



Miguel Rocha Domingues

Licenciatura em Ciências da Engenharia Química e
Bioquímica

Análise e Otimização do Desempenho Ambiental de Área Fabril

Dissertação para a obtenção do Grau de Mestre em Engenharia
Química e Bioquímica

Orientador: Eng.º André Dias Farinha Pereira,
Responsável de Departamento, Departamento de
Engenharia, SGL Composites

Co-orientador: Professor Mário Fernando José Eusébio,
Professor Auxiliar do Departamento de Química,
FCT NOVA

Júri:

Presidente: Prof.ª Doutora Ana Maria Martelo Ramos,
Professora Associada do Departamento de Química, FCT NOVA

Arguente: Doutora Anabela Luís Coelho,
Engenheira de Processo, Departamento de Engenharia, SGL Composites

Vogais: Eng.º André Dias Farinha Pereira,
Responsável de Departamento, Departamento de Engenharia, SGL Composites



Miguel Rocha Domingues

Licenciatura em Ciências da Engenharia Química e
Bioquímica

Análise e Otimização do Desempenho Ambiental de Área Fabril

Dissertação para a obtenção do Grau de Mestre em Engenharia
Química e Bioquímica

Orientador: Eng.º André Dias Farinha Pereira,
Responsável de Departamento, Departamento de
Engenharia, SGL Composites

Co-orientador: Professor Mário Fernando José Eusébio,
Professor Auxiliar do Departamento de Química,
FCT NOVA

Júri:

Presidente: Prof.ª Doutora Ana Maria Martelo Ramos,
Professora Associada do Departamento de Química, FCT NOVA

Arguente: Doutora Anabela Luís Coelho,
Engenheira de Processo, Departamento de Engenharia, SGL Composites

Vogais: Eng.º André Dias Farinha Pereira,
Responsável de Departamento, Departamento de Engenharia, SGL Composites



Setembro, 2019

Análise e Otimização do Desempenho Ambiental de Área Fabril

Copyright © Miguel Rocha Domingues, Faculdade de Ciências e Tecnologia, Universidade Nova de Lisboa.

A Faculdade de Ciências e Tecnologia e a Universidade Nova de Lisboa têm o direito, perpétuo e sem limites geográficos, de arquivar e publicar esta dissertação através de exemplares impressos reproduzidos em papel ou de forma digital, ou por qualquer outro meio conhecido ou que venha a ser inventado, e de a divulgar através de repositórios científicos e de admitir a sua cópia e distribuição com objetivos educacionais ou de investigação, não comerciais, desde que seja dado crédito ao autor e editor.

Agradecimentos

A escrita desta tese marca o encerrar de uma etapa, etapa que decorreu com sucessivos altos e baixos, alegrias e tristezas e da qual sinto já alguma saudade.

Aprendi muito no decorrer destes anos, fiz inúmeras amizades e cruzei-me com pessoas notáveis, às quais gostaria de deixar uma palavra de agradecimento.

À *SGL Composites* por ter possibilitado este estágio curricular, que foi também a minha primeira experiência profissional em ambiente industrial e em particular ao Eng.º André Pereira por toda a orientação e confiança depositada em mim no decorrer do estágio.

Ao Professor Mário Eusébio, ao qual não tenho palavras para agradecer todo o empenho e apoio que me cedeu durante os meus últimos anos de curso, colocando muitas vezes os interesses dos alunos à frente dos seus. Um muito, muito obrigado!

Ao Eng.º Fábio Marques pela amizade e por ter sido incansável no apoio que me prestou.

A todos os trabalhadores do escritório fabril, que fizeram da minha passagem pela *SGL Composites* a melhor experiência possível, em especial ao Sandro Nobre, Luís Zuna e Florbela Araújo. Um muito obrigado a todos!

Aos meus pais, avós e irmã, que sempre estiveram a meu lado, dando-me o apoio necessário e aconselhando-me da melhor forma possível. Adoro-vos a todos!

À minha avó Alcinda, que apesar de já não estar entre nós, tenho por certo que olhou por mim nos momentos mais difíceis.

Ao meu Sensei, Artur Pinto, pela paciência e benevolência durante todo o meu percurso académico.

À Bruna, por ter sido a minha confidente, por ter aturado as minha lamúrias e preocupações e por sempre me ter dado força para terminar esta etapa. Sei que nem sempre foi fácil. Ficarei para sempre grato.

A todos os meus amigos e colegas, os quais prezo imensamente e sem os quais não teria conseguido chegar onde cheguei. Todas as minhas conquistas são vossas também. Muito obrigado a todos!

Por fim, gostaria de agradecer à *VentiAQUA* pela autorização à inclusão da sua proposta nesta tese e em particular ao Eng.º Carlos Freire de Oliveira, co-fundador e presidente da empresa, por ter sido incansável na troca de e-mails e no esclarecimento de dúvidas.

Resumo

Desde o ano de 2016, os encargos anuais relativos ao tratamento e descarga de efluentes líquidos da fábrica aumentaram abruptamente. Esta situação resultou da necessidade de tratamento de uma linha de efluentes industriais, por forma a cumprir os valores-limite de emissão (VLE) de descarga em meio hídrico. Foi por isso elaborado um estudo de viabilidade de implementação de soluções integradas para o tratamento de efluentes, por forma a avaliar uma possível redução de custos.

Numa primeira fase deste estudo, de modo a melhor conhecer a composição e proveniência de cada efluente líquido, foi elaborado um estudo de caracterização dos diferentes efluentes fabris tendo em conta diferentes cenários operacionais, com vista a caracterizar a variabilidade intrínseca ao processo.

Foram contactadas diversas empresas especializadas em tratamento de efluentes das quais se obteve uma proposta para implementação de um sistema de tratamento de efluentes integrando uma etapa de tratamento eletroquímico e uma etapa de tratamento biológico.

Esta proposta foi sujeita a uma análise que comprovou a viabilidade económica do projeto com um *Payback Time* de 3 anos e 4 meses, Valor Atual Líquido de 1 038 832,04€, Taxa Interna de Rendibilidade de 36,50%, Taxa Interna de Rendibilidade Modificada de 19,65% e Índice de Rendibilidade de 2,57.

Contudo, a proposta apresentada engloba apenas os efluentes das Áreas de Polimerização Contínua, Preparação de Xarope e Extrusão, devendo ser igualmente incluído o efluente da Área de Recuperação de Solvente cuja carga poluente é caracterizada por uma elevada variabilidade ($26 < \text{CQO} < 1100$ e $36 < \text{Azoto Total} < 570$).

A implementação deste sistema de tratamento permitiria uma descarga em meio hídrico, reduzindo os encargos operacionais de tratamento de efluentes aquosos em cerca de 56%.

Palavras-chave: tratamento de efluentes; caracterização de efluentes; eletrocoagulação; remoção de azoto; análise de viabilidade económica.

Abstract

Since 2016, annual charges for the treatment and discharge of liquid effluents from the factory have increased sharply. This situation resulted from the need to treat the line of an industrial effluent line in order to comply with the emission limit values of discharge in water bodies. Therefore, a feasibility study of the implementation of integrated solutions for wastewater treatment was developed, in order to evaluate a possible cost reduction.

