneração com salmoura para repor os iões de cloreto nas resinas [2].

O uso excessivo das resinas leva à incrustação dos corantes nos seus poros, sendo necessária uma regeneração especial de 20 em 20 ciclos. A eficiência da remoção da cor depende também de outros fatores, como o caudal de licor e da quantidade de resina que existe no leito [1].

2.2.1 Resinas de Permuta Iónica

O fenómeno de permuta iónica tem sido observado desde o século XIX, no entanto, este processo só foi reconhecido no início do século XX. Estes processos permutam iões naturais e sintéticos.

Observou-se que minerais relativamente puros, como zeólitos e argilas, exibiam características de permuta iónica [3]. Um revés na utilização desses minerais é o pH da solução, ou seja, em soluções ácidas e alcalinas existe alguma instabilidade, sendo que uma utilização satisfatória dos mesmos apenas se observa em condições quase neutras. No entanto, estes minerais continuam a ser utilizados no tratamento de águas.

Em 1934 sucedeu-se um desenvolvimento significativo quando foi descoberto que alguns polímeros orgânicos sintéticos de elevado peso molecular e com bastantes

grupos ionogénicos como parte integrante, podiam ser utilizados como resinas de permuta iónica, podendo ser considerados sistemas dispersos do tipo gel [3].

O meio disperso é geralmente água e a porção dispersa é o polímero tridimensional da resina de permuta iónica, que é de origem orgânica. As ligações reticuladas entre as cadeias do polímero formam uma matriz tridimensional que impede o movimento das cadeias do polímero.

Uma característica bastante importante que diferencia as resinas de permuta iónica de outros tipos de géis é a presença de grupos funcionais (grupos permutáveis ou ionogénicos). Um dos grupos que geralmente é anexado à matriz é o ácido sulfónico ($-\text{SO}_3\text{H}$).

O número de milimoles do ião permutado pela solução tem de corresponder ao número de milimoles do ião que foi libertado pela resina de permuta [3].

2.2.1.1 Produção das Resinas

A resina de permuta iónica é composta por uma matriz e por grupos funcionais (ionogénicos), que lhe são anexados. A matriz da grande maioria das resinas de permuta iónica empregadas apresenta um copolímero reticulado com divinilbenzeno (DVB), preparado através de uma polimerização.

O tamanho da partícula e a distribuição dos grânulos esféricos obtidos dependem das condições de reação durante a polimerização.

Na sulfonação são obtidas estruturas como as referenciadas na Figura 2.2. Os permutadores de aniões do tipo amónio quaternário são geralmente preparados primeiro pela clorometilação do polímero reticulado e em seguida são tratados com uma amina terciária, como a trimetilamina [3].

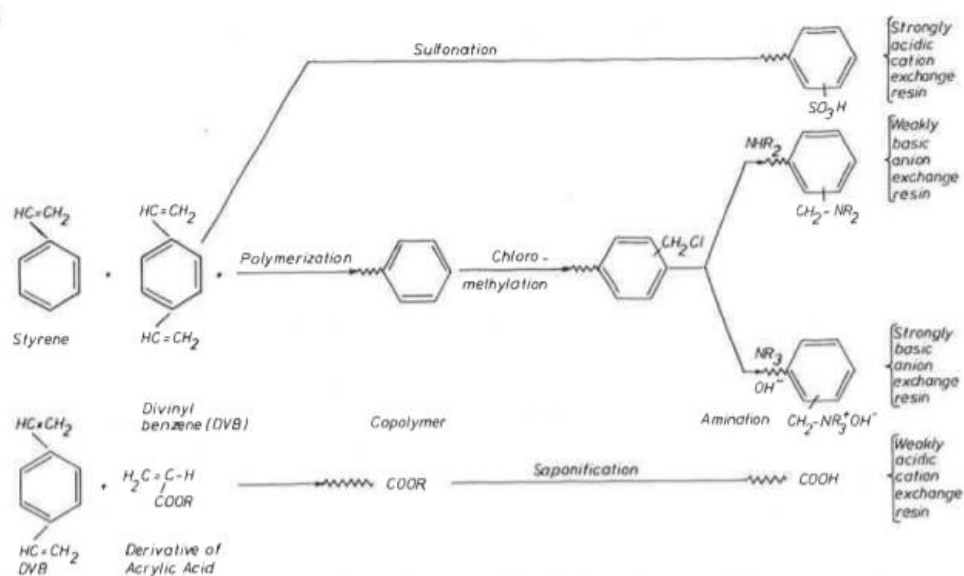


Figura 2.2 - Mecanismo de preparação de uma resina de permuta iónica [3]

Se o polímero clorometilado for tratado com uma amina secundária o permutador resultante é uma amina terciária básica fraca. O tratamento com amoníaco ou aminas primárias resulta na formação de resinas aniônicas polifuncionais.

A capacidade de permuta da resina depende da extensão da clorometilação que não é facilmente controlada como é a sulfonação, podendo ocorrer uma reação secundária entre o grupo clorometil ligado ao anel de benzeno e outro grupo aromático.

Como resultado, as pontes de metileno são formadas entre os núcleos aromáticos vizinhos e se estiverem em cadeias poliméricas diferentes, ligações cruzadas adicionais vão ser introduzidas na cadeia polimérica [3].

A síntese da matriz apresenta uma elevada importância na sua formação, pois afeta as propriedades da rede tridimensional elástica. Se a resina apresentar uma baixa quantidade de DVB irá inchar de forma exagerada com soluções aquosas. Assim, os iões com um tamanho maior podem difundir-se facilmente através do permutador, sendo a cinética da troca rápida.

A força mecânica da matriz diminui com a diminuição da percentagem de DVB. As resinas de permuta iônica que apresentem um maior teor de agente de reticulação, incham em soluções aquosas, no entanto numa forma substancialmente menor. A sua resistência mecânica, no entanto, será maior.

Considerando a elevada reticulação, o número de grupos funcionais que podem ser anexados à matriz é menor diminuindo com o aumento da percentagem de DVB. Ao mesmo tempo, a taxa de difusão dos iões permutáveis através da matriz diminui [3].

Geralmente utiliza-se 5 a 8 % de DVB para a síntese da matriz. Inúmeras propriedades da matriz da resina são afetadas pela pureza do agente de reticulação.

Desta forma, podem ser formadas diversas matrizes com diferentes componentes na sua estrutura, o que lhe confere diferentes propriedades. Ao ser sintetizada uma matriz estireno – DVB na ausência de outras substâncias, uma matriz do tipo gel será formada durante a copolimerização de ambos os componentes.

O tamanho dos poros dado pela distância entre as cadeias poliméricas individuais é muito baixo e a porosidade só aparece após a adição de um solvente adequado. Esta matriz é chamada de matriz microporosa [3].

Uma matriz de poros que são suficientemente grandes para poderem ser distribuídos por todo o volume da matriz pode ser obtida através de uma reticulação adicional e pela modificação da estrutura porosa, esta matriz será isoporosa.

Outro tipo de matriz dos permutadores de iões orgânicos modernos é a chamada estrutura macroporosa. Este tipo de matriz é formado através da adição de um solvente apropriado ao sistema de polimerização. Os géis formados exibem uma estrutura porosa, característica, composta por agregados de esferas com uma porosidade normal sendo posteriormente penetradas por uma estrutura não porosa contínua. O tamanho dos poros formados pode ser controlado durante a preparação da matriz [3].

2.2.1.2 Uso de Resinas na Indústria Açucareira

As resinas utilizadas na indústria do açúcar são de base forte, com grupos funcionais de amina. O licor contém corantes com carga negativa e pH alcalino, devido a estas características é necessário que o grupo funcional da resina seja do tipo aniônico forte [1,2].

A resina pode ser caracterizada em relação ao tipo de matriz, tamanho dos poros e ao carácter do seu grupo funcional.

A matriz da resina é geralmente composta por dois tipos de material polimérico:

- Poliestireno com reticulações de DVB resultando numa matriz hidrofóbica;
- Poliacrílico com reticulações de DVB resultando numa matriz hidrofílica.

A utilização destes polímeros fornece diferentes características à matriz da resina.

Quando é utilizada uma resina poliacrílica, os corantes com maior peso molecular serão removidos com maior facilidade, no entanto a sua seletividade aos corantes de açúcar é inferior à de uma resina estirénica.

No momento da regeneração com cloreto de sódio as resinas poliacrílicas são totalmente regeneradas, devido à sua matriz hidrofílica, ao contrário das estirénicas que necessitam de realizar regenerações especiais já que apresentam uma maior propensão a incrustações de compostos orgânicos do corante [5].

Desta forma, se existir sobrecarga da resina o poder de descoloração baixa.

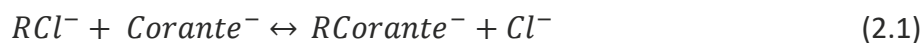
As interações hidrofóbicas são tanto maiores quanto maior for a concentração de cloreto de sódio usado na regeneração a resina.

As resinas de poliestireno com matriz aromática têm uma maior afinidade com corantes insaturados [5].

Geralmente as resinas utilizadas são macroporosas, estas são escolhidas em detrimento das resinas do tipo gel, pois os seus poros permitem que moléculas de maiores dimensões fiquem retidas, sendo também mais resistentes a condições operatórias elevadas, como por exemplo a temperatura [1].

Na RAR Açúcar são utilizadas resinas constituídas por uma matriz polimérica de poliestireno, reticulado com DVB e com um grupo funcional do tipo ácido (resina aniônica) [2].

A equação 2.1 representa a permuta iónica que ocorre no leito da resina durante a descoloração.



A resina realiza duas permutas, inicialmente o anião cloreto que está presente na resina permuta com o anião corante que pertence à solução de licor [1].

Na regeneração é realizada a permuta no sentido inverso, o ião cloreto da solução de cloreto de sódio que passa na coluna é repostado na resina, libertando o ião corante para a solução de cloreto de sódio [2].

Na RAR Açúcar existe a substituição da resina após 400 ciclos ou quando a percentagem de descoloração for inferior a 40% [1].

2.2.2 Sistema de Descoloração

Na RAR Açúcar existem quatro sistemas de descoloração. Enquanto três destes sistemas descoloram o licor, o quarto sistema encontra-se a regenerar [2]. Na Figura 2.3, apresenta-se o exemplo de um sistema de descoloração. Os números das válvulas são meramente representativos.

Na Tabela 2.1, estão representados os sentidos dos escoamentos e as válvulas que são abertas em cada etapa. A estação elevatória, onde são acumuladas as águas residuais que são posteriormente bombeadas para o coletor municipal, tendo como destino a ETAR.

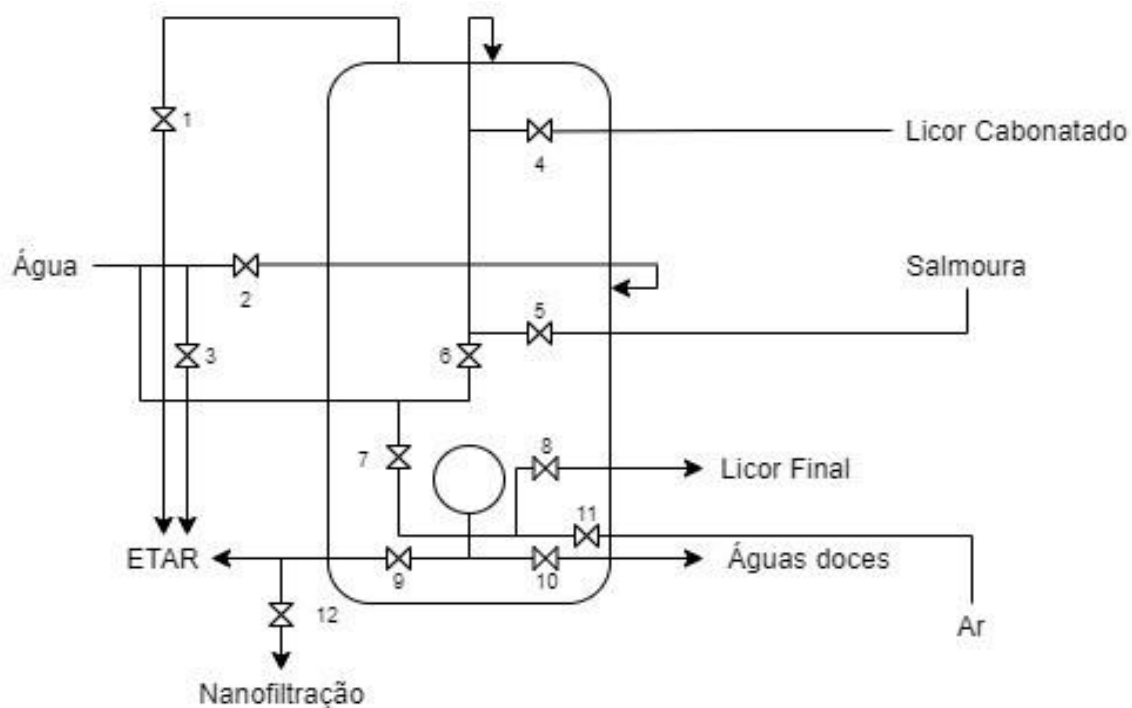


Figura 2.3 - Sistema de descoloração I

Tabela 2.1 - Sentidos de escoamento e as respetivas válvulas

Etapa	Sistema I
Açucaramento	4-10
Descoloração	4-8
1º Desaçucaramento	6-8
2º Desaçucaramento	6-10
Descompressão	1
Esvaziamento	1-9
Descompactação	11-1
Enchimento	2-1
Levantamento	7-3
Regeneração	5-9 / 5-12
Lavagens	6-9

De seguida descrevem-se as etapas referidas na Tabela 2.1.

Açucaramento - Nesta etapa o sistema encontra-se cheio de água da lavagem do ciclo anterior, então abre-se a válvula quatro que envia licor carbonatado para o sistema e a válvula dez para expulsar a água do sistema para os tanques de águas doces.

O final desta etapa acontece quando a concentração de saída do sistema é de 40 °Brix, medida através de um densímetro [2].

Descoloração – Depois de toda a água ser expulsa do sistema, inicia-se a descoloração, onde o leito de resinas de permuta iónica da coluna retém os aniões corados do licor. Esta fase termina quando a concentração do licor estiver entre os 60 a 80 °Brix. O tempo de descoloração é geralmente de 30 horas [1,2].

Desaçucaramento - No final da descoloração, inicia-se o desaçucaramento, nesta etapa o objetivo é expulsar o licor do interior das colunas com o auxílio de água.

Esta fase é dividida em duas partes, na primeira abre-se a válvula seis e a válvula oito com o intuito de enviar o licor para o tanque de licor final, até o fluido apresentar um valor de 40 °Brix, depois de atingir esse valor abre-se a válvula dez para o licor se dirigir para o tanque de águas doces até que a concentração de açúcar se anule. Esta medição é realizada no laboratório de controlo de processo (LCP), através de um refratómetro [2].

Descompressão – O objetivo desta etapa é realizar uma purga ao sistema, para isso abre-se a válvula um que expulsa a água do sistema até que este fique à pressão atmosférica. A pressão relativa da coluna precedente a esta fase é de 1.5 kg/cm^2 [2].

Esvaziamento - Para facilitar a descompactação da resina realiza-se um esvaziamento, onde o efluente é descarregado para a estação elevatória até que o nível da água marque aproximadamente um terço da coluna. Para isso abre-se a válvula um e a válvula nove [1,2].

Descompactação - De forma a descompactar a resina e areia do sistema que se foram aglomerando durante a etapa da descoloração abre-se a válvula onze que alimenta a coluna com ar a 1 kg/cm^2 de pressão relativa e abre-se a válvula um [2].

Enchimento - Esta passo serve para encher novamente a coluna com água (recuperada do ciclo anterior) até à sua capacidade total. As válvulas dois e um são abertas para a realização desta etapa [1,2].

Levantamento - Esta etapa tem como objetivo eliminar os volumes mortos e os prováveis caminhos preferenciais que se formam no leito de resinas durante a descoloração. Abre-se a válvula sete para alimentar o sistema com água e existe também um ajuste na válvula de saída para aumentar a pressão novamente para $1,5 \text{ kg/cm}^2$. Abre-se também a válvula três para reencaminhar o efluente para a estação elevatória [2].

2.2.3 Regeneração das Resinas com Salmoura

A salmoura define-se como uma solução de água e cloreto de sódio, sendo que na RAR Açúcar, a concentração deve ser de 110 g/L .

Como já foi referido na secção 2.2.1, a passagem da salmoura pelo sistema tem como objetivo repor os iões de cloreto na resina, para esta estar apta a realizar a permuta iónica com os iões corados do licor.

O processo de regeneração começa na etapa de desaçucaramento, no entanto, só na regeneração com salmoura é que são enviadas elevadas concentrações de NaCl para a estação elevatória, o que vai contribuir para o aumento da condutividade e de outros parâmetros que são controlados na água residual.

Durante a regeneração, à medida que o sal penetra na resina e a sua concentração aumenta, os aniões cloreto realizam uma permuta com os aniões corados fixados na resina, ou seja, os corantes de menor afinidade são deslocados para a solução de salmoura até ao final do leito da coluna.

Estes mecanismos sucessivos de permuta iónica causam a separação dos corantes de acordo com a sua afinidade para a resina. No início da regeneração o primeiro grupo de corantes removido apresenta uma baixa concentração de sal [5].

No final da regeneração, o grupo de corantes que tem maior afinidade para a resina, abandona a mesma, mas por ação de uma maior concentração de sal [5].

Durante o processo de regeneração abre-se então a válvula cinco com a intenção de passar a solução de salmoura pelo sistema e a válvula nove para o efluente ser direcionado para a estação elevatória.

À saída do sistema existe um condutivímetro. Teoricamente quando a condutividade do fluido atingir os 130 mS/cm o fluido é direcionado para a nanofiltração, pois a concentração de salmoura é elevada o suficiente para ser realizado um tratamento, onde existe a remoção dos corantes e o sucessivo aproveitamento de NaCl.

O esquema da Figura 2.4 ilustra o mecanismo de funcionamento das colunas de resina de permuta iônica.

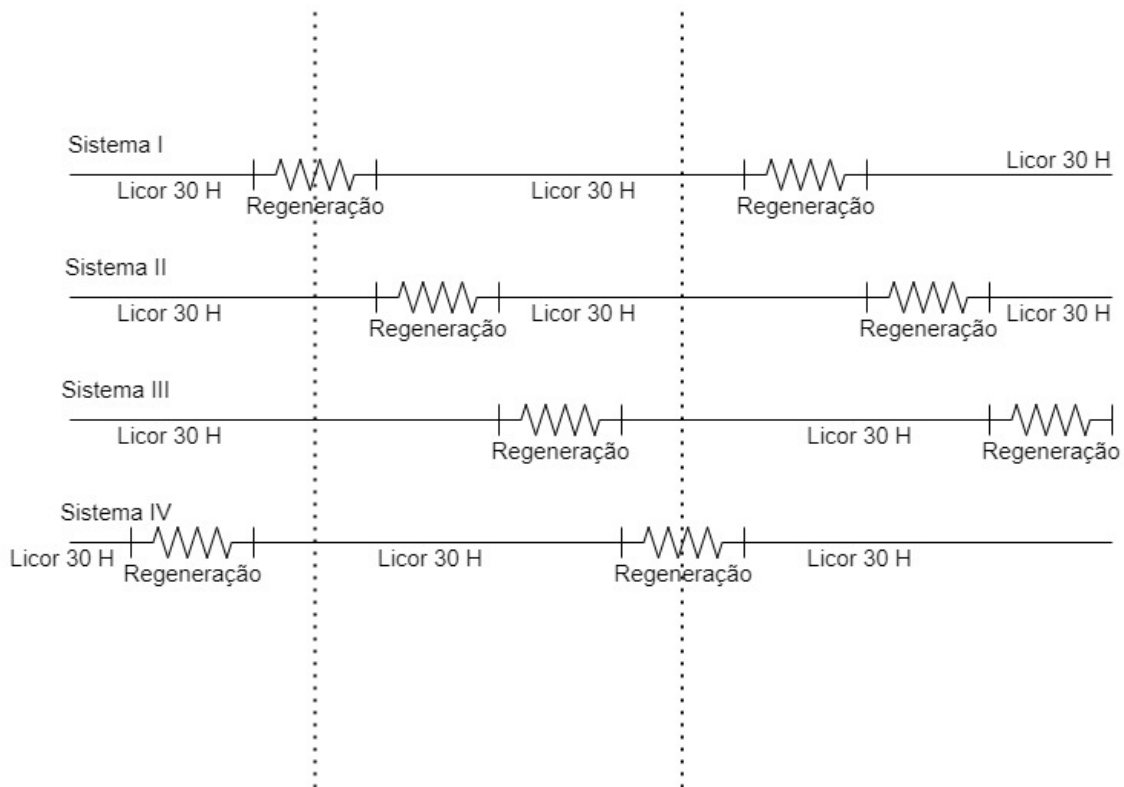


Figura 2.4 - Base de trabalho de um sistema de descoloração

Na Figura 2.4, o traço interrompido representa a separação entre os diferentes dias. Como se verifica, o licor passa na coluna durante 30 horas, ou seja, a coluna realiza a etapa de descoloração durante esse período de tempo, só depois começa a regeneração que dura em média 6 horas e meia.

Na ilustração estão identificados os quatro sistemas, e como se pode verificar, enquanto o sistema quatro realiza a regeneração, os outros sistemas estão em funcionamento, quando o sistema quatro termina a regeneração e começa a passar licor, o sistema um inicia a regeneração e assim sucessivamente de sistema em sistema, de forma a garantir uma operação ininterrupta.

Por fim, é realizada a lavagem do leito de resinas de forma a eliminar o excesso de iões de cloreto que ficam retidos e reajustar o pH.

Existem duas etapas de lavagem, a lavagem lenta e a lavagem rápida. A lavagem lenta, foca-se na passagem de água com um caudal de 12 m³/h durante uma hora, e a lavagem rápida consiste apenas na alteração do caudal de água, ou seja, existe um ajuste na válvula seis com o intuito de aumentar o caudal para 24 m³/h, este processo final tem um período de trinta minutos, a lavagem rápida inicia-se quando a condutividade é inferior a 130 mS/cm.

É necessário referir que existem ainda as regenerações especiais, que consomem muito mais sal que as regenerações que são realizadas dia após dia. As regenerações especiais são realizadas normalmente após vinte regenerações normais. Nas regenerações especiais é utilizado ácido clorídrico e uma solução de soda cáustica. Estas regenerações têm como objetivo uma regeneração mais eficaz das resinas.

2.3 Impacto Ambiental

Atualmente, existe uma enorme preocupação com toda a poluição ambiental consequência da rápida industrialização e urbanização.

A descarga no meio público hídrico de águas residuais insuficientemente tratadas ou não tratadas pelas indústrias afeta direta ou indiretamente a flora e a fauna desses ecossistemas, pois essas águas residuais podem conter um alto nível de nutrientes, metais pesados e substâncias perigosas [19].

2.3.1 Tipos de Efluente

Como já foi referido anteriormente, a RAR Açúcar apresenta as seguintes operações de produção de açúcar: Afinação, carbonatação, descoloração, evaporação, cristalização, centrifugação, secagem classificação e por fim a recuperação.

Durante todo o processo de produção de açúcar existem diversos tipos de efluentes que são gerados. Apresentam-se de seguida os mais importantes.

Águas residuais dos equipamentos - resultam do vazamento através de bombas, dutos, e da lavagem de várias secções como os evaporadores, centrifugas e outros.

Águas residuais da purga das caldeiras - contêm sólidos em suspensão e sólidos dissolvidos, como por exemplo sais de cálcio, sais de magnésio, sais de sódio entre outros.

Condensados - resultam da contaminação pela condensação de vapores e transporte de sólidos, embora normalmente os condensados não contenham qualquer poluente (são utilizados como água de alimentação das caldeiras e nas operações de lavagem) assim com as águas de arrefecimento, que podem ser contaminadas devido a arrastamentos defeituosos, ou pelo facto de a operação estar para além da taxa projetada de evaporação (em situação normal é colocada em recirculação).

Águas residuais de lavagens ácidas e alcalinas – provêm das limpezas periódicas com soda caustica e ácido clorídrico dos evaporadores e a própria nanofiltração com a

finalidade de remover a formação de depósitos na tubulação. Esta lavagem ácida contribui com quantidades consideráveis de substâncias orgânicas e inorgânicas poluentes que podem causar um choque na carga das águas residuais.

Águas residuais da descoloração – são provenientes desta etapa, subdividem-se em três tipos de origens, descarga na descompressão, no esvaziamento parcial e na regeneração/lavagem, que é a que apresenta maior grau de poluição, no entanto um volume considerável desta água residual que contém cloretos é enviado para a estação elevatória da empresa.

Águas residuais da nanofiltração - representam um volume menor, pois a água poluída é tratada neste processo, no entanto, é de referir que existe sempre uma parte do efluente que não é tratado e acaba por ser descartado, e devido à sua carga elevada de cloretos, foi o alvo de estudo do projeto.

Desta forma, percebe-se que as águas residuais geradas pela indústria do açúcar podem causar e gerar efluentes com um elevado grau de carga poluente [19].

2.3.2 Legislação Aplicada

Os governos, em conjunto com a União Europeia adotaram regulamentos e políticas para que as indústrias considerassem os aspetos ambientais durante a fabricação dos seus produtos, de forma a minimizar os impactos ambientais que a produção industrial pode trazer.

