



# Desenho de uma Estratégia de Controlo e Atenuação dos Parâmetros Físico-Químicos Críticos de um Efluente Industrial

ANDREIA FILIPA COELHO NUNES

Outubro de 2022

# **Desenho de uma Estratégia de Controlo e Atenuação dos Parâmetros Físico-Químicos Críticos do Efluente Industrial**

<b>Nome</b>	Andreia Filipa Coelho Nunes
<b>Orientação</b>	Eng.º Luís Braga Eng.º Christopher Sá
<b>Empresa Acolhedora</b>	RAR – Refinarias de Açúcar Reunidas

Dissertação submetida como requisito parcial para a obtenção de grau Mestre em Engenharia Química, área de especialização Tecnologias de Proteção Ambiental



## AGRADECIMENTOS

Em primeiro lugar, gostaria de agradecer ao Engenheiro Luís Braga por me ter concebido a oportunidade de poder realizar todos os meus estágios na RAR Açúcar e, por mais, tarde ter a oportunidade de poder integrar a equipa de Energia e Projetos. Juntos completamos 2 anos de trabalho, podendo afirmar que a RAR foi o meu ponto inicial de aprendizagem no mundo da indústria.

Agradeço, mais uma vez, ao Engenheiro Luís Braga e ao Engenheiro Christopher Sá pela orientação, conselhos e pelo tempo disponibilizado no decorrer do trabalho.

Um obrigado a todos os colaboradores da RAR – Refinarias de Açúcar Reunidas com quem tive a oportunidade de trabalhar e que me acolheram desde o primeiro dia. Em especial à Engenheira Filipa Brandão, que me auxiliou nos diversos projetos em que estive envolvida, e ao Engenheiro Hugo Lobo, que esteve presente no projeto da ETAR.

Gostaria de agradecer à APINEQ, por ter desenvolvido e automatizado o controlo da dos tanques de homogeneização.

À Cecília, à Ana e a todos os meus amigos tenho de agradecer por todos os momentos que me proporcionaram ao longo de todo o percurso académico, quer tenham sido momentos de felicidade ou até pequenos desabafos trocados. Espero que saibam que a vossa amizade não será esquecida. Aos restantes amigos, o meu mais sincero obrigado por me acompanharem e ajudarem ao longo destes 5 anos.

À minha família, um eterno obrigado por me apoiarem incondicionalmente, por acreditarem em mim e por me ensinarem a ser a pessoa que sou hoje. Nunca serei capaz de retribuir tudo aquilo que me proporcionaram e ainda proporcionam.

Por último, agradeço ao meu avô, que partiu cedo demais e não me vê a completar mais uma bonita fase. Espero que, onde quer que estejas, sintas orgulho em mim.



## RESUMO

A RAR Açúcar consome elevadas quantidades de água no seu processo e, consequentemente, produz elevadas quantidades de efluente, que no seu total varia entre 4,6–5,2 L/s. Para proceder ao seu tratamento, a empresa possuía um tanque de homogeneização num terreno anexo com a capacidade de 900 m<sup>3</sup>, contudo em 2018 a venda desse terreno obrigou a empresa a utilizar dois tanques de um antigo sistema de recuperação das águas da chuva, a capacidade foi reduzida para 200 m<sup>3</sup>, o que originou maior amplitude nas variações das concentrações de certos parâmetros físico-químicos.

Este trabalho visa dar uma solução a este problema e foi dividido em duas grandes etapas. Primeiro, foi necessário tomar conhecimento do processo de refinação, realizando várias visitas às instalações para a construção da rede de efluentes por fonte emissora (cogeração, descoloração – resinas, nanofiltração, etc). Em seguida, foram realizadas análises ao influente da Estação Elevatória (EE) para estabelecer perfis de concentração de pH, cloretos, condutividade, Carência Química de Oxigénio (CQO), Sólidos Suspensos Totais (SST) e elaborou-se uma estratégia de controlo do caudal desse efluente de forma a atenuar a amplitude dessas concentrações.

A estratégia de controlo passou a ser a seguinte: quando o influente da EE atingir o nível de água máximo é dada ordem à bomba de descarga, efetuando uma trasfega para os tanques de homogeneização. Nos tanques é realizado o controlo do CQO e de Cloretos através de quatro picagens, sendo uma à entrada dos tanques e as restantes à saída de cada tanque e na saída comum. A descarga final é realizada conforme as concentrações destes parâmetros, procedendo sempre à descarga do tanque que apresentar os valores mais baixos.

No processo os valores máximos de Cloretos advêm de 2 operações unitárias específicas, a regeneração de resinas e a nanofiltração, enquanto os picos de concentrações de CQO provêm das mais diversas áreas da empresa (fugas de tubagens, lavagem de equipamentos, torre de refrigeração, *overflow* dos tanques de águas doces, etc). Se o controlo considerar os dois parâmetros com a mesma prioridade pode acontecer um conflito de interesse, o que permitiu concluir que é necessário estabelecer a preferência pelo CQO.

Por fim sugeriu-se a compra de um crivo para o influente da EE e o acionamento dos arejadores de superfície nos tanques de homogeneização, com o objetivo de libertar alguns compostos orgânicos voláteis (COV) e diminuir a CQO.

**Palavras-chave:** Refinaria de Açúcar; Tratamento, Atenuação; Estratégia de controlo; Cloretos; CQO; Efluente.

## ABSTRACT

RAR Açúcar consumes large amounts of water throughout its process and consequently produces large amounts of effluent, which in total varies between 4.6 - 5.2 L/s. To treat this effluent, the company had a homogenization tank on an adjacent land, with a capacity to accumulate 900 m<sup>3</sup>, however, in 2018, the sale of the land forced the company to look for another solution. The hypothesis of using two tanks from an old rainwater recovery system arose, however, the total capacity is reduced to 200 m<sup>3</sup>.

This work aims to provide a solution to this problem and was divided into two main steps. First, it was necessary to learn about the refining process through several visits to the facility to build the effluent network with each emitting source grouped by category (cogeneration, decolorization - resins, nanofiltration, etc.). The Lift Station (ES) was then analyzed to establish concentration profiles for pH, chlorides, conductivity, Chemical Oxygen Demand (COD) and Total Suspended Solids (TSS) and a control strategy was developed for the industrial effluent flow.

The control strategy is that when the ES reaches the maximum water level, the system is ordered to start the discharge pump, transferring it to the homogenization tanks. The control of COD and chlorides is performed in the tanks through four pings in the meantime, one at the inlet of the tanks, others at the outlet of each tank and the common outlet. The final discharge is performed according to the concentrations of these parameters, always proceeding to the discharge of the tank with the lowest values.

In the process, the maximum values of chlorides come from 2 specific unit operations, resin regeneration and nanofiltration, while the COD peaks come from the most diverse areas of the company, such as leaking pipes, equipment washing, cooling tower, freshwater tank overflow, among others. If the control considers both parameters with the same priority, a conflict of interest may occur, which led to the conclusion that a preference for COD must be established.

Finally, it was suggested the purchase of a sieve for the ES influent and the activation of the surface aerators in the homogenization tanks, in order to release some volatile organic compounds (VOC) and decrease the COD.

**Keywords:** Sugar Refinery; Treatment; Attenuation; Control strategy; Chlorides; COD; Effluent.

## ÍNDICE

<b>1. INTRODUÇÃO.....</b>	<b>1</b>
1.1. Enquadramento.....	1
1.2. Apresentação da Empresa .....	1
1.3. Tema e Objetivos.....	2
1.4. Organização do Documento .....	2
<b>2. ÁGUAS RESIDUAIS.....</b>	<b>5</b>
2.1. Parâmetros Físico-Químicos a analisar .....	7
2.1.1. Condutividade .....	7
2.1.2. Sólidos .....	8
2.1.3. pH .....	9
2.1.4. Cloretos .....	10
2.1.5. Carência Química de Oxigénio (CQO) .....	11
<b>3. ESTUDO DO CASO.....</b>	<b>13</b>
3.1. Objetivo e âmbito .....	13
3.2. Processo Produtivo .....	14
3.3. Efluentes industriais .....	18
3.4. Legislação aplicada .....	21
3.5. Tanques de Homogeneização.....	23
3.6. Analisadores .....	26
<b>4. ESTRATÉGIA DE CONTROLO E OPORTUNIDADES DE MELHORIA NA DESCARGA DO EFLUENTE GLOBAL.....</b>	<b>29</b>

4.1.	Objetivos e âmbito.....	29
4.2.	Controlo da descarga do efluente global .....	29
4.3.	Atenuação dos picos de concentração de parâmetros físico-químicos no efluente global 33	
4.4.	Oportunidades de Melhoria.....	43
<b>5.</b>	<b>CONCLUSÕES.....</b>	<b>45</b>
<b>A.</b>	<b>ESTRATÉGIA DE CONTROLO DOS ANTIGOS DEPÓSITOS DA ÁGUA DA CHUVA.....</b>	<b>51</b>
<b>B.</b>	<b>DIAGRAMA DE FLUXO DO ANALISADOR DE CQO.....</b>	<b>53</b>
<b>C.</b>	<b>GUIA RÁPIDO DE UTILIZAÇÃO DO ANALISADOR DE CQO .....</b>	<b>55</b>
C.1.	Arranque do equipamento.....	55
C.2.	Calibração do analisador.....	58
C.3.	Reagentes Necessários .....	60
<b>D.</b>	<b>GUIA RÁPIDO DE UTILIZAÇÃO DO ANALISADOR DE CLORETOS.....</b>	<b>61</b>
D.1.	Arranque do analisador.....	61
D.2.	Reagentes necessários.....	62
<b>E.</b>	<b>CONSUMOS DE REAGENTES.....</b>	<b>65</b>
<b>F.</b>	<b>GUIA RÁPIDO DE UTILIZAÇÃO DO PROGRAMA DO TRATAMENTO.....</b>	<b>67</b>
<b>G.</b>	<b>ANÁLISE DE EFLUENTES .....</b>	<b>73</b>
G.1.	pH .....	73
G.1.1.	Parte experimental.....	73
G.1.2.	Resultados .....	73
G.2.	Cloretos.....	75
G.2.1.	Parte experimental.....	75
G.2.2.	Resultados .....	75
G.3.	CQO.....	77
G.3.1.	Parte experimental.....	77
G.3.2.	Resultados .....	78

G.4. Condutividade.....	80
G.4.1. Parte experimental.....	80
G.4.2. Resultados .....	80
G.5. Sólidos Suspensos Totais.....	82
G.5.1. Parte experimental.....	82
G.5.2. Resultados .....	82
<b>H. ATENUAÇÃO DO PICO DA CONCENTRAÇÃO DE CLORETOS .....</b>	<b>85</b>
<b>I. ATENUAÇÃO DO PICO DA CONCENTRAÇÃO DE CQO.....</b>	<b>87</b>



## ÍNDICE DE FIGURAS

Figura 2.1 - Esquematização de uma infraestrutura de uma ETAR (Adaptada de Metcalf & Eddy, 2003) .....	5
Figura 2.2 - Classificação de cada tipo de partícula (Sousa, 2001).....	8
Figura 2.3 - Representação das relações existentes nos diversos tipos de sólidos (Metcalf & Eddy, 2003) .....	9
Figura 3.1 Representação geográfica dos antigos tanques de homogeneização de 900 m <sup>3</sup> (a vermelho) e a nova ETAR (a verde) na RAR Açúcar (a azul).....	14
Figura 3.2 - Fluxograma representativo do processo de refinação de açúcar .....	15
Figura 3.3 Esquematização da rede de efluentes da RAR.....	19
Figura 3.4 Esquematização da rede de efluentes segundo a sua perspetiva geográfica.....	20
Figura 3.5 - Tanques de homogeneização .....	24
Figura 3.6 - P&ID dos tanques de homogeneização após as alterações realizadas.....	25
Figura 3.7 - Decorrer dos trabalhos realizados na adaptação dos tanques de homogeneização .....	25
Figura 3.8 - Analisadores utilizados, analisador de CQO e de cloretos da esquerda para a direita, respetivamente.....	26
Figura 3.10 - Interior do analisador de cloretos (Adaptada de Operation Reference ADI 2003 Alert Ion-Analyzer, n.d.) .....	27
Figura 4.1 - P&ID do sistema de homogeneização .....	30
Figura 4.2 - Pontos de amostragem criados para alimentação dos analisadores.....	32
Figura 4.3 - Amostrador automático de 4 válvulas entre os analisadores.....	32
Figura 4.4 – Programa de controlo dos tanques de homogeneização de efluentes. ....	33
Figura 4.5 - Amostras simples recolhidas na EE, com auxílio a um amostrador automático, entre as 9h do dia 13 de maio de 2020 e as 8h do dia seguinte.....	34

Figura 4.6 - Amostras da regeneração das colunas de troca iónica juntamente com a representação de cada etapa .....	34
Figura 4.7 - Representação gráfica da concentração de cloretos na EE nos dias 13 e 14 de maio de 2020, juntamente com o VMA. ....	36
Figura 4.8 - Representação gráfica dos valores de CQO das amostras recolhidas entre as 9:00 do dia 13 de maio de 2020 e as 8:00 do dia seguinte, retiradas da EE, juntamente com o VMA. ....	37
Figura 5.1 - Estado do crivo .....	43
Figura A.1 - P&ID dos tanques de homogeneização quando eram utilizados para reutilização das águas da chuva .....	51
Figura B.1 - Diagrama de fluxo do analisador de CQO (Adaptado de Operation Manual for On-Line Analyser QuickCOD ® _o, 2009).....	53
Figura C.1 - Painel principal do TOC .....	55
Figura C.2 - Menu principal do analisador de CQO .....	55
Figura C.3 - Menu de <i>status</i> do analisador de CQO .....	56
Figura C.4 - Menu <i>RUN</i> do analisador de CQO.....	57
Figura C.5 - Painel de resultados do analisador de CQO.....	57
Figura C.6 - Histórico de análises do analisador de CQO.....	58
Figura C.7 - Gráficos de sinais do analisador de CQO .....	58
Figura C.8 - Menu <i>SERVICE</i> do analisador de CQO.....	59
Figura C.9 - Calibração do analisador de CQO.....	59
Figura C.10 - Disposição dos fracos do analisador de CQO.....	59
Figura C.11 - Painel de resultados da calibração do analisador de CQO.....	60
Figura D.1 - Menu principal do analisador de cloretos.....	61
Figura D.2 - Menu <i>RUN</i> do analisador de cloretos.....	61
Figura D.3 – Menu de introdução do número de ensaios no analisador de cloretos.....	62
Figura D.4 - Como aceder ao histórico de resultados no analisador de cloretos. ....	62
Figura D.5 - Apresentação dos resultados no analisador de cloretos.....	62
Figura F.1 - Acesso à página Tratamento de homogeneização .....	67
Figura F.2 - Verificação do estado do tratamento .....	68
Figura F.3 - Como proceder em caso do tratamento estar em fora de serviço.....	68
Figura F.4 - Verificação do estado das bombas da estação elevatória.....	69
Figura F.5 - Demonstração do alarme dado quando a betoneira de emergência local está acionada.....	69

Figura F.6 - Verificação das válvulas do sistema.....	70
Figura F.7 - Colocação das válvulas em automático.....	70
Figura F.8 - Visualização dos <i>setpoints</i> dos tanques.....	71
Figura F.9 - Local de alteração do setpoint do caudal de descarga dos tanques.....	71
Figura F.10 - Estado dos analisadores.....	72
Figura H.1 - Esquematização do balanço de massa utilizado .....	85



## ÍNDICE DE TABELAS

Tabela 2.1 - Principais parâmetros físico-químicos dos efluentes e suas fontes (Adaptada de Metcalf & Eddy, 2013).....	6
Tabela 3.1 - Valores Máximos Admissíveis estipulados pelas Águas do Porto para o caso da RAR Açúcar (Adaptado de Autorização De Descarga de Águas Residuais Industriais Ou Similares, 2019) .....	22
Tabela 3.2 – Quadro de penalizações aplicadas em caso de incumprimento da Autorização de Descarga (Adaptado de Autorização De Descarga de Águas Residuais Industriais Ou Similares, 2019).....	23
Tabela 4.1 - Estudo da concentração de cloretos à saída conforme o volume presente no tanque no caso da atenuação depender apenas de um tanque. ....	38
Tabela 4.2 – Estudo da concentração de cloretos à saída conforme o volume presente no tanque no caso da atenuação ocorrer com os tanques em paralelo. ....	39
Tabela 4.3 - Estudo da concentração de CQO à saída conforme o volume presente no tanque no caso da atenuação depender apenas de um tanque, dando destaque às concentrações superiores ao VMA.....	41
Tabela 4.4 - Estudo da concentração de CQO à saída conforme o volume presente no tanque no caso da atenuação com o funcionamento dos tanques em paralelo dando destaque às concentrações superiores ao VMA.....	42
Tabela C.1 - Realização de padrões para o analisador de CQO.....	60
Tabela E.1 - Consumo de cada reagente utilizado nos analisadores.....	65
Tabela G.1 - Valores experimentais do pH juntamente com a média para cada hora de recolha ( $x$ ) e a média total ( $x_{total}$ ) para as amostras da ETAR. ....	74

Tabela G.2 - Valores de volume de nitrato de prata ( $V_{AgNO_3}$ ) usado para cada ensaio realizado com a respetiva concentração de cloretos ( $c_{Cl^-}$ ) e a sua média ( $x_{Cl^-}$ ) para as amostras da Estação Elevatória. ....	76
Tabela G.3 - Leituras de CQO realizada para cada ensaio ( $LCQO$ ) com o respetivo valor de CQO associado para as amostras da estação elevatória.....	79
Tabela G.4 - Valores experimentais de condutividade registadas para cada amostra recolhida e a média global para as amostras da estação elevatória.....	81
Tabela G.5 - Valores necessários para o cálculo dos SST, massa inicial e final do papel de filtro, humidade (h), Volume de amostra ( $V_a$ ) e a média global dos SST ( $x$ ) para as amostras da estação elevatória. ....	83

## ABREVIATURAS

$C_nH_aO_bN_c$  - Representação da matéria orgânica  
AR – Águas Residuais  
CBO<sub>5</sub> - Carência Bioquímica de Oxigénio  
CE – Condutividade Elétrica  
CQO – Carência Química de Oxigénio  
EE – Estação Elevatória  
ETAR – Estação de Tratamento de Águas Residuais  
SST – Sólidos suspensos totais  
SSV – Sólidos Suspensos Voláteis  
TC – Carbono Total  
TH – Tanques de Homogeneização  
VLE – Valores Limite de Emissão  
VMA – Valores Máximos Admissíveis  
VOC – Compostos orgânicos voláteis



## INTRODUÇÃO

### 1.1. Enquadramento

A presente dissertação foi realizada no âmbito da conclusão do Mestrado em Engenharia Química com especialização em Tecnologias de Proteção Ambiental, e descreve um trabalho elaborado junto com a Direção de Energia e Projetos da RAR – Refinarias de Açúcar Reunidas.

### 1.2. Apresentação da Empresa

A RAR Açúcar é uma empresa que valoriza as várias necessidades de cada consumidor, apresentando um portefólio com diversas variedades de açúcar. Esta empresa é detentora do certificado Kosher, Halal e das normas ISO 9001, 14001 e 22000 e está também certificada pela Ecocert, como importadora de rama biológica e transformadora e distribuidora de açúcar biológico (RAR, 2018).

Até aos anos 60 a indústria portuguesa da refinação de açúcar era composta por refinarias de pequenas dimensões, com uma mão-de-obra artesanal e equipamento rudimentar, levando à produção de açúcar com uma fraca qualidade. Em 1962 surgiu a RAR Açúcar. O nome, Refinarias de Açúcar Reunidas, advém da junção de 9 pequenas unidades de refinação de açúcar que existiam no norte de Portugal. A RAR passou a comercializar o açúcar existente nas pequenas refinarias até ao arranque das novas instalações, que ficaram concluídas em 1967. Neste mesmo ano, a RAR inicia a sua atividade com uma capacidade para produzir 25000 t/ano, representando 11,8% da produção nacional. Atualmente, a refinaria é capaz de produzir 240000 t/ano, isto representa 9,6 vezes face à sua estreia no mercado (RAR, 2018).

Em 1973, a RAR adquire a Refinaria Angola, situada em Matosinhos passando a representar 45% do mercado nacional e empreendeu ao decidir expandir a sua atividade, dando

origem ao Grupo RAR, que engloba a RAR Açúcar, Colep, Vitacress, RAR imobiliária, CentRAR e Acembex (RAR, 2018).

A visão da RAR centra-se em criar soluções para fazer com que também o açúcar possa estar presente em todos os momentos doces da vida.

### 1.3. Tema e Objetivos

A RAR apresenta um grande consumo de água ao longo da refinação e, consequentemente, tem uma grande quantidade de efluentes, apesar de se reutilizarem as águas de lavagem dos equipamentos (águas doces). Admite-se que atualmente a refinaria esteja a produzir cerca de 400 - 450 m<sup>3</sup>/dia de águas residuais, o que corresponde a, aproximadamente, 4,6 – 5,2 L/s.

Os efluentes das diversas etapas juntavam-se todos num tanque “elevatório” sem que houvesse qualquer caracterização, ou seja, não existia o conhecimento da quantidade e qualidade de cada efluente. Esses efluentes processuais eram encaminhados para um tanque de homogeneização, localizado num terreno anexo e, só depois, eram descarregados no coletor municipal. Com a venda desse terreno, a empresa viu-se obrigada a arranjar uma outra solução tampão que fosse de encontro às suas necessidades, ou seja, homogeneizasse o efluente global de forma a cumprir a autorização especial de descarga.