In a first phase of this study, in order to better understand the composition and provenance of each liquid effluent, a characterization study of the different industrial effluents was elaborated, taking into account different operational scenarios, aiming to characterize the intrinsic variability of the process.

Several companies specializing in wastewater treatment were contacted, from which a proposition was obtained for the implementation of a wastewater treatment system integrating an electrochemical treatment step and a biological treatment step.

This proposal was subject to a review that proved the economic viability of the project with a 3 year and 4 month Payback Time, Net Present Value of € 1,038,832.04, Internal Return Rate of 36.50%, Modified Internal Return Rate of 19.65% and Profitability Index of 2.57.

However, this proposition only treats effluents from Continuous Polymerization, Dope Preparation and Spinning areas, and the effluent from the Solvent Recovery area should also be included, whose pollutant load is characterized by high variability ($26 < \text{COD} < 1100$ and $36 < \text{Total Nitrogen} < 570$).

The implementation of this treatment system would allow a discharge into water bodies, reducing the effluent treatment operational costs by about 56%.

Keywords: wastewater treatment; effluent characterization; electrocoagulation; nitrogen removal; economic feasibility analysis.

Índice

1. Enquadramento e Objetivos	1
1.1 Caso de Estudo	1
1.2 Objetivos do trabalho.....	8
1.3 Enquadramento Legislativo	8
1.4 Panorama Atual dos Efluentes	11
2. Estado da Arte.....	19
3. Metodologia.....	35
3.1 Estudo de Caracterização dos Efluentes.....	35
3.2 Estudo de Alternativas de Tratamento de Efluentes	38
3.3 Análise de Viabilidade Económica	38
4. Apresentação e Discussão de Resultados	41
4.1 Identificação e Dimensão do Problema	41
4.2 Proposta de Tratamento.....	50
4.3 Análise de Viabilidade Económica	55
4.4 Análise de Sensibilidade	58
5. Conclusões e Propostas de Trabalho Futuro	63
Referências Bibliográficas	67
Anexos	71

Índice de Figuras

<i>Figura 1.1 – Diagrama de produção, recuperação e utilização de solvente.</i>	3
<i>Figura 1.2 – Spinneret.</i>	6
<i>Figura 2.1 – Diagrama de eletrocoagulação.</i>	22
<i>Figura 2.2 – Diagrama de diferentes combinações de elétrodos</i>	23
<i>Figura 2.3 – Evolução típica do pH das reações de Fenton</i>	29
<i>Figura 3.1 – Diagrama representativo das etapas estabelecidas para realização do presente trabalho.</i>	35
<i>Figura 4.1 – Custos anuais associados à componente de descarga da TRH</i>	41
<i>Figura 4.2 – Encargo total anual associado aos efluentes líquidos</i>	42
<i>Figura 4.3 – Ponderação dos custos associados aos efluentes líquidos.</i>	42
<i>Figura 4.4 – Diagrama de Pareto para o CQO da linha Efluentes CPE.</i>	46
<i>Figura 4.5 – Diagrama de Pareto para o CBO₅ da linha de Efluentes CPE.</i>	46
<i>Figura 4.6 – Diagrama de Pareto para o Azoto Total da linha de Efluentes CPE.</i>	47
<i>Figura 4.7 – Diagrama de Pareto para o Azoto Amoniacal da linha de Efluentes CPE.</i>	47
<i>Figura 4.8 – Diagrama de Pareto para Óleos e Gorduras da linha de Efluentes CPE.</i>	48
<i>Figura 4.9 – Análise de Sensibilidade ao preço pago à ETAR Barreiro-Moita, referente ao cenário Base para o parâmetro Payback Time.</i>	59
<i>Figura 4.10 – Análise de Sensibilidade ao preço pago pela componente de descarga da TRH, referente ao cenário Base para o parâmetro Payback Time.</i>	59
<i>Figura 4.11 – Análise de Sensibilidade ao preço pago à ETAR Barreiro-Moita, referente ao cenário Base para os parâmetros Valor Atual Líquido e Índice de Rentabilidade.</i>	60
<i>Figura 4.12 – Análise de Sensibilidade ao preço pago pela componente de descarga da TRH, referente ao cenário Base para os parâmetros Valor Atual Líquido e Índice de Rentabilidade.</i>	60
<i>Figura 4.13 – Análise de Sensibilidade ao preço pago à ETAR Barreiro-Moita, referente ao cenário Base para os parâmetros Taxa Interna de Rentabilidade e Taxa Interna de Rentabilidade Modificada.</i>	61
<i>Figura 4.14 – Análise de Sensibilidade ao preço pago pela componente de descarga da TRH, referente ao cenário Base para os parâmetros Taxa Interna de Rentabilidade e Taxa Interna de Rentabilidade Modificada.</i>	61
<i>Figura II.1 – Registos das análises de rotina ao CQO da linha de Efluentes CPE.</i>	74
<i>Figura II.2 – Registos das análises de rotina ao Azoto Total da linha de Efluentes CPE.</i>	75
<i>Figura II.3 – Registos das análises de rotina ao Azoto Amoniacal da linha de Efluentes CPE.</i>	75

Índice de Tabelas

<i>Tabela 1.1 – VLE estabelecidos no Anexo II da Portaria n.º 429/99.</i>	12
<i>Tabela 1.2 – VLE estabelecidos no Apêndice 3 do Regulamento n.º 374/2016</i>	13
<i>Tabela 1.3 – VLE estabelecidos no Anexo XVIII do Decreto-Lei 236/98.</i>	16
<i>Tabela 2.1 – Características de efluentes provenientes de indústrias têxteis.</i>	19
<i>Tabela 2.2 – Vantagens e desvantagens da coagulação</i>	20
<i>Tabela 2.3 – Vantagens e desvantagens da EC em relação à coagulação química</i>	25
<i>Tabela 2.4 – Vantagens e desvantagens de AOPs</i>	26
<i>Tabela 2.5 – Reações em processos oxidativos avançados</i>	27
<i>Tabela 2.6 – Vantagens e desvantagens do processo de Fenton</i>	29
<i>Tabela 2.7 – Propriedades do carvão ativado.</i>	30
<i>Tabela 2.8 – Vantagens e desvantagens da adsorção com carvão ativado.</i>	31
<i>Tabela 4.9 – Vantagens e desvantagens do processo SNR em relação ao BNR.</i>	34
<i>Tabela 3.1 – Plano de Caracterização dos Efluentes Líquidos da SGL Composites.</i>	37
<i>Tabela 5.2 – Pressupostos definidos para a análise de viabilidade económica.</i>	38
<i>Tabela 4.1 – Valores médios, resultantes do teste de caracterização, para a linha de Efluentes CPE e linha de Efluentes CPR.</i>	44
<i>Tabela 4.2 – Valores médios, resultantes do teste de caracterização, para a fossa da área DP/SP e para os sub-efluentes constituintes da linha de Efluentes CPE.</i>	45
<i>Tabela 4.3 – Balanço à junção da linha de Efluentes CPE e linha de Efluentes CPR.</i>	48
<i>Tabela 4.4 – Possíveis abordagens de tratamento de vários sub-efluentes da linha de Efluentes CPE (os valores inferiores ao VLE para descarga em meio hídrico encontram-se assinalados a verde).</i>	49
<i>Tabela 4.5 – Estimativa da carga poluente do efluente à saída do tratamento proposto.</i>	53
<i>Tabela 4.6 – Cenários hipotéticos para a carga poluente no momento de descarga do efluente final.</i>	53
<i>Tabela 4.7 – Custo de Investimento da proposta apresentada pela VentilAQUA.</i>	55
<i>Tabela 4.8 – Custo de mão de obra associados à operação do sistema de tratamento.</i>	56
<i>Tabela 4.9 – Custo de produtos químicos necessários na operação do sistema de tratamento.</i>	56
<i>Tabela 4.10 – Custo de energia elétrica associado à operação do sistema de tratamento.</i>	56
<i>Tabela 4.11 – Custo de tratamento de lamas resultantes do sistema de tratamento.</i>	56
<i>Tabela 4.12 – Custo de operação referente ao tratamento de efluentes no ano de 2018 vs. Custo de operação da proposta da VentilAQUA nos vários cenários criados.</i>	57
<i>Tabela 4.13 – Resultados da análise de viabilidade económica.</i>	57
<i>Tabela III.1 – Tabela de caracterização das amostras recolhidas a 27/11/2018.</i>	76
<i>Tabela III.2 – Tabela de caracterização das amostras recolhidas a 16/01/2019.</i>	77
<i>Tabela III.3 – Tabela de caracterização das amostras recolhidas a 30/01/2019.</i>	78