Além disso, o aumento da consciência ambiental dos clientes tornou-se uma questão que colocou mais pressão sobre os fabricantes. Desta forma, muitas empresas tendem a melhorar os seus processos de produção e adotar práticas para minimizar o impacto no meio ambiente.

Neste contexto, muitos métodos e práticas foram desenvolvidos para que as empresas avaliem os seus desempenhos ambientais no que diz respeito à energia, e à emissão de poluentes gasosos ou líquidos (efluente) [20].

É de referir que a nível nacional para existir um maior controlo destas descargas de águas residuais é aplicado o Decreto-Lei 236/98 que “estabelece normas, critérios e objetivos com a finalidade de proteger o meio aquático e melhorar a qualidade das águas em função dos seus principais usos” (Decreto-Lei nº 236/98).

Na Tabela 3.1 encontram-se os parâmetros, e os seus respetivos valores limite de emissão (VLE), de descarga de águas residuais previstos. Estes parâmetros são considerados os mais importantes na caracterização do efluente da RAR Açúcar. No anexo A, na Tabela 7.1 encontram-se os VLE de todos os parâmetros (Decreto-Lei nº 236/98).

Tabela 2.2 - Valores limites de emissão (VLE) na descarga de águas residuais (Extraído do Decreto-Lei nº 236/98)

Parâmetros	Expressão dos resultados	VLE ⁽¹⁾
pH	Escala de Sorensen	6,0-9,0
CBO ₅ ²⁰	mg/O ₂ L	40
CQO	mg/O ₂ L	150
SST	mg/L	60

(1) “Valor limite de emissão, entendido como média mensal, definida como média aritmética das médias diárias referentes aos dias de laboração de um mês, que não deve ser excedido.” (Decreto-Lei nº 236/98).

A empresa Águas do Porto segue um regulamento que “tem por objeto os sistemas de distribuição pública e predial de água e de drenagem pública e predial de águas residuais domésticas, no concelho do Porto, de forma que seja assegurado o seu bom funcionamento global, preservando-se a segurança, a saúde pública e o conforto dos utentes.” (SMAS, 2019).

É de referir que no artigo 181º deste regulamento, referente às descargas na rede pública, existem algumas notas que devem ser mencionadas. Tais como:

“As águas residuais industriais podem ser misturadas com as águas residuais domésticas se possuírem características idênticas a estas últimas e obedeçam às regras previstas nos artigos seguintes e na legislação específica de cada sector.” (SMAS, 2019).

“O tratamento das águas residuais industriais por diluição não pode ser aplicado a efluentes que contenham substâncias tóxicas e com capacidade de bioacumulação nos organismos vivos e nos sedimentos.” (SMAS, 2019).

O mesmo regulamento contém uma tabela com os valores máximos admissíveis (VMA) de parâmetros característicos das águas residuais industriais que devem ser verificados à entrada do sistema público de drenagem. Não podem afluir aos coletores públicos, águas residuais que apresentem concentrações superiores aos VMA permitidos na tabela. A RAR Açúcar detém uma autorização atribuída pelas Águas do Porto para os valores máximos admissíveis de descargas de águas residuais industriais, e os parâmetros que estão indicados na Tabela 3.2 são os considerados mais importantes para a classificação no seu efluente [22].

No anexo B, na Tabela 7.2 encontram-se os VMA de todos os parâmetros estabelecidos.

Tabela 2.3 - Valores máximos admissíveis (VMA) dos parâmetros mais importantes para a descarga do efluente da RAR Açúcar (Adaptado de [22])

Parâmetro	Expressão de Resultados	VMA
CBO ₅ ²⁰	mg O ₂ /L	500
CQO	mg O ₂ /L	1000
SST	mg/L	1000
Condutividade	μS/cm	3000
Cloretos totais	mg Cl/L	150

Relativamente a estes parâmetros, no caso do CQO e condutividade, caso os valores não estejam dentro da gama admissível é aplicada uma penalização, sendo que pode até existir uma revogação por parte das Águas do Porto para a autorização atribuída. As penalizações são apresentadas na Tabela 3.3.

Tabela 2.4 - Penalização por descarga média acima do valor máximo de CQO e condutividade (Adaptado de [21])

Escalão			
Caudal máximo aceite na entrada do coletor público (m ³ /dia)	CQO (mg O ₂ /L)	Condutividade (μS/cm)	Penalização (%)
-	1000< CQO ≤1500	3000< Condutividade ≤3500	35
-	1500< CQO ≤2000	3500< Condutividade ≤4000	40
-	2000< CQO ≤2500	4000< Condutividade ≤4500	45
-	2500< CQO ≤3500	4500< Condutividade ≤5500	55
-	3500< CQO ≤4000	5500< Condutividade ≤6500	70
-	4000< CQO ≤4500	6500< Condutividade ≤7500	85
-	4500< CQO ≤5000	7500< Condutividade ≤8500	10
>500	CQO >55000	Condutividade >8500	Revisão, restrição ou revogação da autorização

TRATAMENTO DE ÁGUAS RESIDUAIS

- 3.1 Filtração por Membranas
- 3.2 Parâmetros a Controlar

3 TRATAMENTO DE ÁGUAS RESIDUAIS

3.1 Filtração por Membranas

O efluente gerado no processo de regeneração sofre um tratamento de filtração por membranas, onde o objetivo passa por separar a salmoura, com uma elevada concentração de NaCl, dos seus poluentes (matéria orgânica e iões corados), com o objetivo de permitir a reutilização da salmoura no processo.

Os processos de filtração por membranas começaram a ser utilizados para desmineralizar e dessalinizar a água e com o passar do tempo, a sua utilização estendeu-se para as águas residuais. Os processos existentes são [9]:

- Microfiltração (MF)
- Ultrafiltração (UF)
- Nanofiltração (NF)
- Osmose inversa (OI)

3.1.1 Seletividade das Membranas

A seletividade das membranas permite separar o efluente em duas correntes, a corrente de permeado, que atravessa a membrana e representa a parte que é tratada e pode ser reutilizada, e a corrente do retido ou concentrado (Figura 3.1), onde se concentram os poluentes.

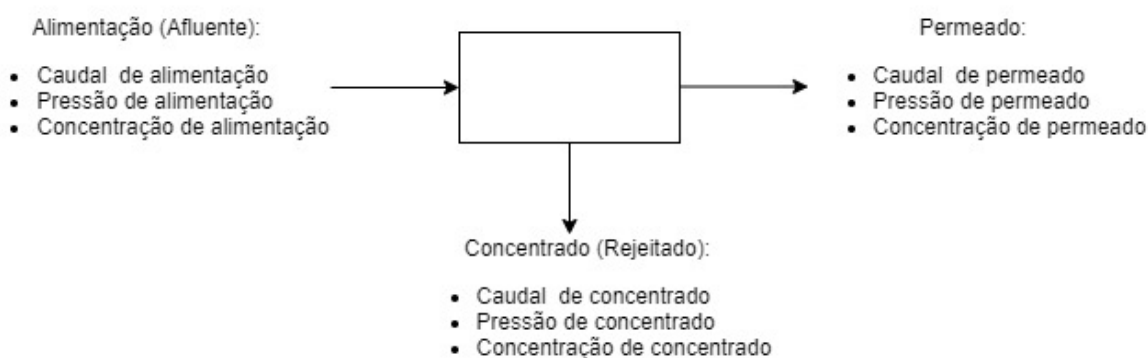


Figura 3.1 - Esquema de separação por membranas

O mecanismo de seletividade das membranas é explicado através da ação da filtração, que separa as moléculas de maior dimensão das moléculas de menor dimensão. A força motriz do processo é a diferença de pressão e um gradiente de concentração [9].

Como a NF e a OI usam membranas com poros muito reduzidos, moléculas de menor dimensão conseguem permear a membrana, enquanto as de maior dimensão ficam retidas. No caso da NF e OI é necessário reverter o fluxo osmótico, através da aplicação de uma pressão superior do lado do afluente, de modo a impedir que exista uma mistura entre a água permeada e a água concentrada.

Dentro dos processos de membranas existem dois tipos de fluxos, o perpendicular (UF e MF) e o tangencial, que irão influenciar as condições hidrodinâmicas de escoamento [9]. Dentro destes dois tipos de fluxos, o perpendicular não apresenta saída de concentrado durante a operação, havendo uma acumulação do mesmo que só é removido na etapa de lavagem; já no fluxo tangencial, a corrente de concentrado sai de forma contínua durante o processo.

De forma a evitar uma rápida colmatação da membrana, é necessário remover todos os fatores que possam contribuir para este fenómeno. Para isso é necessária a minimização de todas as forças que atraem as partículas em suspensão, entre elas a atração eletrostática e as forças atrativas de Van der Waals. A colmatação também depende da interação das partículas em suspensão e da temperatura [9].

Para existir uma combinação entre uma eficiência superior aos 80% e um retorno financeiro positivo, é necessária a troca de membranas quando o seu tempo de vida acaba, pois, trabalhar em sobrecarga é prejudicial para a viabilidade económica do processo, ou seja, são necessárias manutenções recorrentes assim como substituições de materiais que estejam danificados.

Encontram-se no mercado membranas com um tempo de vida superior a 10 anos, no entanto, existem outras com tempos de vida inferiores, sendo necessária a realização de uma análise económica ao processo para garantir a sua viabilidade [9].

3.1.2 Nanofiltração

Na RAR Açúcar, as resinas de permuta iónica são utilizadas principalmente para remover os corantes presentes no licor. Como já foi referido anteriormente, a regeneração das resinas é realizada através da passagem de uma solução de salmoura através da resina para promover uma permuta do anião cloreto com os aniões corados. A eficiência da permuta iónica depende da eficiência da regeneração com salmoura, de forma a manter a capacidade de permuta das resinas.

Os corantes do licor, como as melaninas, melanoidinas e outros produtos de degradação alcalina da sacarose, apresentam um elevado peso molecular. Os caramelos e polifenóis são os primeiros a ser permutados pelas resinas.

Os efluentes resultantes da regeneração com salmoura apresentam quantidades significativas de matéria orgânica (corada) e principalmente uma elevada concentração de NaCl, representando uma elevada carga poluente [8].

Os novos regulamentos ambientais colocam a indústria do açúcar sob fortes restrições, forçando a inclusão de abordagens inovadoras que permitam diminuir a quantidade de

resíduo produzido e fornecer um retorno económico considerável através da reutilização do NaCl [6].

A salmoura residual resultante do processo de regeneração apresenta uma elevada carga poluente (salinidade e CQO) sendo necessário o seu tratamento [6,7]. A matéria orgânica do efluente da regeneração apresenta pigmentos naturais da cana-de-açúcar (fenólicos), e corantes que são formados durante o processamento da rama. Estes compostos são principalmente carregados negativamente, com seis ou mais grupos funcionais [7].

Com o intuito de recuperar a salmoura utilizada na permuta iónica e permitir a sua reutilização, na RAR Açúcar aplica-se a nanofiltração (Figura 3.2). A nanofiltração pode ser definida como um processo de filtração, por ação da pressão. A sua principal característica baseia-se na exclusão de tamanho devido às diferentes características dos iões do efluente, sendo uma tecnologia de filtração com propriedades intermédias entre a UF e a OI [6,7].



Figura 3.2 - Nanofiltração

As membranas do mecanismo de nanofiltração são assimétricas e apresentam uma massa entre 500 e 2000 Da, operando entre pressões moderadas a altas (5 a 25 bar).

As membranas podem ser poliméricas com carboxilo ionizável e amina como grupo funcional na superfície da membrana. Estes grupos apresentam um ponto isoelétrico na faixa de pH 3 a 6 de modo que a membrana fica carregada negativamente com um pH neutro e positivamente com um pH que seja inferior ao do ponto isoelétrico. Esta característica advém das funções químicas na estrutura da membrana que é capaz de apresentar cargas positivas e negativas [7].

As características da rejeição da membrana são determinadas por exclusão, ou seja, a rejeição aumenta com a valência dos iões, de modo que os iões multivalentes e bivalentes são rejeitados pela membrana e os iões monovalentes (Cl^- e Na^+) permeiam através da mesma e mantêm a neutralidade [7,8].

A composição dos iões também influencia a rejeição das membranas. Devido à composição monovalente dos iões que permeiam a membrana, a diferença de pressão osmótica das membranas não é tão elevada, o que resulta numa pressão de operação menor do que na osmose inversa [7,8].

Este fenómeno de separação de iões combina com uma serie de fatores, entre eles, os efeitos conformacionais, hidrodinâmicos, interações entre as interfaces e tamanho dos iões [7].

A maior parte das membranas que estão disponíveis comercialmente são carregadas negativamente, embora grande parte das moléculas inorgânicas e orgânicas com um peso superior a 300 Da sejam retidas pela nanofiltração devido ao seu tamanho, as espécies são retidas seletivamente, conforme as densidades de carga dos iões [8,9].

O mecanismo da nanofiltração baseia-se na exclusão molecular tendo como princípio a repulsão eletrostática entre a membrana e as espécies carregadas. Outros fatores que também podem influenciar a filtração são a difusividade, solubilidade, e diferença de energia superficial [7,8].

A recuperação de salmoura utilizada na permuta, encaixa de forma natural com as funcionalidades de uma membrana polimérica que apresenta uma carga de superfície negativa com um pH neutro, onde as características de rejeição do sal dependem da repulsão dos aniões [8].

3.1.2.1 Características Físicas das Membranas

As membranas da nanofiltração sofreram diversas modificações ao longo do tempo.

Inicialmente eram constituídas por acetato de celulose e eram assimétricas, devido aos seguintes fatores:

- Baixa tendência de incrustação;
- Limpeza fácil;
- Tolerância a oxidantes moderada;
- Capacidade de trabalho na gama 3-8 de pH.

Devido a estas características, este material surgia como o principal para o fabrico das membranas, no entanto, começaram a surgir alguns contras, como a baixa estabilidade química e biológica, o que afetava os fluxos de operação, e uma elevada suscetibilidade à biodegradação. Essas desvantagens levaram à pesquisa de novos materiais que pudessem ser compatíveis com o processo e eliminassem estas deficiências das membranas celulósicas, tendo surgido as poliamidas e as polissulfonas. As poliamidas mostraram-se bastante eficientes numa gama de trabalho situada entre os 3-11 de pH, uma baixa suscetibilidade para a biodegradação, mas apresentando uma baixa tolerância a oxidantes [9].

Comparando os dois materiais (celulósicos e poliamidas), pode-se referir que as membranas de poliamida apresentam uma maior capacidade de rejeição para temperaturas e pressões semelhantes às membranas de acetato de celulose, no entanto, apresentam uma maior propensão para criar incrustações.

Devido ao carácter assimétrico que as membranas apresentam, a sua constituição baseia-se numa camada homogénea fina, com uma espessura entre 0,1 e 0,5 μm , onde

o suporte é uma camada porosa, com tamanho dos poros na ordem dos nanômetros [9].

As membranas também podem ser definidas quanto à sua disposição e configuração, o objetivo passa por maximizar a razão área por unidade de volume, sendo necessária um agrupamento em módulos com uma configuração específica. O módulo utilizado nas membranas da nanofiltração é em espiral, apesar da membrana ser plana, como mostra a Figura 3.3.

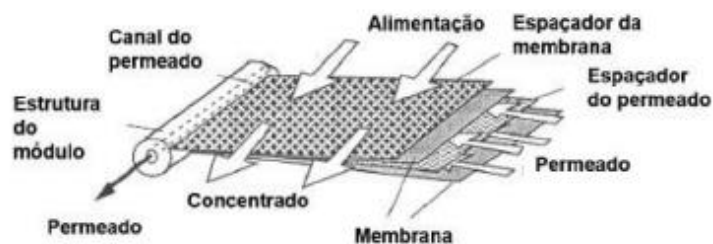


Figura 3.3 - Membrana em espiral (Adaptado de [9])

As membranas que são enroladas em espiral apresentam-se dentro de tubos de 100 a 300 mm de diâmetro e de 1 a 6 m de comprimento, de uma forma geral em plástico ou fibra de vidro, conforme os requisitos de operação, nomeadamente a pressão.

Como se pode verificar na Figura 3.3, o módulo em espiral suporta a membrana plana. As espirais são criadas através de espaçadores fixados e enrolados em redor do tubo coletor, onde passa o fluxo de permeado.

Estes módulos apresentam um baixo investimento e uma razão entre a área da membrana e o volume do módulo (m^2/m^3) entre os 300 e os 1000 [9].

3.1.2.2 Lavagem das Membranas

Existem dois tipos de lavagem que são realizados às membranas, lavagem contracorrente (água) e/ou lavagem química.

Relativamente à lavagem em contracorrente, é aplicada uma inversão do fluxo, no entanto, o que passa na membrana é apenas água. Neste tipo de lavagem é necessário um ajuste da pressão para não existir uma perda de filtrado excessiva e assim, a lavagem é otimizada. Este tipo de lavagem garante a remoção de sólidos, inativa microrganismos e impede a incrustação [9].

Como já foi referido, durante a utilização das membranas pode ocorrer colmatção, reduzindo a eficiência do processo. Na lavagem química o produto a utilizar é escolhido conforme os poluentes que causam este fenómeno. Existem diferentes tipos de agentes que podem ser utilizados na lavagem química, tendo todos eles diferentes funções. Cada agente remove um tipo de poluente específico. Por exemplo em relação aos contaminantes caracterizados como compostos orgânicos e inorgânicos, os primeiros são removidos por agentes ácidos (cítrico ou clorídrico), ao contrário dos segundos que são removidos por bases (hidróxido de sódio) [9].

A água de lavagem que é produzida pelas lavagens deve ser recolhida e tratada posteriormente devido à carga poluente que possui.

Por fim, para garantir o correto funcionamento das membranas são necessárias manutenções periódicas, que se podem basear-se em diversos fatores, tais como:

- Eficiência das membranas;
- Qualidade do permeado;
- Testes à pressão, aplicando vácuo à membrana para uma posterior verificação da perda de pressão;
- Testes de marcadores, ou seja, marcadores moleculares são inseridos no afluente, verificando-se à posteriori se estes foram removidos ou ainda estão inseridos no permeado [9].

3.2 Parâmetros a Controlar

As águas residuais podem ser definidas como águas que são provenientes das atividades industriais, exibindo alterações físicas e químicas nas suas características naturais. Estas alterações são consideradas como poluição hídrica [13].

As características das águas residuais podem variar, consoante o tipo de indústria, localização e dimensão. De uma forma geral as instalações industriais com maiores dimensões possuem uma unidade própria de tratamento, enquanto as de dimensões menores ou médias são ligadas a coletores municipais.

As características físicas, químicas e biológicas das águas residuais industriais são avaliadas através dos seguintes parâmetros:

- Físicos - cor, odor, temperatura, sólidos, condutividade;
- Químicos - proteínas, óleos e gorduras, fenóis, compostos voláteis, cloretos, metais pesados, fósforo, pH, enxofre, CQO e CBO₅;
- Biológicos - presença de microrganismos como bactérias, vírus e outros [10,12,18].

Ultimamente, é cada vez mais usual que as indústrias realizem tratamentos às águas residuais com o intuito de reutilizar as mesmas no processo de fabrico, de forma a reduzir os caudais de efluentes a descarregar e possíveis gastos com água potável [11].

A indústria do açúcar produz resíduos/águas residuais que afetariam de forma direta o meio ambiente se não forem alvo de tratamento [12].

A refinação do açúcar gera um volume significativo de resíduos que apresentam uma carga poluente relativamente elevada, principalmente em termos de teor de sólidos totais, CQO, pH, cloretos e condutividade (relacionada com o teor de cloretos).

São vários os produtos químicos utilizados na indústria do açúcar, principalmente para a coagulação de impurezas e refinação do produto final: o hidróxido de cálcio (Ca(OH)₂) é utilizado para aumentar o pH; o dióxido de carbono (CO₂) é borbulhado para precipitar

impurezas; os polietrólitos, que são produtos químicos à base de polímeros, também são utilizados para coagulação no processo de carbonatação; e a salmoura, que apresenta uma elevada carga de cloretos.

Todos estes produtos químicos contribuem para aumentar a carga poluente (orgânica e inorgânica) do resíduo gerado pela indústria do açúcar [12].

Os parâmetros que serão detalhados a seguir são os analisados no processo de estudo, excetuando a CBO_5 .

3.2.1 Condutividade

A medição da condutividade é extremamente útil para o controlo de qualidade da água, pois permite estimar a quantidade de iões numa solução. A condutividade elétrica das águas residuais é uma medida que representa a capacidade de uma solução conduzir corrente elétrica [18], o que depende de uma série de fatores, entre eles, a concentração, a mobilidade dos iões, a valência dos iões e a temperatura.

A elevada confiabilidade, sensibilidade e baixo custo de medição da condutividade torna a condutividade um parâmetro primário para monitorização das águas residuais. A condutividade elétrica é expressa em milisiemens por centímetro (mS/cm) ou microsiemen por centímetro ($\mu\text{S/cm}$).

Aplicar uma corrente elétrica aos elétrodos pode causar uma acumulação das espécies iónicas perto das superfícies do eléctrodo e alguns produtos químicos podem ter reações na sua superfície. Assim, surge uma resistência de polarização na superfície do eléctrodo, que pode levar a resultados errados devido à resistência da solução. Além deste fator, a temperatura, a contaminação da solução, a resistência do cabo e a mudança da frequência são outros fatores que podem influenciar a medição da condutividade das soluções [15].

De acordo com a equação 3.1, a resistência elétrica (R), expressa em Ω , de uma solução pode ser medida aplicando uma corrente elétrica alternada (I), em A, a dois elétrodos imersos numa solução, medindo a tensão (T) resultante em V. Durante este processo, os catiões migram para o eléctrodo negativo, já os aniões migram para o eléctrodo positivo e a solução atua como um condutor elétrico.

$$R = \frac{T}{I} \quad (3.1)$$

A condutância (G), medida em S, é definida como a resistência elétrica de uma solução entre dois elétrodos, de acordo com a equação 3.2:

$$G = \frac{1}{R} \quad (3.2)$$

Como se apresenta na equação 3.3, a razão entre a distância (d , em cm) entre os eletrodos e a área (a , em cm²) dos eletrodos representa a constante da célula (K , em cm⁻¹):

$$K = \frac{d}{a} \quad (3.3)$$

O medidor de condutividade mede de facto a condutância e exibe a leitura convertida em condutividade.

Por fim, a eletricidade representa o fluxo de eletrões, isso indica que os iões de uma solução conduzem eletricidade. A leitura da condutividade (k , em S/cm), de uma amostra é influenciada pela temperatura e definida pela equação 3.4.

$$k = G \times K \quad (3.4)$$

A condutividade é normalmente medida em soluções aquosas de eletrólitos, substâncias que contêm iões, ou seja, soluções de sais iónicos ou de compostos que ionizam numa solução. Os iões presentes numa solução são responsáveis por transportar corrente elétrica. Os eletrólitos incluem ácidos, bases e sais, e podem ser fortes ou fracos. Uma solução aquosa apresenta uma maior condutância devido à capacidade de estabilizar os iões formados [15]. Como a corrente elétrica é transportada pelos iões da solução, esta aumenta à medida que a concentração de iões aumenta [18].

Os eletrólitos fortes são substâncias totalmente ionizadas numa solução, como resultado a concentração de iões na solução é proporcional à concentração do eletrólito adicionado. Estes eletrólitos incluem ácidos fortes como por exemplo o ácido clorídrico (HCl). As soluções com eletrólitos fortes conduzem eletricidade porque os iões negativos e positivos podem migrar amplamente de forma independente sob a influência de um campo elétrico. Os eletrólitos fracos são substâncias que não são totalmente ionizadas numa solução. Por exemplo, o ácido acético dissocia-se parcialmente em iões de acetato e catião hidrogénio, desta forma uma solução de ácido acético contém moléculas e iões.

Uma solução com eletrólitos fracos pode conduzir eletricidade, no entanto, não a conduz tão bem devido à baixa quantidade de iões que podem transportar a carga de um eletrodo para o outro [15].

3.2.2 Cloretos

Os cloretos (Cl⁻) são um dos principais aniões inorgânicos na água. A sua origem baseia-se na dissociação de sais como o cloreto de sódio ou o cloreto de cálcio na água, como podemos verificar pelas equações 3.5 e 3.6 [14].



As águas residuais agrícolas, industriais e domésticas descarregadas nas águas superficiais são uma fonte de cloretos [18].

A água potável clorada e amaciantes de água com cloreto de cálcio ($CaCl_2$) aumentam bastante os níveis de cloretos nas águas residuais. Na água potável, o sabor salgado é influenciado pela concentração de iões de cloreto [14].

3.2.3 pH

O pH é universalmente utilizado para expressar uma condição ácida (pH menor do que 7) ou alcalina (pH maior do que 7) de uma determinada solução. O valor 7 de pH é representativo de uma solução neutra [17].

A concentração de iões hidrogénio é um parâmetro importante na avaliação da qualidade das águas residuais. O meio mais comum de expressar a concentração de iões de hidrogénio é o pH, que é definido como o simétrico do logaritmo da concentração de hidrogénio (equação 3.7) [18].

$$pH = -\log_{10} [H^{+}] \quad (3.7)$$

O intervalo da concentração de iões de hidrogénio adequado à vida biológica é bastante restrito (6-9), constituindo um fator inibidor fora deste intervalo quando se pretende executar tratamento por via biológica e se não existir uma alteração desta concentração, os restantes efluentes tratados que são despejados no meio ambiente são também afetados. Geralmente a gama permitida situa-se entre os valores de 6 e 9.