### 1.4. Organização do Documento

A dissertação está dividida em 5 principais capítulos:

- ◆ O Capítulo 1 está dedicado à empresa contendo um enquadramento do tema, um breve resumo histórico da RAR Açúcar e a definição dos objetivos a atingir;
- ◆ No Capítulo 2 seguem-se os fundamentos teóricos sobre águas residuais, quais os parâmetros a avaliar bem como as etapas de tratamento;
- ◆ O Capítulo 3 está dedicado ao problema, apresentando o processo produtivo e os respetivos efluentes, assim como a legislação aplicada à descarga dos mesmos;
- ◆ O Capítulo 4 aborda a estratégia de controlo implementada para a descarga desses efluentes, bem como algumas oportunidades de melhoria detetadas no decorrer do trabalho;

- ◆ Por fim, no Capítulo 5 são as conclusões do trabalho.



## ÁGUAS RESIDUAIS

Pode-se definir a poluição hídrica como qualquer alteração (física, química ou biológica) que afete a qualidade da água ou ultrapasse os padrões estabelecidos para a sua utilização (Giordano, 2004; Metcalf & Eddy, 2003). Para corrigir esta alteração está esquematizado na Figura 2.1 uma possível infraestrutura de um sistema de tratamento de águas.

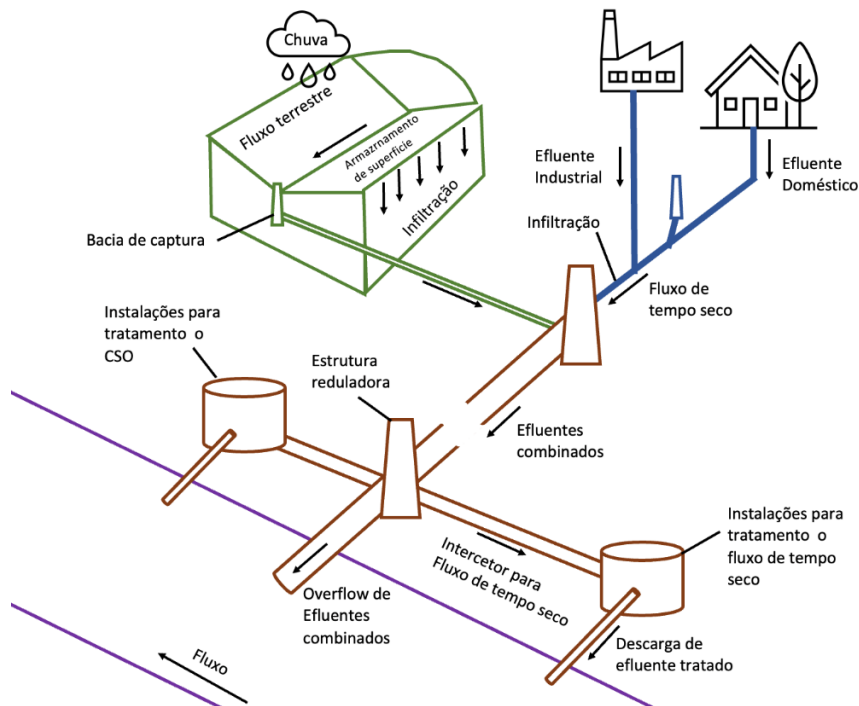


Figura 2.1 - Esquematização de uma infraestrutura de uma ETAR (Adaptada de Metcalf & Eddy, 2003)

Para dimensionar este sistema de tratamento identificam-se parâmetros físico-químicos a analisar e verificam-se as suas origens (Tabela 2.1).

Tabela 2.1 - Principais parâmetros físico-químicos dos efluentes e suas fontes (Adaptada de Metcalf & Eddy, 2013)

<b>Característica</b>	<b>Fonte</b>
<b>Propriedades físicas</b>	
<b>Cor</b>	Efluentes industriais e domésticos; Decomposição da matéria orgânica
<b>Odor</b>	Decomposição de águas residuais; Efluentes industriais
<b>Sólidos</b>	Abastecimento de água; Efluentes domésticos e industriais; Erosão do solo; Infiltrações
<b>Temperatura</b>	Efluentes domésticos e industriais
<b>Constituintes Orgânicos</b>	
<b>Hidratos de carbonos, gorduras e óleos</b>	Efluentes domésticos, industriais ou comerciais
<b>Pesticidas</b>	Resíduos agrícolas
<b>Fenóis</b>	Resíduos industriais
<b>Proteínas, Surfactantes, VOC</b>	Efluentes domésticos, industriais ou comerciais
<b>Outros</b>	Decomposição natural da matéria orgânica
<b>Constituintes Inorgânicos</b>	
<b>Alcalinidade, Cloretos pH</b>	Efluentes domésticos; Abastecimento de água; Infiltração nas águas subterrâneas
<b>Metais pesados</b>	Efluentes industriais
<b>Nitrogénio</b>	Efluentes domésticos e agrícolas
<b>Potássio</b>	Efluentes domésticos, industriais ou comerciais
<b>Fosforo</b>	Efluentes domésticos, industriais ou comerciais; Infiltrações
<b>Poluentes prioritários</b>	Efluentes domésticos, industriais ou comerciais
<b>Enxofre</b>	Abastecimento de água; Efluentes domésticos, industriais ou comerciais
<b>Gases</b>	
<b>H<sub>2</sub>S e CH<sub>4</sub></b>	Decomposição de águas domésticas
<b>Oxigénio</b>	Abastecimento de água; Efluentes domésticos, industriais ou comerciais

## 2.1. Parâmetros Físico-Químicos a analisar

Um efluente industrial pode incluir resíduos do processo, águas de refrigeração, águas pluviais poluídas e esgotos domésticos. Deste modo, as suas características físico-químicas dependem do tipo de produto, período de operação, matéria-prima, entre outros (Cardoso, 2013). Para conhecer essa caracterização têm de se realizar as seguintes análises:

- ◆ Parâmetros físicos: temperatura, cor, condutividade, sólidos suspensos totais, entre outros (Metcalf & Eddy, 2003);
- ◆ Parâmetros químicos: pH, cloretos, carência química de oxigénio, metais, entre outros (Metcalf & Eddy, 2003);

A caracterização quantitativa também é importante para a determinação da carga poluente e necessária para a definição e dimensão do tratamento a utilizar (Cardoso, 2013).

Segue-se uma breve explicação de alguns destes parâmetros a analisar em qualquer efluente.

### 2.1.1. Condutividade

A condutividade elétrica (CE) mede a capacidade que uma água (solução) tem em conduzir a corrente elétrica através dos seus iões. Este parâmetro depende da concentração desses iões e da sua temperatura (APHA et al., 2017).

A condutividade (APHA et al., 2017; Metcalf & Eddy, 2003):

- ◆ Permite avaliar a concentração total dos iões no equilíbrio químico, o seu efeito nas plantas e animais, taxas de corrosão, entre outros;
- ◆ Avaliar o grau de mineralização das águas;
- ◆ Determinar a quantidade de reagente a ser usado em reações de precipitação e de neutralização;
- ◆ Estimar a quantidade de sólidos dissolvidos totais (multiplica-se o valor da condutividade por um fator empírico, que pode variar entre 0,55 e 0,90).
- ◆ Estimar a força iónica (I) de uma solução, utilizando a Equação 2.1 em que CE é a condutividade da solução.

$$I = 1,6 \times 10^{-5} \times CE$$

Equação 2.1

### 2.1.2. Sólidos

As águas residuais apresentam materiais sólidos cujo tamanho pode variar desde grosso até coloidal, sendo a sua dimensão fundamental para a sua caracterização (Sousa, 2001). Na Figura 2.2 encontra-se a classificação e as gamas das dimensões de cada partícula.

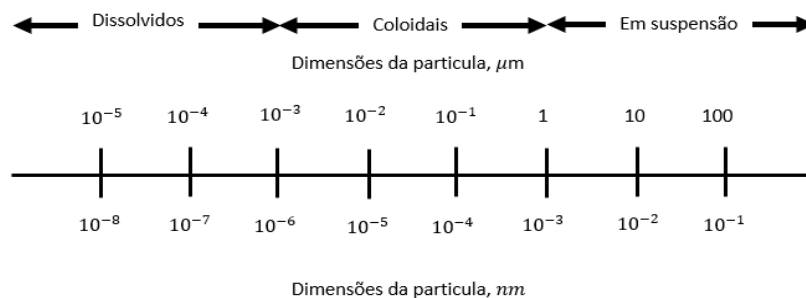


Figura 2.2 - Classificação de cada tipo de partícula (Sousa, 2001).

Os sólidos podem-se classificar em:

- ◆ Sólidos totais - correspondem aos resíduos que permanecem na amostra após esta ser evaporada e seca a uma temperatura específica, normalmente entre 103 e 105°C. Estes incluem os sólidos suspensos totais e os dissolvidos totais. Este conjunto pode ainda ser dividido em voláteis totais e fixos totais. São chamados de sólidos voláteis totais quando volatilizam após a sua inflamação e sólidos fixos totais quando não volatilizam (APHA et al., 2017; Metcalf & Eddy, 2003);
- ◆ Sólidos suspensos totais – são os sólidos totais que ficam retidos num filtro com uma porosidade específica, variando entre 0,45 e 2  $\mu m$ . Após a filtração, o papel de filtro e os sólidos retidos são colocados a secar à temperatura de 105°C. Se estes sólidos sofrerem uma inflamação e volatilizarem são designados por sólidos suspensos voláteis, caso contrário são chamados sólidos suspensos fixos (Metcalf & Eddy, 2003);

- ◆ Sólidos dissolvidos totais – são os sólidos que atravessam o filtro e, posteriormente, são evaporados e secos a uma temperatura específica, normalmente a 180°C (APHA et al., 2017; Metcalf & Eddy, 2003);
- ◆ Sólidos sedimentáveis - representam os sólidos suspensos que ao fim de um determinado período sedimentam, geralmente durante 1 hora. A composição deste tipo de sólidos é, aproximadamente, 75% de matéria orgânica e 25% de matéria inorgânica (Farmer, 2017; Metcalf & Eddy, 2003).

Na Figura 2.3 é possível verificar a relação que existe entre os diferentes tipos de sólidos presentes na água.

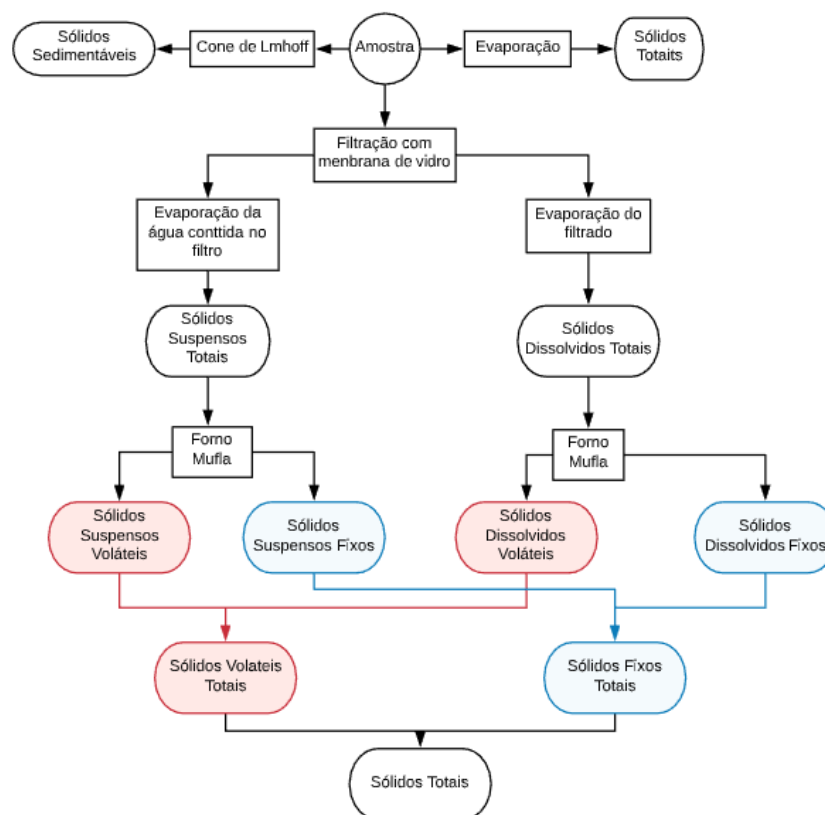


Figura 2.3 - Representação das relações existentes nos diversos tipos de sólidos (Metcalf & Eddy, 2003)

### 2.1.3. pH

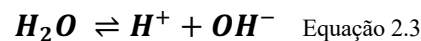
Um parâmetro preponderante para a análise da qualidade de águas naturais e residuais, corresponde à concentração de iões hidrogénio. O pH pode ser definido (Equação 2.2) como o logaritmo negativo da concentração dos iões hidrogénio (Metcalf & Eddy, 2003).

$$pH = -\log_{10}[H^+] \quad \text{Equação 2.2}$$

Consoante os valores do pH, a água pode obter classificações diferentes, se situar entre 0 e 7 a água será designada de ácida, se estiver compreendido entre 7 e 14 apresentará um carácter básico, e se for 7 a água é neutra.

As águas residuais que apresentam elevadas concentrações de iões hidróxido são mais difíceis de tratar biologicamente e, na sua descarga num meio natural, podem alterar o valor de pH. A gama de pH geralmente aceite deve estar compreendida entre 6,5 e 8,5 (APHA et al., 2017; Metcalf & Eddy, 2003).

A concentração de iões hidrogénio está relacionada com a reação de dissociação das moléculas da água de acordo com a Equação 2.3.



Aplicando a lei de ação de massa obtém-se a Equação 2.4,

$$[H^+] \cdot [OH^-] = K_w \quad \text{Equação 2.4}$$

Onde:

$[H^+]$  é a concentração de iões hidrogénio em mol/L;

$[OH^-]$  é a concentração de iões hidróxido em mol/L;

$K_w$  é a constante de ionização da água (APHA et al., 2017). O seu valor está dependente da temperatura, e a 25°C é  $1 \times 10^{-14}$  (Metcalf & Eddy, 2003).

Uma escala logarítmica pode ser aplicada para expressar a ampla gama de atividade iónica (APHA et al., 2017) pela Equação 2.5:

$$pH + pOH = pK_w \quad \text{Equação 2.5}$$

#### 2.1.4. Cloretos

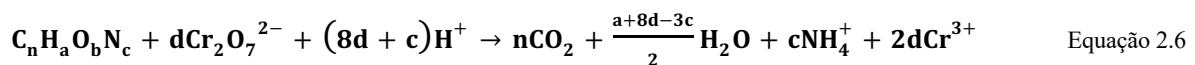
Os cloretos, na sua forma iónica, são um dos maiores constituintes inorgânicos presentes em águas naturais e residuais. Podem ser uma fonte de “preocupação” uma vez que em certas concentrações afetam a fauna e flora do local (APHA et al., 2017; Metcalf & Eddy, 2003). É

de salientar que altos teores de cloretos podem também danificar tubagens e estruturas metálicas (APHA et al., 2017).

Os cloretos podem aparecer nas águas de diversas formas, quer naturalmente ou por ação do Homem. As formas naturais mais comuns são a lixiviação dos solos ou nas zonais costeiras através da intrusão salina, as antropológicas são águas residuais agrícolas, domésticas e industriais (Sousa, 2001).

### 2.1.5. Carência Química de Oxigénio (CQO)

O CQO é um critério de avaliação da matéria orgânica e inorgânica presente na água capaz de oxidar uma solução de dicromato de potássio. A quantidade de oxidante usado é equivalente ao oxigénio necessário para oxidar a matéria orgânica e inorgânica que se encontra presente na água. Normalmente, o oxidante que é usado é o dicromato em solução ácida tal como se observa na Equação 2.6 (APHA et al., 2017; Marecos do Monte et al., 2016; Metcalf & Eddy, 2003).



Uma das grandes vantagens do CQO perante os testes da Carência Bioquímica de Oxigénio (CBO) é que estes podem ser concluídos ao fim de 2,5 horas (Metcalf & Eddy, 2003).



## ESTUDO DO CASO

### 3.1. Objetivo e âmbito

O presente Capítulo é um capítulo introdutório ao problema em estudo, abordando temas relevantes para a elaboração da estratégia de controlo de efluentes, como por exemplo o conhecimento do processo produtivo, a caracterização dos efluentes industriais encaminhados para a Estação Elevatória (EE) e a legislação inerente.

A RAR, até 2018, possuía um tanque de homogeneização com 900 m<sup>3</sup> de capacidade localizado num terreno anexo. Posteriormente, o terreno foi vendido e a empresa viu-se obrigada à construção/adaptação de outros equipamentos, como dois antigos depósitos de água da chuva com a capacidade de 100 m<sup>3</sup> cada um, que apenas permite reter metade da produção diária de efluentes. Na Figura 3.1 é possível observar a localização da antiga ETAR e dos atuais tanques de armazenamento e homogeneização dos efluentes, sendo notória a redução de espaço e do respetivo volume de retenção, o que obriga a um controlo mais apertado dos seus parâmetros físico-químicos.



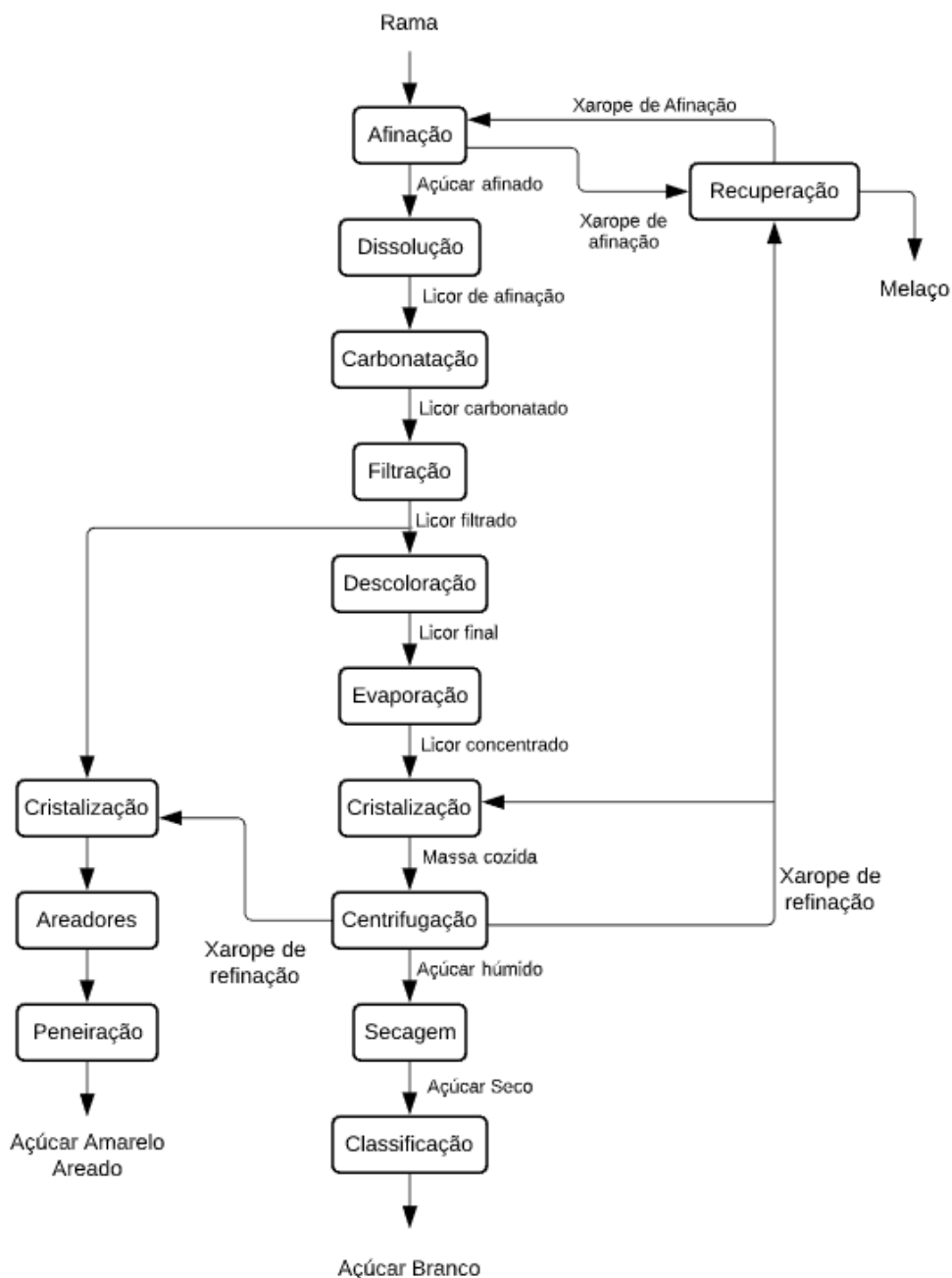
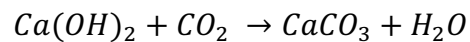


Figura 3.2 - Fluxograma representativo do processo de refinação de açúcar

Após a **dissolução**, os licores passam por peneiros com o objetivo de recolher sólidos indesejáveis e, por fim, existe uma divisão em que parte é encaminhada para a **carbonatação** e o restante irá entrar no dissolvedor de afinação. A fração encaminhada para a carbonatação vai formar uma mistura de licor com cal (adiciona-se uma solução de hidróxido de cálcio a 10°Bé). Esta mistura juntamente com uma corrente de ar entra nos saturadores resultando na formação de um precipitado de hidróxido de cálcio conforme a Equação 3.1 (Braga, 2011).