<i>Tabela III.4 – Tabela de caracterização das amostras recolhidas a 06/02/2019.</i>	<i>79</i>
<i>Tabela III.5 – Tabela de caracterização das amostras recolhidas a 20/02/2019.</i>	<i>80</i>
<i>Tabela III.6 – Tabela de caracterização das amostras recolhidas a 27/02/2019.</i>	<i>81</i>

Lista de Siglas e Acrónimos

AAP – <i>Sodium β-cyano-ethansulphonate</i>	LAB – Laboratório
AC – Ácido acético / Corrente alternada	MB – Mistura de monómeros / <i>Monomer Blending</i>
AdLVT – Águas de Lisboa e Vale do Tejo	MEHQ - Metilhidroquinona
AN - Acrilonitrilo	MMA – Monometilamina
ANAMMOX – <i>Anaerobic ammonia oxidation</i>	MMAA – Monometilacetamida
AOB – <i>Ammonia-oxidizing bacteria</i>	MS – <i>Monomer Stripping</i>
AOP – Processos oxidativos avançados	NOB – <i>Nitrite-oxidizing bacteria</i>
APA – Agência Portuguesa do Ambiente	OA – Oxalato de sódio
AV – Acetato de vinilo	OE – <i>Open End</i>
BC/NC – Bicarbonato de sódio	OPEX – <i>Operational expenditure</i>
BNR – <i>Biological nutrient removal</i>	PS – Silos de Polímeros
CAPEX – <i>Capital Expenditure</i>	RW – Água recuperada
CB – <i>Cutting & Baling</i>	SBR – <i>Sequencing Batch Reactor</i>
CB – Sulfato ferroso	SDT – Sólidos dissolvidos totais
CD – Bissulfito de sódio	SM – <i>Solvent Manufacture</i>
CE – Persulfato de amónia	SNR – <i>Shortcut nitrogen removal</i>
CP – Polimerização Contínua	SP – <i>Spinning</i>
CPE – Carga Poluente Elevada	SPM – <i>Spinning Machine</i>
CPR – Carga Poluente Reduzida	SR – <i>Solvent Recovery</i>
CW – <i>Chilled Water</i> (água gelada)	SS – <i>Slurry Stripping</i>
DAF – <i>Dissolved Air Flotation</i>	SST – Sólidos suspensos totais
DC – Corrente direta	ST – Solução de inibidor
DIW – Água desionizada	TF – <i>Tank Farm</i>
DMA – Dimetilamina	TT – <i>Tow to TOP</i>
DMAC – Dimetilacetamida	TW – Água das torres de refrigeração
DP – <i>Dope Preparation</i> (Preparação de Xarope)	UT – Utilidades
DSF – <i>Direct Slurry Feed</i>	VLE – Valor Limite de Emissão
EC – Eletrocoagulação	WACC – <i>Weighted Average Cost of Capita</i>
ETAR – Estação de tratamento de águas residuais	
ETARI – Estação de tratamento de águas residuais industriais	
GD – <i>Gel-Dyeing</i>	
HS – Ácido sulfúrico diluído	
IG – Gás inerte (azoto)	
IP – Instalação Piloto	

1. Enquadramento e Objetivos

1.1 Caso de Estudo

A Empresa

A *SGL Composites S.A.* (doravante referida como “Empresa”), antiga *Fisipe S.A.*, é uma empresa produtora de fibras acrílicas especiais (fibras pré-tintas, funcionais e técnicas) e precursores de fibra de carbono (PFC), que detém uma carteira de clientes internacional, exportando 99% da sua produção.

A história da Empresa remonta a 1973, ano em que nasce fruto de uma *joint-venture* entre a *CUF (Companhia União Fabril)* e o grupo *Mitsubishi*. Em 1976, arranca a fábrica situada no Lavrado, que inicia atividade a produzir fibras têxteis *standard* e, progressivamente, vai transitando para produção de fibras acrílicas especiais. A fibra acrílica é produzida com recurso a tecnologia Monsanto “*wet spun*” (via húmida), licenciada pela japonesa *Mitsubishi*.

A partir de 2010, a Empresa introduziu-se na investigação e desenvolvimento de precursores de fibra de carbono, por achar que este tipo de produto teria grande procura no futuro. Foi esta aposta nos precursores de fibra de carbono que potenciou a aquisição do capital social da *Fisipe* por parte do grupo alemão *SGL Group – The Carbon Company*, um dos maiores produtores europeus de produtos à base de carbono. Este processo de aquisição ocorreu de forma gradual e estendeu-se de março de 2012 até ao final deste mesmo ano [1].

Atualmente, a Empresa assume uma estratégia produtiva que preza a qualidade do seu produto acima da quantidade de produção, pretendendo cada vez mais apostar em fibras para aplicações técnicas, das quais se destaca o precursor de fibra de carbono.

As fibras produzidas na *SGL Composites* têm uma gama variada de aplicações, das quais:

- Fibras Têxteis:
 - Malhas;
 - Fio Tricot;
 - Artigos de Pêlo;
 - Decoração;
 - Vestuário (Desportivo e de Trabalho).
- Fibras Técnicas:
 - Vias Rodoviárias (Geotech);
 - Construção Civil (Buildtech);
 - Filtros Industriais (Indutech);
 - Indústria Automóvel (Mobiltech).
- Precursor de Fibra de Carbono.