O pH de sistemas aquosos é medido normalmente com um medidor de pH. Existem outras alternativas, como o papel indicador, mas com menor rigor de medição [18].

3.2.4 Sólidos

O termo sólido refere-se à matéria filtrável ou infiltrável que permanece como resíduo após a secagem a uma temperatura definida.

Numa água residual os sólidos totais, os sólidos totais dissolvidos e os sólidos suspensos totais são compostos principalmente de carbonatos, bicarbonatos, cloretos, sulfatos e nitratos além de partículas [12].

As águas residuais contêm uma enorme variedade de sólidos, desde os de maior dimensão até aos coloidais. Na caracterização das águas residuais, os sólidos de maiores dimensões são geralmente removidos da amostra antes desta ser analisada, pois constituem uma interferência em muitas técnicas analíticas. Os sólidos podem ser

subdivididos em várias classes, sólidos totais, sólidos suspensos totais, sólidos dissolvidos totais, sólidos sedimentáveis entre outros [18].

Na Figura 3.4 apresenta-se um esquema geral da separação de todos os sólidos.

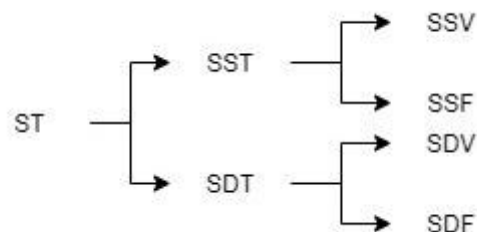


Figura 3.4 - Esquema geral da separação dos sólidos

A classificação dos sólidos pode basear-se no tamanho, onde as partículas com uma menor dimensão, que são capazes de passar pelo filtro de papel com um tamanho específico, correspondem aos sólidos dissolvidos, ao invés das partículas de maiores dimensões que ficam retidas no filtro, e correspondem aos sólidos suspensos. De uma forma mais precisa os termos filtrado (dissolvido) e não filtrado (suspensos) são os mais adequados. Uma gama intermédia de sólidos são os coloidais, que são bastante importantes no tratamento de água, no entanto não são passíveis de ser identificados com um simples método de filtração com papel. Análises de águas, concluem que uma grande parte dos sólidos coloidais são considerados filtráveis, ou seja, dissolvidos [16].

3.2.4.1 Sólidos Totais

Os sólidos totais (ST) representam o resíduo restante de uma amostra após esta ter sido evaporada e seca a uma temperatura específica (103 a 105 °C). Estes sólidos podem ser divididos em sólidos suspensos totais (SST), os que ficam retidos num filtro de fibra de vidro com diâmetro de poro de 1,58 µm e secos à temperatura de 105 °C e os dissolvidos totais (SDT), presentes no filtrado e submetidos a uma secagem a 180 °C (Figura 3.5) [18].

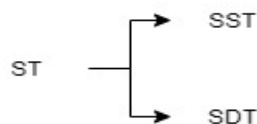


Figura 3.5 - Esquema de separação dos sólidos totais

Se os sólidos forem submetidos a uma temperatura de 550 °C a fração orgânica é oxidada (volatilizada), restando após a combustão apenas a fração inerte (não oxidada). Os sólidos voláteis totais (SVT) representam uma estimativa da matéria orgânica nos sólidos, enquanto os sólidos não voláteis (fixos) (SFT) representam a matéria inorgânica ou mineral (Figura 3.6) [16].

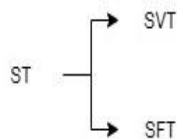


Figura 3.6 - Esquema de separação das frações dos sólidos totais

Sólidos suspensos totais

Os sólidos suspensos totais (SST) representam a parte dos sólidos orgânicos e inorgânicos que não são filtráveis.

Representam a porção de sólidos totais retidos num filtro de fibra de vidro (com dimensão nominal do poro de 1,58 μm) após filtração e posterior secagem a 105 °C.

Dentro dos sólidos suspensos totais, estes ainda podem ser divididos em sólidos suspensos voláteis (SSV) e sólidos suspensos fixos (SSF) (Figura 3.7). Os primeiros representam a fração sólida suspensa que pode ser volatilizada e inflamada a 550 °C, os segundos representam os sólidos que permanecem sob a forma de resíduo após o fenómeno de volatilização e inflamação [18].

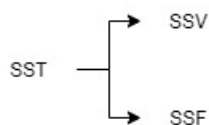


Figura 3.7 - Esquema de separação das frações dos sólidos totais

Sólidos dissolvidos totais

Parte dos sólidos orgânicos e inorgânicos que são filtráveis e de seguida são evaporados e secos a uma temperatura específica (180 °C). Normalmente apresentam uma dimensão inferior a 10⁻³ μm .

Dentro dos sólidos dissolvidos totais, estes ainda podem ser divididos em sólidos dissolvidos voláteis (SDV) e sólidos dissolvidos fixos (SDF) (Figura 3.8). Os primeiros representam a fração sólida suspensa que pode ser volatilizada e inflamada a 550 °C, os segundos representam os sólidos que permanecem sob a forma de resíduo após o fenómeno de volatilização e inflamação [18].

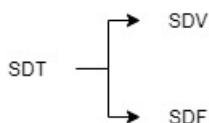


Figura 3.8 - Esquema de separação das frações dos sólidos dissolvidos totais

Sólidos sedimentáveis

São considerados sólidos sedimentáveis (SD) aqueles que são capazes de sedimentar no período de uma hora. O volume de sólidos acumulados no fundo de um recipiente (cone Imhoff) é medido e expresso em mL/L [16].

3.2.5 Carência Química de Oxigênio

A carência química de oxigênio (CQO) representa a quantidade de oxigênio necessária para estabilizar quimicamente a matéria orgânica, através de um oxidante forte (dicromato de potássio) em meio ácido. O valor obtido, é, portanto, uma indicação indireta do nível de matéria orgânica presente na amostra.

As principais vantagens da medição da CQO, são a rapidez do teste podendo ser utilizado como forma de controlo operacional. Na CQO as frações biodegradáveis e inertes da matéria orgânica são oxidadas e também espécies inorgânicas oxidáveis, o que constitui uma interferência nesta determinação [16].

É esperado que os valores de CQO sejam superiores aos da CBO₅ pois existem várias substâncias orgânicas que são difíceis de oxidar biologicamente e podem ser oxidadas quimicamente [18].

RESULTADOS E DISCUSSÃO

- 4.1 Análise das Correntes do Processo
- 4.2 Análise da Composição das Correntes do Processo
- 4.3 Consequências do Incomprimento

4 RESULTADOS E DISCUSSÃO

4.1 CARACTERIZAÇÃO DA SALMOURA DOS PROCESSOS DE REGENERAÇÃO E NANOFILTRAÇÃO

Neste projeto, definiu-se como objetivo avaliar se a contribuição da salmoura utilizada na regeneração das resinas afetava de forma acentuada o grau poluente das águas residuais globais do processo, para isso realizou-se uma análise quantitativa e qualitativa a diferentes etapas do processo. Também foi realizada uma avaliação do contributo da nanofiltração, através do controlo do fluxo de salmoura na empresa RAR Açúcar.

O estudo desenvolveu-se por etapas. Inicialmente realizou-se um esquema que definia o fluxo de salmoura de forma a perceber os pontos pelos quais o efluente passava, de forma a realizar-se uma abordagem inicial. De seguida, definiu-se uma forma quantitativa de analisar a salmoura consumida na RAR Açúcar e à posteriori adotou-se um plano de amostragem com parâmetros já definidos que permitiram analisar o impacto da salmoura nas águas residuais da empresa.

4.2 Análise das Correntes do Processo

Realizou-se um acompanhamento à entrada da salmoura no sistema da empresa RAR Açúcar e seguiu-se todo o seu trajeto até ao destino final que poderia ser a estação elevatória (ETAR) ou a nanofiltração para posterior tratamento.

A Figura 4.1 representa o fluxo da salmoura nas instalações da empresa.

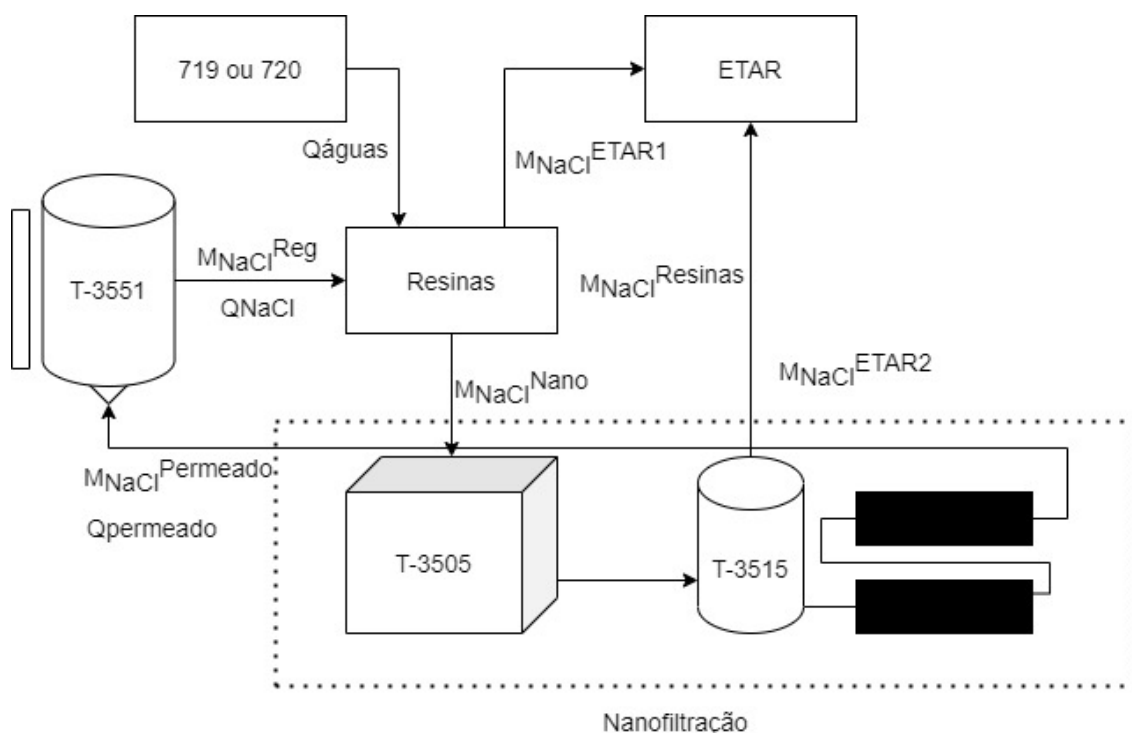


Figura 4.1 - Fluxo de salmoura

A salmoura é uma corrente líquida que contém uma elevada concentração de NaCl podendo a sua temperatura variar bastante. Os cloretos representam uma elevada fonte de poluição podendo contribuir para a elevada carga das águas residuais.

A regeneração das resinas é realizada através da passagem de salmoura (solução aquosa de NaCl) a uma concentração de 110 g/L que corresponde a 10 °Bé (escala antiga de densidade). Esta salmoura é preparada misturando a salmoura recuperada na nanofiltração com salmoura fresca.

É necessário referir que a preparação é feita no tanque T-3551. Com o auxílio de um densímetro calibrado para a escala baumé mede-se a densidade da salmoura, conforme o nível medido no tanque e a densidade, calcula-se a quantidade de salmoura fresca que é necessário adicionar para se obter a concentração pretendida. Existe uma tabela que converte a escala baumé em concentração mássica.

De uma forma geral, o objetivo passa por preparar 11 m³ de salmoura a 10 °Bé.

A salmoura é enviada geralmente com um caudal de 6 m³/h para a descoloração sendo aquecida por um permutador de placas que tem como objetivo evitar os choques térmicos na resina. De seguida, começa a regeneração das resinas onde os aniões corados são removidos da resina por permuta iónica com o ião cloreto da salmoura.

Durante a regeneração é medida a condutividade elétrica à saída do sistema. Inicialmente esta é baixa (0,075 mS/cm), no entanto, com o decorrer da regeneração e com a quantidade de sal presente no efluente a aumentar a condutividade aumenta também, sendo que quando esta atinge um valor entre os 175 e os 205 mS/cm, o

efluente é direcionado para um tanque de recuperação da salmoura, T-3505 para posterior tratamento.

Quando a passagem de salmoura termina, inicia-se a lavagem lenta, o caudal de água enviado para o sistema é de 12 m³/h. O efluente é desviado novamente para a estação elevatória, quando o nível do tanque se encontra nos 30%, ou a concentração de sal não é suficientemente elevada para ser recuperada pela nanofiltração.

Neste projeto de forma a avaliar-se o fluxo da salmoura de forma quantitativa, optou-se pela realização de um balanço de material (em massa).

Na RAR Açúcar é necessário aplicar a lei da conservação de massa, ou seja, quando o processo é contínuo sem perdas e funciona em regime estacionário sem alterações das variáveis do processo, a soma das massas de entrada ($\sum_{in} m_j$) no sistema é igual à soma das massas de saída do sistema ($\sum_{out} m_j$) [24].

$$\sum_{in} m_j = \sum_{out} m_j \quad (4.1)$$

Na Figura 4.1, observa-se que a massa de NaCl que é enviada para a regeneração (M_{NaCl}^{Reg}), será encaminhada para o tanque T-3505 (M_{NaCl}^{Nano}) ou para a ETAR (M_{NaCl}^{ETAR1}), existindo também a massa que fica retida nas resinas ($M_{NaCl}^{Resinas}$). Do tanque T-3505 a massa de NaCl é dirigida para nanofiltração, sendo separada em duas direções distintas, ou segue para a ETAR (M_{NaCl}^{ETAR2}) ou então volta para o início do processo ($M_{NaCl}^{Permeado}$), repetindo-se sempre este ciclo.

Com o intuito de compreender o fluxo da salmoura, realizou-se um balanço de massa seguindo um procedimento específico. Dividiu-se o processo em quatro etapas com o intuito de simplificar os balanços e de existir um maior detalhe e entendimento no procedimento adotado.

O processo é contínuo, ou seja, a cada regeneração das resinas existe de seguida uma nanofiltração. Apesar do processo prático ser dividido por etapas, ele é consequente, ou seja, após a medição da regeneração, realizou-se uma medição na nanofiltração.

Nas etapas que se seguem, excetuando a primeira, o fluxograma da Figura 4.1 será repartido em diferentes figuras que auxiliam a compreensão dos diferentes processos realizados.

4.2.1 ETAPA 1 – Monitorizar a Concentração de Cloreto de Sódio

Numa primeira fase realizou-se uma monitorização dos cloretos através da medição da condutividade, ou seja, para a realização do balanço de massa foi necessário converter a condutividade medida à saída do sistema em concentração mássica de cloretos.

Para isso foram retiradas amostras da corrente de saída no processo de regeneração sempre à mesma temperatura e com diferentes valores de condutividade.

A condutividade oscila com a variação da temperatura, então só foram consideradas as amostras que apresentassem uma temperatura de 70 °C. À posteriori determinou-se a concentração de NaCl por titulação de precipitação (método de Mohr) e realizou-se a curva de calibração da concentração de NaCl (g/L) em função da condutividade (k) em mS/cm (Figura 4.2).

Esta curva foi realizada para não ser necessária uma medição constante da concentração de NaCl à saída do sistema. Se o estudo fosse realizado dessa forma seria dispendioso e muito mais demorado.

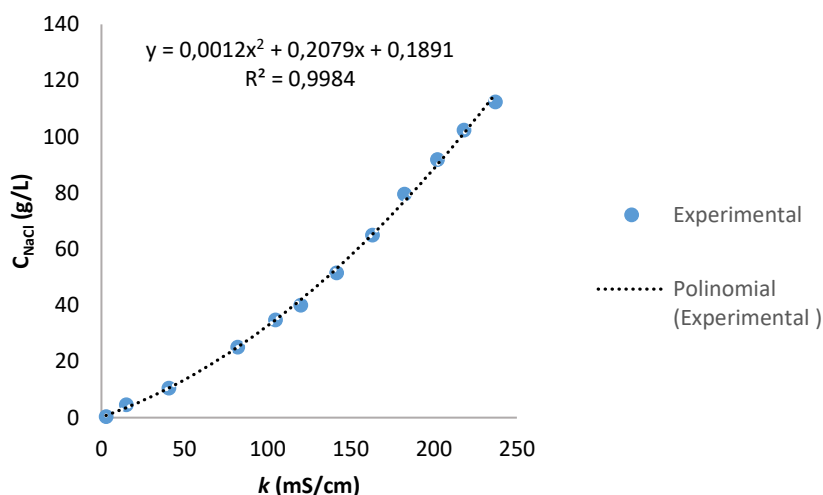


Figura 4.2 - Curva de calibração

Através de um ajuste polinomial obteve-se a equação 4.2. Os parâmetros medidos e calculados pelo solver do MS Excel encontram-se no anexo C, na tabela 7.3, com um exemplo de cálculo da concentração de NaCl, através da equação 7.1.

$$C_{NaCl} (g/L) = 0,0012k^2(mS/cm) + 0,2079k(mS/cm) + 0,1891 \quad (4.2)$$

4.2.2 ETAPA 2 – Regeneração das Resinas

Depois de realizada a curva de calibração, realizou-se uma análise quantitativa à salmoura que entra e sai do sistema de regeneração das resinas.

4.2.2.1 ETAPA 2.1 – Entrada

Na Figura 4.3, encontra-se apenas o fluxo de salmoura que entra no processo de regeneração de resinas.

De forma a descobrir qual é a massa de NaCl que é enviada para a regeneração realizou-se um procedimento prático que se baseia na diferença de alturas do T-3551.

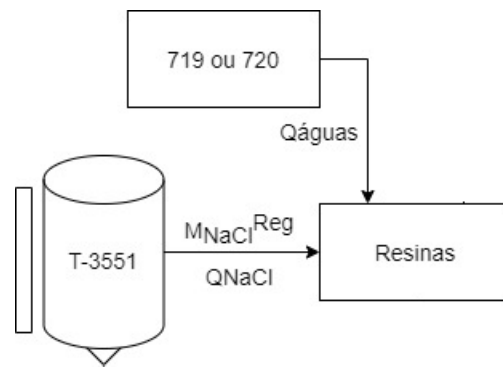


Figura 4.3 - Fluxograma da entrada de salmoura na regeneração das resinas

Antes de qualquer medição prática do processo, mediu-se a circunferência do tanque T-3551 e a partir do mesmo determinou-se o raio e a área da superfície cilíndrica, os cálculos encontram no anexo D. No anexo D, na Tabela 7.4, encontram-se os valores determinados, seguidos de um exemplo de cálculo.

De seguida, antes do começo do processo e quando a salmoura já se encontra pronta para ser enviada para as resinas, retira-se uma amostra do tanque T-3551 para posterior medição da concentração de NaCl através do método de Mohr e marca-se um ponto de referência de altura do tanque.

Quando a regeneração das resinas inicia, o tanque começa a esvaziar, realizando-se uma segunda medição no referencial de altura depois de um determinado tempo.

Através da diferença de alturas medidas, da área da superfície cilíndrica e do tempo de esvaziamento determina-se o caudal de NaCl enviado para a regeneração das resinas com base na seguinte equação:

$$Q_{NaCl} = \frac{A_{cilindro} \times (h_{ref} - h_{final})}{t_{esvaziamento}} \quad (4.3)$$

Q_{NaCl} – Caudal de NaCl (m^3/h)

$A_{cilindro}$ – Área da superfície cilíndrica (m^2)

h_{ref} – Altura de referência (m)

h_{final} – Altura final do referencial (m)

$t_{esvaziamento}$ – Tempo de esvaziamento (h)

A massa total de NaCl que foi enviada para o sistema de regeneração de resinas é obtida através do tempo final de passagem do sal. Através do tempo, do caudal e da concentração de NaCl obtemos a seguinte equação:

$$M_{NaCl}^{Reg} = Q_{NaCl} \times C_{NaCl} \times t_{regsal} \quad (4.4)$$

M_{NaCl}^{Reg} - Massa de NaCl enviada para regenerar as resinas (kg)

$CNaCl$ – Concentração de NaCl (g/L) ou (kg/m³)

t_{regsal} – Tempo de passagem do sal (h)

O cálculo da concentração de NaCl é realizado através da equação 7.1 do anexo G.

No anexo D, na Tabela 7.5 apresentam-se os valores das alturas medidas, dos tempos e do volume gasto de nitrato de prata (AgNO₃) assim como um exemplo de cálculo dos valores obtidos.

Na Tabela 4.1, encontram-se os valores dos caudais da regeneração em m³/h da concentração de NaCl em kg/m³ e da massa de NaCl em kg que entra no sistema para regenerar as resinas.

Tabela 4.1 - Valores do caudal, da concentração e da massa de NaCl à entrada da regeneração

QNaCl (m ³ /h)	CNaCl (kg/m ³)	M _{NaCl} ^{Reg} (kg)
5,36	146,31	1568

4.2.2.2 ETAPA 2.2 – Saída

Na Figura 4.4, encontra-se o esquema de saída do fluxo de salmoura no processo da regeneração das resinas.

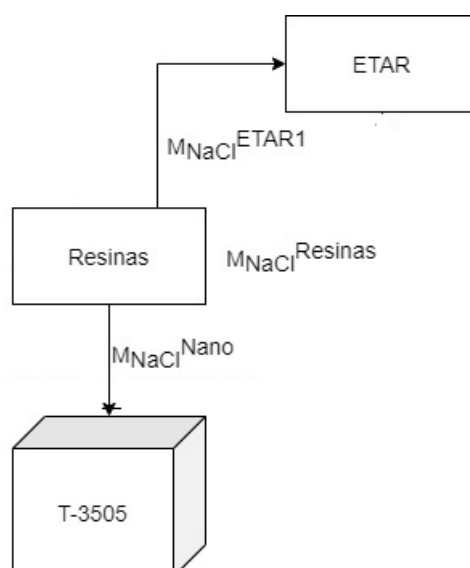


Figura 4.4 - Fluxograma de saída de salmoura da regeneração das resinas

Como se pode verificar, à saída das resinas, o efluente da salmoura apresenta três destinos diferentes.

Numa fase inicial o sal é enviado para a ETAR. Quando as concentrações de sal são suficientemente elevadas para serem tratadas na nanofiltração, o efluente segue para o processo de tratamento. Posteriormente, quando as concentrações baixam é enviado novamente para a ETAR, existindo ainda, a salmoura que fica retida nas resinas.

O processo de regeneração de resinas é contínuo, no entanto, como este tem três fases, (regeneração, lavagem lenta e lavagem rápida), os caudais vão ser distintos.

Na fase de passagem da salmoura o caudal de saída será o mesmo da entrada do sistema (QNaCl), na lavagem lenta será de 12 m³/h e na lavagem rápida será de 24 m³/h.

A primeira etapa realizada neste processo experimental permitiu a realização de uma curva que relaciona a condutividade medida à saída do sistema e a concentração de NaCl.

Através do histórico de condutividades medidos à saída do sistema e da curva de calibração da Figura 4.2 (Eq. 4.2), é possível obter as concentrações de NaCl à saída do sistema em diferentes instantes e realizar uma curva de concentração de NaCl (Figura 4.5).

No anexo E, encontram-se na Tabela 7.6, os valores do histórico de concentrações e de condutividade, assim como os caudais à saída do sistema de regeneração, em diferentes instantes.

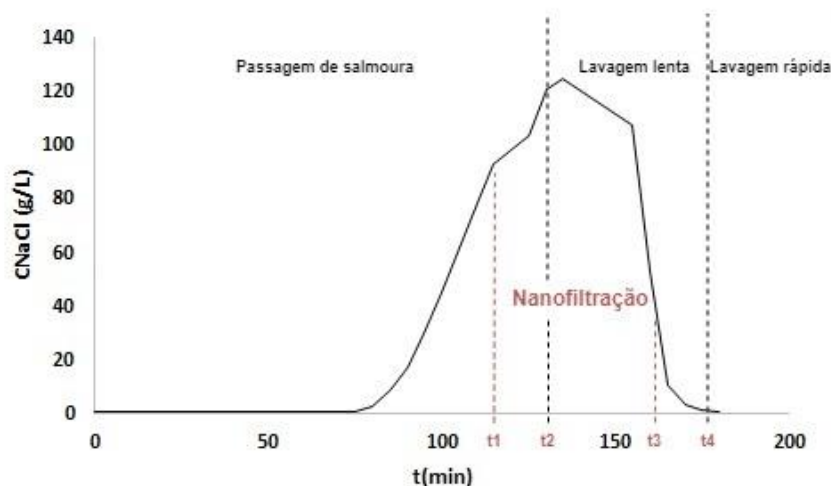


Figura 4.5 - Curva de concentração de cloreto de sódio

Estas concentrações têm de ser convertidos na massa total de NaCl que fica retida nas resinas, que é enviada para a nanofiltração e que é enviada para a ETAR.

Para obter a massa total que é enviada para a nanofiltração e que vai para a ETAR é necessário integrar no tempo o caudal que sai do sistema de regeneração.