Equação 3.1

A presença do precipitado de hidróxido de cálcio obriga à presença de um processo de **filtração**. Primeiramente, o licor carbonatado passa por um filtro de prensa (*Putsch*) onde o precipitado fica retido nas membranas e, posteriormente, passa num filtro rotativo. Estes filtros rotativos são uma segurança para eliminar qualquer partícula ainda existente.

Os filtros vão atingir a sua pressão máxima e precisam de uma limpeza, nos filtros de prensa, faz-se correr água quente com o objetivo de recuperar o açúcar retido nas membranas originando as águas doces. Após esta limpeza, o bolo cai num sem-fim misturando-se com água quente formando as águas turvas. Nos filtros rotativos, o bolo desfaz-se imediatamente originando águas turvas. Estas águas turvas são encaminhadas para outros filtros de prensa (*Choquet*) para recuperar o açúcar sob forma de águas doces (Braga, 2011).

O licor filtrado pode ser usado para a produção de Açúcar Branco ou Açúcar Amarelo. Se o objetivo for o branco, o próximo passo é a **descoloração**, caso contrário passa logo para a **crystalização** (Braga, 2011). A descoloração é realizada por um processo de permuta iónica, onde o ião cloreto da resina permuta com o anião corante presente no licor, dando origem ao licor final. Quando a concentração do licor final for inferior a 40°Brix passa a ser encaminhado para o depósito de águas doces das resinas (Braga, 2011).

O processo de **Lavagem** de uma resina é constituído por (Braga, 2011):

- **Esvaziamento** – a resina passa a conter água, que posteriormente é encaminhada para a estação elevatória (EE);
- **Descompactação** – entrada de ar comprimido;
- **Enchimento** – entrada de água pelo topo lateral da coluna;
- **Levantamento** – a água passa a entrar em contracorrente (entra pela base e sai pelo topo da coluna). Esta água é encaminhada para a EE;
- **Regeneração com sal** – entrada de salmoura, que ao entrar em contacto com a coluna vai repor os iões cloretos na resina. Se a concentração de cloretos for baixa pode ser encaminhada para a EE, caso seja superior a 130 mS/cm deve ser enviada para a nanofiltração;
- **Lavagem** lenta e rápida.

O licor final passa por um processo de **evaporação** para aumentar a sua concentração, de 63 para 72°Brix, e só depois poderá cristalizar (Braga, 2011). O processo de **cristalização** é realizado com recurso a cristalizadores descontínuos de vácuo, chamados tachos de vácuo. O licor entra no tacho e é concentrado até ao ponto de sobressaturação. Ao atingir este ponto é adicionado a sementeira, que é responsável pela formação uniforme de cristais. Por fim, adiciona-se xarope de refinação ou licor, conforme o tipo de açúcar pretendido (Braga, 2011).

A **centrifugação** caracteriza-se pela separação dos cristais de açúcar e do xarope de refinação. A massa cozida entra pelo topo da centrifuga e com o movimento de rotação é espalhada pelo cesto. A centrifuga vai aumentando de velocidade e quando atinge a rotação programada é necessário proceder a uma lavagem com água quente. No final de cada ciclo obtém-se açúcar húmido e xarope de refinação (Braga, 2011).

De seguida, os cristais de açúcar são conduzidos para **secadores** rotativos com fluxo de ar em co-corrente. O ar é sugado por ventiladores e antes de entrar no secador passa por filtros (para retirar impurezas). Na saída, o ar é conduzido para um ciclone para separar as eventuais partículas de açúcar que foram arrastadas, originando as águas doces de despoeiramento (Braga, 2011).

O açúcar branco obtido é classificado através de peneiros vibratórios segundo as diferentes granulometrias (Braga, 2011). O açúcar amarelo é obtido através da junção de licor filtrado e o xarope de refinação num tacho de vácuo. Aqui a massa formada apresenta cristais pequenos, mas em grandes quantidades não necessitando de sementeira. O açúcar formado passa para os areadores para eliminar a água presente (Braga, 2011).

Para se recuperar os açúcares contidos nas águas doces e nos xaropes, implementou-se uma etapa de recuperação que pode ser classificada em pré-primeira, primeira, segunda e terceira. As massas provenientes da pré-primeira e da primeira são mais ricas em açúcar que as obtidas na segunda e terceira. Todas estas massas são centrifugadas e encaminhadas para diferentes destinos consoante a sua concentração em sacarose. Os açúcares mais ricos são incorporados no início do processo, enquanto os menos ricos são utilizados como pé de cozedura, alternativa à sementeira nas cozeduras de primeira e segunda recuperação (Braga, 2011).

### 3.3. Efluentes industriais

Em trabalhos prévios procedeu-se à esquematização da rede de efluentes da RAR Açúcar conforme apresentada na Figura 3.3. As diferentes cores apresentadas nesta figura representam as diferentes fontes poluentes. Apesar da RAR recuperar bastantes águas doces obtidas nas diferentes fases do processo, é uma empresa que ainda encaminha muita água para efluente, sendo que a maioria provém da zona da refinaria e das caldeiras, conforme é possível visualizar na Figura 3.4.

A cor azul identifica as fossas existentes ao longo das galerias, onde são recolhidas águas oriundas das fugas que ocorrem nas tubagens, que posteriormente são enviadas por bombas submersíveis para o coletor do efluente global. A “fossa da fábrica”, é onde se recolhem as águas de *overflow* dos tanques da refinaria (águas doces, por exemplo), águas de lavagem dos equipamentos aquando das paragens da refinaria e águas que transbordam do despoeiramento, e como são ricas em açúcar, contribuem para o aumento do valor de CQO.

A vermelho evidenciam-se as águas provenientes da lavagem das resinas existentes em quatro colunas (três em funcionamento e uma a regenerar). Estas águas podem seguir em três direções diferentes: em tubos que estão na fronteira física da refinaria (designados “fora” da fábrica) ou outros tubos que estão no interior com águas pluviais proveniente das caleiras. Sempre que é necessário realizar alguma manutenção nestes 2 percursos, existem válvulas manuais que permitem o seu fecho exigindo uma terceira via designada como “via alternativa”.

A amarelo são as linhas da nanofiltração e a castanho as linhas de águas procedentes da torre de refrigeração, a cor-de-laranja são as águas dos lavatórios englobando também a lavagem de maquinaria e de redes.

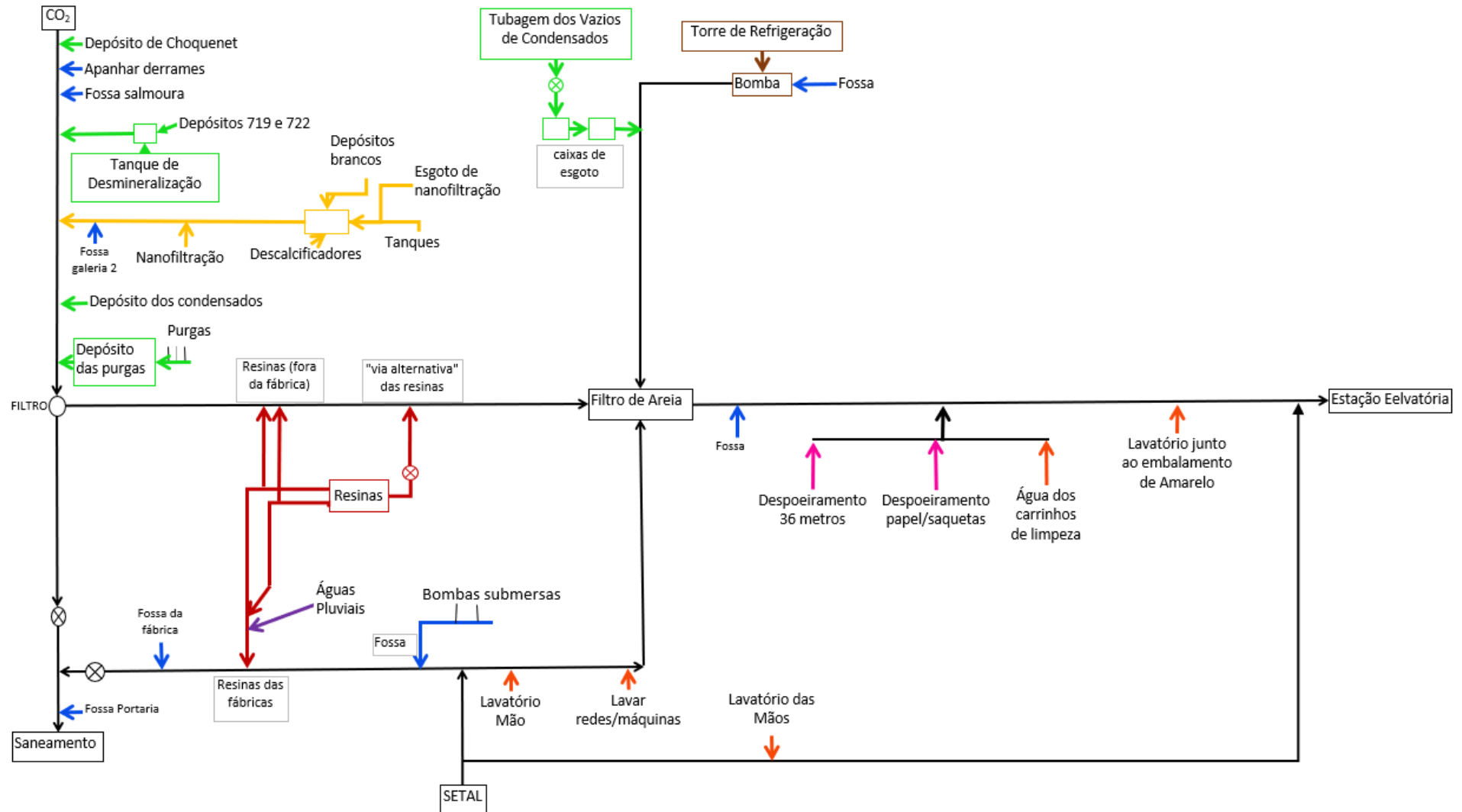


Figura 3.3 Esquematização da rede de efluentes da RAR

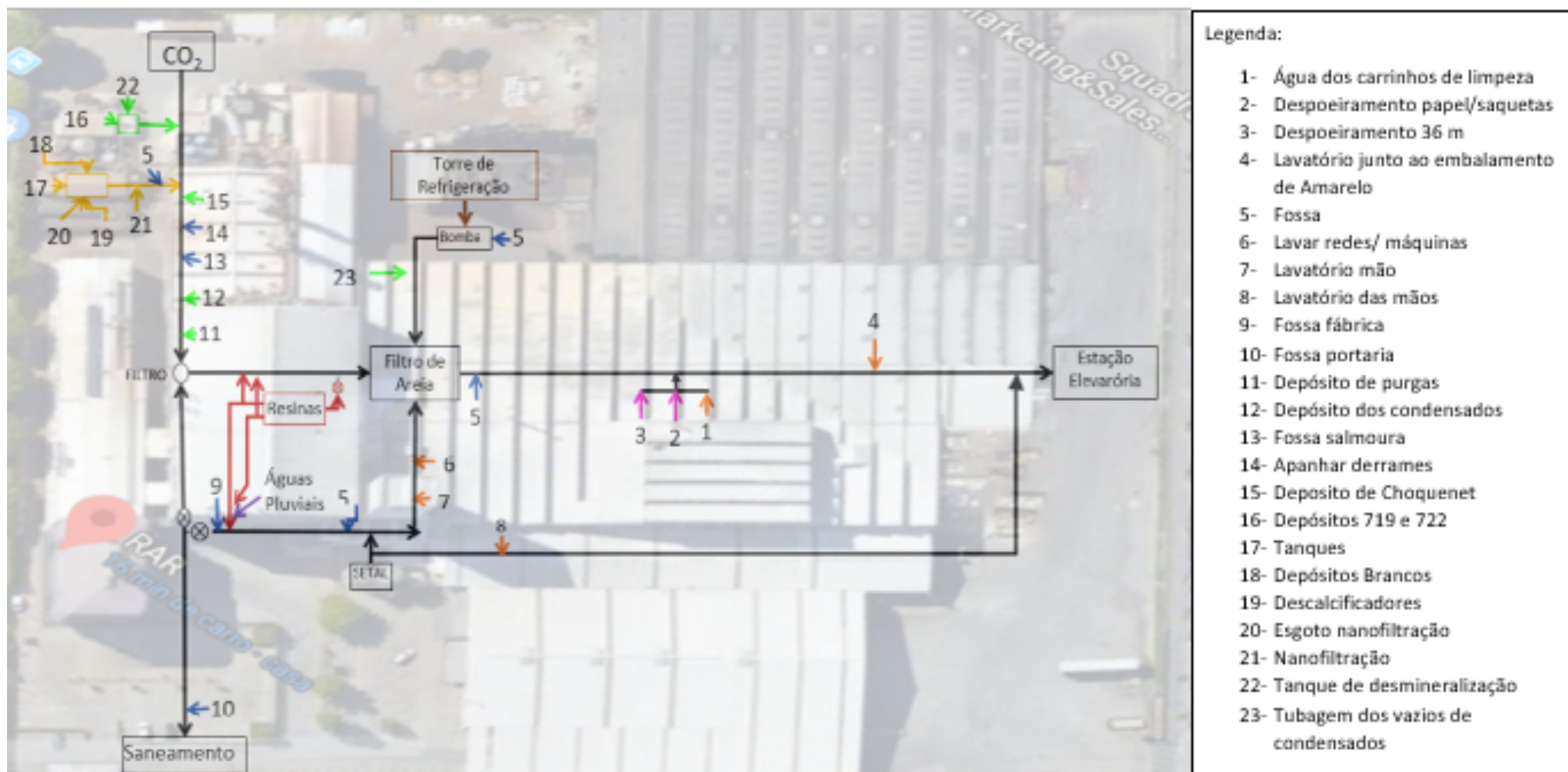


Figura 3.4 Esquemática da rede de efluentes segundo a sua perspectiva geográfica

A verde localizam-se as águas resultantes da RAR cogeração, englobando-se os condensados dos depósitos de purgas e *choquenet* (localizado junto às caldeiras), que podem conter elevadas quantidades de açúcar ou níveis de CQO. Estes condensados são atualmente recuperados para utilização na refinaria e caldeiras (neste último apenas quando a concentração de açúcar é inferior a 2 ppm), sendo encaminhados para apenas para o efluente global aquando do *overflow* dos respetivos tanques. As caldeiras são alimentadas com água desmineralizada proveniente das resinas de permuta iónica, uma catiónica seguida de uma resina aniónica. Os efluentes gerados durante a regeneração das resinas são encaminhados primeiramente para um tanque de equalização e só depois seguem para a estação elevatória.

A cor-de-rosa destacam-se as águas provenientes das duas colunas de despoeiramento da embalagem, onde partículas finas de açúcar são retidas. Mais uma vez, estas águas são encaminhadas para a estação elevatória quando há *overflow* do respetivo tanque e, como impedem a passagem de açúcar para a atmosfera, são águas com concentrações significativas de matéria orgânica.

### 3.4. Legislação aplicada

O Regulamento das Águas do Porto aplica-se a todos os sistemas de distribuição pública e predial de água, bem como de drenagem pública e predial de águas residuais domésticas, em todo o concelho do Porto (Legislação Águas Do Porto, 2019). Um importante ponto a reter está no artigo 181º, que refere que as águas residuais industriais podem ser misturadas com águas residuais domésticas, se as mesmas apresentarem características semelhantes. É também importante salientar que o tratamento das águas residuais industriais por diluição não pode ser aplicado a efluentes que contenham substâncias tóxicas com capacidade de bioacumulação nos organismos vivos e nos sedimentos. A nível nacional, o Decreto-Lei nº 236/98 estabelece normas, critérios e objetivos de qualidade com o principal objetivo de proteger o meio aquático bem como o melhoramento da qualidade das águas em função dos principais usos (Decreto-Lei n.º 236/98, 1998).

A RAR Açúcar detém uma autorização de descarga de águas residuais industriais por parte das Águas do Porto com valores máximos admissíveis apresentados na Tabela 3.1. De entre os parâmetros presentes nesta autorização, a RAR foca-se principalmente na condutividade, sólidos suspensos totais, CBO<sub>5</sub>, CQO, cloretos e pH. Caso os parâmetros de CQO e

condutividade não estejam dentro dos limites estabelecidos é aplicada uma penalização ou mesmo uma revogação da autorização de descarga em casos extremos. Na Tabela 3.2 encontra-se o quadro de penalizações aplicadas à RAR Açúcar.

Tabela 3.1 - Valores Máximos Admissíveis estipulados pelas Águas do Porto para o caso da RAR Açúcar (Adaptado de Autorização De Descarga de Águas Residuais Industriais Ou Similares, 2019)

<b>Parâmetro</b>	<b>VMA</b>	<b>Unidades dos Resultados</b>
Condutividade	3000	μS/cm
SST	1000	mg/L
CBO <sub>5</sub>	1000	mg/L O <sub>2</sub>
CQO	1000	mg/L O <sub>2</sub>
Cloretos	2000	mg/L
Azoto Total	15	mg/L N
Fósforo Total	10	mg/L P
Arsénio Total	0,05	mg/L As
Crómio Total	2,0	mg/L Cr
Cobre Total	1,0	mg/L Cu
Níquel Total	2,0	mg/L Ni
Chumbo Total	0,05	mg/L Pb
Zinco Total	5,0	mg/L Zn
Selénio Total	0,05	mg/L Se
Ferro Total	2,5	mg/L Fe
pH	6,0-9,0	Escala de Sorensen
Cádmio Total	0,2	mg/L Cd
Mercúrio Total	0,1	mg/L Hg

Tabela 3.2 – Quadro de penalizações aplicadas em caso de incumprimento da Autorização de Descarga (Adaptado de Autorização De Descarga de Águas Residuais Industriais Ou Similares, 2019)

<b>Caudal máx. à entrada do coletor público (m<sup>3</sup>/dia)</b>	<b>CQO (mg O<sub>2</sub>/L)</b>	<b>Condutividade (μS/cm)</b>	<b>Penalização (%)</b>
-	1000<CQO≤1500	3000<Cond.≤3500	35
-	1500<CQO≤ 2000	3500<Cond.≤ 4000	40
-	2000<CQO≤ 2500	4000<Cond.≤ 4500	45
-	2500<CQO≤ 3500	4500<Cond.≤5500	55
-	3500<CQO≤ 4000	5500<Cond.≤ 6500	70
-	4000<CQO≤ 4500	6500<Cond.≤ 7500	85
-	4500<CQO≤ 5000	7500<Cond.≤ 8500	100
<b>&gt;500</b>	<b>CQO&gt; 5500</b>	<b>Cond.&gt;8500</b>	<b>Revisão, restrição ou revogação da autorização</b>

### 3.5. Tanques de Homogeneização

A RAR Açúcar viu-se obrigada a adaptar todo o processo de tratamento de efluentes após a venda de um terreno anexo que contemplava um tanque de homogeneização com a capacidade para armazenar até 900 m<sup>3</sup> de efluente. Para tal, foram usados 2 tanques de 100 m<sup>3</sup> cada (Figura 3.5), que anteriormente eram utilizados para acumular águas da chuva captada no telhado do armazém de embalagem. Esta água da chuva poderia ser utilizada nas caldeiras, carbonatação, alimentação da torre de refrigeração ou na rega de canteiros, como se pode observar no Anexo A.



Figura 3.5 - Tanques de homogeneização

Face a esta nova funcionalidade, foi necessário desativar as tubagens correspondentes às antigas funções dos tanques, adaptar as restantes tubagens e proceder à instalação de analisadores de CQO e Cloretos já existentes, tomando como aspeto a Figura 3.6. Resumidamente, removeram-se os filtros e as bombas que alimentavam os canteiros, acabando por remover toda a tubagem inerente à rega dos mesmos. Foi cortada a ligação para a Torre de refrigeração que passou a ser ligada ao tubo de descarga para o coletor municipal. No final, passou a ter o aspeto mais *clean* como observado na Figura 3.7.

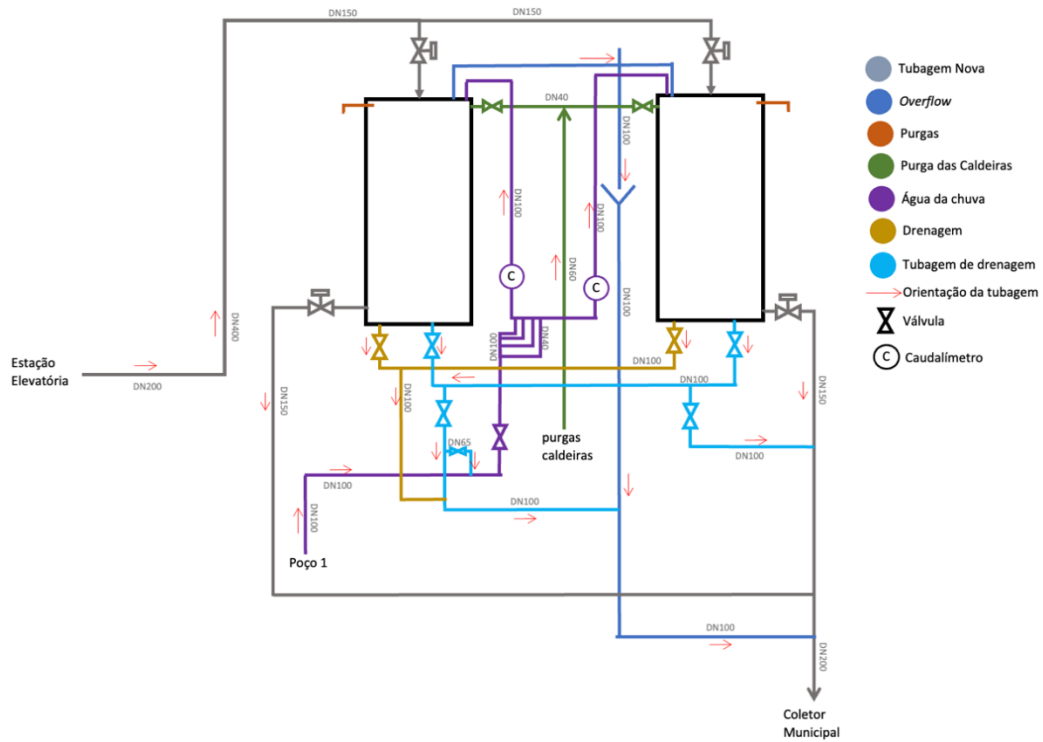


Figura 3.6 - P&ID dos tanques de homogeneização após as alterações realizadas.