Sendo a qualidade dos seus produtos uma preocupação premente, a Empresa rege-se por critérios de excelência, de forma a manter a satisfação dos seus clientes. Graças aos elevados padrões de qualidade aplicados, a Empresa encontra-se certificada segundo a Norma ISO 9001 – norma do Sistema de Gestão da Qualidade e a Oeko-Tex Standard 100 – certificação para produtos têxteis, que garante a ausência de compostos nocivos à saúde humana [2–5].

Descrição da Fábrica

O site do Lavradio encontra-se dividido nas seguintes áreas fabris:

- Serviços e Utilidades:
 - Área de Recuperação de Solvente (SR);
 - Parque de Tanques (TF);
 - Área de Utilidades (UT).
- Produtos Intermédios:
 - Área de Polimerização Contínua (CP);
 - Parque de Silos (PS);
 - Área de Preparação de Xarope (DP);
 - Área de Extrusão (SP).
- Produtos Acabados:
 - Área de Corte e Embalagem (CB);
 - Área de Conversão de Cabo (TT).

Além das áreas acima apresentadas, a *SGL Composites* conta ainda com uma Instalação Piloto (IP) e um Laboratório (LAB) [6].

Nas áreas CP, PS, DP e SP existem duas linhas de fabrico distintas, a linha de fabrico de fibras têxteis (CP1, PS1, DP1 e SP1) e a linha de fabrico de precursor de fibra de carbono (CP2, PS2, DP2 e SP2).

De seguida, descrevem-se as diferentes áreas fabris e processo de fabricação têxtil. O processo de fabrico da fibra de precursor de carbono e respetivas áreas não serão descritas por motivos de confidencialidade.

Área de Recuperação de Solvente

Na Área SR decorrem as operações de separação de solvente da água, produção de solvente e remoção de sólidos.

Decorrem dois processos nesta área fabril, o processo SR (*Solvent Recovery*) e o processo SM (*Solvent Manufacture*).

Processo *Solvent Recovery*

O processo de recuperação de solvente é feito por destilação, em quatro colunas de enchimento, que se encontram integradas energeticamente, permitindo que o vapor de cabeça de cada coluna seja a única fonte de calor da coluna seguinte. Esta integração é possível pelo facto de as colunas funcionarem com pressões de cabeça progressivamente mais baixas.

Este processo recebe uma corrente da Área SP contendo uma solução denominada 13+55 DMAC. Esta solução resulta da mistura de duas soluções aquosas de solvente DMAC (Dimetilacetamida), uma mais concentrada e outra mais diluída, obtendo-se uma concentração final rondando os 42-47%. Esta solução contém DMAC, água e alguns contaminantes (sólidos e produtos degradados ou resultantes da hidrólise da DMAC).

O solvente e a água recuperados neste processo são reutilizados na Área DP e na Área SP, enquanto o AC e a DMA resultantes da hidrólise do solvente, são removidos em colunas de *stripping* e reutilizados no processo SM [6].

Processo *Solvent Manufacture*

Neste processo decorre a produção de solvente através da reação entre o DMA e o AC. A DMAC “bruta”, produzida neste processo, é enviada para o processo SR.

O processo SM tem a função adicional de remover impurezas do solvente (amónia, trimetilamina, derivados da monometilamina e sólidos), por forma controlar a sua quantidade no sistema [6].

Encontra-se abaixo um diagrama que esquematiza a produção, recuperação e utilização de solvente.

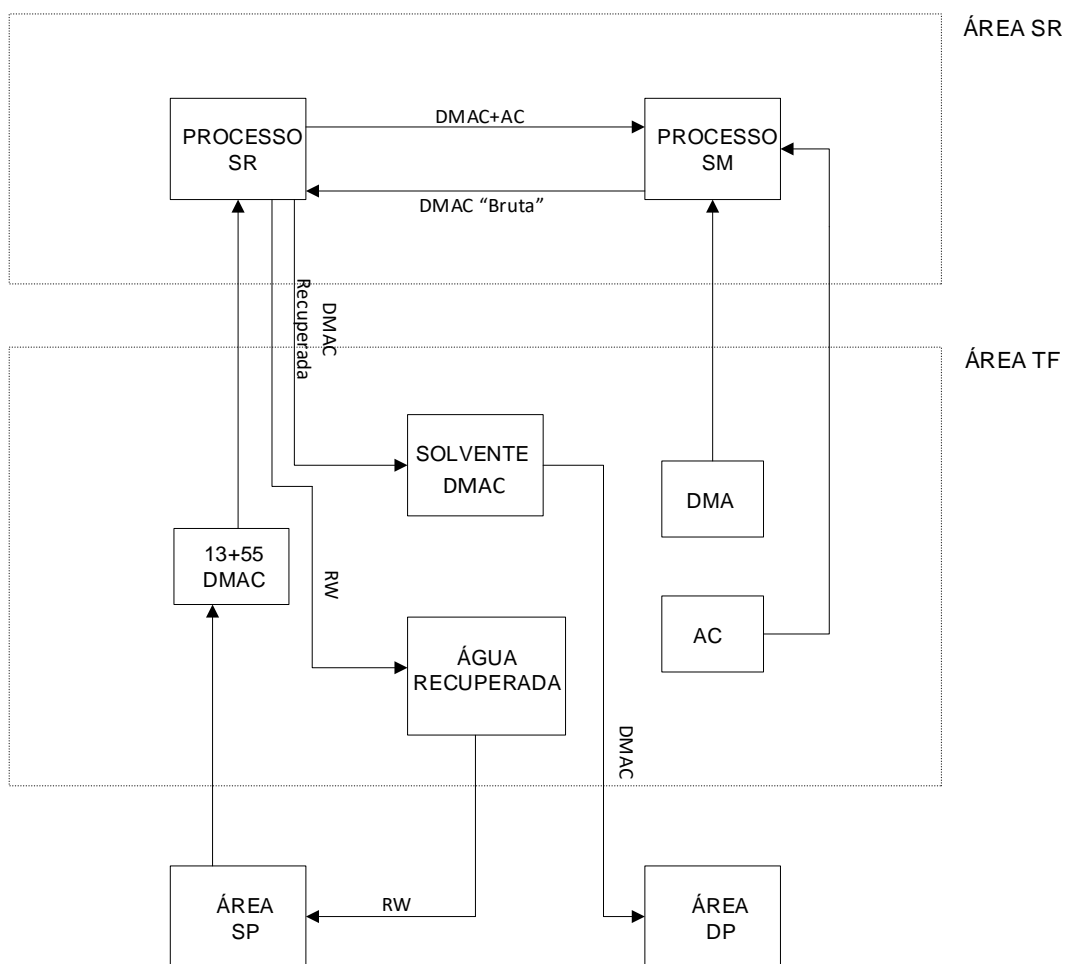


Figura 1.1 – Diagrama de produção, recuperação e utilização de solvente [6].

Área de Polimerização Contínua

É na Área CP1 que se dá a reação de polimerização entre o AN e o AV, co-monomeros da reação.