De forma a obter esses valores foram delineados três instantes:

t1 - Instante de tempo onde o efluente muda da ETAR para o T-3505;

t_2 - Instante de tempo onde inicia a lavagem lenta;

t_3 - Instante de tempo que o destino do efluente volta a ser direcionado para a ETAR;

t_4 - Instante de tempo que inicia a lavagem rápida;

Desta forma, a massa de sal que é enviada para a ETAR é dada pela seguinte equação:

$$M_{NaCl}^{ETAR1} = Q_{NaCl} \int_0^{t_1} C(t)dt + Q_{\text{águas}} \int_{t_3}^{t_4} C(t)dt \quad (4.5)$$

M_{NaCl}^{ETAR1} - Massa de NaCl que é direcionada para a ETAR (kg)

$Q_{\text{águas}}$ – Caudal de Água (m³/h)

Sendo que a quantidade de sal que é enviada para a nanofiltração é a seguinte:

$$M_{NaCl}^{Nano} = Q_{NaCl} \int_{t_1}^{t_2} C(t)dt + Q_{\text{águas}} \int_{t_2}^{t_3} C(t)dt \quad (4.6)$$

M_{NaCl}^{Nano} – Massa de NaCl que é enviada para a nanofiltração (kg)

Por fim, a massa de sal que fica retida nas resinas é determinada através da seguinte equação:

$$M_{NaCl}^{Resinas} = M_{NaCl}^{Reg} - (M_{NaCl}^{ETAR1} + M_{NaCl}^{Nano}) \quad (4.7)$$

Os integrais são calculados através da regra dos trapézios, sendo que no Anexo E, encontra-se um exemplo de cálculo dos mesmos, assim como da massa de sal que fica retida nas resinas. As massas de sal à saída do sistema da regeneração encontram-se na Tabela 4.2.

Tabela 4.2 - Massa de NaCl que é direcionada para a ETAR, nanofiltração e fica retida nas resinas

M_{NaCl}^{ETAR1} (kg)	$M_{NaCl}^{Resinas}$ (kg)	M_{NaCl}^{Nano} (kg)
113	528	927

4.2.3 ETAPA 3 – Nanofiltração

Na Figura 4.6 encontra-se o esquema de entrada e saída de sal no processo da nanofiltração.

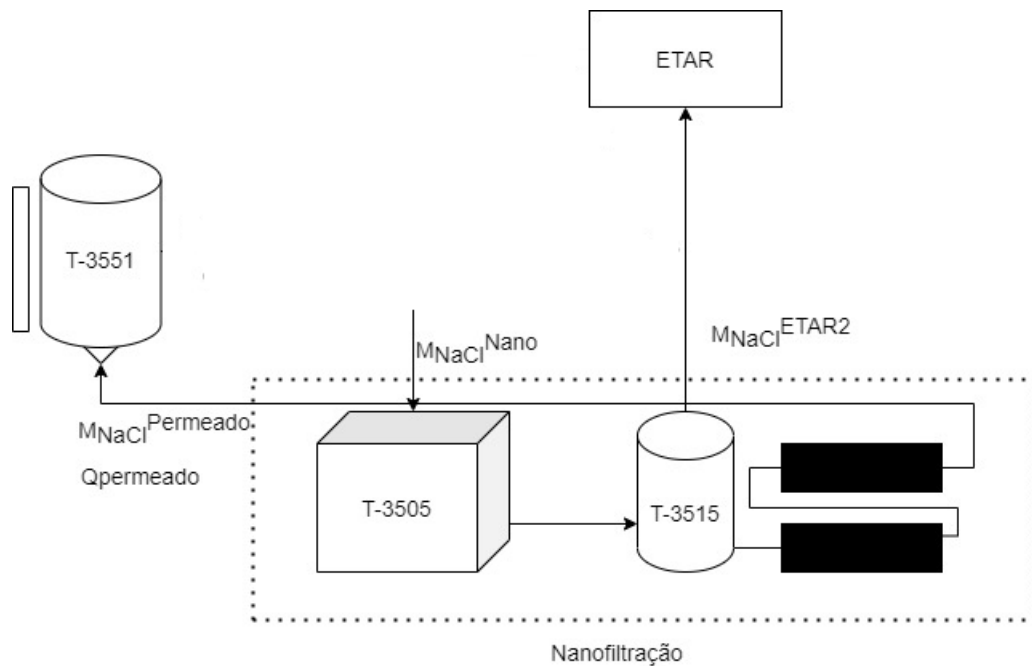


Figura 4.6 - Fluxograma de salmoura na nanofiltração

Como podemos verificar pela Figura 4.6, existe uma massa que é enviada das resinas para a nanofiltração obtendo-se como produtos do tratamento, um rejeitado e um permeado, sendo que o primeiro é enviado depois para a ETAR e o segundo volta a entrar no ciclo da salmoura de forma a existir um reaproveitamento da mesma.

O procedimento experimental adotado neste processo foi idêntico ao processo descrito na etapa 2, visto que o tanque T-3551, que recebe o permeado, apresenta um referencial de altura e através deste é possível obter o caudal de permeado e por consequência a massa de NaCl que foi recuperada através da nanofiltração.

Inicialmente, é necessário que o tanque encha até ao referencial de altura, visto que a parte côncava não nos permite determinar um volume e caudal específico. Depois da nanofiltração ter iniciado e a parte côncava encher marca-se uma altura de referência. De seguida, é necessário que o tanque encha realizando-se uma segunda medição no referencial de altura depois de um determinado tempo.

Através da diferença de alturas medidas, da área da superfície cilíndrica e do tempo de enchimento determina-se o caudal de sal enviado para a regeneração das resinas com base na seguinte equação:

$$Q_{\text{permeado}} = \frac{A_{\text{cilindro}} \times (h_{\text{final}} - h_{\text{ref}})}{t_{\text{enchimento}}} \quad (4.8)$$

Q_{permeado} – Caudal de permeado (m^3/h)

$t_{\text{enchimento}}$ – Tempo de enchimento (h)

No final do processo da nanofiltração, retira-se uma amostra do tanque T-3551 para posterior medição da concentração de NaCl através do método de Mohr.

Para se obter a massa total de NaCl que foi direcionada para o tanque T-3551 é necessário obter o tempo final da nanofiltração. Através do tempo, do caudal e da concentração obtém-se a massa de NaCl no permeado de acordo com a equação (4.9):

$$M_{NaCl}^{Permeado} = Q_{permeado} \times C_{NaCl} \times t_{nano} \quad (4.9)$$

t_{nano} – Tempo do processo de nanofiltração

$Q_{permeado}$ – Caudal de permeado (m³/h)

De forma a obter-se a massa total de NaCl que foi rejeitada, realiza-se a equação (4.10):

$$M_{NaCl}^{ETAR2} = M_{NaCl}^{Nano} - M_{NaCl}^{Permeado} \quad (4.10)$$

No Anexo F, na Tabela 7.7 encontram-se os valores das alturas medidas, assim como os tempos e o volume gasto de AgNO₃, com um exemplo de cálculo das massas obtidas.

Na Tabela 4.3 podem observar-se os valores do caudal de permeado em m³/h, da concentração de NaCl em kg/m³ e da massa de NaCl que foi permeada e rejeitada em kg.

Tabela 4.3 - Valores do caudal de permeado, da concentração de NaCl e das massas de permeado e rejeitado

Qpermeado (m ³ /h)	CNaCl (kg/m ³)	M _{NaCl} ^{Permeado} (kg)	M _{NaCl} ^{ETAR2} (kg)
1,06	90,13	815	112

4.2.4 ETAPA 4 – Balanço Global

A última etapa baseia-se no balanço material final do sal na empresa RAR.

Na Figura 4.7, apresenta-se o fluxograma geral mais simplificado, e com os diversos valores obtidos através do procedimento experimental.



Figura 4.7 - Fluxograma do balanço global de massa de salmoura

Como podemos verificar pelo fluxograma e pelos valores obtidos a quantidade de sal que é enviada para a regeneração das resinas é de 1568 kg com um caudal de 5,36 m³/h, sendo que o caudal é inferior ao caudal teórico de 6 m³/h.

Relativamente à quantidade de sal que fica retida nas resinas, obteve-se uma quantidade de 528,6 kg e a massa que é enviada para tratamento é de 927 kg.

Da quantidade de sal que é enviada para a nanofiltração, obteve-se um total de 815 kg de permeado a um caudal de 1,06 m³/h. Por fim, a quantidade de sal que é rejeitada pelas membranas é somada ao efluente da regeneração perfazendo um total de 225 kg de sal desperdiçado.

Na Figura 4.8, encontram-se as percentagens da distribuição de sal na RAR Açúcar.

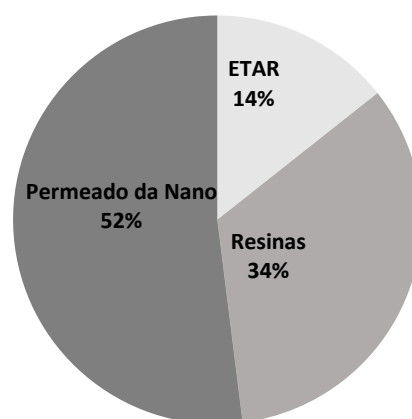


Figura 4.8 - Balanço global

De uma quantidade de 1568 kg que entra no sistema de regeneração, 52% (815 kg) é recuperada e volta a ser introduzida no sistema, 34% (528 kg) fica retida nas resinas e 14% (225 kg) é desperdiçada e enviada para a ETAR (Figura 4.8).

Desta forma, existe uma quantidade de 753 kg de sal que são consumidos por cada regeneração realizada.

Em média são realizadas regenerações de dez em dez horas na empresa, existindo duas por dia, sendo que para cada regeneração é realizada uma nanofiltração.

Desta forma, em média são consumidos 1506 kg de sal por dia, 45 180 kg de sal por mês e 542 160 kg de sal por ano na empresa.

O preço por kg de sal é de 0,062 euros, o que faz um gasto de 33 613,92 euros por ano em sal desperdiçado.

4.3 Análise da Composição das Correntes do Processo

A percentagem de salmoura que é direcionada para a ETAR ainda é relativamente significativa, concluindo-se que seria necessária uma avaliação a diferentes parâmetros das águas residuais após descarga da salmoura. Devido ao elevado teor de cloretos que a salmoura contém, estudou-se o impacto deste efluente nas águas residuais globais da RAR Açúcar.

4.3.1 Plano de Amostragem

Na RAR Açúcar já foi realizada a caracterização quantitativa e qualitativa dos efluentes processuais, no entanto, nunca existiu um estudo mais preciso relativamente ao impacto da salmoura nas águas residuais da empresa.

Os parâmetros que são mais vezes analisados e controlados nas águas residuais são a condutividade, os SST, os cloretos, o pH e o CQO. Devido ao mapeamento já realizado tornou-se mais fácil definir os pontos de amostragem. A salmoura desperdiçada é depositada diretamente na estação elevatória, portanto esse será um dos pontos de recolha, os outros pontos de recolha serão a nanofiltração e as resinas.

A estação elevatória é um tanque que acumula as águas residuais, dentro desta, foram definidos dois pontos de recolha. O ponto A, que representa o início da estação elevatória, sendo o local onde existe a descarga direta dos efluentes e o ponto B, que representa o fim da estação elevatória e onde há uma maior mistura de efluentes.

Os cinco parâmetros vão ser analisados em todos os pontos de recolha, sendo a recolha realizada por amostras simples.

Os procedimentos de análise utilizados para cada parâmetro estão descritos no Anexo G.

4.3.2 Análise Geral

Inicialmente para ter uma visão geral do impacto da salmoura no efluente global da empresa, retiraram-se amostras das águas residuais da estação elevatória (ponto de recolha A), antes e após a regeneração e nanofiltração, em cinco dias diferentes.

Serão analisadas as representações gráficas dos diferentes parâmetros medidos.

No anexo H, nas Tabelas 7.8, 7.9, 7.10, 7.11 e 7.12 encontram-se os valores experimentais obtidos de condutividade, cloretos, pH, SST e CQO antes e após a regeneração e nanofiltração com as respetivas médias nos cinco diferentes dias assim como os VMA permitidos. No Anexo G, encontra-se também um exemplo de cálculo para os cloretos, e para os SST, baseado nas equações 7.3 e 7.2 do Anexo G.

Na Figura 4.9, observam-se os valores obtidos de condutividade (k) em mS/cm das amostras da estação elevatória de dia 26 de abril de 2021 ao dia 10 de maio de 2021, assim como o VMA que é representado pela linha laranja.

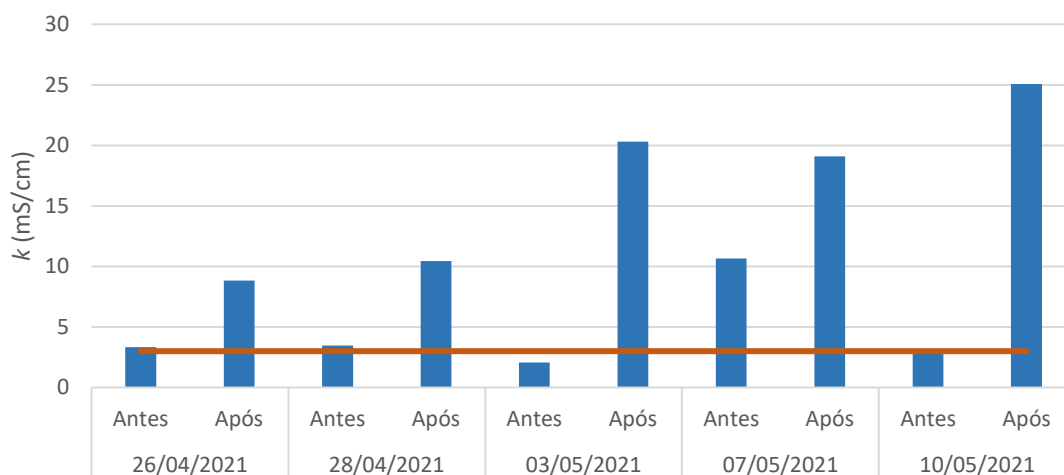


Figura 4.9 - Representação gráfica dos valores de condutividade das amostras recolhidas da estação elevatória de 26 de abril a 10 de maio de 2021, juntamente com o VMA permitido

Os valores de condutividade estiveram sempre acima do valor máximo permitido com exceção para o dia 3 de maio de 2021, onde, antes da regeneração e nanofiltração o valor de condutividade se encontra inferior ao VMA.

No entanto, os valores obtidos antes da regeneração e nanofiltração apesar de serem superiores, a diferença destes para o VMA é muito ínfima, tirando o dia 07/05/2021, que se encontra um pouco desviado dos outros valores obtidos, devido à lavagem das membranas.

O valor médio (4,54 mS/cm) de condutividade antes da regeneração e nanofiltração é 1,5 vezes superiores ao VMA (3 mS/cm). Após as descargas, o valor médio (16,75 mS/cm) é 5,58 vezes superior ao valor máximo permitido. É necessário referir que após as descargas existe um aumento de 3,69 vezes o valor médio antes das descargas.

Na Figura 4.10, encontram-se os valores da concentração de cloretos (c) em mg/L antes e após a regeneração e nanofiltração nos diferentes dias, assim como o valor máximo permitido para a descarga autorizada pelas Águas do Porto que é representado pela linha laranja.

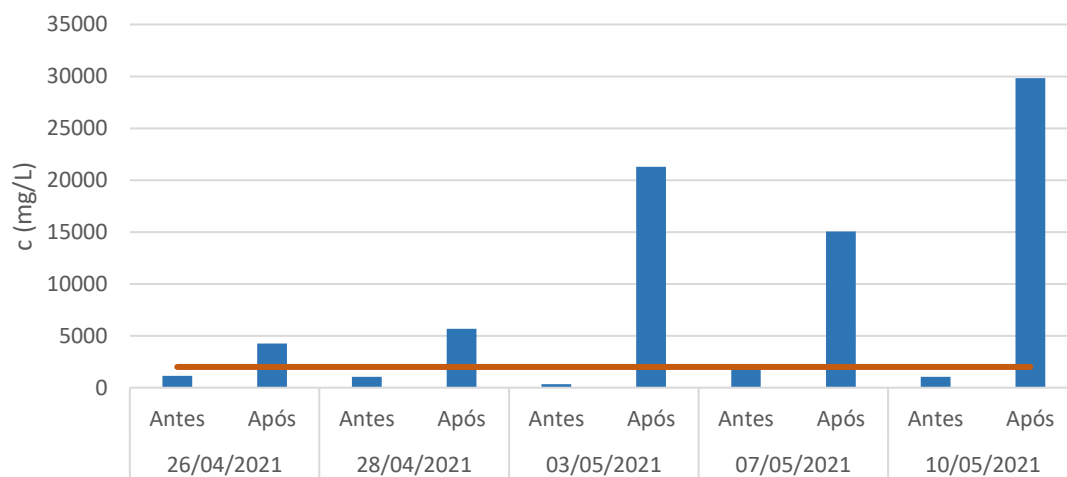


Figura 4.10 - Representação gráfica dos valores da concentração de cloretos das amostras recolhidas da estação elevatória de 26 de abril a 10 de maio de 2021, juntamente com o VMA permitido

De uma forma geral, os valores da concentração de cloretos encontram-se abaixo dos valores máximos permitidos antes da descarga de salmoura na estação elevatória, verificando-se um aumento significativo da concentração de cloretos após a descarga de salmoura nas águas residuais da empresa, confirmando o esperado.

É de referir que no dia 7 de maio de 2021 os valores da concentração de cloretos antes dos processos já se encontravam um pouco acima do VMA permitido, já que pode ter existido a lavagem da nanofiltração o que pode ter interferido com a concentração dos cloretos da estação elevatória, aumentando um pouco a sua carga.

A média da concentração de cloretos antes dos processos referidos é de 1164,4 mg/L, cerca de 1,7 vezes inferior ao valor máximo permitido de 2000 mg/L. Após a descarga, o valor médio da concentração de cloretos era de 15222,4 mg/L, cerca de 7,6 vezes superior ao valor máximo permitido para descarga.

É também de referir que relativamente aos valores médios antes da descarga a diferença percentual para o VMA era de 41,78 %. Os valores de cloretos após descarga apresentam-se, em média, 13 vezes superiores aos valores médios antes da descarga.

Como podemos verificar pelas representações gráficas, a figura 4.10, apresenta semelhanças à Figura 4.9, devido à correlação que existe entre a condutividade e os cloretos, ou seja, o aumento de um parâmetro implica o aumento do outro.

Os valores de pH das amostras da estação elevatória nos diferentes dias de recolha, assim como o valor máximo e mínimo permitido (linhas laranja e amarela da figura) para descarga estão representados na Figura 4.11.

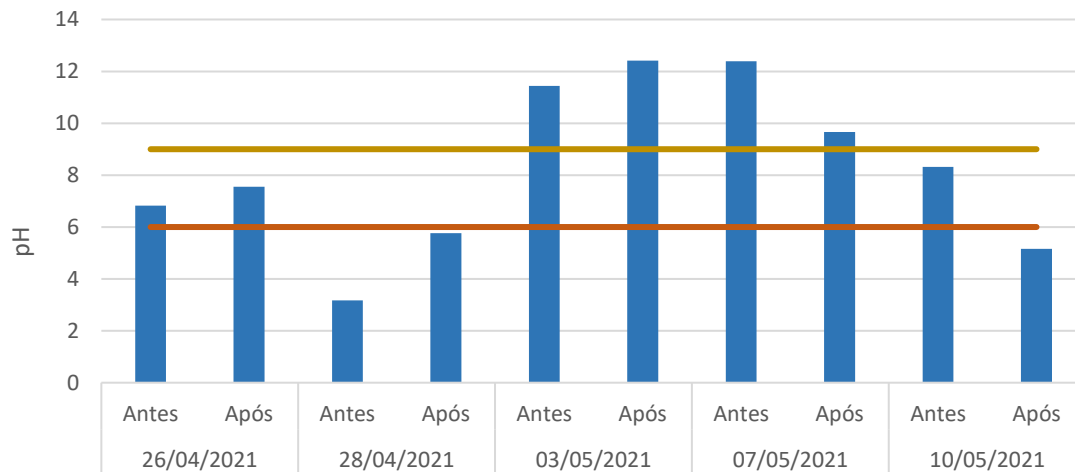


Figura 4.11 - Representação gráfica dos valores de pH das amostras recolhidas da estação elevatória de 26 de abril a 10 de maio de 2021, juntamente com o valor máximo e mínimo permitido

Os valores de pH encontram-se dentro da gama permitida nos dias 26 de abril de 2021, antes e após e no dia 10 de maio de 2021 após a descarga de salmoura. Os restantes valores encontram-se fora da gama permitida.

Os valores médios antes (8,4) e após (8,1) os processos encontram-se dentro da gama autorizada para descarga que é entre os 6 e os 9.

O pH não apresenta ser um problema tão grave como os cloretos e a condutividade, já que em média os valores encontram-se dentro da gama e a diferença entre os valores médios é de cerca de 1,04 vezes superior antes dos processos.

Na Figura 4.12, encontra-se a representação gráfica dos SST das amostras recolhidas da estação elevatória, assim como o VMA permitido representado pela linha laranja.

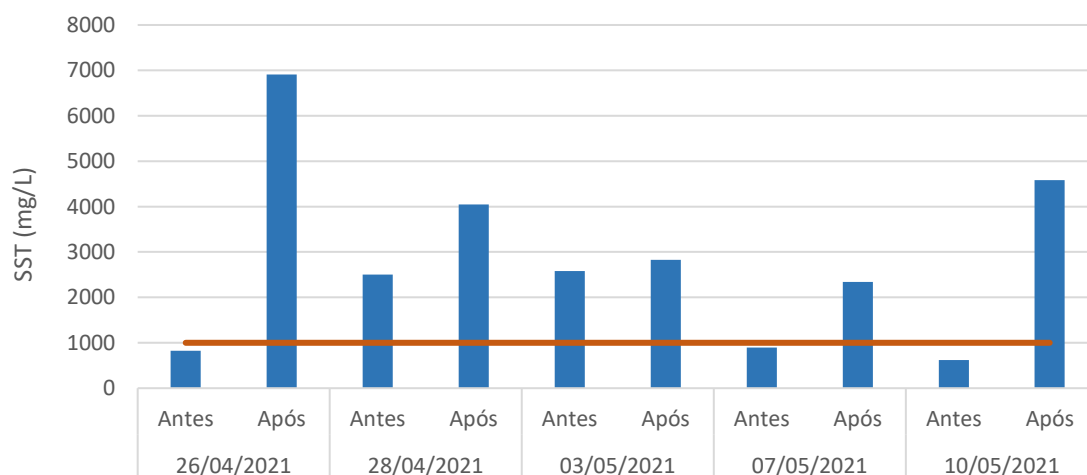


Figura 4.12 - Representação gráfica dos valores de SST das amostras recolhidas da estação elevatória de 26 de abril a 10 de maio de 2021, juntamente com o VMA permitido

Apenas as amostras antes dos processos, dos dias 26 de abril de 2021, 7 de maio de 2021 e 10 de maio de 2021 é que apresentaram valores abaixo dos VMA.

A média dos SST antes dos processos é de 1485,2 mg/L, cerca de 1,5 vezes maior que o VMA (1000 mg/L). Já a média dos valores dos SST após os processos é de 4144 mg/L, cerca de 4,14 vezes superior ao VMA, sendo que o valor médio após é 2,79 vezes superior ao valor médio antes das descargas.

Na Figura 4.13, encontra-se a representação gráfica dos valores de CQO em mg O₂/L da estação elevatória nos diferentes dias, assim como o VMA permitido representado pela linha laranja.

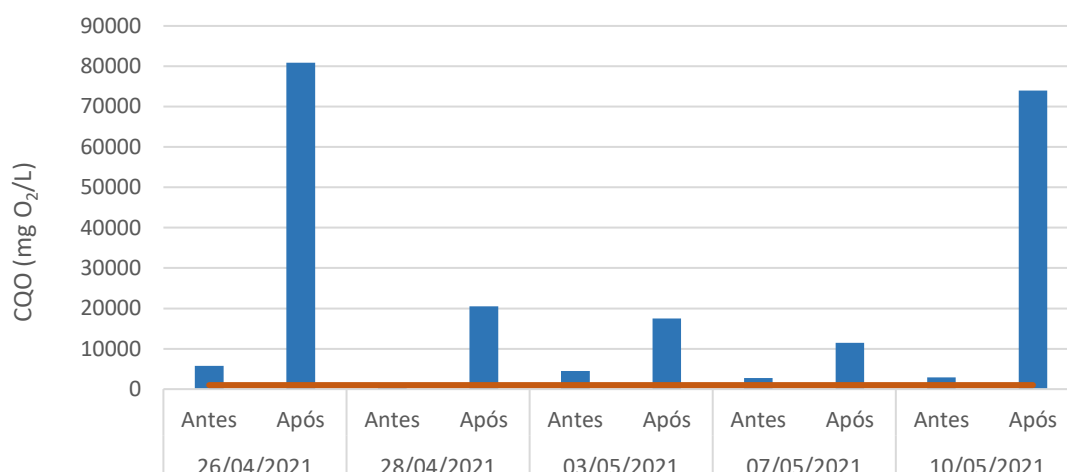


Figura 4.13 - Representação gráfica dos valores de CQO das amostras recolhidas da estação elevatória de 26 de abril a 10 de maio de 2021, juntamente com o VMA permitido

Como se pode verificar pela representação gráfica em todos os dias os valores obtidos antes e após foram superiores ao VMA (1000 mg O₂ /L), com exceção para a amostra antes do dia 28 de abril de 2021.