Figura 3.7 - Decorrer dos trabalhos realizados na adaptação dos tanques de homogeneização

### 3.6. Analisadores

A empresa possuía 2 analisadores que também foram recuperados das instalações antigas, sendo um de cloretos e o outro de CQO, representados na Figura 3.8.



Figura 3.8 - Analisadores utilizados, analisador de CQO e de cloretos da esquerda para a direita, respetivamente.

O método da medição de CQO é semelhante à medição de carbono total (TC), que se encontra ilustrado no Anexo B. Aqui é injetado uma quantidade exata de amostra, 1 $\mu$ L, dentro do reator que está a uma temperatura de 1200°C, utilizando azoto como gás de arraste. A esta temperatura todos os componentes presentes na amostra são oxidados. Por um curto período existirá um aumento do teor de CO<sub>2</sub> no gás de arraste que será detetado no sensor infravermelho. Durante a passagem pelo sensor ocorrerá um pico de concentração, com uma área diretamente proporcional à CQO da amostra. Antes de entrar no detetor, a amostra passa através de um *cooler* e por colunas de adsorção. Para lavagem da agulha e do sistema de injeção é utilizado uma solução de lavagem com ácido fosfórico (*Operation Manual for On-Line Analyser QuickCOD*® \_o, 2009). Um guia rápido de utilização do analisador pode ser encontrado no Anexo C.

O analisador de cloretos é um analisador *batch*, ou seja, faz uma sequência de amostragem, análise e processamento de resultados, utilizando o método dinâmico de adição de solução padrão com elétrodos de iões seletivos. Após receber ordem de amostragem, a célula de amostragem, Figura 3.9, é drenada e lavada por um tempo pré-definido. Posteriormente, o recipiente

é lavado duas vezes com amostra fresca, para remover quaisquer vestígios da amostra antiga, só depois se recolhe a amostra necessária para a análise. À amostra é adicionado 1 mL de *buffer* (solução à base de nitrato de sódio). O sinal do eletrodo é então medido e utilizado o método de adição dinâmico da solução padrão (à base de cloreto de sódio). A partir das mudanças de sinal do eletrodo e do volume adicionado da solução de NaCl, a concentração de cloretos na amostra é então calculada pela Equação 3.2 (*Operation Reference ADI 2003 Alert Ion-Analyzer*, n.d.). À semelhança do analisador de CQO, no Anexo D é possível encontrar um guia rápido de utilização do analisador de cloretos.

$$\text{Concentração (mg/L)} = \frac{D_f \times C_a \times E_f}{\frac{V_0 + V_a}{V_a} \times 10^5 \frac{\Delta E}{S} - \frac{V_0}{V_a}} \quad \text{Equação 3.2}$$

Onde:

$D_f$  – Fator de diluição

$C_a$  – Concentração da solução padrão (mg/L)

$E_f$  – Fator de engenharia, pode ser usado para apresentar o resultado numa dimensão diferente

$V_0$  – Volume de amostra e *buffer* (mL)

$V_a$  – Volume de solução padrão adicionada, calculada pelo equipamento (mL)

$\Delta E$  – Mudança de potencial, causada pela adição de padrão (mV)

$S$  – Declive do eletrodo, calculada na calibração do equipamento (mV)

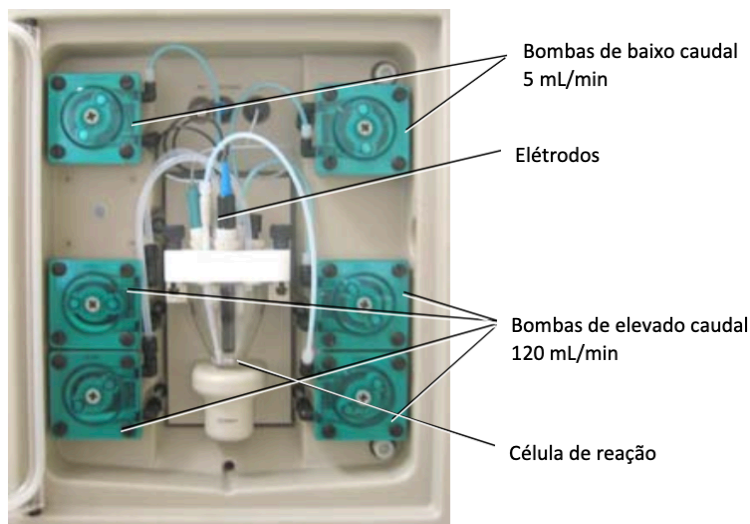


Figura 3.9 - Interior do analisador de cloretos (Adaptada de Operation Reference ADI 2003 Alert Ion-Analyzer, n.d.)

No Anexo E é possível observar uma estimativa relativa aos consumos de reagentes inerentes aos analisadores.

## ESTRATÉGIA DE CONTROLO E OPORTUNIDADES DE MELHORIA NA DESCARGA DO EFLUENTE GLOBAL

### 4.1. Objetivos e âmbito

O efluente global é encaminhado para um crivo removendo grande parte dos sólidos grosseiros, tais como peças metálicas, sacos e/ou embalagens, e resíduos de colas. Só depois entra na Estação Elevatória (EE) onde é realizada uma homogeneização de curta duração e, posteriormente, encaminhado para os Tanques de homogeneização, onde o controlo da descarga atua em função da sua qualidade.

O grande desafio na elaboração da estratégia de controlo é a redução de volume de armazenamento para 200 m<sup>3</sup>, valor que representa apenas metade da média de volume diário de efluentes produzidos.

### 4.2. Controlo da descarga do efluente global

O efluente global é encaminhado da EE para os tanques de homogeneização conforme os níveis de água verificados na EE. Na Figura 4.1 é possível verificar isso e o seguimento do efluente desde a sua origem até ao coletor municipal.

Os tanques da EE possuem 3 níveis de *setpoint* capazes de controlar as bombas, sendo o máximo o que impulsiona o arranque das bombas, o mínimo o que pára a trasfega e o de segurança o que impede que as bombas funcionem em caso de avaria dos sensores. Ainda existe um quarto nível, indicando que a estação elevatória está cheia.

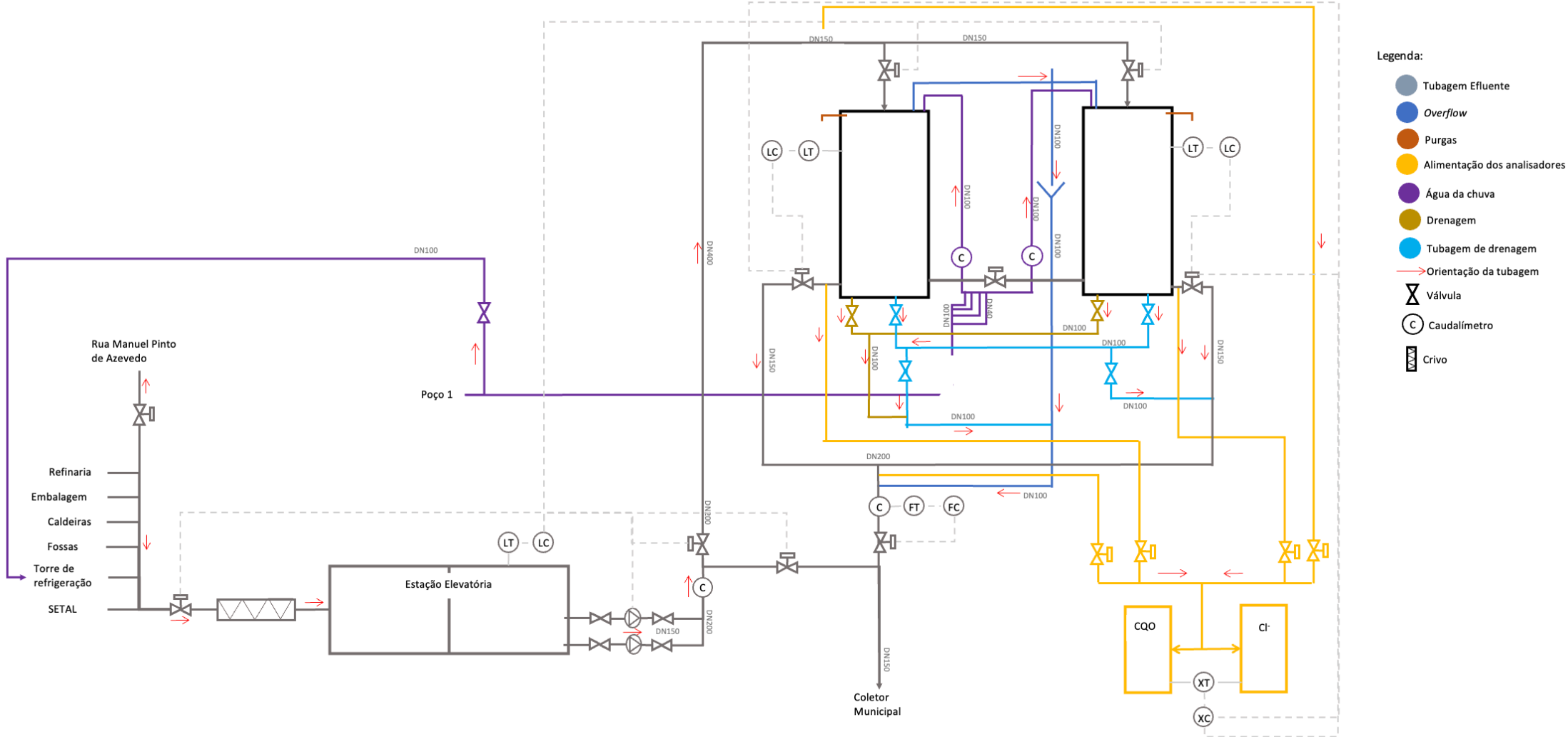


Figura 4.1 - P&ID do sistema de homogeneização

Este quarto nível controla a válvula automática que se situa a montante do crivo, impedindo a entrada de novo efluente quando a EE se encontra cheia. A estação elevatória pode atingir o nível máximo quando o caudal de entrada é superior à capacidade de bombagem ou devido a uma falha elétrica (o primeiro caso tem origem na colmatação das captações das bombas).

No período transição do efluente da EE para os novos tanques de homogeneização, a descarga para o coletor municipal foi realizada diretamente através de uma tubagem de *bypass*, ficando assim suscetível às alterações das concentrações provocadas no processo. Em casos de fuga ou trabalhos de manutenção, esta ligação *bypass* tornou-se uma mais-valia, uma vez que passou a permitir a descarga do efluente sem risco de inundação. Mas em períodos de grande volume de efluente, tais como ocorrem na regeneração das resinas, a bomba de descarga selecionada trabalha por períodos de 2 minutos, estando em seguida parada por outros 3. À saída da bomba o volume é contabilizado por um caudalímetro eletromagnético, cuja sua função é meramente informativa.

As bombas de descarga da EE têm um funcionamento alternado, ou seja, primeiro liga uma e na vez seguinte a outra. O comando de ON das bombas aciona a abertura de todas as válvulas presentes na tubagem até aos tanques de homogeneização e o enchimento destes depende da concentração de CQO e Cloretos à entrada e no seu interior. Quantitativamente, os tanques de homogeneização também possuem controlo por níveis, estando estipulados um mínimo e máximo.

A descarga de efluentes é realizada quando as concentrações de CQO ou de cloretos atingem os valores estipulados na Autorização de descarga pelas Águas do Porto. No caso de ambos os tanques estarem cheios em simultâneo, a prioridade é dada ao tanque que apresentar a melhor condição para descarga. A válvula ON/OFF é aberta e é estipulado um *setpoint* para o caudal de descarga. Se o caudal for acima do *setpoint* a válvula fecha gradualmente e vice-versa. Ao atingir o nível mínimo do tanque, o sistema recebe ordem para proceder ao término da descarga, fechando assim a válvula inferior.

Para instalação dos analisadores de cloretos e de CQO foi essencial a definição da localização dos pontos de amostragem. Foram identificados 4 pontos de amostragem, um na tubagem de entrada comum para os tanques, outros nas tubagens de saída de cada tanque e na tubagem comum dos mesmos, como é possível verificar na Figura 4.2.

Estes 4 pontos ligam a um amostrador de quatro válvulas que irá alimentar os dois analisadores em simultâneo. O funcionamento deste amostrador é relativamente simples, na

tubagem está sempre a passar efluente, contudo as válvulas estarão fechadas. Quando o amostrador receber ordem de amostragem, deverá abrir a válvula correspondente e o efluente será encaminhado para os analisadores. Pelo facto de os dois analisadores atuarem em simultâneo com a mesma amostra, optou-se pela colocação do amostrador no meio dos equipamentos, como se pode observar na Figura 4.3.



Figura 4.2 - Pontos de amostragem criados para alimentação dos analisadores



Figura 4.3 - Amostrador automático de 4 válvulas entre os analisadores

O processo de controlo descrito foi transcrito para um programa de automação realizado em conjunto com uma empresa externa, a APINEQ, tendo no final ficado com o aspeto da Figura 4.4. A empresa tratou de toda a parte de automação, englobando a instalação das válvulas automáticas, elaboração do Quadro elétrico, instalação dos níveis nos tanques, entre outros. No Anexo E é possível encontrar um Guia Rápido de funcionamento do programa elaborado.

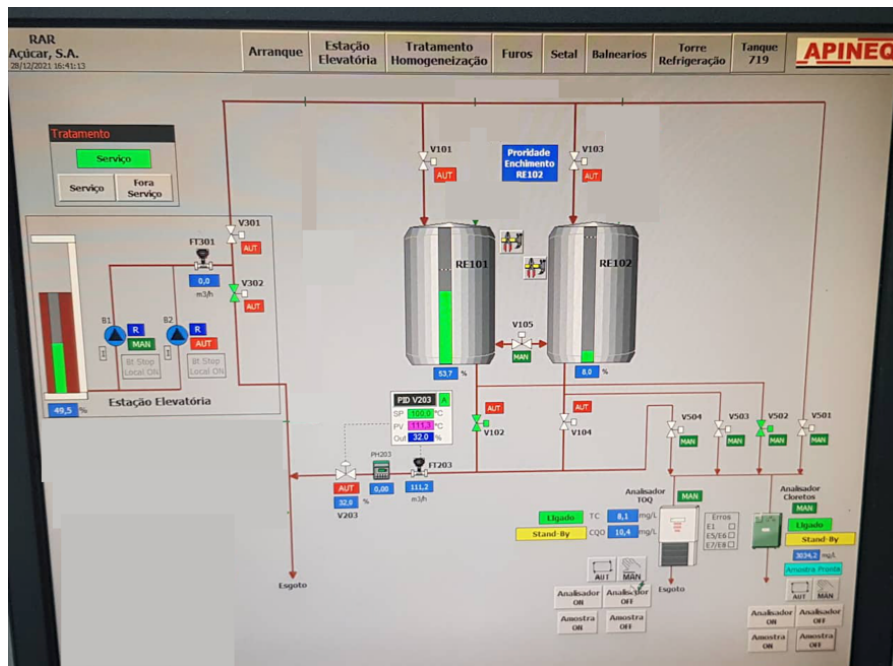


Figura 4.4 – Programa de controlo dos tanques de homogeneização de efluentes.

### 4.3. Atenuação dos picos de concentração de parâmetros físico-químicos no efluente global

Em trabalhos anteriores foi possível a construção de um perfil de concentrações de vários parâmetros do efluente da RAR Açúcar. Este perfil teve como base a recolha de amostras horárias na EE, permitindo estabelecer uma correlação entre essas concentrações e as operações unitárias da fábrica, tais como a regeneração das resinas (durante a descoloração do açúcar) e a nanofiltração. A recolha iniciou-se pelas 9:00 do dia 13 de maio de 2020 e as 8:00 do dia seguinte, e os parâmetros foram a cor e a quantidade de sólidos sedimentados, como é possível observar na Figura 4.5 (entre a segunda e quarta amostras o analisador não recolheu água uma vez que esta era insuficiente).



Figura 4.5 - Amostras simples recolhidas na EE, com auxílio a um amostrador automático, entre as 9h do dia 13 de maio de 2020 e as 8h do dia seguinte.

No período de recolha das amostras a refinaria realizou três regenerações a resinas diferentes, cada uma com a duração de 7 horas. A primeira teve início às 8:00 do primeiro dia, a segunda às 19:00 e a última às 5:00 da manhã do dia 14 de maio. Por cada regeneração realizada, existe uma nanofiltração associada podendo demorar ao todo entre 3-4 horas e, para concluir o processo, ainda existe uma lavagem das membranas que arrasta os resíduos acumulados para a EE. As nanofiltrações foram iniciadas às 14:15 do dia 13 de maio e às 00:45 do dia seguinte.

Tendo em conta o horário de início das amostragens é possível estabelecer uma relação entre as tonalidades mais intensas da Figura 4.4 e as respetivas operações unitárias. A primeira amostra escura teve origem na lavagem das membranas da nanofiltração e as restantes foram originadas pela água residual da regeneração das resinas de permuta iónica. O operador recolheu amostras nas diversas etapas da regeneração e na Figura 4.5 é possível observar os os seus valores típicos.

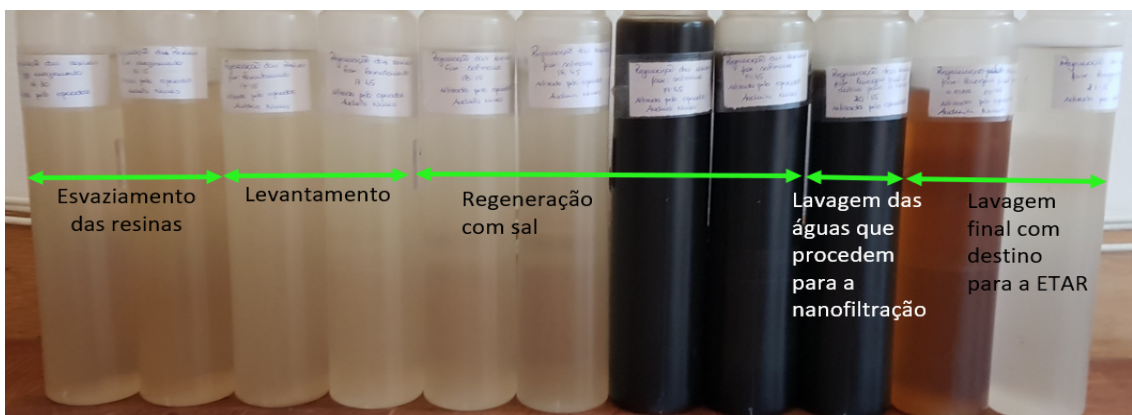


Figura 4.6 - Amostras da regeneração das colunas de troca iónica juntamente com a representação de cada etapa

As amostras foram analisadas conforme os parâmetros considerados críticos para a empresa, ou seja, pH, concentração de cloretos, CQO, condutividade e SST (ver Capítulo 3.4), pois são os parâmetros que as Águas do Porto vêm analisar quinzenalmente. Como existem instalados em linha dois analisadores de CQO e cloretos, estes serão os parâmetros que terão um maior peso na análise geral. As restantes amostras descontínuas seguiram para laboratório após a conclusão da campanha e foram mantidas num frigorífico até serem analisadas. Todos os resultados relativos às análises dos efluentes podem ser encontrados no Anexo G.

O pH das amostras, de uma forma geral, manteve-se acima da gama permitida (pH entre 6 e 9), tomando como valor médio 10,3. O pH é um parâmetro que deve ser medido num período máximo de 15 minutos após a recolha da amostra, contudo, devido à utilização de um amostrador automático e à duração da amostragem, apenas foi possível realizar a medição após a conclusão da recolha. Esta demora entre a recolha e a análise pode resultar numa incorreta leitura do pH.

O perfil da condutividade é, na sua globalidade, idêntico ao da concentração de cloretos, uma vez que o ião cloreto é o ião predominante devido à sua utilização nas etapas de refinação do açúcar. A condutividade média observada é de 4164  $\mu\text{S}/\text{cm}$ , cerca de 1,5 vezes superior ao permitido à RAR para descarregar no coletor municipal (face aos horários das regenerações é expectável o aparecimento de um pico nas primeiras 7 amostras recolhidas).

Os sólidos suspensos totais foram, em média diária, 7,07 mg/L, sendo que o máximo valor foi de 29,34 mg/L. Nenhum dos valores apresentados representa qualquer perigo para descarga, uma vez que o VMA se situa nos 60 mg/L.

Os cloretos (ver Figura 4.6) nas amostras da EE tiveram 2 picos distintos, um no horário de início da nanofiltração e outro na de regeneração das resinas. O primeiro pico, teve a concentração de 16448 mg Cl<sup>-</sup>/L e o segundo pico está associado à reposição dos iões cloreto na coluna de troca iónica. A média esteve nos 1893 mg/L, aproximadamente 5,4% abaixo do VMA.