A reação decorre em 4 reatores CSTR, agitados e equipados com camisas de arrefecimento (reação exotérmica), por forma a manter as condições adequadas à reação. A suspensão aquosa transborda por uma tubagem de descarga, seguindo a suspensão para a coluna de *Slurry Stripping*, em que o AN que não reagiu é separado da mistura reacional. A suspensão aquosa segue para o filtro rotativo de vácuo onde ocorre a filtração e a lavagem do polímero. O filtrado e as águas de lavagem do polímero seguem para uma coluna de destilação – Coluna de *Monomer Stripping* – em que os restantes monómeros são removidos. O bolo de filtração, ao ser removido da tela do filtro, cai para um sem-fim que o transporta para o peletizador. A formação de *pellets* otimiza a etapa seguinte, de secagem, aumentando a área de contacto entre o polímero e o ar. Na etapa de secagem o polímero é colocado uniformemente sobre a tela do secador, ao longo do qual é progressivamente seco através de uma corrente de ar quente descendente, que atravessa o polímero e a tela. No final da etapa de secagem, o polímero (contendo 0,8-1,2% de humidade) segue para um de dois silos de pesagem. É nestes silos de pesagem que se faz a contabilização da produção de polímero da Área CP1. Depois de pesado, o polímero é moído num moinho de martelos, que transforma os *pellets* de polímero em polímero em pó, para que seja seguidamente armazenado em um de quatro silos de armazenamento, localizados na Área PS1 [6].

Área de Preparação de Xarope

A Área DP1 recebe o polímero em pó, proveniente da Área CP1, e transforma-o em Xarope Brilhante, através da dissolução do polímero em solvente (DMAC). Além de Xarope Brilhante produz-se ainda Xarope Regenerado, através de xarope, polímero e DMAC provenientes de purgas e lavagens decorrentes de todo o processo. Este tipo de xarope é utilizado na produção de fibra escura [6].

Na produção de Xarope Brilhante, o polímero em pó chega à Área DP1 através de transporte pneumático, sendo armazenado num silo tampão e, posteriormente, doseado continuamente em balanças de pesagem.

Seguidamente, o polímero é molhado com DMAC arrefecida, de forma a obter uma molhagem homogénea do polímero (sistema DMAC-*Jet*). O solvente encontra-se arrefecido para que, nesta fase do processo, ainda não ocorra a dissolução do polímero, obtendo primeiramente uma boa dispersão de DMAC no polímero, evitando a formação de heterogeneidades na concentração de xarope. A suspensão obtida – Suspensão de Polímero L3 – é descarregada em

silos tampão e, após pesagem, segue para um tanque de desaerificação onde se elimina o ar presente na suspensão.

Seguidamente, a suspensão passa por dois permutadores – um pré aquecedor e um aquecedor de xarope – onde ocorre a dissolução do polímero na DMAC. Após passagem pelos permutadores de calor, o xarope é filtrado num filtro prensa, onde ficam retidas todas as impurezas, géis e polímero não dissolvido.

Na preparação de Xarope Regenerado, é reaproveitado e armazenado todo o xarope, DMAC e polímero resultante de arranques de balanças e de SPMs, de purgas e de lavagens de filtros. A carga é carregada para o Tanque de Preparação de Xarope Regenerado, ao qual é adicionada DMAC e/ou polímero, por forma a ser obtido o teor de sólidos adequado. Esta mistura é agitada e aquecida no tanque, e é recirculada num permutador de calor até ser conseguida a dissolução do polímero. Por fim, o xarope é filtrado num filtro prensa e armazenado no tanque de *spin* respetivo.

Além de Xarope Brilhante e Regenerado, na Área DP são também preparadas Suspensões de TiO₂ (para produção de fibra mate), Negro de Fumo (pigmento para fibra preta pigmentada) e Dispersão de pigmentos. Estas preparações são posteriormente adicionadas na alimentação de Xarope Brilhante às SPMs [6].

Área de Extrusão

Na Área SP1, decorrem o conjunto de operações unitárias necessárias para transformar o xarope (produto proveniente da Área DP1) em *spun tow* (fibra) – produto fornecido à Área CB.

O xarope, proveniente da Área DP1, é encaminhado para 8 SPMs, enquanto que o xarope proveniente da Área DP2 é encaminhado para outras 2 SPMs (SPM 9 e 10), através dos respetivos coletores, sendo aquecido em permutadores de calor antes de chegar a cada SPM. É na alimentação de cada SPM (após passagem pelo permutador) que é possível injetar TiO₂ (deslustrante) ou pigmentos.

O xarope é doseado e bombeado para um *spinneret*, no qual ocorre a extrusão.

Os *spinnerets* são discos perfurados com múltiplos orifícios, pelos quais o xarope passa, formando milhares de filamentos que resultam numa fita, quando agrupados. Estes, encontram-se imersos nas cubas de coagulação (uma cuba antes e outra depois de cada SPM) em que se recircula uma solução aquosa de DMAC [6].

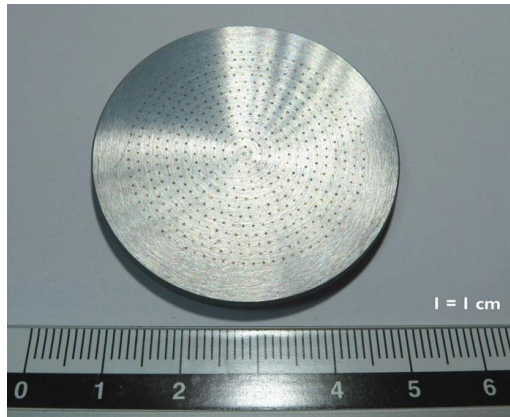


Figura 1.2 – Spinneret [7].

Depois da etapa de coagulação, o 1º sistema de rolos retira as fitas da cuba e sujeita-as a sucessivas lavagens (para remoção de DMAC) e estiramentos (para que a fibra obtida tenha as características físicas desejadas). As fitas passam por quatro cubas de lavagem a frio que funcionam em contracorrente e removem DMAC com recurso a RW. É ainda efetuada uma neutralização (usando bicarbonato de sódio), por forma a neutralizar o ácido que se forma por hidrólise da DMAC presente nas fitas.

Em algumas SPMs, é possível efetuar o tingimento da fibra em linha, em cubas de *gel-dyeing*. Os corantes utilizados nesta etapa são preparados de antemão, na cozinha de cores.

Seguidamente, as fitas sofrem novo estiramento no 2º sistema de rolos, percorrem quatro cubas de lavagem a quente e uma cuba de acabamento, em que se aplicam produtos às fitas que permitem condicionar as suas características físicas, mediante o tipo de fibra que se pretenda obter.

Findada a aplicação de acabamentos, o 3º sistema de rolos provoca novo estiramento às fitas, o 4º sistema de rolos aplica vapor às fitas, aquecendo-as e o 5º sistema de rolos promove a sua secagem e arrefecimento com TW.