O facto de os valores serem sempre bastante elevados permite concluir que existe bastante matéria orgânica nas águas residuais provenientes dos aniões corados.

A média de CQO das águas residuais antes da descarga da salmoura é de 3383 mg O₂/L, cerca de 3,4 vezes superior ao VMA, no entanto, o valor médio após que é 40892 mg O₂/L é 12 vezes superior ao valor médio antes da descarga e cerca de 41 vezes superior ao VMA permitido. Os valores imediatamente após as descargas são bastante elevados representando uma enorme fonte poluente.

Como se pode verificar pelas representações gráficas, apenas a média de valores de pH antes e após os processos de regeneração estão dentro dos valores máximos e mínimos permitidos para descarga. Os restantes parâmetros apresentam valores médios acima dos máximos permitidos, verificando-se um aumento significativo após a descarga de salmoura na estação elevatória.

Também foram retiradas amostras do efluente da nanofiltração nos dias da descarga e medidos todos os parâmetros já referidos de forma a compreender a carga poluente que este concentrado emite, os resultados apresentam-se na Tabela 4.4.

Tabela 4.4 - Valores das médias das amostras do efluente da nanofiltração do dia 26 de abril a 10 de maio de 2021 com a respetiva média final.

Dia	Cl ⁻ (mg/L)	k (mS/cm)	pH	CQO (mg O ₂ /L)	SST (mg/L)
26/04/2021	35500	44,39	7,17	7340	4994
28/04/2021	67450	51,47	7,89	19795	6551
03/05/2021	64610	53,30	7,78	22290	7328
07/05/2021	78100	49,90	8,05	47000	10856
10/05/2021	57510	57,79	7,74	16800	4915
$\overline{x_{final}}$	60634	51,37	7,73	22645	34644

Relativamente a estes valores, apenas o pH apresenta valores na gama permitida para descarga, que se encontra entre 6 e 9.

Os cloretos apresentam um valor médio de 60634 mg/L, cerca de 30 vezes superior ao VMA (2000 mg/L). Os restantes parâmetros apresentam também valores muito superiores aos VMA, a condutividade com um valor médio de 51,37 mS/cm, 17 vezes superior ao VMA (3 mS/cm). Por fim, a CQO apresenta uma média de 22645 mg O₂/L, 22 vezes superior ao VMA (1000 mg O₂/L) e os SST com uma média de 34644 mg/L, cerca de 34 vezes mais que a descarga máxima permitida (1000 mg/L).

Os valores dos ensaios encontram-se nas tabelas 7.13, 7.14, 7.15, 7.16, 7.17 e 7.18 do Anexo I.

Os processos da regeneração e da nanofiltração são contínuos, no entanto, o efluente que cada um envia para a estação elevatória apresenta uma carga poluente diferente. Os valores medidos que se encontram na Tabela 4.4 são bastante elevados, no entanto, está relacionado com o baixo volume de rejeitado que resulta do processo de nanofiltração.

4.3.3 Análise Detalhada

Inicialmente, estudou-se o impacto da descarga do efluente das resinas na regeneração, que contém maioritariamente salmoura e, apesar das concentrações não serem sempre elevadas, o volume que é direcionado para a estação elevatória é maior do que o volume do efluente da nanofiltração.

À medida que a salmoura regenera as resinas, o efluente é direcionado para a estação elevatória, com concentrações baixas que vão aumentando com o decorrer da regeneração. Quando as concentrações de sal atingem valores passíveis de serem recuperados o efluente é direcionado para a nanofiltração.

De forma a permitir uma análise mais detalhada foram retiradas amostras à saída da regeneração com um espaçamento de quinze minutos. Como o caudal de saída para a estação elevatória esperado é de $6 \text{ m}^3/\text{h}$, significa que a descarga de 1 m^3 acontece ao fim de mais ou menos 15 minutos. Este volume já é uma amostra significativa na estação elevatória e o objetivo passa por perceber se o impacto direto da salmoura é elevado, ou se existem outras interferências de efluentes provenientes de outras partes da empresa.

Realizou-se o mesmo procedimento para a nanofiltração, no entanto, neste caso como a descarga é realizada de uma só vez, e não como na regeneração onde existe uma descarga continua durante um determinado tempo, são retiradas amostras antes e após a descarga do efluente da nanofiltração para comparar o impacto deste efluente.

Dentro da estação elevatória definiram-se dois pontos de recolha, o primeiro no início (A), local onde chegam várias correntes que contribuem para o efluente global, e no fim (B), de onde é feita a bombagem para o coletor municipal. As amostras foram retiradas em dias diferentes.

4.3.3.1 Influência do Efluente da Regeneração das Resinas

Vão ser analisados os diferentes parâmetros através das representações gráficas nos dois pontos de amostragem. No ponto A foram retiradas dezasseis amostras, e seis amostras da regeneração que lhes correspondem. No ponto B foram retiradas dezasseis amostras, e 9 amostras da regeneração que lhes correspondem.

Na Figura 4.14 encontram-se os valores de condutividade (k) em mS/cm à saída da regeneração (resinas) e nos dois pontos de recolha da estação elevatória com as respetivas horas de recolha e VMA. As amostras do ponto de recolha A, são de dia 25 de abril de 2021, já as amostras do ponto de recolha B, são de dia 09 de maio de 2021.

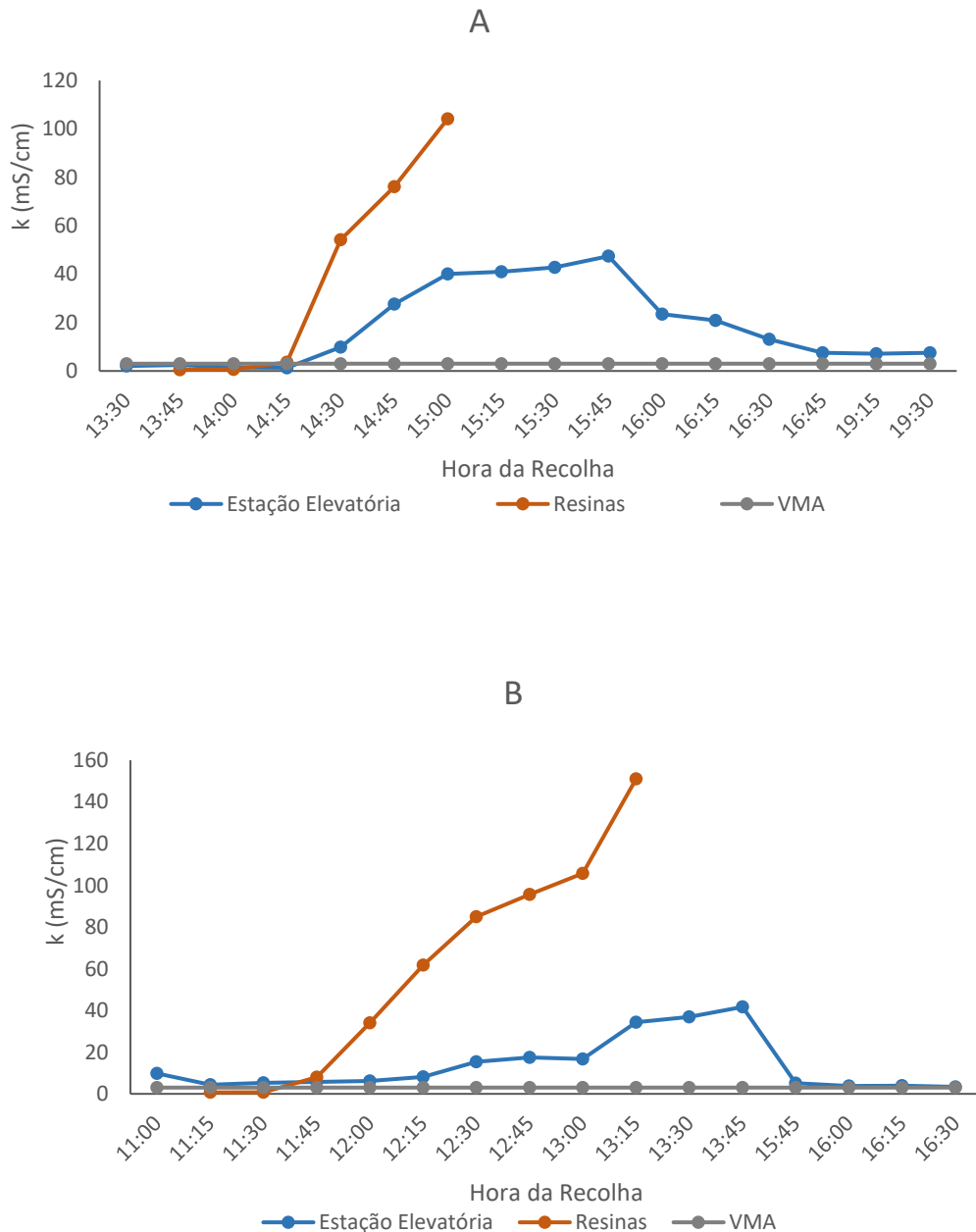


Figura 4.14 - Representação gráfica dos valores de condutividade das amostras recolhidas à saída da regeneração e no ponto A e B da estação elevatória com as respetivas horas de recolha e VMA

Como podemos verificar pelos gráficos da Figura 4.14, referentes aos pontos A e B, a descarga do sal na estação elevatória teve um impacto significativo.

O aumento da condutividade na estação elevatória é contínuo, aumenta com a descarga de sal, verificando-se um perfil semelhante nos dois pontos de recolha.

A primeira amostra recolhida no ponto de recolha A, às 13:30 h, antes de qualquer descarga de sal apresenta um valor (2 mS/cm) abaixo dos VMA, ao invés do ponto de recolha B, onde valor é superior (9,719 mS/cm). A primeira amostra recolhida à saída

das resinas só terá algum impacto cerca de 15 minutos após a descarga na estação elevatória.

Como podemos verificar pelas representações gráficas, em A, quando existe o pico de condutividade (104,2 mS/cm) das resinas às 15:00 h, a estação elevatória às 15:45 h também apresenta o seu pico de condutividade (47,42 mS/cm). Isto significa que só após 45 minutos do final da descarga do sal, é que existe o pico de condutividade na estação elevatória.

Em B, o pico de condutividade (151 mS/cm) das resinas é às 13:15 h, e o pico de condutividade (41,68 mS/cm) da estação elevatória é às 13:45 h, cerca de 30 minutos depois da passagem do sal. Estes picos da estação elevatória são definidos como os valores mais elevados que são registados, pois o aumento da condutividade é gradual com a descarga do sal.

Existe uma queda abrupta da condutividade (23,43 mS/cm) às 16:00 h em A, decorrendo um período de 15 minutos entre o maior valor de condutividade e a queda. Em B, demorou cerca de 2 horas para existir esta queda, no entanto foi ainda mais acentuada, o valor registado após as 2 horas foi de 5,09 mS/cm.

A descarga de sal terminou entre as 15:00 h e as 15:15h, e só passados 45 minutos a 1 hora é que existiu uma queda acentuada da condutividade no gráfico do ponto A enquanto no ponto B, só 2 horas e 30 minutos após a passagem do sal é que existiu uma diminuição da condutividade.

É de referir que só passadas 4 horas após a descarga de sal é que se registou o valor mínimo de condutividade (7,14 mS/cm) no primeiro gráfico. O valor de condutividade continua acima dos VMA (3 mS/cm). Em B, só 3 horas e 15 minutos após a descarga do sal é que se registou o valor mínimo de condutividade (3,36 mS/cm), valor acima dos VMA.

Relativamente ao ponto de recolha A, o valor médio de condutividade das resinas é 39,88 mS/cm, cerca de 13,3 vezes superior ao VMA, enquanto o valor médio de condutividade na estação elevatória é de 18,47 mS/cm cerca de 6,2 vezes maior que o VMA.

Relativamente a B, o valor médio de condutividade das resinas é 60,27 mS/cm, cerca de 20,1 vezes superior ao VMA, enquanto o valor médio de condutividade na estação elevatória é de 13,62 mS/cm cerca de 4,5 vezes maior que o VMA.

O valor médio registado no ponto A da estação elevatória, é 1,36 vezes superior ao do ponto B.

É de referir que as amostras do ponto de recolha B, nunca atingem os valores do ponto de recolha A, como o segundo ponto de recolha se encontra no final do tanque demora mais tempo para se sentir o seu efeito. Devido aos baixos volumes da estação elevatória, a entrada direta que acontece no ponto A, torna normal os valores mais elevados de condutividade.

Na Figura 4.15, apresentam-se os valores da concentração de cloretos (c) em mg/L à saída da regeneração das resinas e nos dois pontos de recolha da estação elevatória, A e B, com as respectivas horas de recolha e VMA. As amostras do ponto 1 são de dia 25 de abril de 2021, já as amostras do ponto 2, são de dia 09 de maio de 2021.

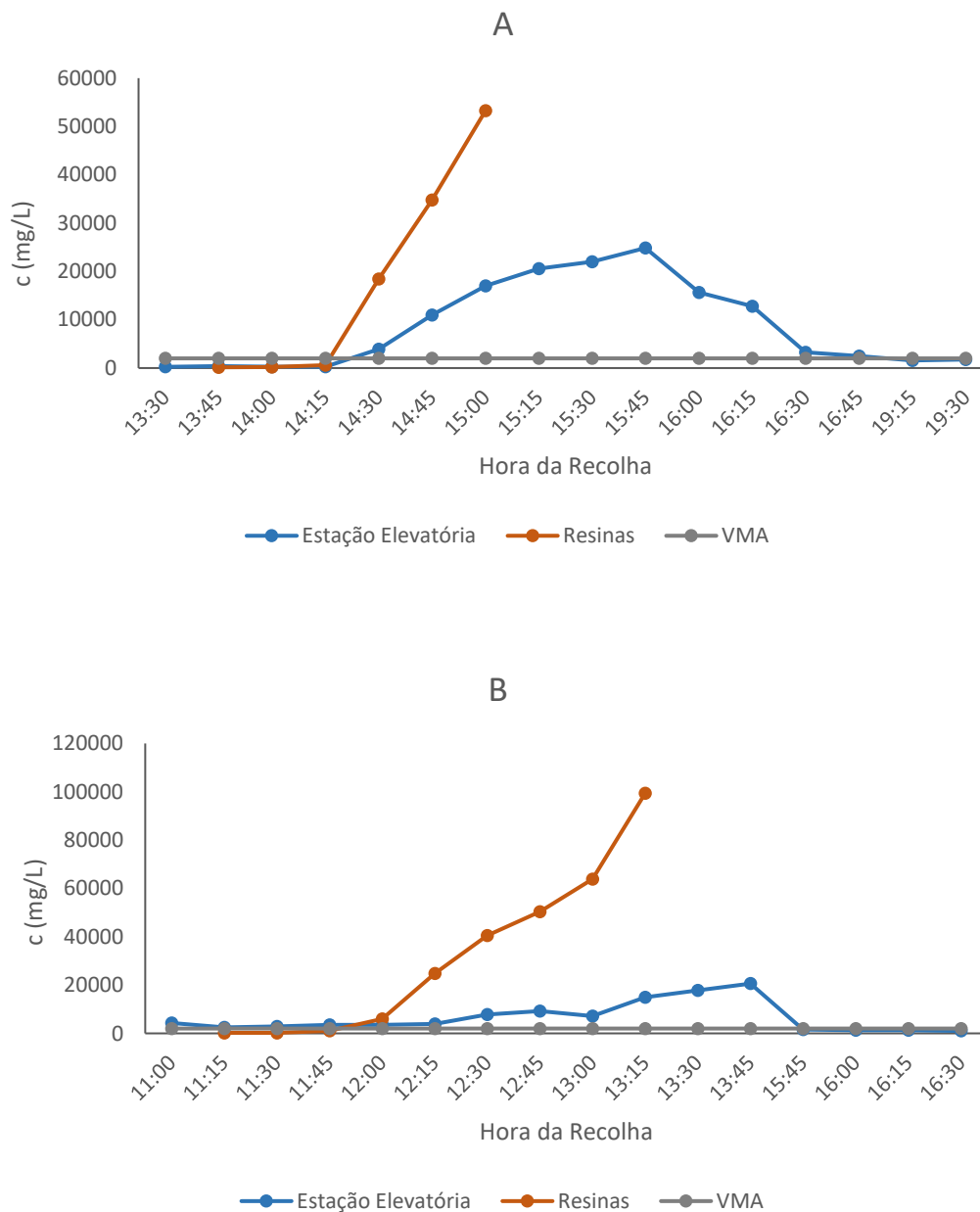


Figura 4.15 - Representação gráfica dos valores da concentração de cloretos das amostras recolhidas à saída da regeneração e no ponto A e B da estação elevatória com as respectivas horas de recolha e VMA

Os cloretos apresentam um perfil gráfico semelhante à condutividade devido à relação existente entre os dois parâmetros.

Existe em ambos os pontos de recolha um aumento gradual da concentração de cloretos durante a descarga de salmoura que sai das resinas.

No ponto de recolha A, o pico na corrente proveniente da regeneração das resinas (53250 mg/L) acontece às 15:00, enquanto na estação elevatória o valor mais elevado (24850 mg/L), foi registado às 15:40, cerca de 45 minutos depois, exatamente como aconteceu na condutividade, o que nos permite confirmar a relação direta existente entre a concentração de cloretos e a condutividade.

O ponto de recolha B apresenta o pico das resinas às 13:15 (99400 mg/L), enquanto o maior valor registado das amostras retiradas da estação elevatória foi às 13:45, cerca de 30 minutos após o pico de concentração de cloretos nas resinas. As amostras da estação elevatória no ponto de recolha B também apresentam similaridade entre a concentração de cloretos e a condutividade, como seria esperado.

Relativamente às amostras da estação elevatória, a queda da concentração de cloretos (15620 mg/L) acontece no ponto de recolha A às 16:00, cerca de 15 minutos após o valor máximo obtido e 1 hora após a paragem da descarga do sal, assim como o seu pico.

No ponto de recolha B a queda (1633 mg/L) das amostras da estação elevatória acontece às 15:45, passadas 2 horas e 30 minutos da passagem do sal e do seu pico e cerca de 2 horas após o valor máximo obtido na estação elevatória.

O valor mínimo obtido nas amostras do ponto A da estação elevatória, após passagem do sal foi de 1597,5 mg/L, valor este inferior ao VMA (2000 mg/L). O valor mínimo obtido após a passagem do sal nas amostras da estação elevatória em B foi de 994 mg/L, valor que também se encontra abaixo dos VMA. Nas amostras da estação elevatória, no ponto de recolha A, registou-se este valor às 19:15, cerca de 4 horas e 15 minutos após a passagem do sal, já nas amostras da estação elevatória em B, registou-se este ponto às 16:30, 3 horas e 15 minutos após a passagem do sal.

O valor médio da concentração de cloretos à saída da regeneração das resinas em A, é de 17904 mg/L, 9 vezes superior ao VMA, já o valor médio da estação elevatória é de 8634,27 mg/L, cerca de 4 vezes superior ao VMA.

O valor médio da concentração de cloretos à saída das resinas em B, é de 31831,7 mg/L, 16 vezes superior ao VMA, já o valor médio da estação elevatória é de 5431,5 mg/L, cerca de 3 vezes superior ao VMA.

O valor médio das amostras da estação elevatória no ponto de recolha A é 1,6 vezes superior ao valor médio do ponto de recolha B.

Como seria esperado os perfis gráficos da condutividade e da concentração de cloretos são tão semelhantes em ambas as estações elevatórias que os tempos são iguais. A única informação relevante, além das diferenças das médias claro, é o facto de a condutividade nunca atingir valores abaixo dos VMA após a passagem de sal, enquanto os cloretos apresentam valores abaixo dos VMA.

Mais uma vez no ponto de recolha B verificam-se valores na estação elevatória mais baixos que no ponto de recolha A, devido à descarga direta.

Na Figura 4.16, apresentam-se os valores de pH à saída da regeneração das resinas e nos dois pontos de recolha da estação elevatória com as respetivas horas de recolha e

os valores máximo e mínimo permitidos. As amostras do ponto A são de dia 25 de abril de 2021, já as amostras do ponto B, são de dia 09 de maio de 2021.

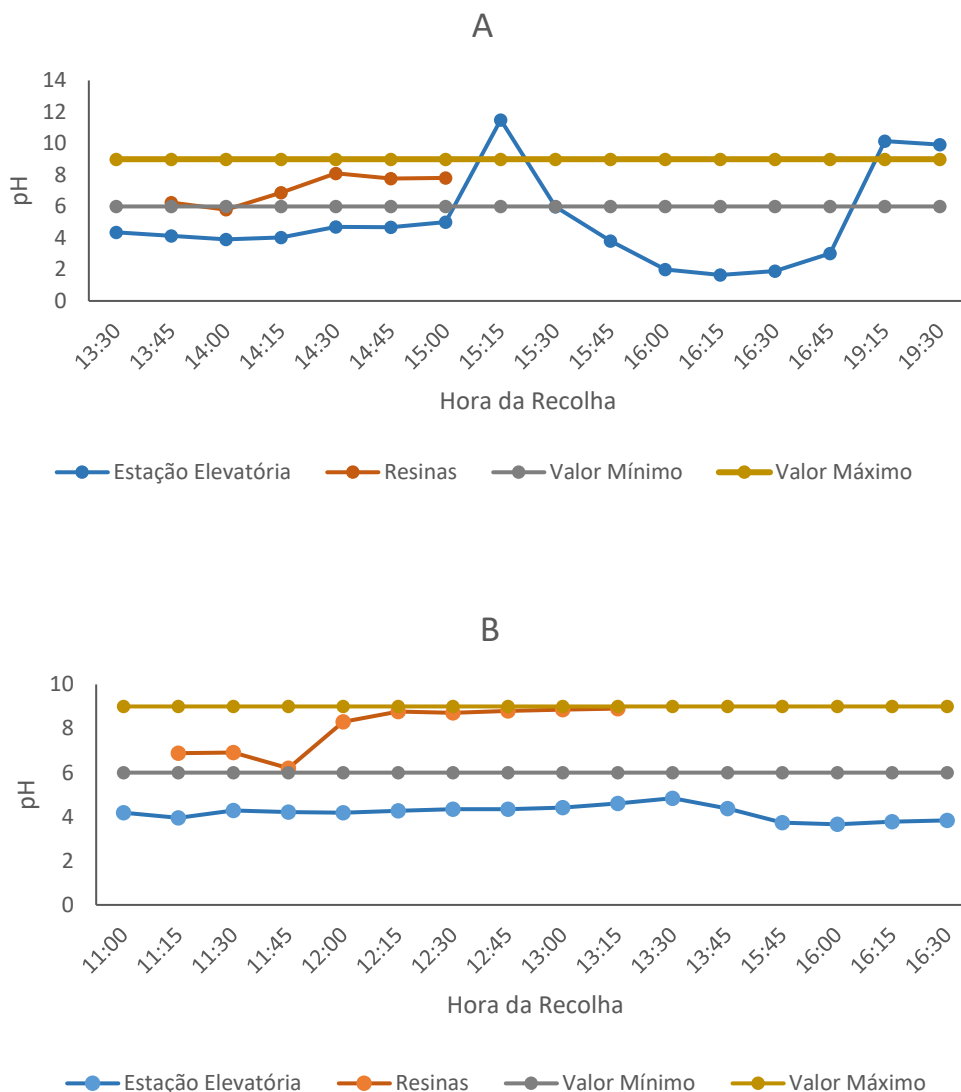


Figura 4.16 - Representação gráfica dos valores de pH das amostras recolhidas à saída da regeneração e no ponto A e B da estação elevatória com as respetivas horas de recolha e valor máximo e mínimo permitido

No ponto de recolha A, nas amostras da estação elevatória o pH médio é de 5,04 e à saída da regeneração das resinas é de 7,10.

O pH médio à saída das resinas encontra-se entre o valor mínimo (6) e o valor máximo (9) permitidos, enquanto a média da estação elevatória se encontra abaixo do valor mínimo.

No ponto de recolha B, nas amostras da estação elevatória o pH médio é de 4,19 e à saída das resinas é de 8,04, mais uma vez o pH médio à saída das resinas encontra-se dentro dos valores máximos e mínimos permitidos, já a média da estação elevatória encontra-se abaixo do valor mínimo permitido, apresentando um carácter ácido.

No gráfico do ponto A, os valores à saída das resinas encontram-se sempre dentro dos valores máximos e mínimos permitidos excetuando a amostra retirada às 14:00. Já os valores retirados da estação elevatória encontram-se sempre abaixo ou acima dos valores máximos e mínimos permitidos.

No gráfico B, não existe uma única amostra à saída das resinas que apresente um valor que não se encontre dentro dos máximos e mínimos permitidos. No entanto, as amostras retiradas da estação elevatória apresentam sempre valores abaixo do valor mínimo permitido.

Não se pode confirmar uma relação direta entre a descarga de salmoura na estação elevatória e o aumento ou diminuição do pH dos valores obtidos na mesma.

Na Figura 4.17, apresentam-se os valores dos SST em mg/L à saída da regeneração (resinas) e nos dois pontos de recolha da estação elevatória, A e B, com as respetivas horas de recolha e VMA. As amostras do ponto A são de dia 25 de abril de 2021, já as amostras do ponto B, são de dia 09 de maio de 2021.