A condutividade é semelhante aos cloretos, embora haja o aparecimento de um terceiro pico de pequena magnitude, quase idêntico ao segundo, entre as primeiras 7 amostras resultante da regeneração das resinas. Esperava-se também outro pico entre as 3:00 e as 4:00 da manhã do dia 14 de maio, como consequência da nanofiltração, no entanto isso não aconteceu devido ao tempo entre a recolha das amostras.

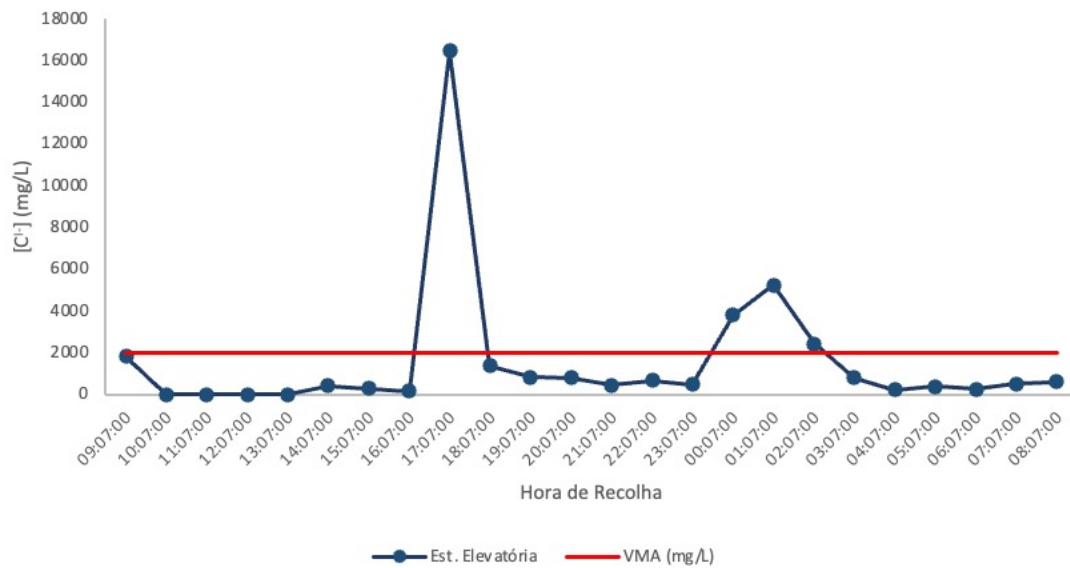


Figura 4.7 - Representação gráfica da concentração de cloretos na EE nos dias 13 e 14 de maio de 2020, juntamente com o VMA.

Outra informação relevante a retirar da Figura 4.6 é que, com exceção das amostras que se encontram sob a influência da regeneração e/ou nanofiltração, o efluente gerado pela refinaria encontra-se em condições para ser descarregado no coletor municipal sem causar nenhuma penalização para a empresa. O mesmo não se pode dizer com o CQO (ver Figura 4.8), pois o efluente global contém matéria orgânica muito elevada proveniente de fugas nas tubagens, lavagem de equipamentos, *overflow* dos tanques de águas doces, etc. O CQO ultrapassa muitas vezes o VMA de 1000 mg O<sub>2</sub>/L. A média observada foi de 3677 mg O<sub>2</sub>/L, 4 vezes mais que o permitido pelas Águas do Porto, e o maior pico foi de 13063 mg O<sub>2</sub>/L, em simultâneo com o pico de cloretos durante a nanofiltração. De salientar ainda que uma das interferências da análise da CQO é a presença de iões cloreto e o teste não deve ser utilizado para concentrações superiores a 2000 mg/L (APHA et al., 2017).

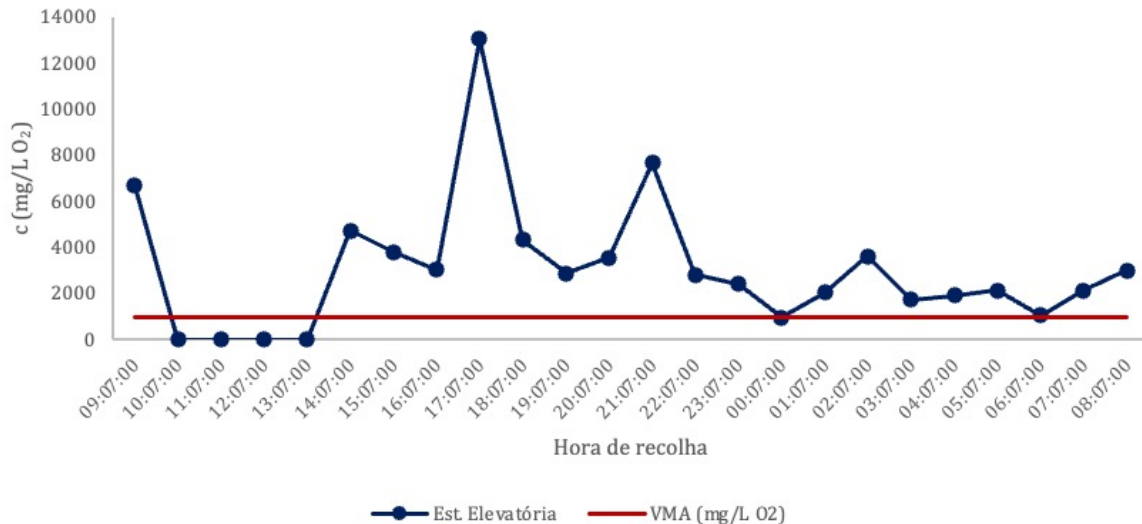


Figura 4.8 - Representação gráfica dos valores de CQO das amostras recolhidas entre as 9:00 do dia 13 de maio de 2020 e as 8:00 do dia seguinte, retiradas da EE, juntamente com o VMA.

Inicialmente, foi efetuado um estudo que incidiu na concentração máxima de cloretos à saída dos tanques de homogeneização, recorrendo a um simples balanço de massa (Equação 4.1) e assumindo duas concentrações de entrada distintas, a primeira com o valor de 622 mg Cl<sup>-</sup>/L (média das concentrações em conformidade) e a segunda com a média de todos os resultados obtidos (1893 mg/L).

Assumindo a utilização exclusiva de um tanque (100 m<sup>3</sup>) que retém 25 m<sup>3</sup> de efluente com a concentração de 1811 mg/L poderão entrar 75 m<sup>3</sup> de efluente com 622 mg Cl<sup>-</sup> que a concentração de descarga será de 919 mg/L. A Tabela 4.1 indica alguns dos cenários abordados, calculados a partir do exemplo de cálculo apresentado no Anexo H, estando em destaque as concentrações de descarga superiores a 2000 mg Cl<sup>-</sup>/L.

$$C_s = \frac{E \times C_e + A \times C_A}{S} \quad \text{Equação 4.1}$$

Onde,

- $C_s$  – Concentração à saída (mg/L);
- $E$  – Volume à entrada (m<sup>3</sup>);
- $C_e$  – Concentração à entrada (mg/L);
- $A$  – Volume acumulado (m<sup>3</sup>);
- $C_A$  – Concentração no tanque (mg/L);
- $S$  – Volume à saída (m<sup>3</sup>)

Conforme é possível observar na Tabela 4.1 e seria expectável, na maior parte dos cenários abordados é facilmente equalizado (com as pequenas exceções) a presença dos picos de cloretos. É possível afirmar, quer pelos cenários calculados ou pela dedução matemática, que quanto maior for a concentração de entrada nos tanques de homogeneização, maior será a concentração no efluente à saída dos depósitos. Também é possível afirmar que quanto maior for a contaminação, quer em volume ou em concentração, maior será a concentração à saída e, conseqüentemente, a penalização atribuída.

Tabela 4.1 - Estudo da concentração de cloretos à saída conforme o volume presente no tanque no caso da atenuação depender apenas de um tanque.

Conc. Entrada (mg Cl/L)	Conc. Atenuada (mg Cl/L)	Conc. máxima à saída (mg Cl/L)				
		7,5 m <sup>3</sup>	25 m <sup>3</sup>	50 m <sup>3</sup>	75 m <sup>3</sup>	90 m <sup>3</sup>
622	1811	711	919	1216	1513	1692
	405	606	568	513	459	426
	298	598	541	460	379	331
	16451	1809	4579	8536	12494	14868
	1361	677	807	992	1176	1287
	817	637	671	719	768	797
	3799	860	1416	2210	3004	3481
	5240	968	1776	2931	4085	4778
	2428	757	1074	1525	1977	2248
1863	1811	1887	1873	1852	1831	1819
	405	1782	1521	1149	777	554
	298	1774	1495	1096	697	458
	16451	2985	5533	9172	12811	14995
	1361	1854	1760	1627	1494	1414
	817	1813	1624	1355	1086	924
	3799	2036	2370	2846	3322	3608
	5240	2144	2730	3567	4403	4905
	2428	1934	2027	2161	2295	2375

Uma vez que os picos são os mais desafiantes para a equalização, foi estudado a possibilidade de utilização dos tanques em paralelo, beneficiando de um volume total de 200 m<sup>3</sup>. Na Tabela 4.2 foram estudados vários cenários para a utilização dos tanques em paralelo para as concentrações mais altas descritas na Figura 4.7.

Tabela 4.2 – Estudo da concentração de cloretos à saída conforme o volume presente no tanque no caso da atenuação ocorrer com os tanques em paralelo.

Conc. Entrada (mg Cl/L)	Conc. Atenuada (mg Cl/L)	Conc. máxima à saída (mg Cl/L)				
		7,5 m <sup>3</sup>	25 m <sup>3</sup>	50 m <sup>3</sup>	75 m <sup>3</sup>	90 m <sup>3</sup>
622	1811	667	771	919	1068	1157
	16451	1216	2601	4579	6558	7745
	1361	650	714	807	899	955
	817	629	646	671	695	710
	3799	741	1019	1416	1813	2051
	5240	795	1199	1776	2354	2700
	2428	690	848	1074	1299	1435
	1811	1890	1883	1873	1862	1856
1863	16451	2439	3713	5533	7352	8444
	1361	1873	1827	1760	1694	1654
	817	1853	1759	1624	1490	1409
	3799	1965	2132	2370	2608	2751
	5240	2019	2312	2730	3148	3399
	2428	1914	1960	2027	2094	2134

À primeira vista, o cenário com a utilização conjunta dos tanques difere muito da anterior, conforme se pode observar através das Tabela 4.1 e Tabela 4.2. Contudo, as concentrações à saída são relativamente menores resultando, assim, em penalizações menos severas. No caso da utilização de 200 m<sup>3</sup> estar-se-ia a falar de reduções de 1,5-1,7 vezes, comparativamente com a utilização de 100 m<sup>3</sup>. Posto isto, o ideal seria abrir a válvula entre depósitos quando se aproximar o final de uma regeneração ou uma lavagem da nanofiltração.

À semelhança do abordado com os cloretos, foi efetuado um estudo que incidiu na concentração máxima de CQO à saída dos tanques de homogeneização, tendo em consideração 3 cenários à entrada. Considerou-se a concentração média de 3677 mg O<sub>2</sub>/L, a menor

concentração observada de 960 mg O<sub>2</sub>/L e uma concentração de 100 mg O<sub>2</sub>/L. Todos estes cenários encontram-se descritos na Tabela 4.3 e destacados, com duas cores distintas, encontram-se os valores que ultrapassam o VMA. Num tom avermelhado pode-se ainda observar as condições que resultariam numa revisão, restrição ou revogação da Autorização de descarga.

Relativamente aos cenários de atenuação dos picos de CQO, não existem muitos cenários favoráveis. Na maior parte deles, a empresa estaria em incumprimento da Autorização de Descarga, podendo causar o pagamento de uma penalização ou a revogação da autorização (que resultaria numa paragem do processo de refinação). O melhor cenário será ter à entrada uma concentração muito inferior à média diária, o que é irreal e inatingível tendo em consideração o histórico de amostragens, o processo de refinação e toda a rede de efluentes. Posto isto, apenas se conseguiria atenuar a penalização atribuída.

Uma vez que a probabilidade de equalização das cargas orgânicas é relativamente reduzida, testaram-se os mesmos cenários para a utilização de 2 tanques de 100 m<sup>3</sup>, em paralelo, conforme apresentado na Tabela 4.4. Utilizaram-se os mesmos esquemas de cores, alaranjado para concentrações que ultrapassam o VMA e vermelho para concentrações que poderiam resultar numa revogação da autorização de descarga. Como era expectável, a alteração da configuração dos tanques para um funcionamento em paralelo não tem resultados interessantes, atuando essencialmente na redução da penalização atribuída. Verificam-se dois pontos positivos através da utilização dos tanques em paralelo, o primeiro é a redução do número de casos que ultrapassam a concentração de 5500 mg O<sub>2</sub>/L, o que significa que existe um menor risco de revogação da autorização de descarga, o outro aspecto positivo será a obtenção de mais resultados em conformidade. Por fim, sugere-se uma alternativa para a redução do CQO que seria a implementação de um tratamento secundário, através do arejamento do tanque da EE, com posterior remoção das lamas formadas.

Tabela 4.3 - Estudo da concentração de CQO à saída conforme o volume presente no tanque no caso da atenuação depender apenas de um tanque, dando destaque às concentrações superiores ao VMA

Conc. entrada (mg O <sub>2</sub> /L)	Conc. Atenuada (mg O <sub>2</sub> /L)	Conc. máxima à saída (mg O <sub>2</sub> /L)				
		7,5 m <sup>3</sup>	25 m <sup>3</sup>	50 m <sup>3</sup>	75 m <sup>3</sup>	90 m <sup>3</sup>
3677	4735	3756	3942	4206	4471	4629
	13063	4381	6024	8370	10717	12124
	2872	3617	3476	3275	3073	2953
	7677	3977	4677	5677	6677	7277
	960	3473	2998	2319	1639	1232
	1733	3531	3191	2705	2219	1927
	2135	3561	3292	2906	2521	2289
960	4735	1243	1904	2848	3791	4358
	13063	1868	3986	7012	10037	11853
	2872	1103	1438	1916	2394	2681
	7677	1464	2639	4319	5998	7005
	960	960	960	960	960	960
	1733	1018	1153	1347	1540	1656
	2135	1048	1254	1548	1841	2018
100	4735	448	1259	2418	3576	4272
	13063	1072	3341	6582	9822	11767
	2872	308	793	1486	2179	2595
	7677	668	1994	3889	5783	6919
	960	165	315	530	745	874
	1733	222	508	917	1325	1570
	2135	253	609	1118	1626	1932

Tabela 4.4 - Estudo da concentração de CQO à saída conforme o volume presente no tanque no caso da atenuação com o funcionamento dos tanques em paralelo dando destaque às concentrações superiores ao VMA

Conc. entrada (mg O <sub>2</sub> /L)	Conc. atenuada (mg O <sub>2</sub> /L)	Conc. máxima à saída (mg O <sub>2</sub> /L)				
		7,5 m <sup>3</sup>	25 m <sup>3</sup>	50 m <sup>3</sup>	75 m <sup>3</sup>	10 m <sup>3</sup>
3677	4735	3717	3809	3942	4074	4153
	13063	4029	4850	6024	7197	7901
	2872	3647	3576	3476	3375	3315
	7677	3827	4177	4677	5177	5477
	960	3575	3337	2998	2658	2454
	1733	3604	3434	3191	2948	2802
	2135	3619	3484	3292	3099	2983
960	4735	1102	1432	1904	2376	2659
	13063	1414	2473	3986	5499	6406
	2872	1032	1199	1438	1677	1820
	7677	1212	1800	2639	3479	3983
	960	960	960	960	960	960
	1733	989	1057	1153	1250	1308
	2135	1004	1107	1254	1401	1489
100	4735	274	679	1259	1838	2186
	13063	586	1720	3341	4961	5933
	2872	204	447	793	1140	1347
	7677	384	1047	1994	2941	3510
	960	132	208	315	423	487
	1733	161	304	508	712	835
	2135	176	354	609	863	1016

Os dois parâmetros propostos para controlar a descarga dos tanques (Cloretos e CQO) poderão ter ordens contraditórias, ou seja, quando a concentração de cloretos estiver em conformidade com a autorização de descarga, pode acontecer que o CQO esteja elevado e vice-versa. Para esta situação não acontecer será necessário estabelecer uma ordem de prioridades como, por exemplo, impor que o CQO terá prioridade.

#### 4.4. Oportunidades de Melhoria

O CQO no efluente global não é facilmente atenuado, uma vez que a RAR possui concentrações superiores a 3000 mg O<sub>2</sub>/L, o que representa 1,5 vezes mais que o permitido. Para se conseguir isso seria necessário um efluente com concentrações inferiores a 100 mg O<sub>2</sub>/L, valor que não é concretizável face ao histórico da empresa. Uma proposta que se coloca tem a ver com a utilização de 4 agitadores de superfície, 2 em cada tanque, instalados na EE que não têm estado em funcionamento. A utilização destes agitadores poderia promover o arejamento do efluente ajudando a transferir para o ar alguns COV (Compostos Orgânicos Voláteis) diminuindo o CQO.

A não utilização de um crivo por avaria (ver Figura 4.9) levanta o aparecimento de outro problema que é a deposição de lamas no fundo da EE obstruindo a captações das bombas. Um exemplo concreto foi a passagem de um caudal de 120 m<sup>3</sup>/h à primeira hora da manhã reduzido para 20 m<sup>3</sup>/h em menos de 24 horas depois.



Figura 4.9 - Estado do crivo

A decantação prévia seria uma hipótese, mas não há um tanque na empresa adaptável a tal. A filtração por membranas é um processo dispendioso quer a nível de custos de aquisição ou de manutenção, não se tornando um processo vantajoso. Para a flotação seria necessário a construção de um novo tanque, com sistemas de raspagem para remover os sólidos que ascenderam à superfície. A substituição do crivo por um equipamento novo é, pois, uma opção a

considerar, uma vez que já há tubagens e ligações elétricas em bom estado inseridas no programa de automação.

Durante o período do trabalho na RAR Açúcar foi possível acompanhar algumas amostragens realizadas pelas Águas do Porto e verificou-se que a equipa responsável recolhia a amostra para análise no crivo. Com a implementação dos tanques de homogeneização, a recolha terá de mudar de localização para o coletor municipal, caso contrário a estratégia implementada não surtirá efeito.

## CONCLUSÕES

O trabalho realizado tornou possível a realização do mapa da rede de efluentes desde o seu início até à Estação Elevatória (EE) e, posteriormente, até aos Tanques de Homogeneização (TH). Foi necessário elaborar algumas alterações nos tanques, desde adaptação de tubagem existente, remoção de bombas e filtros e proceder à instalação de analisadores em contínuo de cloretos e de CQO.

A estratégia de controlo sugerida e implementada considera que quando o nível máximo da EE for atingido é dada ordem às bombas encaminhar o efluente para os tanques de homogeneização, onde são controlados os cloretos e a CQO. O enchimento e a descarga de cada tanque é realizado conforme os valores recolhidos pelos analisadores ou os níveis mínimo, máximo ou de segurança. Em caso de ambos os tanques estarem cheios e as concentrações destes parâmetros não cumprirem o estipulado na autorização de descarga, o sistema deverá descarregar o tanque que apresentar melhores condições, dando prioridade à CQO em igualdade de circunstâncias.

Através de uma análise visual foi possível averiguar que as amostras apresentaram uma variada gama de cores, desde esbranquiçado ao preto. O pH esteve sempre fora dos limites estabelecidos ( $6,0 < \text{pH} < 9,0$ ), variando maioritariamente entre 9,3 e 12,1, os cloretos e a condutividade apresentaram perfis semelhantes, com dois picos no mesmo momento de recolha da amostra. O pico nos cloretos foi de 16448 mg/L e na condutividade de 26972  $\mu\text{S}/\text{cm}$ , ambos elevados (cerca de aproximadamente 8 vezes mais) comparativamente com o VMA, 2000 mg/L e 3000  $\mu\text{S}/\text{cm}$ , respetivamente. Os valores de CQO obtidos foram também superiores ao permitido (1000 mg  $\text{O}_2/\text{L}$ ), tendo como média 3677,4 mg  $\text{O}_2/\text{L}$  (cerca de 4 vezes superior). Um parâmetro que não necessita de preocupação por parte da empresa são os sólidos suspensos

totais (SST), uma vez que o valor médio foi de 7,07 mg/L (cerca de 140 vezes inferior ao valor máximo recomendado).

Tendo em consideração os valores obtidos para os cloretos e o CQO, foi possível realizar vários cenários de homogeneização para averiguar se a descarga efetuada estaria conforme a autorização de descarga. Relativamente aos cloretos, é possível obter com mais facilidade descargas que satisfaçam os requisitos impostos pelas Águas do Porto, no entanto é mais difícil de atenuar os seus picos de concentração quando a refinaria estiver a proceder a uma regeneração das resinas ou a uma nanofiltração. Aqui prevê-se que a carga iônica apenas seja atenuada pela homogeneização, diminuindo assim a penalização atribuída.

O CQO é um parâmetro desafiante para se tratar por homogeneização, uma vez que há grande probabilidade de o efluente arrastar matéria orgânica. A única maneira possível seria pela utilização de efluentes de baixa carga orgânica (inferior a 100 mg O<sub>2</sub>/L), que são inexistentes na RAR. Pela homogeneização apenas se consegue atenuar/reduzir as penalizações previstas pelas Águas do Porto.