No final deste processo, as fitas de cada SPM (6 fitas por SPM) convergem 2 a 2 (enfiamento 3 em 1), ou 3 em 3 (enfiamento 2 em 1) e sofrem um condicionamento com vapor, que lhes confere uma proteção adicional para a etapa de frisagem – etapa em que a fibra entra no *crimper* (frisador) que, por conter uma saída restringida, acumula a fibra e confere-lhe um efeito frisado.

Após frisagem, o *spun tow* (fibra) é depositado num contentor metálico, já na Área CB.

O uso de Xarope Regenerado apenas é aplicado na SPM 6, que produz periodicamente fibra de segunda qualidade, permitindo aproveitar as purgas de xarope provenientes do processo [6].

Área de Corte e Embalagem

A Área CB, recebe o produto da Área SP e procede ao seu corte e embalagem.

Nesta área decorrem diversas etapas (recozimento, refrisagem, corte, prensagem, embalagem, pesagem e etiquetagem), que variam consoante o tipo de produto final a obter (cabo têxtil, rama, rama técnica, precursor de fibra oxidada).

A primeira etapa que decorre nesta área - recozimento - consiste num tratamento com vapor saturado, sob pressão, e tem a finalidade de melhorar as características físico-químicas da fibra, promovendo a sua estabilização térmica [6].

Área *Tow to Top*

Na Área TT, o cabo que provém da Área CB é alimentado a um convertidor onde é sujeito a sucessivos estiramentos, que têm como finalidade promover o seu rebentamento, de forma a preparar a fibra para posteriores transformações. Segue-se uma etapa de frisão e, posteriormente, para alguns tipos de *top*, recozimento contínuo.

Ao produto intermédio que sai do convertidor dá-se o nome de *mecha seydel*, produto que é alimentado a um outro equipamento – o integrado – onde a mecha passa por três etapas: mistura, penteação e re-rebentamento. Após passagem no integrado o produto final é prensado, cintado e etiquetado [6].

O produto final desta área poderá assumir três formas distintas [6]:

- Top normal (N);
- Top alto volume (AV);
- Top 100% retrátil (R).

Área de Utilidades

Nesta área são produzidas as diferentes utilidades que suportam todo o processo de produção e atividade fabril, sendo estas água de refrigeração (TW), água gelada (CW), água industrial (W), água desmineralizada (DIW) e ar comprimido. Para além destas utilidades, existem ainda vapor, azoto e energia elétrica. O azoto e energia elétrica são fornecidos por empresas exteriores à SGL Composites, S.A. O vapor consumido na instalação fabril é produzido na CCB (Central de Cogeração do Barreiro). A CCB pertence à FISIGEN, empresa detida em 51% pela EDP, S.A. e em 49% pela SGL Composites, S.A [1].

É nesta área que se encontra o Tanque de Homogeneização (doravante designado por “ETARI”), por onde passam parte dos efluentes industriais antes de serem descarregados no rio [6].

1.2 Objetivos do trabalho

O presente estudo vem ao encontro da política ambiental da Empresa, na qual a mesma se mostra ciente da responsabilidade social e ambiental que acarreta. Neste documento a Empresa defende um posicionamento ativo na gestão ambiental das suas instalações, mantendo-se a par das melhores práticas e técnicas disponíveis, utilizando de forma racional e responsável os recursos naturais, cumprindo a legislação aplicável e divulgando ativamente o seu desempenho no domínio ambiental [8].

Associando o compromisso de responsabilidade ambiental a uma prática de gestão empresarial consciente, o presente estudo pretende atingir dois objetivos principais:

- Reavaliar a situação atual de tratamento e descarga dos efluentes industriais líquidos, analisando a possibilidade de implementação de um sistema de tratamento interno;
- Redução dos encargos associados ao tratamento e descarga dos efluentes industriais líquidos.

1.3 Enquadramento Legislativo

As águas residuais não tratadas constituem um elevado risco para a saúde pública por conterem inúmeros microrganismos patogénicos que se estabelecem no trato intestinal do ser humano, causando patologias graves, assim como a presença de substâncias tóxicas/carcinogénicas prejudiciais ao organismo humano.

Além de constituir um perigo para a saúde pública, as águas residuais têm igualmente um grande impacto ambiental quando não tratadas em conformidade. Estas contêm quantidades elevadas de nutrientes (como azoto e fósforo), que são usados como substrato por bactérias, promovendo a sua proliferação. A elevada quantidade de bactérias promove a eutroficação dos meios hídricos e acaba por dizimar a sua fauna aquática por falta de oxigénio dissolvido, que é totalmente consumido por bactérias aeróbias [9].

A qualidade dos meios hídricos representa uma preocupação premente da sociedade atual, tendo havido um esforço crescente na implementação das melhores práticas de gestão de águas residuais, conseguidas através de ações legislativas progressivamente mais exigentes.

Em seguida, são referidos alguns diplomas relevantes para a problemática em questão.

A **Lei n.º 58/2005 de 29 de dezembro**, igualmente conhecida por Lei da Água, transpõe para direito nacional a Diretiva n.º 2000/60/CE (*Water Framework Directive*), do Parlamento Europeu e do Conselho, de 23 de outubro, e estabelece as bases e o quadro institucional para a gestão sustentável das águas superficiais.

Este diploma vem introduzir o princípio do valor económico da água, obrigando os utilizadores de recursos hídricos ao pagamento de taxas (criação da Taxa de Recursos Hídricos) e da atribuição de licenças de utilização de recursos hídricos [10].

A Lei n.º 58/2005 de 29 de dezembro, foi republicada no Decreto-Lei n.º 130/2012 de 22 de junho, que, por sua vez, foi alterado pela Lei 44/2017 de 19 de junho.

Com a entrada em vigor do **Decreto-Lei n.º 97/2008 de 1 de julho**, passa a estar definida a base tributável que permite a concretização da Taxa de Recursos Hídricos.

Esta taxa constitui um instrumento que tem como objetivo a compensação económico/financeira por [11–13]:

- **Componente A** – Utilização privativa de águas de domínio público hídrico do Estado;
 - Calculado através da aplicação de um valor-base (€/m³) ao volume de água captado, desviado ou utilizado, multiplicado pelo coeficiente de escassez se não se tratar de águas marinhas;
- **Componente E** – Descargas diretas ou indiretas, de efluentes para recursos hídricos, suscetíveis de causar impactes ambientais significativos;
 - Calculado através da aplicação de um valor-base (€/kg) à massa de poluentes contidos na descarga;
 - Nesta componente não se considera descarga de efluentes a restituição ao meio hídrico de águas empregues na produção de energia ou na refrigeração industrial;
- **Componente I** – Extração de materiais inertes do domínio público hídrico do Estado;
 - Calculado através da aplicação de um valor-base (€/m³) ao volume de inertes extraídos;
- **Componente O** – Ocupação de terrenos ou planos de água do domínio público hídrico do Estado;
 - Calculado através da aplicação de um valor de base (€/m²) à área ocupada, expressa em metros quadrados. As condutas, cabos, moirões e demais equipamentos que ocupem o domínio público do estado de modo que possa apenas ser expresso em metros lineares estão sujeitos ao pagamento da TRH por metro linear;
- **Componente U** – Utilização de águas, qualquer que seja a sua natureza ou regime legal, sujeitas a planeamento e gestão públicos, suscetíveis de causar impacte ambiental significativo;
 - Calculado através da aplicação de um valor-base (€/m³) ao volume de água captado, desviado ou utilizado;
- **Componente S** – Utilização privativa de águas, qualquer que seja a sua natureza ou regime legal, pelos sistemas de água de abastecimento público;
 - Calculado através da aplicação de um valor-base (€/m³) ao volume de água captado, desviado ou utilizado.