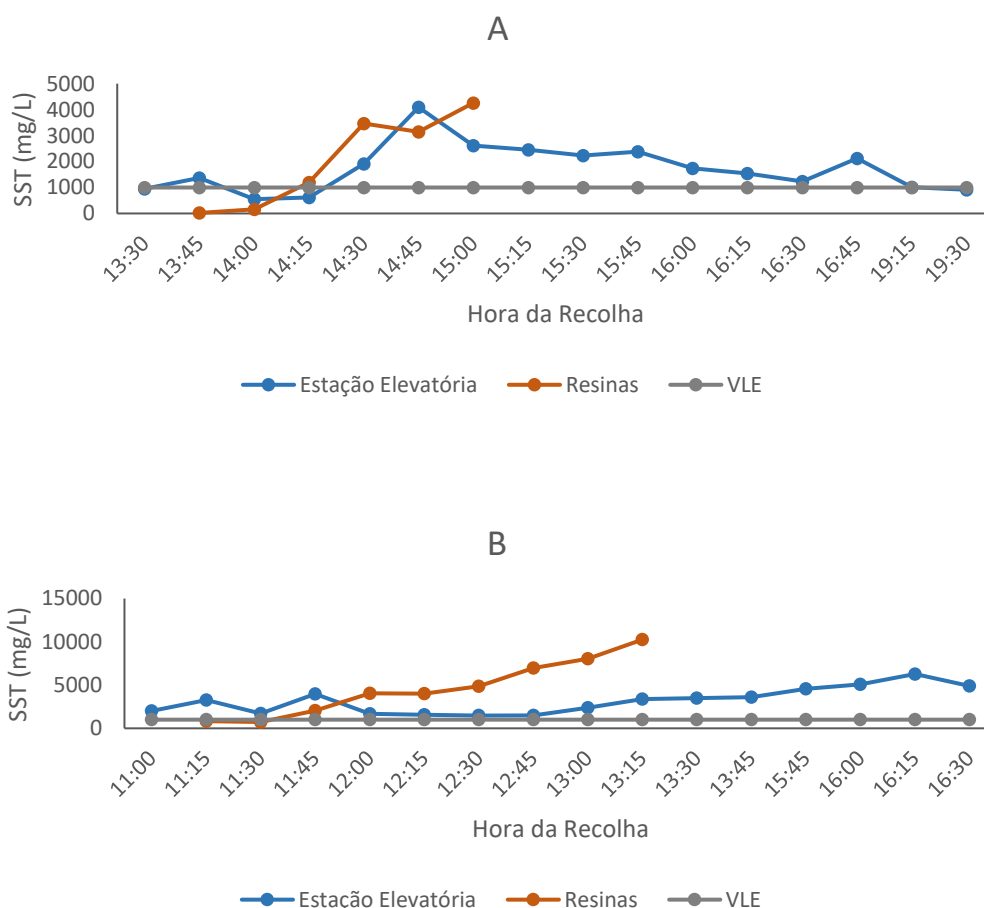


Figura 4.17 - Representação gráfica dos valores dos SST das amostras recolhidas à saída da regeneração e no ponto A e B da estação elevatória com as respetivas horas de recolha e VMA

Os SST à saída das resinas no ponto de recolha A aumentam com o decorrer do tempo, no entanto as 14:45 existe uma queda nos valores, voltando a aumentar de seguida. Já no ponto de recolha B, à saída das resinas existe também sempre um aumento com o decorrer do tempo, no entanto, pelas 12:15 existe uma ligeira queda, voltando a aumentar de seguida também.

Os valores da estação elevatória em A estão todos acima do VMA permitido excetuando as amostras das 13:00, das 14:00, das 14:15 e das 19:30.

Os valores das amostras da estação elevatória em B, estão sempre acima dos VMA permitidos.

A média dos SST da estação elevatória em A, foi de 1733 mg/L, cerca de 1,7 vezes superior ao VMA, enquanto à saída das resinas o valor médio foi de 2038 mg/L cerca de 2,0 vezes superior ao VMA. Na estação elevatória em B, o valor médio dos SST foi de 3179 mg/L cerca de 3,2 vezes superior ao VMA, já à saída das resinas o valor médio foi de 4645 mg/L, 4,6 vezes superior ao VMA.

O valor médio dos SST das amostras da estação elevatória no ponto de recolha B, é 1,8 vezes superior ao valor médio no ponto de recolha A.

Na Figura 4.18, apresentam-se os valores de CQO em mg O₂/L à saída da regeneração das resinas e nos dois pontos de recolha da estação elevatória, A e B, com as respetivas horas de recolha e VMA. As amostras do ponto A são de dia 25 de abril de 2021, já as amostras do ponto B, são de dia 09 de maio de 2021.

Como podemos verificar pela Figura 4.18, os valores de CQO nas amostras da estação elevatória no ponto de recolha A e B estão sempre acima do VMA permitido excetuando a amostra das 19:30 do ponto de recolha A.

Os valores de CQO oscilam ao longo do tempo apresentando uma enorme variabilidade.

É de referir que apesar de não existir uma relação direta entre a descarga de salmoura e o aumento do CQO, os valores obtidos confirmam que o efluente proveniente da regeneração apresenta valores muito elevados, o que contribui para o aumento da carga poluente.

O valor médio das amostras da estação elevatória em A, é de 17001 mg O₂/L, cerca de 17 vezes superior ao VMA (1000 mg O₂/L) e o valor médio das resinas é de 18495 mg O₂/L, 18,5 vezes superior ao VMA.

O valor médio das amostras da estação elevatória em B é de 47919 mg O₂/L, cerca de 48 vezes superior ao VMA, e o valor médio à saída das resinas é de 25295 mg O₂/L, cerca de 25 vezes superior ao VMA.

O valor médio de CQO das amostras da estação elevatória em B é 2,8 vezes superior ao valor médio em A.

Os valores medidos das amostras da regeneração e da estação elevatória para a condutividade, cloretos, pH, SST e CQO, encontram-se no anexo J, nas tabelas 7.18 a 7.22 para o ponto de recolha A e da tabela 7.23 a 7.27 para o ponto de recolha B.

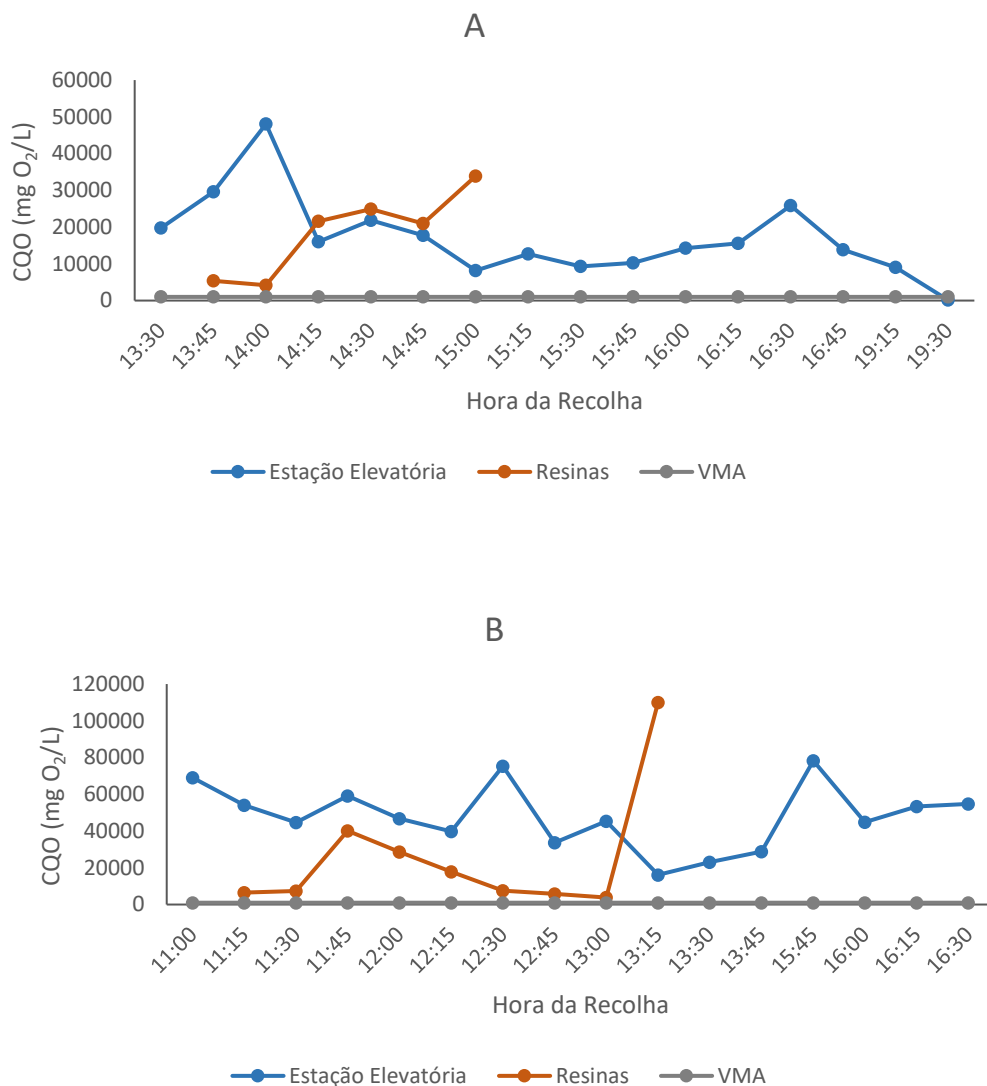


Figura 4.18 - Representação gráfica dos valores de CQO das amostras recolhidas à saída da regeneração e no ponto A e B da estação elevatória com as respetivas horas de recolha e VMA

4.3.3.2 Influência do Efluente da Nanofiltração

Depois de analisada a influência do efluente da regeneração das resinas na estação elevatória, será analisada a influência do efluente da nanofiltração na mesma estação elevatória.

Vão ser analisados os diferentes parâmetros através das representações gráficas nos pontos de amostragem A e B que já foram referidos anteriormente como o início e fim da estação elevatória respetivamente. No ponto A foram retiradas oito amostras da estação elevatória, e uma amostra da nanofiltração que lhe corresponde. No ponto B foram retiradas oito amostras da estação elevatória, e uma amostra da nanofiltração que lhe corresponde.

Na Figura 4.19, apresentam-se os valores de condutividade (k) em mS/cm nos dois pontos de recolha da estação elevatória com as respetivas horas de recolha e VMA. As amostras do ponto A são de dia 21 de junho de 2021, já as amostras do ponto B, são de dia 23 de junho de 2021.

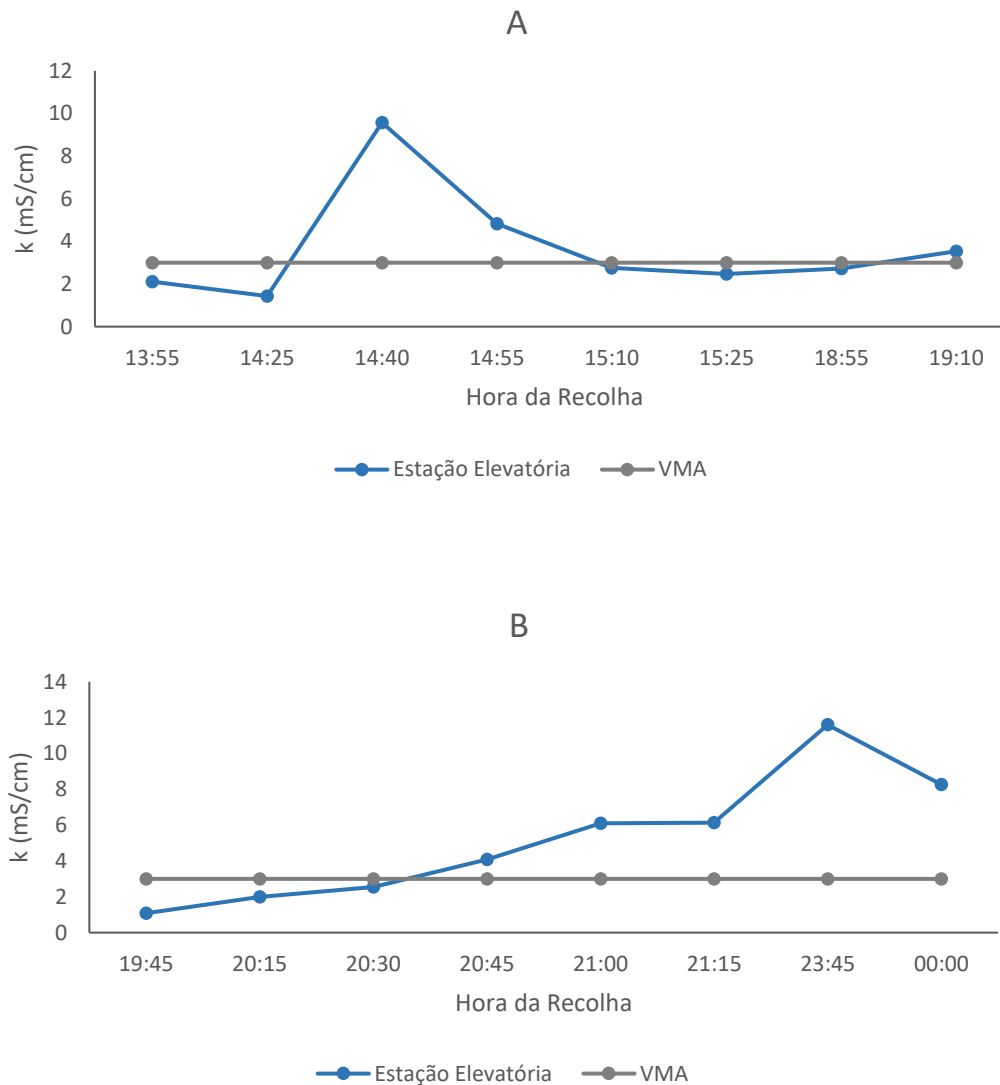


Figura 4.19 - Representação gráfica dos valores de condutividade das amostras recolhidas no ponto A e B da estação elevatória com as respetivas horas de recolha e VMA

O efluente da nanofiltração que apresenta uma condutividade de 107 mS/cm foi depositado no ponto de recolha A às 14:30. O pico de condutividade na estação elevatória foi de 9,572 mS/cm às 14:40, cerca de 10 minutos após a descarga deste efluente.

No ponto de recolha A, nas amostras da estação elevatória, verifica-se que apenas as amostras das 14:40, das 14:55 e das 19:10 apresentam valores acima dos VMA, sendo que 40 minutos após a descarga do efluente as amostras retiradas da estação elevatória já encontram com valores abaixo do VMA permitido.

Às 19:10 existe um aumento substancial da condutividade (3,541 mS/cm), valor este ligeiramente acima do VMA, o motivo deste aumento deve-se ao começo de outra regeneração das resinas e por isso, à descarga de outro efluente que contém cloretos na sua composição.

A média da estação elevatória foi de 3,68 mS/cm, cerca de 1,23 vezes superior ao VMA permitido (3 mS/cm). O efluente da nanofiltração é 29,1 vezes superior à média dos valores obtidos na estação elevatória e 35,7 vezes superior ao VMA permitido.

No ponto de recolha B, à descarga do efluente da nanofiltração às 20:20 correspondeu condutividade de 133,9 mS/cm.

O pico de condutividade nas amostras da estação elevatória aconteceu às 23:45 e foi de 11,6 mS/cm, no entanto este pico não se deve à descarga através da nanofiltração pois já se passaram cerca de 3 horas e 25 minutos após a descarga do efluente e como o volume é tão baixo não é possível que seja esse o fator que influencia esse pico. No entanto, é de notar que existiu um aumento substancial da condutividade após a descarga por volta das 20:45 e 21:00, cerca de 25 minutos e 40 minutos após a descarga do efluente da nanofiltração.

Em B, apenas as amostras das 19:45, das 20:15 e das 20:30 apresentam valores abaixo do VMA.

A média das amostras da estação elevatória em B é de 5,23 mS/cm, 1,7 vezes superior ao VMA e 25,6 vezes inferior ao efluente da nanofiltração. O efluente da nanofiltração é ainda 44,6 vezes superior ao VMA.

Apesar das amostras da estação elevatória em B apresentarem uma média superior ao ponto de recolha A, os valores que são mais elevados não foram consequência do efluente da nanofiltração, devido ao início de uma regeneração, por isso, conclui-se que a influência deste efluente é superior no ponto de recolha A.

Na Figura 4.20, apresentam-se os valores da concentração de cloretos (c) em mg/L nos dois pontos de recolha da estação elevatória com as respetivas horas de recolha e VMA.

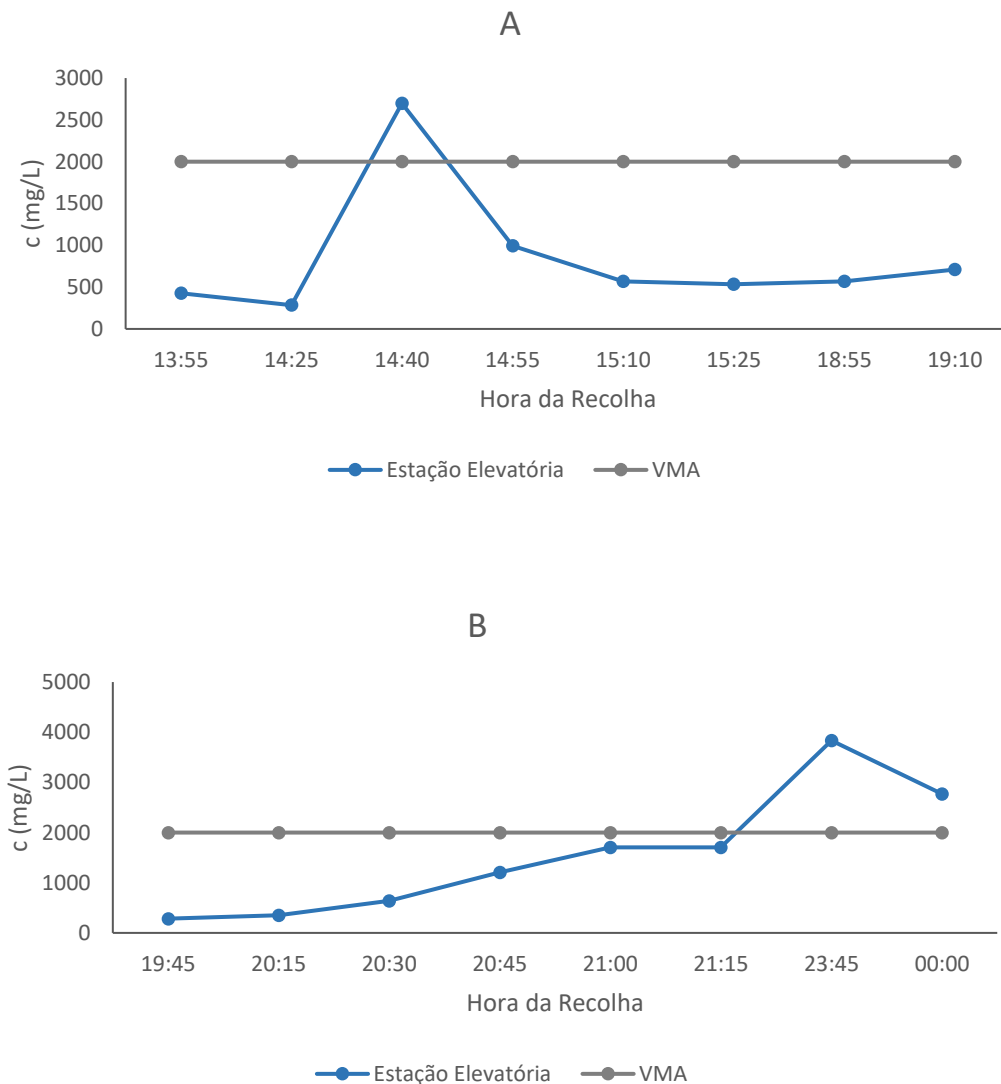


Figura 4.20 - Representação gráfica dos valores da concentração de cloretos das amostras recolhidas no ponto A e B da estação elevatória com as respetivas horas de recolha e VMA

As amostras do ponto A são de dia 21 de junho de 2021, já as amostras do ponto B, são de dia 23 de junho de 2021.

Os perfis gráficos dos dois pontos de recolha relativos à concentração de cloretos são idênticos aos perfis da condutividade devido à correlação existente entre os dois parâmetros.

No ponto de recolha B nas amostras da estação elevatória a descarga do efluente da nanofiltração foi realizada às 20:30 com uma concentração de cloretos de 56090 mg/L, cerca de 28,05 vezes superior ao VMA permitido.

Antes da descarga do efluente verifica-se uma concentração de cloretos baixa, abaixo do VMA, sendo que só 10 minutos após a descarga do efluente é que se identifica o pico de concentração de cloretos que é de 2698 mg/L.

Por volta das 14:55 os valores voltam a cair substancialmente, o que acontece 25 minutos após a descarga. Toda esta análise está concordante com a análise realizada à condutividade do ponto de recolha A.

A média dos valores obtidos no ponto de recolha A foi de 848 mg/L, cerca de 2,4 vezes inferior ao VMA permitido e 66 vezes inferior ao efluente da nanofiltração.

No ponto de recolha B, verifica-se uma descarga do efluente da nanofiltração às 20:20 com uma carga de cloretos de 81650 mg/L, valor este superior à descarga feita em A, e 40,8 vezes superior ao VMA permitido.

Só os valores obtidos às 23:45 e às 00:00 é que se encontram acima do VMA permitido. O pico de concentração de cloretos (3834 mg/L) verificou-se às 23:45, cerca de 3 horas e 25 minutos depois da descarga do efluente.

Tal como na condutividade este pico não tem origem neste efluente devido ao tempo que passou após a descarga e o volume não ser suficiente para ter influência passado tanto tempo. No entanto, existe um aumento substancial às 20:45 e às 21:00, cerca de 25 minutos e 40 minutos após descarga.

A média das amostras da estação elevatória em B, foi de 1562 mg/L cerca de 1,28 vezes inferior ao VMA permitido e cerca de 52,27 vezes inferior ao efluente da nanofiltração.

Tal como na condutividade, apesar do ponto de recolha B apresentar uma média superior ao ponto de recolha A, os valores que são mais elevados não foram consequência do efluente da nanofiltração, por isso verifica-se que a influência deste efluente no início da estação elevatória é superior à sentida no fim. É de referir que este efluente não exerce um impacto assim tão significativo na estação elevatória.

Na Figura 4.21, apresentam-se os valores de pH nos dois pontos de recolha da estação elevatória, A e B, com as respetivas horas de recolha e valor máximo e mínimo permitido. As amostras do ponto A são de dia 21 de junho de 2021, já as amostras do ponto B, são de dia 23 de junho de 2021.

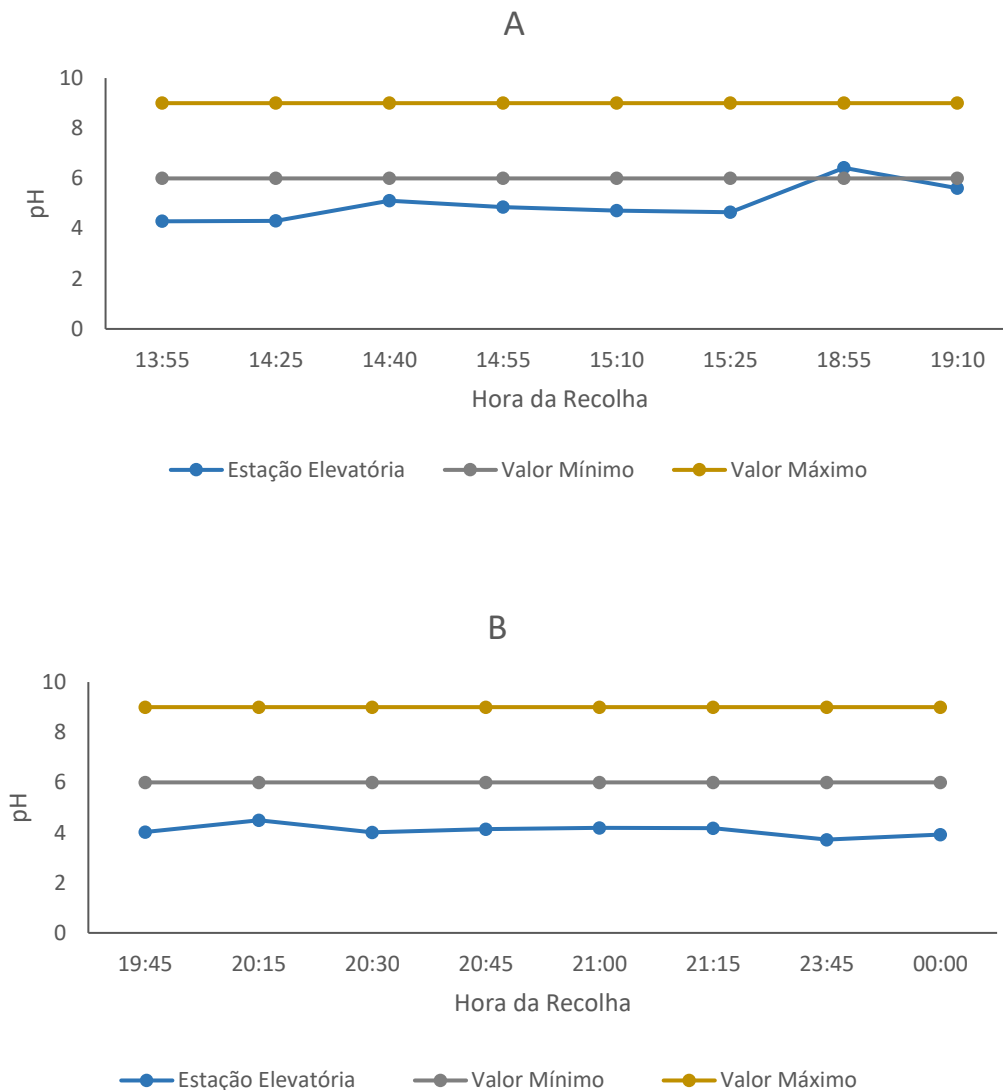


Figura 4.21 - Representação gráfica dos valores de pH das amostras recolhidas no ponto A e B da estação elevatória com as respetivas horas de recolha e valor máximo e mínimo permitido

Como podemos verificar pelas representações gráficas, apenas a amostra das 18:55 do ponto de recolha A apresenta um pH (6,42) dentro dos valores máximos e mínimos permitidos.