Por fim, sugerem-se duas oportunidades de melhoria, a primeira é a reativação dos agitadores de superfície nos TH, para remoção de alguns compostos orgânicos voláteis (COV) e diminuição dos valores de CQO, a segunda é a substituição do crivo na EE, pois é remover sólidos/lamas que se depositam nas captações da bomba.

## BIBLIOGRAFIA

- APHA, AWWA, & WPCF. (2017). Standard Methods for Examination of Water and Wastewater. In R. B. Baird, A. D. Eaton, & R. E. W. (Eds.), *American Public Health Association, Washington* (23rd ed.).
- Braga, L. M. (2011). *Auditoria Energética*.
- Cardoso, J. (2013). *Influência duma indústria de laticínios num processo global de tratamento de água*. Instituto Politécnico de Bragança.
- Farmer, J. K. (2017). Wastewater treatment technologies. In *Environmental Management* (BSP books, Vol. 23, Issue 9, pp. 249–256). Elsevier Inc. <https://doi.org/10.1016/b978-0-12-811989-1.00012-9>
- Giordano, G. (2004). Tratamento e controle de efluentes industriais. *Depto de Engenharia Sanitária e Do Meio Ambiente*.
- Marecos do Monte, H., Santos, M. T., Barreiros, A. M., & Albuquerque, A. (2016). *Tratamento de Águas Residuais - Operações e Processos de Tratamento Físico e Químico* (ISEL & ERSAR, Eds.; 1st ed.). [www.ersar.pt](http://www.ersar.pt)
- Metcalf & Eddy. (2003). Wastewater Engineering: Treatment and Reuse. In *Journal of Wastewater Engineering* (4th ed.).
- Metcalf & Eddy. (2013). *Wastewater Engineering Treatment and Resource Recovery* (5th ed.). McGraw-Hill Education.
- Decreto-Lei n.º 236/98, 3676* (1998) (testimony of Diário da República Ministério do Ambiente).
- Operation Manual for On-line Analyser QuickCOD* ® \_o. (2009). [www.lar.com](http://www.lar.com)
- Operation Reference ADI 2003 Alert Ion-Analyzer*. (n.d.).

*Autorização De Descarga de Águas Residuais Industriais ou Similares*, (2019) (testimony of Águas do Porto).

RAR. (2018). RAR. <https://docerar.pt>

Legislação águas do Porto, 108 (2019).

Sousa, E. R. (2001). *Saneamento ambiental I - Noções sobre qualidade da água* [Trabalho]. Instituto Superior Técnico de Lisboa.

Suárez, L. A. P. (2010). *Estratégias avançadas de modelização e controlo para processos industriais não lineares e descontínuos. Aplicação a cristalizadores industriais de açúcar.*

## **ANEXOS**



## A. ESTRATÉGIA DE CONTROLO DOS ANTI-GOS DEPÓSITOS DA ÁGUA DA CHUVA

Na Figura A.1 é possível observar toda a tubagem pré-existente nos tanques de homogeneização antes do desmantelamento e adaptação para as novas funções.

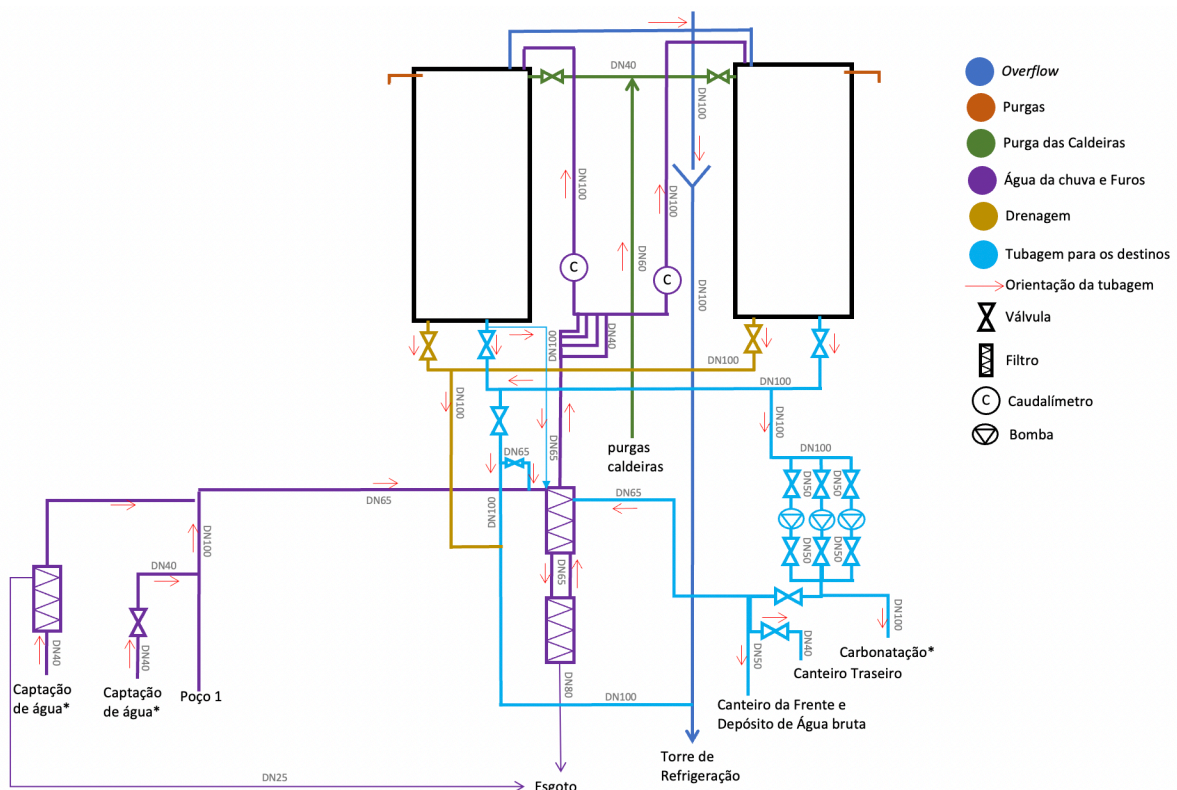


Figura A.1 - P&ID dos tanques de homogeneização quando eram utilizados para reutilização das águas da chuva







# C. GUIA RÁPIDO DE UTILIZAÇÃO DO ANALISADOR DE CQO

## C.1. Arranque do equipamento

1. Primeiro ligar o TOC, ou no disjuntor no quadro elétrico ou no disjuntor presente na lateral direita do equipamento.
2. Atentar no painel frontal do equipamento, conforme a Figura C.1.

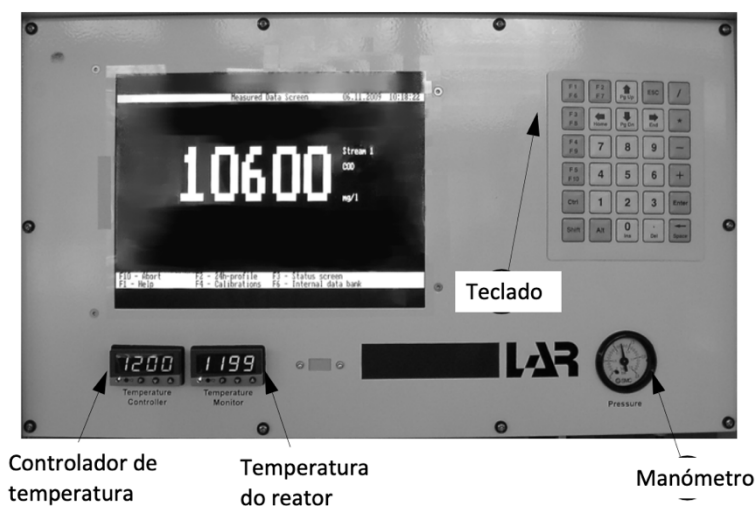


Figura C.1 - Painel principal do TOC

3. Esperar que o reator atinja a temperatura de funcionamento, os 1200°C.
4. No menu principal do TOC (Figura C.2), selecionar, com ajuda do teclado, o menu *SERVICE* presente no topo do menu.

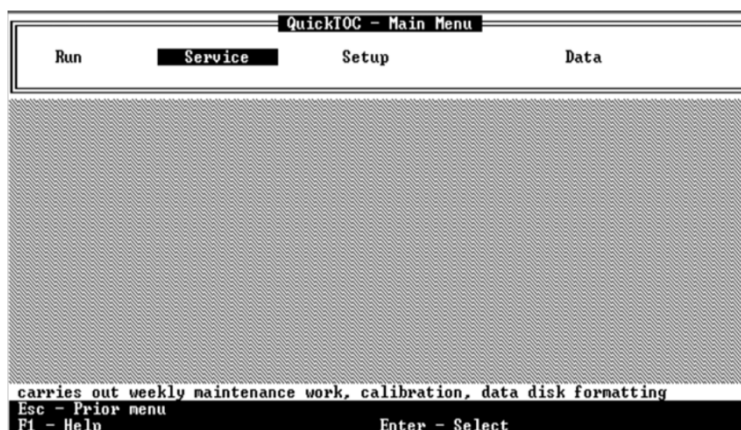


Figura C.2 - Menu principal do analisador de CQO

5. Neste menu, irá surgir um outro menu com as opções:
  - a. *Flush injection System*
  - b. *Flush injection line tube*
  - c. *Calibrate*
  - d. *Status*
  - e. *Test run*
  - f. *Furnance on/off*
  - g. *Condensate pump on/off*
6. Selecionar, à semelhança do ponto 4, a opção *status*, e irá aparecer um menu semelhante à da Figura C.3.

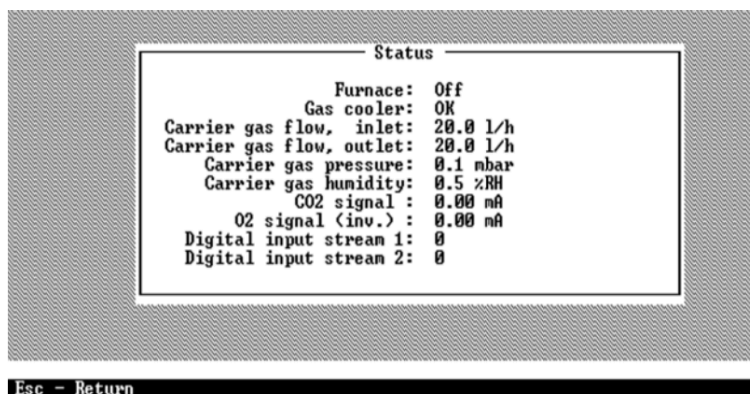


Figura C.3 - Menu de *status* do analisador de CCO

7. Os parâmetros observados na Figura C.3 deverão ser replicados na realidade.
8. Para retomar ao menu principal é necessário clicar no botão *ESC* presente no teclado do equipamento.
9. Para se iniciar os testes, é necessário selecionar o menu *RUN*, e este irá ramificar-se em:
  - a. *Online Mode*
  - b. *Single Measurement*
  - c. *Autosampler mode*
10. Para trabalhar com o equipamento em automático selecionar a opção *ONLINE MODE*, conforme a Figura C.4.

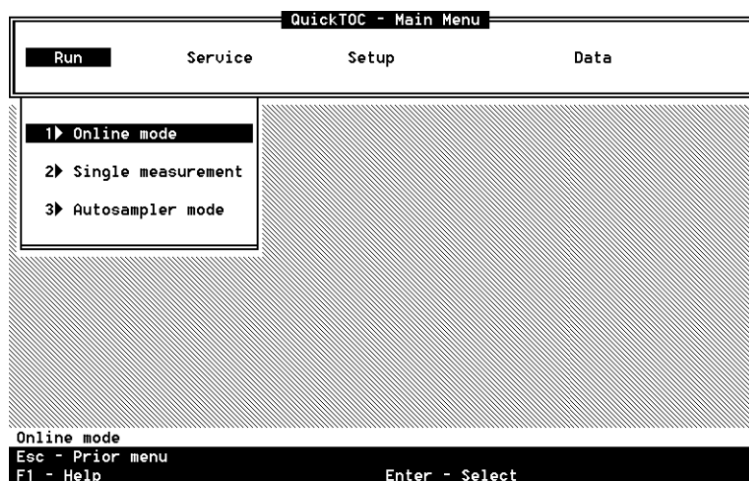


Figura C.4 - Menu RUN do analisador de CQO

11. Neste menu, irá aparecer em destaque os resultados, à semelhança da Figura C.5.

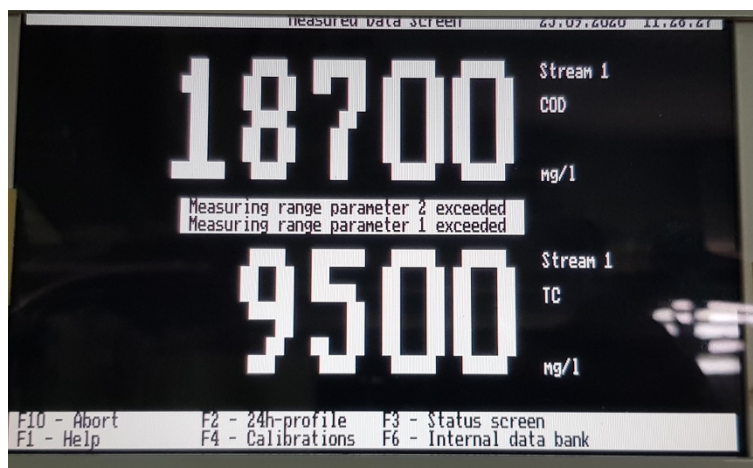


Figura C.5 - Painel de resultados do analisador de CQO

12. Para observar outras análises realizadas, no teclado clicar na tecla F3, aparecendo conforme a Figura C.6.

Status Screen					09.11.1999 09:29:52				
Day	Tim	TC mg/l	TIC mg/l	T0C mg/l	TN0 mg/l	TC mg/l	TIC mg/l	T0C mg/l	TN0 mg/l
20.09.99	16:24	95.3	20.4	74.9	16.2				
20.09.99	16:26	95.8	20.6	75.2	16.3	96.5	20.8	75.7	16.4
20.09.99	16:32	96.0	21.2	74.8	16.1				
20.09.99	16:36	95.5	21.3	74.2	15.9				
20.09.99	16:40	96.4	20.6	75.8	16.3				
20.09.99	16:44	95.7	20.9	74.8	16.5				
20.09.99	16:48	95.2	21.6	73.8	16.7				
20.09.99	16:52	95.5	21.3	74.2	16.2				
20.09.99	16:56	96.0	21.5	74.5	15.8				
20.09.99	17:00	96.3	21.1	75.2	16.0				
20.09.99	17:04	96.5	20.8	75.7	16.4				

Mean	95.8
CU	
Carrier gas flow, inlet :	20.5 l/h
Carrier gas flow, outlet :	20.0 l/h
Next measurement :	17:08:00
Next calibration :	Di 10:00

Carrier gas flow deviation

Esc - Return	F3 - Signals	F7 - Details	<+> - Other stream
F1 - Help	F4 - Calibrations	F8 - Operating parameters	

Figura C.6 - Histórico de análises do analisador de CQO

13. Caso se pretenda observar o gráfico com os sinais, clicar em F3 novamente, e irá aparecer algo parecido com a Figura C.7.

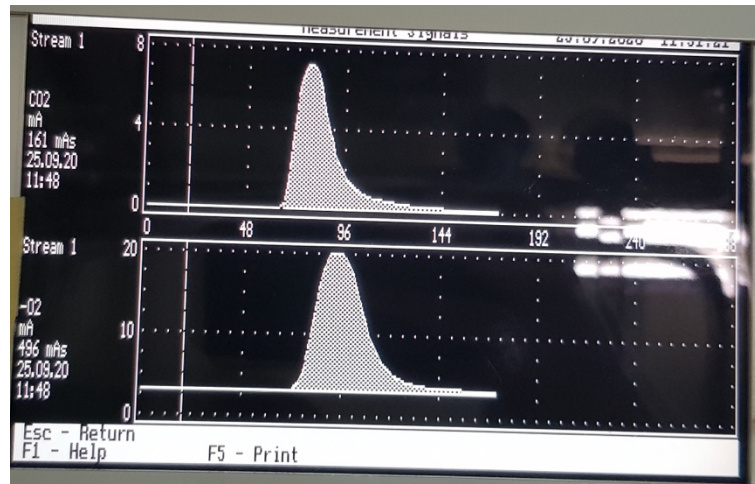


Figura C.7 - Gráficos de sinais do analisador de CQO

- 14. Estando a trabalhar em modo automático, o analisador fará as amostragens automaticamente
- 15. Para abortar as análises é necessário estar no primeiro menu do *ONLINE MODE* e clicar em F10.

## C.2. Calibração do analisador

1. Para proceder à calibração do equipamento é necessário estar no menu principal, conforme foi apresentado na Figura C.2.
2. Selecionar o modo *CALIBRATE* conforme é apresentado na Figura C.8.

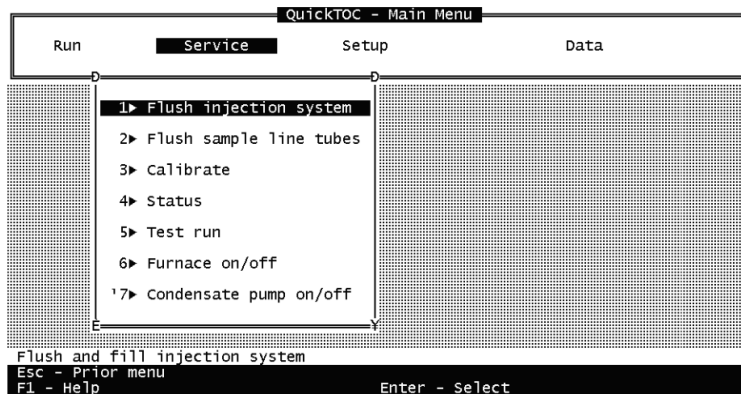


Figura C.8 - Menu SERVICE do analisador de CQO

3. Irá aparecer outro menu (Figura C.9) e será para seleccionar a opção *STREAM 1*.

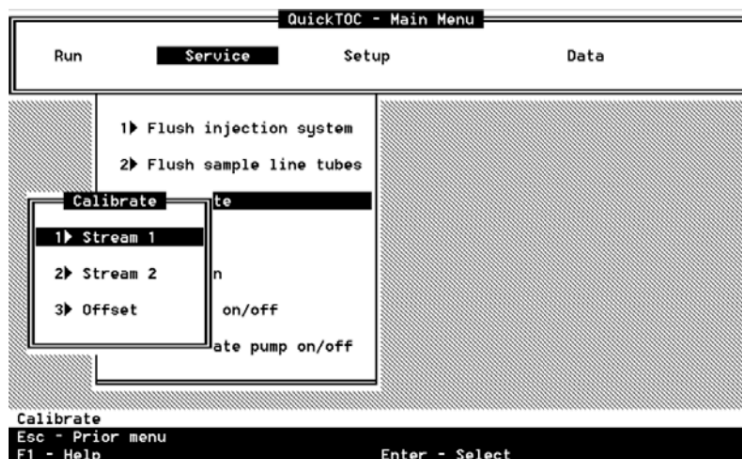


Figura C.9 - Calibração do analisador de CQO

4. Colocar o padrão no frasco correspondente, verificar a Figura C.10.



Figura C.10 - Disposição dos fracos do analisador de CQO

5. O analisador irá analisar 5 vezes (Figura C.11) e se o coeficiente de variação for superior a 2% ele irá recolher nova amostra eliminando o valor não conforme.

Single measurement stream 1							
	TC	TIC	COD	TC	TIC	TOC	COD
	mg/L	mg/L	mg/L	mg/L	mg/L	mg/L	mg/L
1	376		766	9480			18900
2	368		713	9270			17600
3	375		717	9460			17700
4	386		715	9750			17700
5	367		715	9260			17700
6	366		721	9230			17800
7							
8							
9							
10							
Mean	370		716	9340			17700
CV	1.3%		0.4%	1.3%			0.4%

0% 25% 50% 75% 100% Single measurement stream 1 completed

F10 - Back to Service Menu F3 - Measuring signals  
F1 - Help F4 - Calibrations F5 - Print

Figura C.11 - Painel de resultados da calibração do analisador de CQO

6. Para sair do painel é necessário selecionar F10 no teclado.

### C.3. Reagentes Necessários

Para o bom funcionamento do TOC é necessário:

- Garrafas de azoto;
- Solução de calibração, conforme apresentado na Tabela C.1.
- Solução de lavagem. Para realização desta solução é adicionado 1 mL de ácido fosfórico a 85% a 5L de água desionizada.

Tabela C.1 - Realização de padrões para o analisador de CQO

Gama de CQO (mg/L)	Solução de calibração (mg/L)	Hidrogenofthalato de potássio (g)
100 – 1000	750	0,638
1000 – 15000	10000	8,508
500 – 5000	4000	3,403

## D. GUIA RÁPIDO DE UTILIZAÇÃO DO ANALISADOR DE CLORETOS

### D.1. Arranque do analisador

1. Para se ligar o analisador é necessário garantir que o disjuntor está ligado no quadro elétrico.
2. Caso seja para trabalhar automaticamente, o analisador mal receba o comando de amostragem não será necessário proceder aos passos seguintes.
3. No painel do analisador selecionar a opção *RUN*, conforme a Figura D.1.