A base tributável da Taxa de Recursos Hídricos é calculada pela seguinte fórmula:

$$TRH = A + E + I + O + U + S \quad (1.1)$$

Este diploma foi alterado pelo Decreto-Lei n.º 46/2017 de 3 de maio.

O **Decreto-Lei n.º 236/98 de 1 de agosto**, estabelece normas, critérios e objetivos de qualidade com a finalidade de promover a qualidade dos meios aquíferos em função dos seus principais usos e proteger igualmente o meio ambiente e a saúde pública. O presente diploma tem como seu âmbito de aplicação [14]:

- Águas para consumo humano;
- Águas de suporte à vida aquícola;
- Águas balneares;
- Águas para rega;
- São ainda definidas neste diploma normas de descarga das águas residuais em:
 - Águas superficiais e do litoral;
 - Águas territoriais;
 - Águas subterrâneas e no solo;
 - Coletores.

Com a aplicação do presente diploma, a descarga de águas residuais passa a ser possível mediante autorização prévia e respeitando as normas de descarga já referidas (parâmetros de qualidade da água a monitorizar e respetivos valor-limite de emissão, periodicidade de realização de análises, etc.).

O **Regulamento n.º 374/2016**, estabelece as regras e condições nas quais os utentes se encontram na possibilidade de ser autorizados a drenar águas residuais domésticas, industriais ou urbanas, para as infraestruturas de saneamento do sistema multimunicipal (doravante designado como Sistema).

O presente regulamento estabelece, igualmente, que as águas residuais recolhidas pelas infraestruturas de saneamento do Sistema serão previamente sujeitas ao pré-tratamento que for necessário, de forma a garantir a proteção da saúde pública, do meio ambiente e a integridade das infraestruturas de saneamento do Sistema.

É objetivo do presente regulamento repartir com proporcionalidade por todos os utilizadores, os encargos de exploração associados à correta execução e funcionamento de todas as infraestruturas de saneamento do Sistema;

É igualmente pretendido incentivar um regime de cooperação técnica entre os utentes e o Sistema, por forma a salvaguardar a integridade das infraestruturas do Sistema.

A **Portaria 429/99 de 15 de junho**, estabelece os valores-limite de descarga de águas residuais na água ou no solo, que se sobrepõem aos valores-limite de emissão estabelecidos no Decreto-Lei n.º 236/98 de 1 de agosto, aplicando-se aos estabelecimentos industriais que procedem a [15]:

- Produção de fibras acrílicas;
- Produção de adubos compostos;
- Produção de adubos nitroamoniacais;
- Produção de amoníaco por oxidação parcial;
- Produção de carbonato de sódio pelo processo «SOLVAY» ao amoníaco;
- Produção de sulfato de alumínio sólido;
- Produção de anilina;
- Produção de fosfato dicálcico;
- Produção de ureia.

Atualmente, a Empresa já não se encontra abrangida pela presente portaria, obedecendo apenas aos valores-limite de emissão para descarga de águas residuais, na água ou no solo, estabelecidos no Decreto-Lei n.º 236/98 de 1 de agosto.

1.4 Panorama Atual dos Efluentes

Atualmente, os efluentes industriais da *SGL Composites*, encontram-se subdivididos mediante a sua necessidade de tratamento, existindo uma linha de Efluentes com Carga Poluente Elevada (doravante referida como “Efluentes CPE”) que, devido à sua carga poluente, é descarregada na ETAR Barreiro-Moita (doravante referida como “ETAR”) e uma outra linha de Efluentes com Carga Poluente Reduzida (doravante referida como “Efluentes CPR”), com uma carga poluente muito diminuta, sendo por isso descarregada diretamente no rio Tejo.

Linha de Efluentes CPE

A ligação à ETAR Barreiro-Moita foi concluída em setembro de 2016, motivada por uma mudança no panorama legislativo. Antes de esta ligação existir, todos os efluentes industriais eram descarregados diretamente no rio Tejo, prática que apenas era possível pelo facto da Empresa se encontrar abrangida pela Portaria n.º 429/99, de 15 de junho de 1999, que permitia a produtores de fibra acrílica cumprir com valores limite de descarga dos parâmetros CQO, CBO₅ e Azoto Total menos exigentes – ver Tabela 1.1.

Tabela 1.1 – VLE estabelecidos no Anexo II da Portaria n.º 429/99 [15].

Parâmetro	Carga (kg/ton) ⁽¹⁾	Concentração (mg/L) ⁽²⁾
CQO	15	900
CBO ₅	5	300
Azoto Total	6	350

(1) Valor médio mensal de carga expresso em quilogramas de poluente descarregado por tonelada de fibra produzida.

(2) Valor médio mensal de concentração do poluente nas águas residuais rejeitadas definida como a média aritmética dos valores médios diários obtidos a partir das concentrações de uma amostra composta representativa de um período de vinte e quatro horas.

Quando a Empresa deixou de estar abrangida pela Portaria acima referida, viu-se obrigada a cumprir com limites mais exigentes na descarga de efluentes em meio hídrico, limites que não eram passíveis de serem cumpridos.

Foi então decidido que os efluentes industriais seriam separados nas duas linhas já referidas, encaminhando a linha com maior carga poluente para a ETAR Barreiro-Moita.

À semelhança da descarga em meio hídrico, existem Valores Limite de Emissão (VLE) a respeitar para que seja permitida a descarga do efluente no Sistema Multimunicipal (ETAR Barreiro-Moita). Estes VLE encontram-se no Apêndice 3 do Regulamento n.º 374/2016, publicado em Diário da República, com exceção para o valor-limite de emissão de Azoto Total em que o valor contratual acordado com a ETAR Barreiro-Moita é de 150 mg/L, ao invés de 90 mg/L como estabelecido no referido regulamento – ver Tabela 1.2.

Tabela 1.2 – VLE estabelecidos no Apêndice 3 do Regulamento n.º 374/2016 [16].