A descarga do efluente da nanofiltração em A, realizou-se às 14:30 com um pH de 7,86, valor este que se encontra entre os máximos e mínimos permitidos legalmente.

É de referir que a média de pH em A, foi de 4,99 valor este inferior ao mínimo permitido e 1,6 vezes inferior ao valor do efluente da nanofiltração.

A descarga do efluente da nanofiltração em B, realizou-se às 20:20 com um pH de 8,2 valor este que se encontra entre os máximos e mínimos permitidos legalmente.

É de referir que a média de pH em B foi de 4,08 valor este inferior ao mínimo permitido e 2 vezes inferior ao valor do efluente da nanofiltração.

O pH não é um parâmetro afetado pela descarga deste efluente, sendo que em nenhum dos pontos de recolha se verificam alterações dos valores após a descarga do efluente. Por fim é de referir que o efluente se encontra dentro dos parâmetros legais de descarga.

Na Figura 4.22, apresentam-se os valores dos SST em mg/L nos dois pontos de recolha da estação elevatória, A e B, com as respetivas horas de recolha o VMA. As amostras do ponto A são de dia 21 de junho de 2021, já as amostras do ponto B, são de dia 23 de junho de 2021.

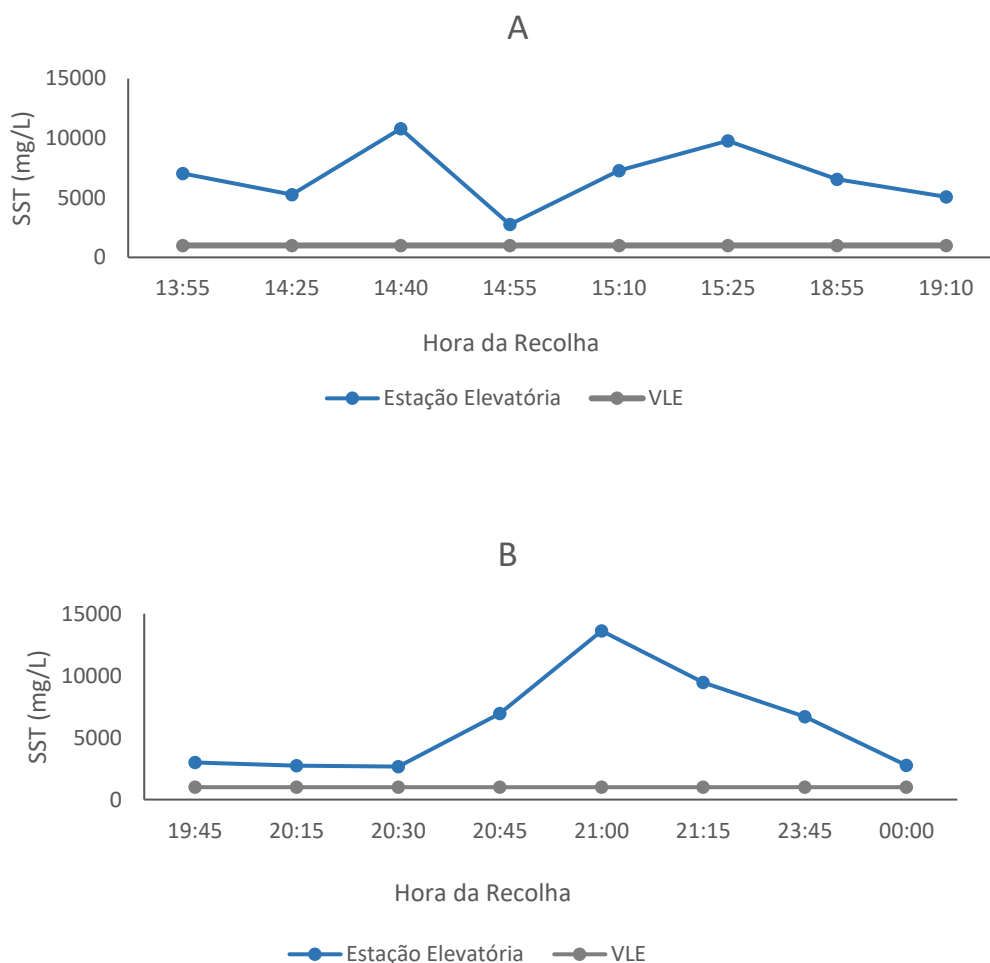


Figura 4.22 - Representação gráfica dos valores dos SST das amostras recolhidas no ponto A e B da estação elevatória com as respetivas horas de recolha e o VMA

Nos pontos de recolha A e B todas as amostras ultrapassam os VMA permitidos pelas Águas do Porto.

A representação gráfica dos SST no ponto A, apresenta uma oscilação muito elevada, já em B, apresenta menor variabilidade. Como o ponto de recolha B se encontra no final da estação elevatória, a mistura de efluentes pode contribuir para menor variabilidade. Em A, devido à descarga direta a oscilação pode ser maior.

O efluente da nanofiltração descarregado no ponto de recolha A apresenta um valor de SST de 9837 mg/L, 9,84 vezes superior ao VMA permitido.

A média dos valores obtidos nas amostras da estação elevatória em A, é de 6822 mg/L, 1,4 vezes inferior ao efluente da naofiltração e 6,8 vezes superior ao VMA permitido.

O efluente da nanofiltração direcionado para a estação elevatória em B, apresenta um valor de SST de 8489 mg/L, 8,5 vezes superior ao VMA permitido.

A média dos valores obtidos na estação elevatória em B, é de 5984 mg/L, 1,4 vezes inferior ao efluente da naofiltração e 6,0 vezes superior ao VMA permitido.

A descarga do efluente da nanofiltração no ponto de recolha B foi às 20:20, sendo detetado o pico dos SST (13616 mg/L) às 21:00, cerca de 40 minutos após a descarga deste efluente.

Na Figura 4.23, apresentam-se os valores de CQO em mg O₂/L nos dois pontos de recolha da estação elevatória, A e B, com as respetivas horas de recolha o VMA. As amostras do ponto A são de dia 21 de junho de 2021, já as amostras do ponto B, são de dia 23 de junho de 2021.

Como se pode verificar pela Figura 4.23 os perfis gráficos das duas estações elevatórias apresentam oscilações.

Todos os valores medidos estão acima do VMA permitido.

A descarga do efluente da nanofiltração no ponto de recolha A, apresentou uma carga de CQO de 29950 mg O₂/L, já no ponto B o valor obtido foi de 131200 mg O₂/L. O efluente do ponto de recolha B apresenta uma carga poluente de CQO bastante superior ao efluente de A. O valor de CQO do efluente descarregado em A, é 30 vezes superior ao VMA permitido e o valor do efluente direcionado para o ponto de recolha B, é 131 vezes superior ao VMA.

A média dos valores obtidos nas amostras da estação no ponto de recolha A, foi de 36031 mg O₂/L, cerca de 36 vezes superior ao VMA e 1,2 vezes superior ao efluente da nanofiltração.

A média de valores obtidos nas amostras da estação elevatória no ponto de recolha B foi de 49337 mg O₂/L, cerca de 49 vezes superior ao VMA permitido e 2,7 vezes inferior ao efluente da nanofiltração.

Os valores medidos das amostras da nanofiltração e da estação elevatória para a condutividade, cloretos, pH, SST e CQO, encontram-se no anexo K, da tabela 7.28 à 7.32 para o ponto de recolha A e da tabela 7.33 à 7.37 para o ponto de recolha B.

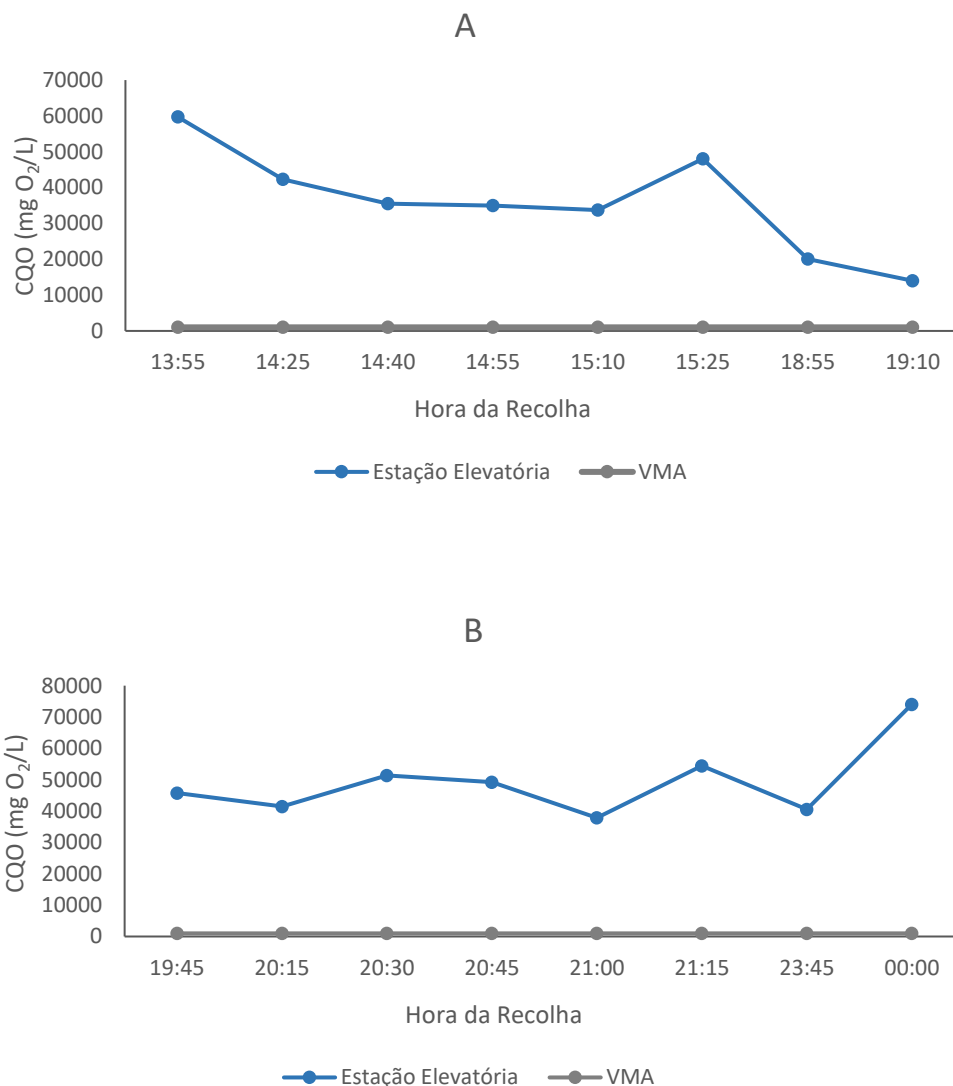


Figura 4.23 - Representação gráfica dos valores de CQO das amostras recolhidas no ponto A e B da estação elevatória com as respetivas horas de recolha e o VMA

4.3.4 Comparação dos Efluentes

Relativamente aos valores obtidos apresenta-se um resumo, comparando os valores da descarga do efluente da regeneração com o da nanofiltração de forma a perceber qual foi o mais “prejudicial” para a estação elevatória.

Na Tabela 4.5 apresentam-se os valores médios de todos os parâmetros dos efluentes provenientes da regeneração das resinas, e da nanofiltração para os dois pontos de recolha, A e B.

Na Tabela 4.6, apresentam-se os valores médios das amostras da estação elevatória durante a descarga do efluente da regeneração e da nanofiltração para os mesmos dois pontos de recolha.

Tabela 4.5 - Valores médios dos diferentes dos efluentes provenientes da regeneração das resinas e da nanofiltração, nos pontos de recolha A e B

Parâmetros	Efluente	Ponto de recolha A	Ponto de recolha B
k (mS/cm)	Resinas	39,8	60,3
	Nanofiltração	107,0	133,9
c (mg/L)	Resinas	17904	31832
	Nanofiltração	56090	81650
pH	Resinas	7,10	8,04
	Nanofiltração	7,86	8,18
SST (mg/L)	Resinas	2038	4645
	Nanofiltração	9837	8489
CQO (mg O ₂ /L)	Resinas	18495	25295
	Nanofiltração	29950	131200

Como se pode verificar pela Tabela 4.5, de todos os parâmetros analisados não existe um onde o efluente do nanofiltração tivesse valores inferiores ao efluente proveniente da regeneração das resinas, os valores só se aproximam no parâmetro pH que é o menos significativo.

Tabela 4.6 - Valores médios dos diferentes parâmetros das amostras da estação elevatória durante a descarga dos dois efluentes nos pontos de recolha A e B

Parâmetros	Efluente	Ponto de recolha A	Ponto de recolha B
k (mS/cm)	Resinas	18,5	13,6
	Nanofiltração	3,7	5,2
c (mg/L)	Resinas	8634	5432
	Nanofiltração	848	1562
pH	Resinas	5,04	4,19
	Nanofiltração	4,99	4,08
SST (mg/L)	Resinas	1733	3179
	Nanofiltração	6823	5984
CQO (mg O ₂ /L)	Resinas	17001	47919
	Nanofiltração	36031	49338

Relativamente à Tabela 4.6 podem ser retiradas duas conclusões.

A primeira refere-se à comparação entre os pontos de recolha. Os valores obtidos no ponto de recolha A, durante a descarga do efluente das resinas são superiores na condutividade nos cloretos e no pH, sendo os valores de SST e CQO superiores no ponto de recolha B. Durante a descarga do efluente da nanofiltração, a condutividade, os cloretos, e a CQO apresentam valores superiores no ponto de recolha A, enquanto o pH e os SST apresentam valores superiores no ponto de recolha B.

A segunda conclusão ou comparação que pode ser realizada é entre a influência que os efluentes parciais exercem no efluente global. As amostras da estação elevatória que resultam da descarga do efluente da regeneração das resinas apresentam valores superiores nos parâmetros cloretos, condutividade e pH nos dois pontos de recolha, enquanto os SST e a CQO são superiores durante a descarga do efluente da nanofiltração.

Os SST, a CQO e o pH são parâmetros que não estão diretamente ligados à descarga do efluente da salmoura, portanto apenas devem ser comparados os parâmetros cloretos e condutividade. Para os quais se conclui que o efluente da regeneração apresenta uma influência superior ao efluente da nanofiltração na estação elevatória.

Apesar das massas de NaCl de descarga serem idênticas, o efluente da nanofiltração apresenta valores superiores ao efluente da regeneração, no entanto, o efluente da nanofiltração, é descarregado de uma só vez e o volume é de aproximadamente 1 m³, enquanto a descarga do efluente da regeneração das resinas é contínua e apresenta um volume mais elevado.

4.4 Consequências do Incumprimento

O efluente da empresa RAR Açúcar apresenta penalizações que podem ser graves e levar a uma revisão das normas aplicadas. Por isso será feita uma análise aos valores obtidos e será analisada a penalização aplicada à carga poluente estimada através dos valores obtidos.

4.4.1 Análise Geral

Na Tabela 4.7, encontram-se os valores médios para a condutividade e CQO na estação elevatória antes e após a descarga do efluente da regeneração e da nanofiltração. Como se pode verificar os valores obtidos antes da descarga do efluente conduzem a uma penalização de 55%, no entanto após a descarga do efluente, como a penalização é superior aos 100%, conduz a uma revisão da licença de descarga.

Tabela 4.7 - Valores médios da estação elevatória antes e após a descarga do efluente da regeneração para a condutividade e CQO e respectivas penalizações

	k (mS/cm)	Penalização	CQO (mg O ₂ /L)	Penalização
Antes	4,54	55%	3383	55%
Após	16,75	>100%	40892	>100%

4.4.2 Análise Detalhada

Na Tabela 4.8, podem-se observar os valores médios das amostras da estação elevatória referentes à condutividade e CQO nos dois pontos de recolha durante a descarga dos dois efluentes e as respectivas penalizações. Como se pode verificar todos os valores obtidos conduzem a uma penalização superior a 100 %, o que leva a uma revisão das licenças concedidas à empresa, excetuando a condutividade do ponto de recolha A durante a nanofiltração, que origina uma penalização de 40%.

Tabela 4.8 - Valores médios de CQO e condutividade das amostras da estação elevatória nos dois pontos de recolha durante a descarga dos dois efluentes e respectivas penalizações

Efluente	Ponto de recolha	k (mS/cm)	Penalização	CQO (mg O ₂ /L)	Penalização
Nanofiltração	A	3,68	40%	36031,3	> 100%
	B	5,23	> 100%	49337,5	> 100%
Resinas	A	18,47	> 100%	17001,2	> 100%
	B	13,62	> 100%	47918,8	> 100%

CONCLUSÕES E SUGESTÕES DE TRABALHOS FUTUROS

- 5.1 Conclusões
- 5.2 Sugestões de trabalhos futuros

5 CONCLUSÕES E SUGESTÕES DE TRABALHOS FUTUROS

5.1 Conclusões

Na presente dissertação, estudou-se de que forma a salmoura proveniente da regeneração das resinas de permuta iónica usadas na descoloração do açúcar poderia afetar quantitativamente e qualitativamente as características das águas residuais.

Realizou-se um estudo do contributo das diferentes águas residuais resultantes do processo de refinação do açúcar para o efluente global do processo e concluiu-se, que a regeneração com salmoura e a nanofiltração afetavam de forma distinta as águas residuais da estação elevatória.

Inicialmente, realizou-se um balanço material à salmoura para quantificar a sua distribuição: retenção nas resinas de permuta iónica; envio para a estação elevatória previamente à descarga para o coletor municipal; ou tratamento por nanofiltração. A nanofiltração tem como intuito reaproveitar a salmoura; nesta fase do processo, obtemos um permeado e um rejeitado, sendo que o último é também enviado para a estação elevatória e o primeiro é reaproveitado para entrar novamente no processo.

O balanço material permitiu concluir que a salmoura é direcionada para a regeneração das resinas com um caudal de $5,36 \text{ m}^3/\text{h}$, sendo este valor inferior ao caudal teórico ($6 \text{ m}^3/\text{h}$) e uma massa de 1568 kg. Relativamente à quantidade que é retida nas resinas obteve-se um total de 528 kg, sendo 113 kg desperdiçada e enviada para a estação elevatória. A quantidade que é enviada para a nanofiltração é de 927 kg, sendo que deste valor 815 kg a um caudal de $1,06 \text{ m}^3/\text{h}$ é reaproveitada e 112 kg é desperdiçada e direcionada para a estação elevatória.

Assim, 52% (815 kg) da quantidade total (1568 kg) é reaproveitada e introduzida no sistema novamente, 14 % (225 kg) é desperdiçada e enviada para a estação elevatória e 34 % (528 kg) fica retida nas resinas. Desta forma, em média, existe uma quantidade de 753 kg de sal que são consumidos por cada regeneração e nanofiltração.

Como são realizadas duas regenerações e nanofiltrações por dia, obteve-se uma média de 1506 kg de sal consumidos por dia, 45 180 kg por mês e 542 160 kg por ano. Como o preço do sal é de 0,062 euros, o total perfaz um gasto de 33 613,92 euros por ano em sal desperdiçado.

Como a quantidade de sal desperdiçada ainda é significativa, e os cloretos deste efluente são bastante elevados realizou-se uma análise geral às águas residuais, medindo parâmetros como a CQO, o pH, os SST, os cloretos e a condutividade. Esta análise geral baseou-se em retirar amostras da estação elevatória em diferentes dias, antes e após o

efluente da regeneração e da nanofiltração ser direcionado para a mesma. Esta análise permitiu concluir que após a inserção deste efluente na estação elevatória os valores dos parâmetros aumentavam bastante, principalmente os cloretos e a condutividade.

Foram também retiradas amostras ao efluente da nanofiltração, nos mesmos cinco dias, tendo-se obtido uma média dos cloretos de 60634 mg/L, de condutividade 51,37 mS/cm, de pH 7,73, de CQO 22645 mg O₂/L e de SST 34644 mg/L. Os VMA dos cloretos e da condutividade são de 1000 mg/L e 3 mS/cm respectivamente, sendo muito inferiores aos do efluente da nanofiltração. O pH encontra-se entre o valor mínimo e máximo permitido, que é entre 6 e 9. Já a CQO e os SST apresentam valores muito acima dos máximos permitidos, que são 1000 mg O₂/L e 1000 mg/L, respectivamente.

Depois de se perceber que o efluente da nanofiltração apresenta uma carga bastante elevada realizou-se uma análise mais detalhada à estação elevatória. Nesta análise, separaram-se os dois processos (regeneração das resinas de permuta iônica e nanofiltração) e analisou-se separadamente o impacto de cada um. Para o efeito, retiraram-se amostras à saída da regeneração e quinze minutos depois retirava-se da estação elevatória em diferentes instantes, medindo-se todos os parâmetros acima referidos para perceber o impacto direto destes efluentes no efluente global. Realizou-se o mesmo processo para o efluente da nanofiltração, no entanto como a sua descarga não é contínua foi retirada uma amostra deste efluente e várias amostras na estação elevatória após a descarga do mesmo. Foram definidos dois pontos de recolha, o ponto A no início da estação elevatória e o ponto B no fim.

Concluiu-se que os valores do efluente da nanofiltração são muito superiores aos valores do efluente da regeneração, como já seria de prever. Relativamente às amostras da estação elevatória, obteve-se uma média durante a descarga do efluente da regeneração e da nanofiltração no ponto de recolha A de 18,47 mS/cm e 3,68 mS/cm, 8634,27 mg/L e 847,56 mg/L de cloretos, 5,04 e 4,99 de pH, 1732,63 mg/L e 6822,38 mg/L de SST, 17001,19 mg O₂/L e 36031,25 mg O₂/L de CQO.

No ponto de recolha B obteve-se os seguintes valores, 13,62 mS/cm e 5,23 mS/cm, 5431,5 mg/L e 1562 mg/L de cloretos, 4,19 e 4,08 de pH, 3178,69 mg/L e 5984,38 mg/L de SST, 47918,75 mg O₂/L e 49337,5 mg O₂/L de CQO.

Dos valores obtidos, apenas a concentração de cloretos das amostras no ponto de recolha A, após a descarga do efluente da nanofiltração é que se encontra dentro dos VMA.

A partir dos valores obtidos podem-se retirar duas conclusões, a primeira é relativa aos pontos de recolha, ou seja, no ponto de recolha A, os valores durante a descarga do efluente da regeneração são superiores nos cloretos, no pH e na condutividade ao ponto de recolha B, sendo que os SST e CQO são superiores em B.

Durante a descarga do efluente da nanofiltração, a condutividade, os cloretos e o CQO apresentam valores superiores em A, enquanto o pH e SST são superiores em B.

A segunda conclusão e ainda mais importante é a comparação do impacto dos dois efluentes. Os valores obtidos durante a descarga do efluente da regeneração são superiores relativamente aos cloretos, condutividade e pH nos dois pontos de recolha, apenas a CQO e os SST é que apresentam valores superiores nos dois pontos de recolha durante a descarga do efluente da nanofiltração.

Os SST, a CQO e o pH são parâmetros que não estão 100% ligados à descarga deste efluente.

Apesar de na análise quantitativa a quantidade total enviada para a estação elevatória ser idêntica nos dois processos, o volume enviado pelo efluente da regeneração é bastante superior ao da nanofiltração que é de mais ou menos 1 m³, sendo que, este baixo volume, apesar de muito concentrado não apresenta capacidade de afetar a estação elevatória, concluindo-se que o efluente da regeneração é mais prejudicial para as águas residuais.

A RAR Açúcar é sujeita a penalizações, sendo que através dos valores obtidos (>100%) de condutividade e de CQO existe a possibilidade de revisão das licenças atribuídas.