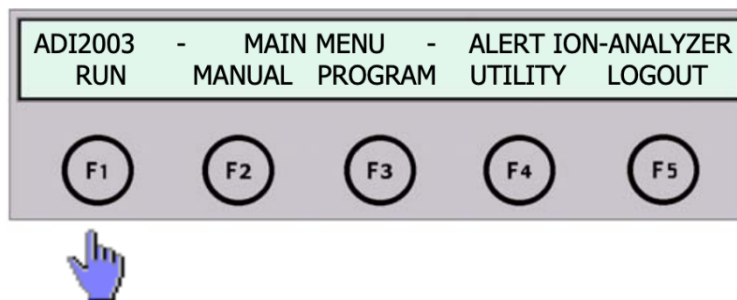


Figura D.1 - Menu principal do analisador de cloretos

4. Selecionar a opção *START*, tal como na Figura D.2.

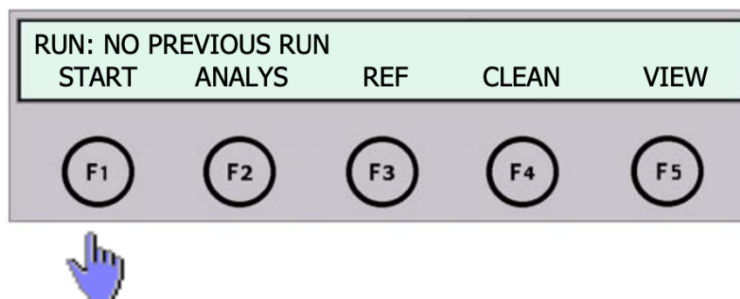


Figura D.2 - Menu RUN do analisador de cloretos

5. Inserir o número de testes pretendidos (Figura D.3), recorrendo ao teclado na lateral do *display* seguido da tecla *ENTER*.

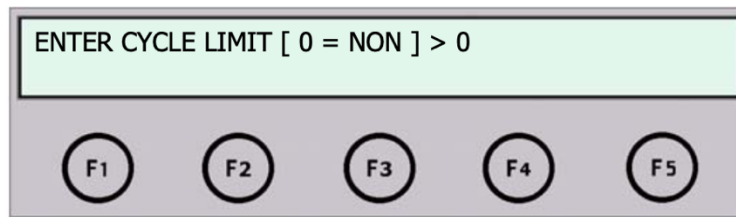


Figura D.3 – Menu de introdução do número de ensaios no analisador de cloretos

6. Para aceder aos resultados no painel principal é necessário seleccionar *UTILITY* seguido de *HISTORY*, conforme a Figura D.4.

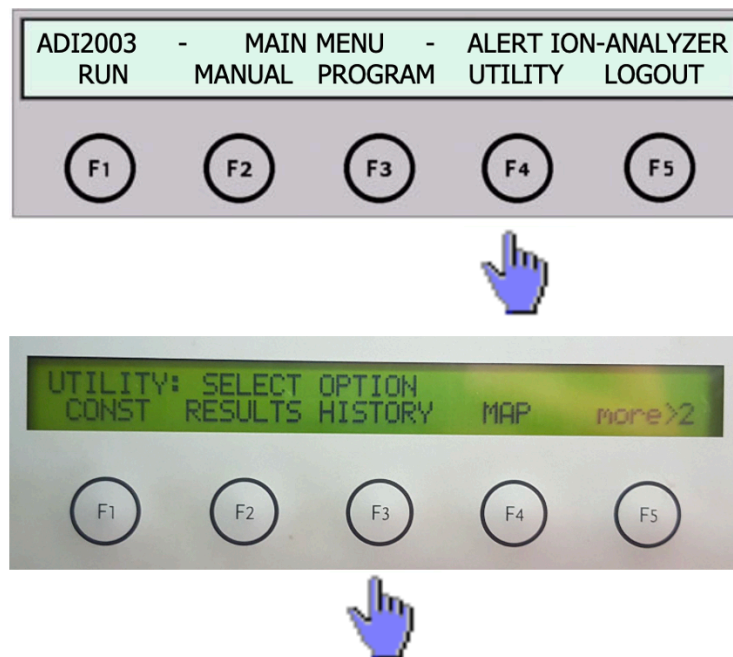


Figura D.4 - Como aceder ao histórico de resultados no analisador de cloretos.

7. Recorrendo as setas do teclado, é possível aceder a todos os resultados, conforme Figura D.5.

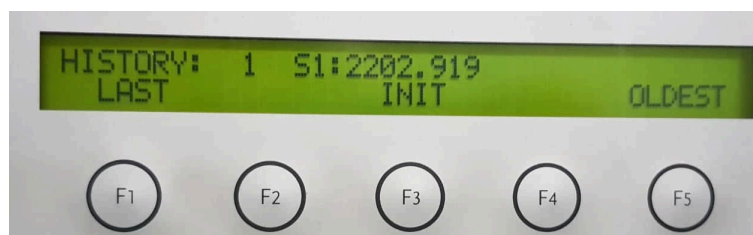


Figura D.5 - Apresentação dos resultados no analisador de cloretos

## D.2. Reagentes necessários

Para o correto funcionamento do analisador é necessário garantir os seguintes reagentes:

- Solução padrão, preparada com 4,945 g de cloreto de sódio para 1L de água desionizada;
- Solução *buffer*, preparada com 170 g de nitrato de sódio para 1L de água desionizada;
- Água desionizada.



## E. CONSUMOS DE REAGENTES

O analisador de CQO necessita de azoto gasoso e água de lavagem sem contar com o hidrogenoftalato de potássio para a realização da solução de calibração. A água de lavagem é efetuada recorrendo a 1 mL de ácido fosfórico para 5 L de água desionizada. Por outro lado, o analisador de cloretos necessita de uma solução *buffer* à base de nitrato de sódio, uma solução padrão realizada com cloreto de sódio, e água desionizada. Na Tabela E.1 é possível observar os consumos estimados para cada reagente tendo em conta o analisador em questão.

Tabela E.1 - Consumo de cada reagente utilizado nos analisadores

Reagente	Consumo	Racio
<b>TOC</b>		
Azoto	1,7 L/amostra	-
Água de lavagem	0,36 L/dia	1 mL H <sub>3</sub> PO <sub>4</sub> / 5 L H <sub>2</sub> O
Solução de calibração	-	0, 638 g KHP / L H <sub>2</sub> O
<b>Analisador de cloretos</b>		
Água desionizada	50 mL/amostra	-
Solução <i>buffer</i>	1 mL/amostra	170 g NaNO <sub>3</sub> / L H <sub>2</sub> O
Solução padrão	Dependente da [Cl <sup>-</sup> ]	4,945 g NaCl / L H <sub>2</sub> O

O consumo de azoto foi calculado sabendo que o caudal de gás de arraste está estabelecido em 20L/h e que cada análise realizada tem a duração de 5 minutos. As garrafas de Azoto fornecidas à RAR açúcar têm um volume total de 9,4 m<sup>3</sup> poderá ter uma duração aproximada de 20 dias, isto se o analisador em questão trabalhar as 24 horas no dia. Caso se trate da água de lavagem necessária para o funcionamento do TOC, e sabendo que a preparação desta segue um rácio de 1 mL de ácido fosfórico para 5 L de água, a duração estimada será em média 14 dias. Por outro lado, solução de calibração não é necessária para o funcionamento diário do analisador, apenas em situações de calibração ou de verificação da mesma. Esta solução pode ser armazenada em local refrigerado por um período máximo de 30 dias.

No analisador de cloretos, o cenário muda ligeiramente, onde os consumos de reagentes são dados em função do número de amostra. Sendo assim, a água desionizada, se fornecida em

bidões de 5 L pode realizar até 100 amostras e a solução *buffer* até 1000 caso se realize 1 L de solução. Contudo, não será possível estimar o consumo da solução padrão utilizada uma vez que a utilização desta solução depende inteiramente da concentração de cloretos e da mudança diferencial criada.

# F. GUIA RÁPIDO DE UTILIZAÇÃO DO PROGRAMA DO TRATAMENTO

O programa contruído pela APINEQ tem um funcionamento muito simples e intuitivo. Para garantir o seu correto funcionamento é necessário:

1. Aceder à página dos Tratamento de homogeneização que se encontra na parte superior do monitor, conforme observado na Figura F.1.

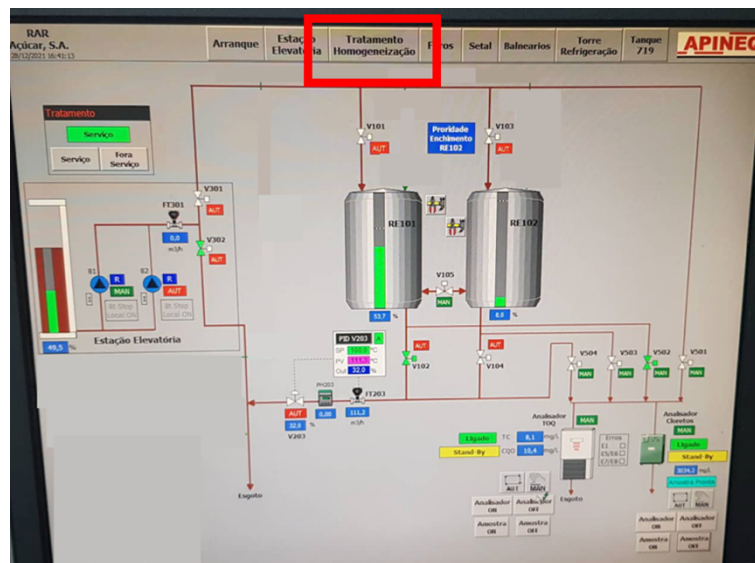


Figura F.1 - Acesso à página Tratamento de homogeneização

2. Na parte de destaque do tratamento é preciso garantir que que o mesmo se encontra em serviço, conforme ilustrado na Figura F.2.

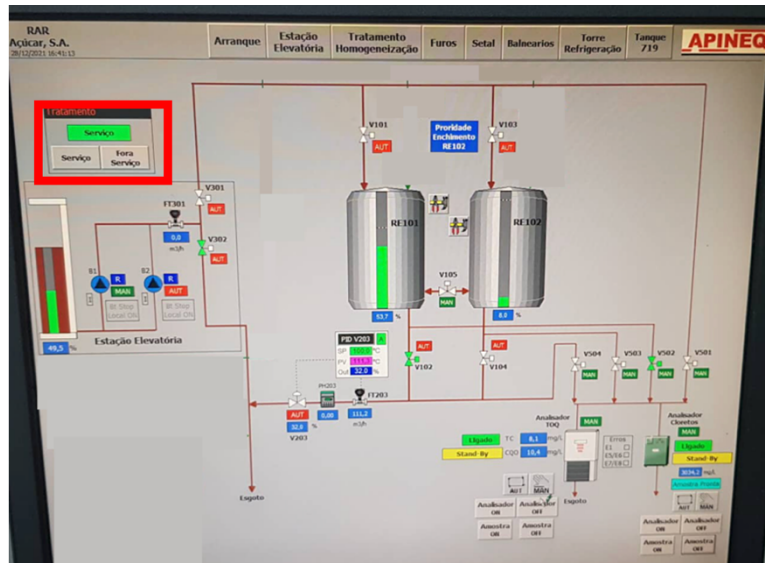


Figura F.2 - Verificação do estado do tratamento

- 3. Se estiver selecionado o “fora de serviço” significa que o efluente está a ser encaminhado diretamente para o coletor municipal sem proceder à homogeneização. Neste caso, aparecerá conforme indicado na Figura F.3.

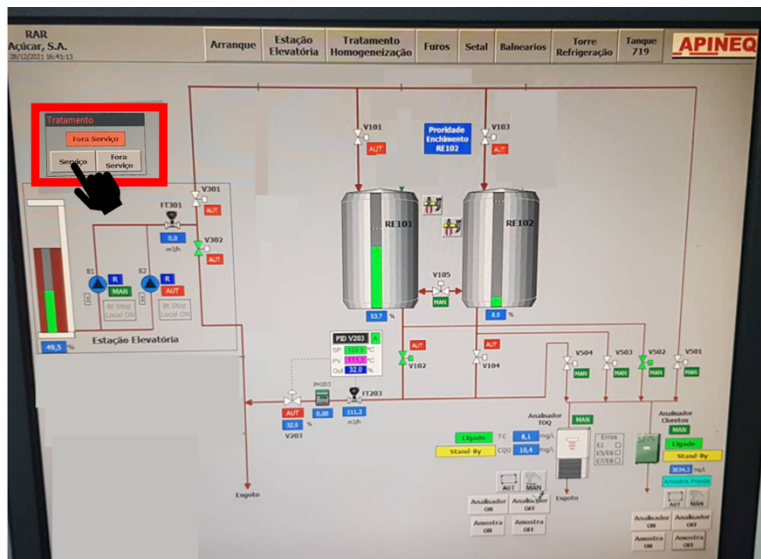


Figura F.3 - Como proceder em caso do tratamento estar em fora de serviço

- 4. Garantir que pelo menos, uma das bombas está em automático, Figura F.4.
  - a. As bombas estão codificadas através de cores:
    - i. A azul significa que a bomba está à espera de ordem;
    - ii. A verde significa que se encontra em marcha;
    - iii. A vermelho significa que a bomba tem alguma avaria;
    - iv. O amarelo significa que a bomba está em manual.

- b. Caso alguma betoneira de emergência esteja acionada no local ou a bomba não arrancar num período de 3 segundos é acionado o alarme “Bt stop Local ON” que aparece imediatamente abaixo do símbolo da bomba, conforme a Figura F.5.

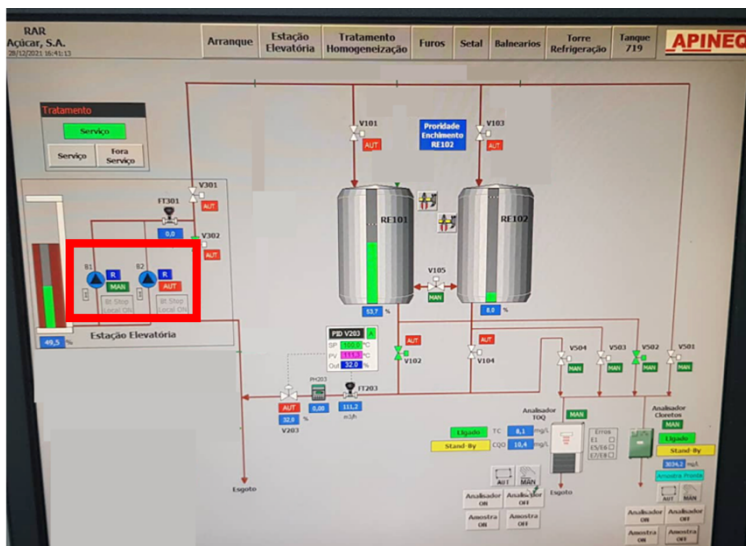


Figura F.4 - Verificação do estado das bombas da estação elevatória

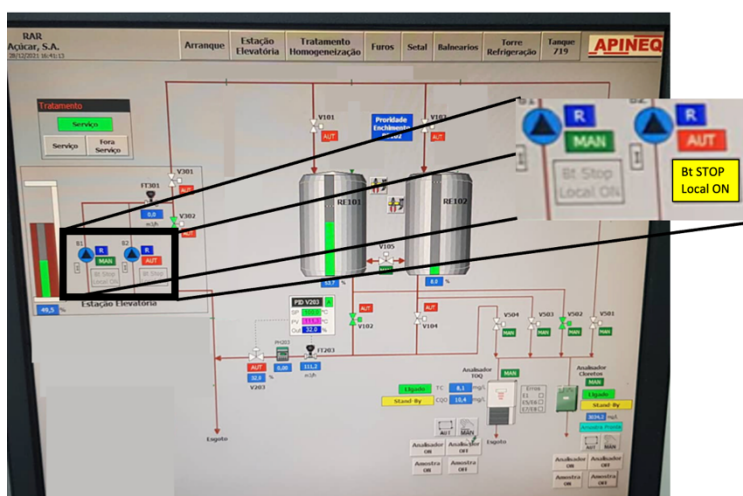


Figura F.5 - Demonstração do alarme dado quando a betoneira de emergência local está acionada.

- 5. Garantir que todas as válvulas se encontram em automático, conforme a Figura F.6.

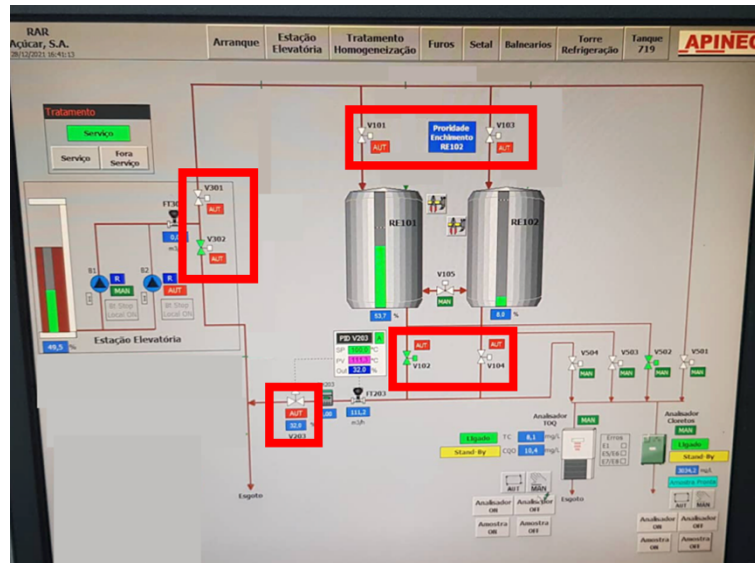


Figura F.6 - Verificação das válvulas do sistema

- 6. Caso estejam em manual, é necessário clicar em cada válvula e coloca-la sob regime automático, conforme a Figura F.7.

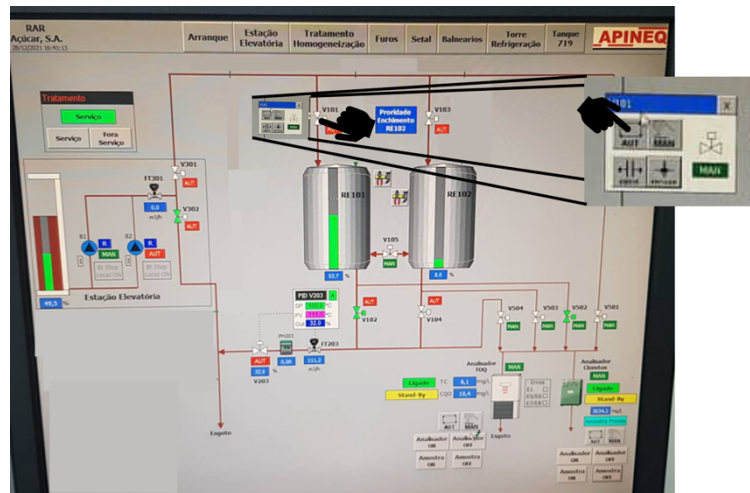


Figura F.7 - Colocação das válvulas em automático

- 7. É possível verificar e alterar os *setpoints* de cada tanque. Para tal é necessário clicar no símbolo de ferramentas junto ao tanque. Esta ação abrirá um *pop-up* com os diferentes *setpoints* como ilustrado na Figura F.8.

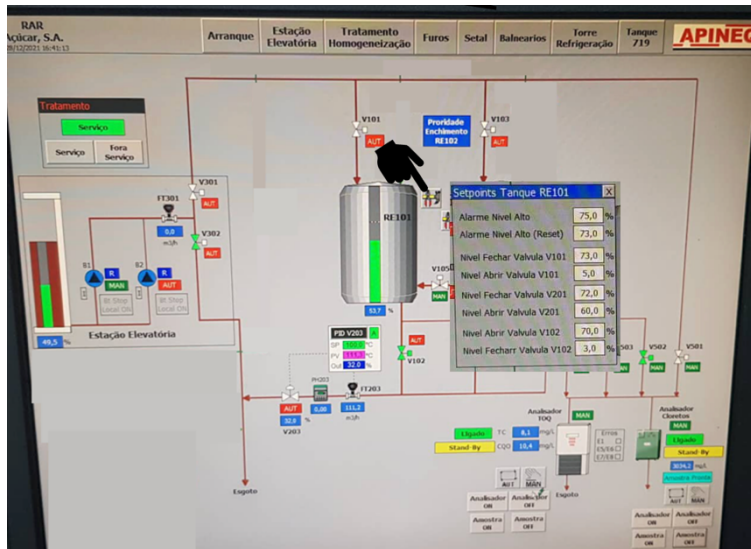


Figura F.8 - Visualização dos setpoints dos tanques.

8. Para a descarga, é necessário estabelecer o caudal do setpoint. Este valor pode ser definido manualmente, conforme a Figura F.9. De salientar que este valor não poderá ser superior a 80 m<sup>3</sup>/h ou começará a sair efluente pelo coletor municipal.

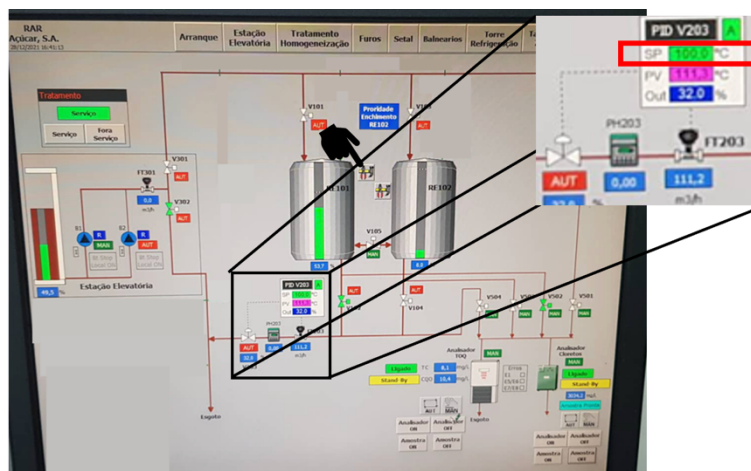


Figura F.9 - Local de alteração do setpoint do caudal de descarga dos tanques

9. Quando os analisadores se encontrarem a realizar uma amostragem aparecerá a mensagem “em amostragem” e quando a mesma for concluída aparece “amostra pronta” a piscar, conforme a Figura F.10.