5.2 Sugestões de Trabalhos Futuros

O trabalho realizado permitiu um maior conhecimento acerca do impacto da salmoura na estação elevatória. No entanto, a RAR Açúcar apresenta durante o seu processo de fabrico outros efluentes, sendo que para trabalhos futuros seria do interesse geral, a realização de algum dos seguintes projetos:

Análise ao impacto de outros efluentes processuais do processo fabril, de forma a compreender melhor o que cria as oscilações nos valores de CQO e dos SST;

Análise ao ciclo de vida das resinas, devido à elevada carga de sal que fica retida nas mesmas;

Dimensionamento de um tanque com capacidade para suportar o efluente da salmoura proveniente da nanofiltração para posterior tratamento por membranas;

Estudo do efluente da regeneração com o objetivo de encontrar uma solução adequada, ou algum tratamento que possa minimizar o impacto nas águas residuais.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

6.1 LEGISLAÇÃO

6 REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- [1] Fonseca, M. (2008). *"Revamping" do sistema de descoloração por resinas de permuta iónica*, tese de Mestrado Integrado, Faculdade de Engenharia da Universidade do Porto, Porto, Portugal.
- [2] Carneiro, A. (2009). *"Revamping" do sistema de descoloração por resinas de permuta iónica. Fase II: Arranque e otimização*, tese de Mestrado Integrado, Faculdade de Engenharia da Universidade do Porto, Porto, Portugal.
- [3] Korkisch, J. (1989). *Handbook of ion exchange resins: their application to inorganic analytical chemistry volume I*. Boca Raton, Florida: CRC Press, Inc.
- [4] Bento, L. (1989) *Sugar decolourization by ion exchange resins with regenerant recovery*, RAR-Refinarias de Açúcar Reunidas, SA, Porto, Portugal. Disponível em: researchgate.net. Acedido em: 05/07/2021.
- [5] Purolite.com (2017). Cane Sugar Refining with ion exchange resins. Disponível em: Purolite.com. Acedido em: 06/07/2021
- [6] Cartier, S., Theoleyre, M.A., Decloux, M. (1997). Treatment of sugar decolorizing resin regeneration waste using nanofiltration. *Desalination*, 113, 7-17. Disponível em: ScienceDirect.com. Acedido em: 25/07/2021
- [7] Côrtes, B. (2009). *Recuperação de uma corrente de água da unidade CUF-QI por processos avançados de separação*, tese de Mestrado, Faculdade de Engenharia da Universidade do Porto, Porto, Portugal.
- [8] Durham, RJ., Sleight, RW., Hourigan, JA. (2003). Nanofiltration for Recovery of spent ion exchange brines. *The commonwealth scientific and industrial research organisation*. Disponível em: researchgate.net. Acedido em: 30/07/2021
- [9] Monte, H., Santos, M., Barreiros, A., Albuquerque, A. (2016). *Ersar - Tratamento de águas residuais, operações e processos de tratamento físico e químico*. Lisboa.
- [10] Monte, H., Albuquerque, A. (2020). *Ersar - Reutilização de águas residuais*.
- [11] Pina, M. (2010). *Caracterização das águas residuais produzidas no "campus" universitário da FCT/UNL*, Dissertação, Faculdade de Ciências e Tecnologia da Universidade Nova de Lisboa, Lisboa, Portugal.
- [12] Sahu, O., Poddar, P. (2014). Quality and management of wastewater in sugar industry, *Cross Mark*, 7:461, 468. Disponível em: Springerlink.com. Acedido em: 13/08/2021.
- [13] Vaz, A. (2016). *Caracterização microbiológica e físico-química da ETAR da Ribeira de Frades e de uma instalação piloto como forma de avaliar o seu funcionamento*, tese de Mestrado, Instituto Superior de Engenharia de Coimbra, Coimbra, Portugal.
- [14] Al-Khateeb, R. Vol. 4, Issue 1. Feb 2014. 63-68. Influence of chloride concentration on water quality. *International Journal of Applied Engineering Research and Development*, 2250-1584. Disponível em: researchgate.net. Acedido em: 15/08/2021.
- [15] Analytical, R. (2004). Conductivity Theory and Practice. Analytical Radiometer. Disponível em: tau.ac.il. Acedido em: 17/08/2021.

- [16] Sperling, M. (2007). *Wastewater Characteristics, Treatment and Disposal*. Caxton Street. Aptara Inc. New Delhi, India. Disponível em: iwapublishing.com. Acedido em: 15/05/2021.
- [17] Netto, J., Ritcher, C. (1991). *Tratamento de água Tecnologia atualizada*. Brasil. Edgard Blucher LTDA.
- [18] Metcalf & Eddy. (2003). *Wastewater Engineering, Treatment and Reuse*. (4th ed.) Nova York. The McGraw-Hill Companies, Inc.
- [19] Srikantaswamy, S., Kumar, D. (2015). Evaluation of effluent quality of a sugar industry by using physico-chemical parameters. *International Journal of Advanced Research in Engineering and Applied Sciences*, 2278-6252. Disponível em: garph.co.uk. Acedido em: 19/08/2021
- [20] Anagnostakis, D., Ritchie, J.M., Lim, T., Craig, C., Speedie, J., (2015). The environmental impact assessment of a company's manufacturing system. *International Design Engineering Technical Conferences & Computers and information in Engineering Conference*. Disponível em: reserchgate.net. Acedido em: 19/08/2021
- [21] Porto, Á. do. *Autorização de Descarga de Águas Residuais Industriais e Similares*. (2019). Disponível em: aguasdoporto.pt. Acedido em: 19/08/2021
- [22] SMAS. *Legislação águas do Porto*. (2019). Disponível em: aguasdoporto.pt. Acedido em: 19/08/2021
- [23] Metcalf & Eddy. (2003). *Wastewater Engineering, Treatment and Reuse*. (4th ed.) Nova York. The McGraw-Hill Companies, Inc.
- [24] Veverka, V., Madron, F. (1997). *Material and Energy balancing in the process industries*. Amesterdão. Elsevier Science B.V.
- [25] Rice, E.W., Baird, R.B., Eaton, A.D., Clesceri, L.S. (2012). *Standard Methods For the Examination of Water and Wastewater*. (22nd ed.). American Water Works Association.

6.1 Legislação

Decreto-Lei n.º 236/1998 de 1 de agosto. *Diário da República n.º 176/1998 - I Série-A*
Ministério do Ambiente

ANEXOS

- 7.1 Anexo A - Valores Limites de Emissão Descritos no Decreto-Lei nº236/98
- 7.2 Anexo B - Valores Máximos Admissíveis de Parâmetros Característicos de Águas Residuais
- 7.3 Anexo C - Curva de Calibração
- 7.4 Anexo D - ETAPA 2.1
- 7.5 Anexo E - ETAPA 2.2
- 7.6 Anexo F - ETAPA 3
- 7.7 Anexo G – Métodos Analíticos
- 7.8 Anexo H - Análise Geral
- 7.9 Anexo I - Parâmetros do Efluente da Nanofiltração
- 7.10 Anexo J - Análise Detalhada: Resinas e Estação Elevatória
- 7.11 Anexo K - Análise Detalhada: Nanofiltração e Estação Elevatória

7 ANEXOS

7.1 Anexo A – Valores Limites de Emissão Descritos no Decreto-Lei nº 236/98

Tabela 7.1 - VLE descritos no anexo XVIII do Decreto-Lei nº 236/98 (Adaptado do Decreto-Lei nº 236/98)

Parâmetros	Expressão dos resultados	VLE
pH	Escala de Sorensen	6,0-9,0
Temperatura	°C	Aumento de 3 °C
CBO ₅ ²⁰	mg O ₂ /L	40
CQO	mg O ₂ /L	150
SST	mg/L	60
Alumínio	mg Al/L	10
Ferro total	mg/L Fe	2,0
Manganés total	mg Mn/L	2,0
Cheiro	-	Não detetável na diluição de 1:20
Cor	-	Não detetável na diluição de 1:20
Cloro residual disponível		
-Livre	mg Cl ₂ /L	0,5
-Total	mg Cl ₂ /L	1,0
Fenóis	mg C ₆ H ₅ OH/L	0,5
Óleos e gorduras	mg/L	1,0
Sulfuretos	mg S/L	1,0

Parâmetros	Expressão dos resultados	VLE
Sulfitos	mg SO ₃ /L	1,0
Sulfatos	mg SO ₄ /L	2000
Fósforo total	mg P/L	10 3 em águas que alimentam lagoas ou albufeiras 0,5 em lagos ou albufeiras
Azoto Amoniacal	mg NH ₄ /L	10
Azoto total	mg N/L	15
Nitratos	mg NO ₃ /L	50
Aldeídos	mg/L	1,0
Arsénio total	mg As/L	1,0
Chumbo total	mg Pb/L	1,0
Cádmio total	mg Cd/L	0,2
Crómio total	mg Cr/L	2,0
Crómio hexavalente	mg Cr /L	0,1
Cobre total	mg Cu/L	1,0
Níquel total	mg Ni/L	2,0
Mercúrio total	mg Hg/L	0,05
Cianetos totais	mg CN/L	0,5
Óleos minerais	mg/L	15
Detergentes (sulfato de laurel e sódio)	mg/L	2,0

7.2 Anexo B - Valores Máximos Admissíveis de Parâmetros Característicos das Águas Residuais

Tabela 7.2 - VMA descritos no anexo XXI do regulamento SMAS, 2019, p.108 (Adaptado de [22])

Parâmetro	Expressão de Resultados	VMA
CBO ₅ ²⁰	mg O ₂ /L	500
CQO	mg O ₂ /L	1000
SST	mg/L	1000
Condutividade	µS/cm	3000
Cloretos totais	mg Cl/L	150
Boro	mg B/L	1,0
Arsénio total	mg As/L	0,05
Chumbo total	mg Pb/L	0,05
Cianetos totais	mg CN/L	1,0
Cobre total	mg Cu/L	1,0
Crômio		
-Hexavalente	mg Cr (VI)/L	2,0
-Trivalente	mg Cr (III)/L	2,0
Ferro total	mg/L Fe	2,5
Níquel total	mg Ni/L	2,0
Selénio	mg Se/L	0,05
Zinco total	mg Zn/L	5,0
Metais pesados (total)	mg/L	10
Hidrocarbonetos totais	mg/L	50
Cloro residual disponível total	mg Cl ₂ /L	1,0

Parâmetro	Expressão de Resultados	VMA
Fenóis	mg C ₆ H ₅ OH/L	40
Sulfuretos	mg S/L	2,0
Azoto amoniacal	mg NH ₄ /L	100
Nitritos	mg NO ₂ /L	10
Detergentes (laurel-sulfato)	mg/L	50

7.3 Anexo C – Curva de Calibração

Tabela 7.3 - Valores do volume gasto de nitrato de prata (VAgNO₃) em mL, as respectivas médias ($\bar{x}$), o fator de diluição aplicado (FD) e concentração de NaCl (CNaCl) em g/L

k (mS/cm)	V AgNO ₃ (mL)		$\bar{x}$	FD	CNaCl (g/L)
	Ensaio 1	Ensaio 2			
2,7383	0,2	0,4	0,3	1	0,351
14,88	0,76	0,8	0,78	5	4,56
40,53	1,8	1,79	1,795	5	10,50
81,95	4,4	4,2	4,3	5	25,16
104,56	6	5,9	5,95	5	34,82
119,77	6,9	6,8	6,85	5	40,09
141,42	8,8	8,8	8,8	5	51,50
163,09	11,1	11,1	11,1	5	64,96
182,26	13,5	13,7	13,6	5	79,59
202,02	15,7	15,7	15,7	5	91,88
218,12	17,4	17,6	17,5	5	102,4
236,91	19,2	19,2	19,2	5	112,4

Exemplo de cálculo da concentração de NaCl para a condutividade de 2,7383 segundo a equação 7.1:

$$C(NaCl) = VAgNO_3 \times 710 \times FD \times \frac{1}{0,6066} \quad (7.1)$$

$$C(NaCl) = 0,3 \times 710 \times 1 \times \frac{1}{0,6066}$$

$$C(NaCl) = 351,1 \text{ mg/L}$$

$$C(NaCl) = 0,351 \text{ g/L}$$

7.4 Anexo D – ETAPA 2.1

Tabela 7.4 - Circunferência do tanque T-3551 em m, com o respetivo raio em m e área (Acilindro) em m²

Circunferência (m)	Raio (m)	Acilindro (m ²)
7,47	1,19	4,45

Exemplo de cálculo da área do cilindro:

$$\text{Circunferência} = \text{Diâmetro} \times \pi$$

$$7,47 = \text{Diâmetro} \times \pi$$

$$\text{Diâmetro} = 2,38 \text{ m}$$

$$\text{Acilindro} = \pi r^2$$

$$\text{Acilindro} = \pi \times 1,19^2$$

$$\text{Acilindro} = 4,45 \text{ m}^2$$

Tabela 7.5 - Valores obtidos das alturas medidas (hfinal e href) em m, assim como o tempo de esvaziamento (tesvaziamento) em h, o volume gasto de nitrato de prata (VAgNO₃) em mL, com a respetiva média ($\bar{x}$) e o fator de diluição aplicado (FD) e o tempo de passagem do sal (tregsal) em h

href (m)	hfinal (m)	tesvaziamento (h)	VAgNO ₃ (mL)		$\bar{x}$	FD	tregsal (h)
			Ensaio 1	Ensaio 2			
2,58	0,69	1,57	12,4	12,6	12,5	10	2

Exemplo de cálculo do caudal de NaCl segundo a equação 4.3:

$$Q_{NaCl} = \frac{A_{cilindro} \times (h_{ref} - h_{final})}{t_{esvaziamento}} \quad (4.3)$$

$$Q_{NaCl} = \frac{4,45 \times (2,58 - 0,69)}{1,57}$$

$$Q_{NaCl} = 5,36 \text{ m}^3/\text{h}$$

Exemplo de cálculo da massa de NaCl que é direcionada para a regeneração, segundo a equação 4.4:

$$M_{NaCl}^{Reg} = Q_{NaCl} \times C_{NaCl} \times t_{regsal} \quad (4.4)$$

$$M_{NaCl}^{Reg} = 5,36 \times 146,31 \times 2$$

$$M_{NaCl}^{Reg} = 1568 \text{ kg}$$

7.5 Anexo E – ETAPA 2.2

Tabela 7.6 - Condutividade (k) em mS/cm, caudal de saída em kg/min e concentração de NaCl em g/L ao longo do tempo

t (min)	k (mS/cm)	Entrada	Saída	Q (m ³ /h)	CNaCl (g/L)	Qsal (kg/min)
0	2,418	Salmoura	ETAR	5,36	0,699	0,062
75	5,0547	Salmoura	ETAR	5,36	1,27	0,113
80	13	Salmoura	ETAR	5,36	3,09	0,276
85	34,46	Salmoura	ETAR	5,36	8,78	0,784
90	61,23	Salmoura	ETAR	5,36	17,42	1,57
95	93,62	Salmoura	ETAR	5,36	30,17	2,70
100	126,57	Salmoura	ETAR	5,36	45,73	4,09
105	156,37	Salmoura	ETAR	5,36	62,04	5,54
110	183,45	Salmoura	ETAR	5,36	78,71	7,03
115	205,04	Salmoura	Nanofiltração	5,36	93,27	8,33
125	220	Água	Nanofiltração	12	104	20,8
130	241,88	Água	Nanofiltração	12	120,7	24,14
135	247,16	Água	Nanofiltração	12	124,9	24,98
155	225,21	Água	Nanofiltração	12	107,9	21,58
160	140,98	Água	Nanofiltração	12	53,3	10,66
165	41,92	Água	ETAR	12	11,0	2,2
170	14,96	Água	ETAR	12	3,57	0,714
175	7,0313	Água	ETAR	24	1,71	0,684
180	4,4063	Água	ETAR	24	1,13	0,452

Exemplo de cálculo da concentração de NaCl segundo a equação 4.2, para a condutividade de 2,418 ms/cm:

$$C_{NaCl} = 0,0012k^2(mS/cm) + 0,2079k(mS/cm) + 0,1891 \quad (4.2)$$

$$C_{NaCl} = 0,0012 \times (2,418^2) + 0,2079 \times 2,418 + 0,1891$$

$$C_{NaCl} = 0,699 \text{ g/L}$$

Exemplo de cálculo da massa de saída de sal da regeneração e direcionada para a ETAR segundo a equação 4.5:

$$M_{NaCl}^{ETAR} = 0,5 \times [(0,062 + 0,113) \times (75 - 0) + (0,113 + 0,276) \times (80 - 75) + \dots + (5,54 + 7,03) \times (110 - 105) + \dots + (2,2 + 0,714) \times (170 - 165) + \dots + (0,684 + 0,452) \times (180 - 175)] \quad (4.5)$$

$$M_{NaCl}^{ETAR} = 113 \text{ kg}$$

Exemplo de cálculo da massa de saída de sal da regeneração e direcionada para a nanofiltração segundo a equação 4.6:

$$M_{NaCl}^{Nano} = 0,5 \times [(8,33 + 20,8) \times (125 - 115) + \dots + (21,58 + 10,66) \times (160 - 155)] \quad (4.6)$$

$$M_{NaCl}^{Nano} = 927 \text{ kg}$$

Exemplo de cálculo da massa de sal que fica retida nas resinas através da equação 4.7:

$$M_{NaCl}^{Resinas} = M_{NaCl}^{Reg} - (M_{NaCl}^{ETAR1} + M_{NaCl}^{Nano}) \quad (4.7)$$

$$M_{NaCl}^{Resinas} = 1568,44 - (112,84 + 927)$$

$$M_{NaCl}^{Resinas} = 528 \text{ kg}$$

7.6 Anexo F – ETAPA 3

Tabela 7.7 - Valores obtidos das alturas medidas (h_{final} e h_{ref}) em m, assim como o tempo de enchimento (tenchimento) em h, o volume gasto de nitrato de prata (V_{AgNO_3}) em mL, com a respetiva média ($\bar{x}$) e o fator de diluição aplicado (FD) e o tempo da nanofiltração (t_{nano}) em h

h_{ref} (m)	h_{final} (m)	tenchimento (h)	V_{AgNO_3} (mL)		$\bar{x}$	FD	t_{nano} (h)
			Ensaio 1	Ensaio 2			
0,16	0,44	1,17	7,7	7,7	7,7	10	8,53

Exemplo de cálculo do caudal de permeado segundo a equação 4.8:

$$Q_{permeado} = \frac{Acilindro \times (h_{final} - h_{ref})}{tenchimento} \quad (4.8)$$

$$Q_{NaCl} = \frac{4,45 \times (0,44 - 0,16)}{1,17}$$

$$Q_{NaCl} = 1,06 \text{ m}^3/h$$

Exemplo de cálculo massa de NaCl que é permeada através da equação 4.8:

$$M_{NaCl}^{Permeado} = Q_{NaCl} \times C_{NaCl} \times t_{nano} \quad (4.9)$$

$$M_{NaCl}^{Permeado} = 1,06 \times 90,13 \times 8,53$$

$$M_{NaCl}^{Permeado} = 815 \text{ kg}$$

Exemplo de cálculo da massa de NaCl que é enviada para a ETAR proveniente da nanofiltração, segundo a equação 4.9:

$$M_{NaCl}^{ETAR2} = M_{NaCl}^{Nano} - M_{NaCl}^{Permeado} \quad (4.10)$$

$$M_{NaCl}^{ETAR2} = 927 - 815$$

$$M_{NaCl}^{ETAR2} = 112 \text{ kg}$$

7.7 Anexo G – Métodos Analíticos

7.7.1 Cloretos

Inicialmente, dilui-se a amostra através de um balão volumétrico de 100 mL.

Depois da amostra estar diluída pipeta-se 5 mL da amostra para um gobelé e pipeta-se seguida 15 mL de água. Utiliza-se uma pipeta volumétrica de 5 e 20 mL respetivamente.

Adiciona-se 4/5 gotas de cromato de potássio e homogeneíza-se ligeiramente a solução. Por fim, titula-se a solução preparada com nitrato de prata até a cor passar de amarelo para vermelho-tijolo.

Regista-se o volume obtido [25].

Para a realização do cálculo da concentração de NaCl de uma amostra utiliza-se a seguinte equação:

$$C(NaCl) = VAgNO_3 \times 710 \times FD \times \frac{1}{0,6066} \quad (7.1)$$

$c(g/L)$ – Concentração de cloretos em g/L

$VAgNO_3$ – Volume de $AgNO_3$ gasto durante a titulação.

710 – Fator de conversão

FD – Fator de diluição

O valor de $\frac{1}{0,6066}$ representa um fator de conversão [25].

Para o cálculo dos cloretos da amostra utiliza-se a seguinte equação:

$$c(g/L) = VAgNO_3 \times 710 \times FD \quad (7.2)$$

7.7.2 Carência Química de Oxigénio

Inicialmente existe uma homogeneização da amostra, se existirem corpos em suspensão é necessário realizar-se uma filtração.

De seguida, é necessária a determinação da concentração de cloretos, pois se esta for superior aos 1000 mg/L é necessária a diluição da amostra. Para as diluições foram utilizados balões volumétricos de 100 e 200 mL.

Liga-se a placa de aquecimento de frascos de vidro até esta atingir uma temperatura de 150 °C.

De seguida, pipetam-se 2,0 mL da solução a analisar para o frasco de vidro para reação (86% de ácido sulfúrico, sulfato de mercúrio e trióxido de crómio) através de uma pipeta

volumétrica de 2 mL. Fecha-se o frasco e agita-se a solução até esta ficar homogênea. Colocam-se os tubos na placa de aquecimento durante 2 horas até a reação ficar completa. No final das 2 horas, desliga-se a placa e os frascos permanecem na placa até esta atingir a temperatura de 120 °C. Retiram-se os frascos colocando os mesmos num suporte até atingirem a temperatura ambiente.

Por fim, liga-se o espectrofotômetro *Hach Lange DR2800* e realiza-se a leitura da absorvância.

No final do procedimento coloca-se o frasco de vidro com a amostra num recipiente apropriado.

O cálculo de CQO realiza-se através do valor lido multiplicado pelo fator de diluição e vem em mg O₂/L [25].

Na Figura 7.1 pode-se observar o certificado de calibração emitido pela *Hach Lange DR2800*.

Maintenance and Servicing Report

Dear customer,

Our certification according to DIN EN ISO 9001:2015 (Hach Lange GmbH) makes sure that all our equipment meets the requirements of these norms during the development, production and customer service.

We have fixed within our quality management system that our test resources can be traced back by national standards, there where it is possible. Therefore your Hach Lange calibration certificate, supported by this protocol, provides the necessary documentation and audit trail for the control of your measuring and testing equipment.

Device name: DR 2800 Device type: LPG 422 Serial-No.: 1172338

Results of hardware check:

Software version	1.11	Battery voltage	3.000 V
Touch screen	✓ ok	USB ports	✓ ok
Cell compartment	✓ ok	Halogen lamp	✓ ok
Barcode system	✓ ok	Light shield	✓ ok
RFID system	✓ ok		

Photometric accuracy

Wavelength: 546 nm Inspection set: VAA591 Set no: 0091 Valid until: 31/12/2020

Cuvette	Nominal value [Abs]	Tolerance [Abs]	Actual value [Abs]
NG11/2	0.295	+/- 0.006	0.297
NG5/2	0.607	+/- 0.0125	0.610
NG9/1	1.374	+/- 0.028	1.376

Stray light

Cuvette	Wavelength [nm]	Nominal value [Abs]	Actual value [Abs]
KV450/3	340	> 2.8	4.637

Wavelength accuracy

Cuvette	Nominal value [nm]	Tolerance [nm]	Actual value [nm]
HO	360.9	+/- 2	360.5
BG20/2	807	+/- 2	807.0

The DR 2800 is within specification and has passed calibration.

Suggested next calibration: March 2020

Date: 28/Mar/2019 Service Technician: Nuno Coelho Signature: [Signature]

Figura 7.1 - Certificado de calibração

7.7.3 pH

Para a análise de pH, verte-se uma quantidade significativa da amostra para o gobelé. Insere-se o elétrico no gobelé que automaticamente irá ler o valor de pH. Depois do valor estabilizar lê-se e regista-se o pH obtido [25].

7.7.4 Condutividade

Para a análise da condutividade, verte-se uma quantidade significativa da amostra para o gobelé. Insere-se o medidor de condutividade no gobelé que automaticamente irá ler o valor de condutividade. Depois do valor estabilizar lê-se e regista-se a condutividade obtida [25].

7.7.5 Sólidos Suspensos Totais

Inicialmente verte-se a amostra para uma proveta de 100 mL até perfazer o volume total (Vamostra).

De seguida, seca-se o filtro de fibra de vidro com diâmetro de poro de 1,58 µm (Whatman nº 5) na estufa, à temperatura de 105 °C durante uma hora. De seguida coloca-se no exsicador durante trinta minutos. Transporta-se o filtro com o auxílio de uma pinça e pesa-se o mesmo numa balança analítica. Regista-se o valor obtido (minicial) [25].

Filtra-se a amostra por gravidade e no final volta-se a secar o filtro na estufa durante uma hora seguido de trinta minutos no exsicador. Transporta-se o filtro com o auxílio de uma pinça e pesa-se o mesmo numa balança analítica. Regista-se o valor obtido (mfinal). O Cálculo realizado para a obtenção dos sólidos suspensos totais é obtido através da seguinte equação:

$$SST \text{ (mg/L)} = \frac{(m_{final} - m_{inicial})}{V_{amostra}} \times 1000 \quad (7.3)$$

Como as massas estão em gramas é necessário multiplicar por 1000 para estas ficarem em miligramas. O volume da amostra vem em mL [25].

Os Anexos H a K foram removidos por motivos de confidencialidade.