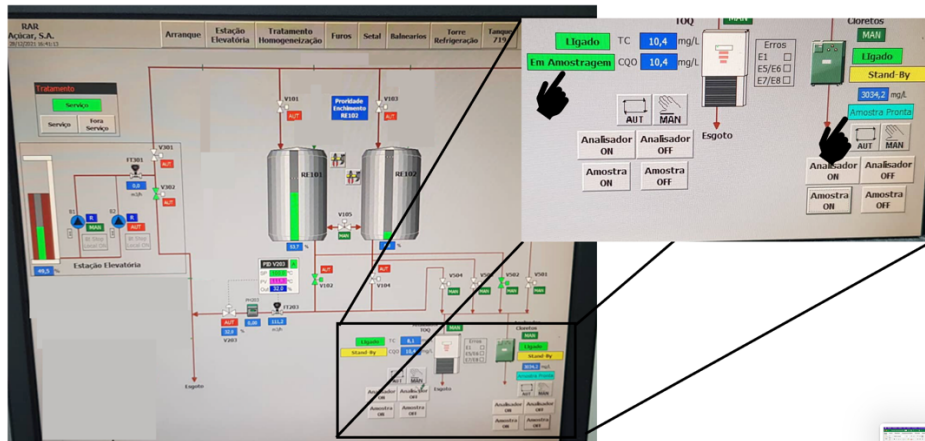


Figura F.10 - Estado dos analisadores

## G. ANÁLISE DE EFLUENTES

### G.1. pH

#### G.1.1. Parte experimental

##### Materiais, equipamentos

Para esta análise são necessários alguns gobelés e um medidor de pH, com o respetivo elétrodo.

##### Reagentes

São necessárias a água retirada dos vários pontos de amostragem e as soluções padrão, com pH 4 e 9, para a se efetuar a calibração do equipamento.

##### Procedimento

Verte-se uma quantidade significativa de água para um gobelé. No mesmo insere-se o elétrodo e lê-se e regista-se o valor de pH obtido.

#### G.1.2. Resultados

Na Tabela G.1 encontram-se descritos os valores de pH registados para os três ensaios realizados, juntamente com a média para cada hora de recolha e a média total dos pH's.

Tabela G.1 - Valores experimentais do pH juntamente com a média para cada hora de recolha ( $\bar{x}$ ) e a média total ( $\overline{x_{total}}$ ) para as amostras da ETAR.

Hora de Re- colha	Medição de pH				$\overline{x_{total}}^1$
	Ensaio 1	Ensaio 2	Ensaio 3	$\bar{x}$	
09:07:00	12,07	12,07	12,07	12,07	10,26
10:07:00	0	0	0	0	
11:07:00	0	0	0	0	
12:07:00	0	0	0	0	
13:07:00	0	0	0	0	
14:07:00	10,80	10,80	10,80	10,80	
15:07:00	9,87	9,88	9,87	9,87	
16:07:00	9,82	9,82	9,82	9,82	
17:07:00	11,41	11,41	11,41	11,41	
18:07:00	10,65	10,65	10,65	10,65	
19:07:00	11,60	11,60	11,60	11,60	
20:07:00	11,65	11,65	11,65	11,65	
21:07:00	11,24	11,24	11,24	11,24	
22:07:00	10,37	10,37	10,37	10,37	
23:07:00	11,11	11,11	11,11	11,11	
00:07:00	10,73	10,73	10,73	10,73	
01:07:00	3,49	3,49	3,49	3,49	
02:07:00	11,59	11,59	11,59	11,59	
03:07:00	11,52	11,52	11,52	11,52	
04:07:00	9,31	9,31	9,31	9,31	
05:07:00	9,99	9,99	9,99	9,99	
06:07:00	9,37	9,38	9,37	9,37	
07:07:00	8,14	8,14	8,13	8,14	
08:07:00	10,40	10,40	10,40	10,40	

1- A média total ( $\overline{x_{total}}$ ) foi calculada sem se considerar as amostras que não foram recolhidas, uma vez que iriam influenciar significativamente a média.

## G.2. Cloretos

### G.2.1. Parte experimental

#### Materiais, equipamentos

São necessários gobelés de 250 mL e de uma bureta.

#### Reagentes

Para esta análise é necessário a amostra, recolhida dos vários pontos de amostragem, fenolftaleína, ácido nítrico a 0,02 mol/L, cromato de potássio e nitrato de prata a 0,1 mol/L

#### Procedimento

Começa-se por medir 50 mL de amostra para um copo de 250 mL, adicionando 2/3 gotas de fenolftaleína. Se a solução adquirir um tom rosado é necessário neutralizar a amostra adicionando ácido nítrico até perder essa cor. Adiciona-se 4/5 gotas de cromato de potássio, titulando-se de seguida com nitrato de prata até a cor passar de amarelo para vermelho-tijolo (APHA et al., 2017).

### G.2.2. Resultados

Na Tabela G.2 apresentam-se os volumes de nitrato de prata utilizados para cada ensaio em simultâneo com a concentração de cloretos existente para cada amostra e a respetiva média. É de salientar que para o cálculo da média não se contabilizou as amostras retiradas entre as 10:00 e às 13:00 do dia 13 de maio.

Tabela G.2 - Valores de volume de nitrato de prata ( $V_{AgNO_3}$ ) usado para cada ensaio realizado com a respetiva concentração de cloretos ( $c_{Cl^-}$ ) e a sua média ( $\overline{x_{Cl^-}}$ ) para as amostras da Estação Elevatória.

Hora de Recolha	$V_{AgNO_3}$ (mL)				$c_{Cl^-}$	$\overline{x_{Cl^-}}$
	Ensaio 1	Ensaio 2	Ensaio 3	$\bar{x}$		
09:07:00	2,5	2,5	2,65	2,55	1811	
10:07:00	0	0	0	0	0	
11:07:00	0	0	0	0	0	
12:07:00	0	0	0	0	0	
13:07:00	0	0	0	0	0	
14:07:00	0,55	0,6	0,55	0,57	402,3	
15:07:00	0,6	0,35	0,3	0,42	295,8	
16:07:00	0,2	0,2	0,2	0,20	142,0	
17:07:00	23,5	23	23	23,17	16448	
18:07:00	1,9	1,95	1,9	1,917	1361	
19:07:00	1,2	1,15	1,1	1,15	816,5	
20:07:00	1,05	1,15	1,1	1,10	781,0	
21:07:00	0,6	0,6	0,65	0,62	437,8	1893
22:07:00	0,9	0,95	1	0,95	674,5	
23:07:00	0,7	0,7	0,65	0,68	485,6	
00:07:00	5,35	5,55	5,15	5,35	3799	
01:07:00	7,35	7,5	7,3	7,38	5242	
02:07:00	3,35	3,6	3,3	3,42	2426	
03:07:00	1,05	1,2	1,1	1,12	792,8	
04:07:00	0,35	0,3	0,3	0,32	224,8	
05:07:00	0,55	0,5	0,5	0,52	366,8	
06:07:00	0,45	0,25	0,3	0,33	236,7	
07:07:00	0,7	0,65	0,75	0,70	497,0	
08:07:00	0,8	0,9	0,9	0,87	615,3	

Para se calcular a concentração de cloretos multiplicou-se o volume gasto por um fator de 710.

## G.3. CQO

### G.3.1. Parte experimental

#### Materiais, equipamentos

Foram utilizados balões volumétricos de 5 mL, pipetas volumétricas de 2 mL, frascos de vidro para reação e o Espectrofotómetro *Hach Lange DR2800*.

#### Reagentes

Para além das amostras recolhidas é necessário o Kit CQO – Composto por tubos digestores (86% de ácido sulfúrico, sulfato de mercúrio e trióxido de crómio) e água desmineralizada.

#### Procedimento

Primeiro, é necessário homogeneizar a amostra. Se ao fim de 30 segundos, esta apresentar sólidos em suspensão, é necessário recorrer a uma homogeneização com ajuda de um copo triturador de sólidos.

De seguida, liga-se a placa de aquecimento dos frascos/tubos de vidro até atingir a temperatura de 150°C. Primeiro, tem de se determinar a concentração de  $\text{Cl}^-$ , isto porque se esta for superior a 1000 mg/L é necessário proceder a uma diluição.

Inclinam-se dois tubos de vidro digestor até perfazer um ângulo de 45° e pipetam-se 2,0 mL de água para um dos tubos (Branco) e outros 2,0 mL para o tubo da amostra. Lavam-se os tubos digestores com água desmineralizada e secam-se, de forma a remover sujidades da parede exterior. Fecham-se bem e invertem-se até a solução ficar homogénea. Colocam-se os tubos na placa de aquecimento e deixam-se em reação durante 2 horas. No final, desliga-se a placa e os tubos digestores permanecem no seu local até que a temperatura desça para 120°C. Retiram-se, invertem-se várias vezes e colocam-se num suporte para arrefecimento até à temperatura ambiente.

Liga-se o espectrofotómetro de acordo com as especificações do equipamento e seleciona-se o programa “435 COD HR”. Este faz uma leitura das amostras a um comprimento de onda de 605 nm. Limpam-se os tubos com papel próprio e faz-se o “zero” da absorvância com a introdução da leitura do branco. Em seguida, faz-se a leitura do ensaio do tubo com a amostra.

Posteriormente, os resíduos da digestão retiram-se dos tubos e colocam-se num recipiente apropriado.

O cálculo do CQO é realizado através da seguinte Equação

$$c_{CQO} = l \times f \quad \text{Equação G.1}$$

Onde  $l$  representa o valor da leitura e  $f$  o fator de diluição utilizado.

### G.3.2. Resultados

Na Tabela G.3 apresentam-se as leituras dos testes de CQO com a respetivo valor de CQO associado.

O fator de diluição utilizado apresenta o valor de 5 em quase todas as amostras com exceção da amostra das 17:07 que teve o valor de 12,5, devido à concentração de cloretos que esta apresenta.

Tabela G.3 - Leituras de CQO realizada para cada ensaio ( $l_{CQO}$ ) com o respetivo valor de CQO associado para as amostras da estação elevatória.

Hora de Recolha	$l_{CQO}$				$c_{CQO}$	$\overline{x_{CQO}}$
	Ensaio 1	Ensaio 2	Ensaio 3	$\bar{x}$		
09:07:00	1338	1337	1338	1338	6688	
10:07:00	0	0	0	0	0	
11:07:00	0	0	0	0	0	
12:07:00	0	0	0	0	0	
13:07:00	0	0	0	0	0	
14:07:00	947	947	947	947	4735	
15:07:00	762	761	761	761	3807	
16:07:00	612	599	599	603	3017	
17:07:00	1045	1045	1045	1045	13063	
18:07:00	867	866	867	867	4333	
19:07:00	580	574	569	574	2872	
20:07:00	712	710	710	711	3553	
21:07:00	1536	1535	1535	1535	7677	3677
22:07:00	564	564	564	564	2820	
23:07:00	482	481	481	481	2407	
00:07:00	192	192	192	192	960	
01:07:00	408	408	408	408	2040	
02:07:00	724	720	724	723	3613	
03:07:00	347	347	346	347	1733	
04:07:00	381	381	381	381	1905	
05:07:00	428	428	428	428	2140	
06:07:00	210	210	210	210	1050	
07:07:00	427	427	427	427	2135	
08:07:00	599	600	601	600	3000	

## **G.4. Condutividade**

### **G.4.1. Parte experimental**

#### **Materiais, equipamentos**

Para esta análise são necessários gobelés e um medidor de condutividade.

#### **Reagentes**

Apenas é necessário a água recolhida dos vários pontos de amostragem.

#### **Procedimento**

Verte-se uma quantidade significativa de água para um gobelé. No mesmo insere-se o eletrodo e regista-se o valor obtido.

### **G.4.2. Resultados**

Na Tabela G.4 encontram-se registados os valores de condutividade lidos para cada ensaio. Registou-se também a média global de condutividade.

Tabela G.4 - Valores experimentais de condutividade registadas para cada amostra recolhida e a média global para as amostras da estação elevatória.

Hora de Recolha	Condutividade				$\bar{x}_{total}$
	Ensaio 1	Ensaio 2	Ensaio 3	$\bar{x}$	
<b>09:07:00</b>	9520	9525	9522	9522	
<b>10:07:00</b>	0	0	0	0	
<b>11:07:00</b>	0	0	0	0	
<b>12:07:00</b>	0	0	0	0	
<b>13:07:00</b>	0	0	0	0	
<b>14:07:00</b>	1551	1552	1554	1552	
<b>15:07:00</b>	1389	1388	1389	1389	
<b>16:07:00</b>	663,1	663,2	663,5	663,3	
<b>17:07:00</b>	26970	26975	26971	26972	
<b>18:07:00</b>	3581	3581	3582	3581	
<b>19:07:00</b>	3286	3284	3289	3286	
<b>20:07:00</b>	3477	3475	3474	3475	
<b>21:07:00</b>	1935	1936	1934	1935	4614
<b>22:07:00</b>	2019	2018	2015	2017	
<b>23:07:00</b>	1852	1853	1855	1853	
<b>00:07:00</b>	8057	8058	8052	8056	
<b>01:07:00</b>	11880	11882	11884	11882	
<b>02:07:00</b>	6547	6548	6550	6548	
<b>03:07:00</b>	3119	3118	3114	3117	
<b>04:07:00</b>	921,8	921,7	921,9	921,8	
<b>05:07:00</b>	1138	1138	1136	1137	
<b>06:07:00</b>	820,2	820,6	820,4	820,4	
<b>07:07:00</b>	1298	1299	1300	1299	
<b>08:07:00</b>	2251	2255	2253	2253	

## G.5. Sólidos Suspensos Totais

### G.5.1. Parte experimental

#### Materiais, equipamentos

É necessário utilizar papel de filtro Whatman nº 5, pinça, uma balança analítica, uma estufa a 105°C e um exsiccador.

#### Procedimento

Antes de se iniciar o processo, é necessário preparar a amostra. Para tal, prepara-se uma solução com 10 g de amostra e 90 g de água. Seca-se o papel de filtro no forno a 105°C durante 1 hora. Passado essa hora, coloca-se no exsiccador durante 30 minutos e, após, regista-se a massa inicial do filtro.

Filtra-se a solução preparada por gravidade. Lava-se o filtro com água destilada até que a solução fique sem cor e com 0°Brix. Volta-se a secar o filtro no forno, à temperatura de 105°C durante 1 hora. De seguida, coloca-se no exsiccador durante 30 minutos. Pesa-se o filtro na balança analítica, e exprime-se o resultado obtido em ppm. O cálculo efetua-se segundo a Equação G.2.

$$SST = \frac{m_2 - (m_1 - h) \times 1000}{V_a} \quad \text{Equação G.2}$$

Onde:

$m_2$  representa a massa do papel de filtro mais o bolo retido;

$m_1$  corresponde à massa do papel de filtro;

$h$  é a humidade do papel;

$V_a$  representa o volume de amostra usado.

### G.5.2. Resultados

Na Tabela G.5 pode-se observar os valores das pesagens que permitiram o cálculo do valor dos SST.

Tabela G.5 - Valores necessários para o cálculo dos SST, massa inicial e final do papel de filtro, humidade (h), Volume de amostra ( $V_a$ ) e a média global dos SST ( $\bar{x}$ ) para as amostras da estação elevatória.

Hora de Recolha	m		h	$V_a$ (mL)	SST	$\bar{x}$
	Inicial	final				
					29,74	
09:07:00	2,5167	3,9187			0	
10:07:00	0	0			0	
11:07:00	0	0			0	
12:07:00	0	0			1,70	
13:07:00	0	0			7,52	
14:07:00	2,5714	2,8620			3,44	
15:07:00	2,5408	2,6275			4,52	
16:07:00	2,5497	2,6906			11,7	
17:07:00	2,6103	3,1104			10,8	
18:07:00	2,5904	3,0449			4,00	
19:07:00	2,5716	2,6864			8,29	
20:07:00	2,5395	2,8688	0,0852	50,0	4,88	7,07
21:07:00	2,5408	2,6998			4,97	
22:07:00	2,5297	2,6930			7,33	
23:07:00	2,5404	2,8218			4,91	
00:07:00	2,5888	2,7490			4,05	
01:07:00	2,5943	2,7116			7,25	
02:07:00	2,4925	2,7698			13,3	
03:07:00	2,5352	3,1134			3,28	
04:07:00	2,4813	2,5603			4,40	
05:07:00	2,5774	2,7124			5,18	
06:07:00	2,5301	2,7040			3,67	
07:07:00	2,5893	2,6876			3,47	
08:07:00	2,5301	2,6183			29,7	



## H. ATENUAÇÃO DO PICO DA CONCENTRAÇÃO DE CLORETOS

Para a realização dos cenários explícitos na Tabela 4.1 utilizou-se um balanço de massa relativamente simples, conforme observado na Figura H.1.

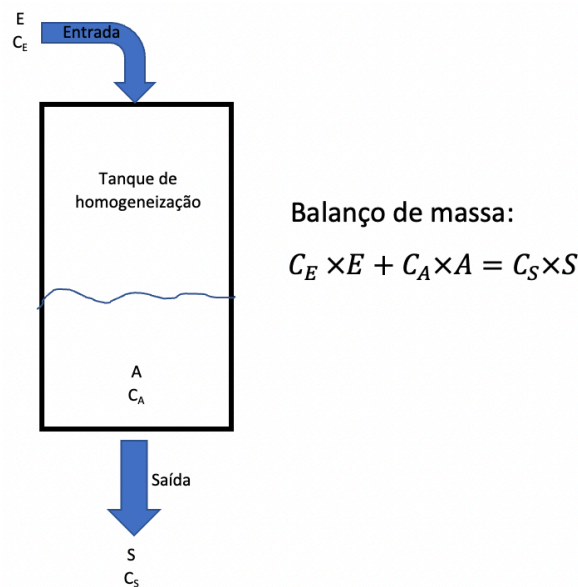


Figura H.1 - Esquematização do balanço de massa utilizado

Onde,

$C_S$  – Concentração à saída (mg/L);

$E$  – Volume à entrada (m<sup>3</sup>);

$C_e$  – Concentração à entrada (mg/L);

$A$  – Volume acumulado (m<sup>3</sup>);

$C_A$  – Concentração no tanque (mg/L);

$S$  – Volume à saída (m<sup>3</sup>)

Sabe-se de antemão que:

- ◆  $A + E = S$  (m<sup>3</sup>);
- ◆  $S = 100$  m<sup>3</sup>.

Para o cálculo dos cenários foi necessário assumir alguns valores, tais como:

- ◆  $C_e = 622$  mg/L e  $1893$  mg/L, representando a média de cloretos sem o aparecimento dos picos e a média de cloretos global, respetivamente;

- ◆  $C_A$  – Valores medidos nas análises de 2020;
- ◆  $A$  – Tomou vários valores tais como 7,5, 25, 50, 75 e 90 m<sup>3</sup>, permitindo assim avaliar a influencia conforme o tamanho da contaminação presente.

Desta maneira é possível calcular a concentração à saída da homogeneização

$$C_s = \frac{E \times C_e + A \times C_A}{S} \quad \text{Equação H.1}$$

$$C_s = \frac{(100 - 7,5) \times 622 + 7,5 \times 1811}{100} = 711 \text{ mg Cl}^- / L$$

Para a utilização dos tanques em paralelo, ver Tabela 4.2, apenas se alterou o volume à saída para 200 m<sup>3</sup>, ou seja:

$$C_s = \frac{(100 - 7,5) \times 622 + 7,5 \times 1811}{200} = 667 \text{ mg Cl}^- / L$$

# I. ATENUAÇÃO DO PICO DA CONCENTRAÇÃO DE CQO

Para a realização dos cenários expostos na Tabela 4.3 utilizou-se um balanço de massa relativamente simples, conforme observado na Figura H.1.

Sabe-se de antemão que:

- ◆  $A + E = S$  (m<sup>3</sup>);
- ◆  $S = 100$  m<sup>3</sup>.

Para o cálculo dos cenários foi necessário assumir alguns valores, tais como:

- ◆  $C_e = 3677,96$  e  $100,00$  mg/L, representando a média de CQO das amostras, o valor mais baixo detetado e uma concentração 10 vezes inferior ao VMA da autorização de descarga, respetivamente;
- ◆  $C_A$  – Valores medidos nas análises de 2020;
- ◆  $A$  – Tomou vários valores tais como  $7,5$ ,  $25$ ,  $50$ ,  $75$  e  $90$  m<sup>3</sup>, permitindo assim avaliar a influencia conforme o tamanho da contaminação presente.

Desta maneira é possível calcular a concentração à saída da homogeneização

$$C_s = \frac{E \times C_e + A \times C_A}{S} \quad \text{Equação I.1}$$

$$C_s = \frac{(100 - 7,5) \times 3677 + 7,5 \times 4735}{100} = 3756 \text{ mg Cl}^- / \text{L}$$

Na utilização dos tanques em paralelo, ver Tabela 4.4, apenas se alterou o volume à saída para  $200$  m<sup>3</sup>, ou seja:

$$C_s = \frac{(100 - 7,5) \times 3677 + 7,5 \times 4735}{200} = 3717 \text{ mg Cl}^- / \text{L}$$