Parâmetro	Unidade	VLE	Parâmetro	Unidade	VLE
pH	Escala Sorensen	5,5-9,5	Cobre Total	mg/L Cu	1
Temperatura	°C	30	Crómio Hexavalente	mg/L Cr (VI)	1
CBO5 (20 °C)	mg O2/L	500	Crómio Total	mg/L Cr	2
CQO	mg O2/L	1000	Crómio Trivalente	mg/L Cr (III)	2
Sólidos Suspensos Totais (SST)	mg SST/L	1000	Detergentes (lauril-sulfatos)	mg/L	50
Azoto Amoniacal	mg N/L	60	Estanho Total	mg/L Sn	2
Azoto Total	mg N/L	90 ⁽¹⁾	Fenóis	mg/L C6H5OH	1
Cloretos	mg/L	1000	Ferro Total	mg/L Fe	2,5
Coliformes Fecais	NMP/100 mL	1,00E+08	Hidrocarbonetos Totais	mg/L	15
Condutividade	uS/cm	3000	Manganês Total	mg/L Mn	2
Fósforo Total	mg P/L	20	Nitratos	mg/L NO3	50
Óleos e Gorduras	mg/L	100	Nitritos	mg/L NO2	10
Sulfatos	mg/L	1000	Pesticidas	ug/L	3
Aldeídos	mg/L	1	Prata Total	mg/L Ag	1,5
Alumínio Total	mg/L Al	10	Selénio Total	mg/L Se	0,1
Boro	mg/L B	1	Sulfuretos	mg/L S	2
Cianetos Totais	mg/L CN	0,5	Vanádio Total	mg/L Va	10
Cloro Residual Disponível Total	mg/L Cl2	1	Zinco Total	mg/L Zn	5

(1) Valor Limite de Emissão contratado com a ETAR Barreiro-Moita - 150 mg/L

A linha de Efluentes CPE compreende os efluentes resultantes de várias áreas fabris. A proveniência destes efluentes encontra-se abaixo descrita:

Efluente da Área CP

Este efluente provém essencialmente da cauda da Coluna de *Monomer Stripping*, sendo que na sua composição se podem encontrar o monómero AN, o tensoativo A11, sulfato ferroso (usado como catalisador da reação de polimerização), óleo proveniente de perdas de motores da área e AAP [6,17].

O AAP (*Sodium β-cyano-ethansulphonate*) é um sal que se forma na presença de AN e sulfitos, aquando a inibição da reação, contribuindo em grande medida para a elevada carga poluente do efluente da Área CP [17,18].

Na Área CP encontram-se duas bacias de tratamento que, em arranques e paragens, possibilitam uma ação corretiva no efluente desta área quando este se encontra fora das especificações contratualmente impostas. Em regime normal de funcionamento, o efluente da Área CP é enviado em contínuo para a linha de Efluentes CPE [6].

Estas bacias possibilitam:

- Decantação de sólidos em suspensão;
- Homogeneização do efluente;
- Eliminação de AN vestigial;
- Arrefecimento do efluente.

Efluente da Área DP/SP

Apesar das áreas DP e SP serem duas áreas distintas, estas têm um único efluente, sendo este composto pelas seguintes proveniências:

- Fossa do efluente DP/SP:

Existe uma fossa que recebe parte do efluente gerado nas áreas DP e SP, com a seguinte proveniência:

 - Derrames de líquidos no piso das SPM;
 - Transbordo das cubas de acabamento TMF (SPM 1 a SPM 10) contendo DMAC, água, acabamentos e corantes;
 - Descarga de corantes diluídos aquando a limpeza da cozinha de cores.

Esta fossa contém instalado um sistema de remoção de óleo que permite minimizar a sua descarga no efluente. O sub-efluente da fossa de DP/SP não é enviado em contínuo para a linha de Efluentes CPE, sendo que a fossa poderá estar vários dias a encher e só posteriormente ser vazada ao longo de um dado período.

- Caleira Central (CCC):
 - Descarga de vapor do tanque de óleo (SP-112 A/B);
 - Condensados do pré-aquecedor e aquecedor de RW;
 - Descarga de purgadores de vapor diversos.
- Caleira Direita (CCP):
 - Efluente líquido do piso da sala de *Jets* e *Candles*;
 - Efluente líquido do piso das SPM, que se deve ao arranque das máquinas, da sua lavagem, do entupimento da cuba de coagulação com restos de fibra, etc;
 - Abertura dos permutadores de calor do sistema 55 DMAC aquando da sua manutenção e limpeza;
 - Condensados do permutador que aquece o xarope (SP-104A a SP104F e SP-506A a SP-506D);
 - No caso de alguma anomalia poderão existir derrames nas bombas do sistema 55 DMAC, no sistema de limpeza dos *spinnerets* com DMAC da sala de *Jets* e *Candles*, nas bombas de DMAC do tanque de retenção e nas bombas de DMAC do coletor de excessos e segurança;

- Descarga de purgadores de vapor diversos.

Efluente da Área SR

O efluente da Área SR encontra-se subdividido nos seguintes sub-efluentes:

- Efluente SR-19-A:
 - Base da coluna de remoção de aminas;
 - Purga do sistema de arrefecimento do processo *Solvent Manufacture*;
 - Purgadores de vapor;
 - Ejetores e bombas de vácuo.
- Efluente SR-19:
 - Refrigeração de empanques mecânicos de bombas centrífugas de DMAC;
 - Bombas de vácuo.

Outros Efluentes

Para além dos efluentes das áreas descritas acima, a linha de Efluentes CPE recebe ainda os efluentes Domésticos e os efluentes provenientes do Laboratório e Instalação Piloto. Estes têm uma dimensão muito reduzida em comparação com os efluentes das áreas fabris.

Linha de Efluentes CPR

A linha de Efluentes CPR, por ter uma carga poluente muito reduzida, segue para o Tanque de Homogeneização (ETARI), onde permanece por cerca de 16h, promovendo a decantação de sólidos e diminuição da temperatura, sendo posteriormente descarregada no rio Tejo, respeitando os VLE estipulados no Anexo XVIII do Decreto-Lei 236/98, de 1 de agosto [6,14,17] – ver Tabela 1.3.

Tabela 1.3 – VLE estabelecidos no Anexo XVIII do Decreto-Lei 236/98 [14].

Parâmetro	Unidade	VLE ⁽¹⁾
pH	Escala Sorensen	6,0-9,0 ⁽²⁾
Temperatura	°C	Aumento de 3 °C ⁽³⁾
CBO5 (20 °C)	mg O2/L	40
CQO	mg O2/L	150
Sólidos Suspensos Totais (SST)	mg SST/L	60
Alumínio	mg/L Al	10
Ferro Total	mg/L Fe	2
Manganês Total	mg/L Mn	2
Cheiro		Não detetável na diluição 1:20
Cor		Não visível na diluição 1:20
Cloro Residual Disponível Livre	mg/L Cl2	0,5
Cloro Residual Disponível Total	mg/L Cl2	1
Fenóis	mg/L C6H5OH	0,5
Óleos e Gorduras	mg/L	15
Sulfuretos	mg/L S	1
Sulfitos	mg/L SO3	1
Sulfatos	mg/L SO4	2000
		10
Fósforo Total	mg P/L	3 (em águas que alimentem lagoas ou albufeiras) 0,5 (em lagoas ou albufeiras)
Azoto Amoniacal	mg N/L	10
Azoto Total	mg N/L	15
Nitratos	mg/L NO3	50
Aldeídos	mg/L	1
Arsénio Total	mg/L As	1
Chumbo Total	mg/L Pb	1
Cádmio Total	mg/L Cd	0,2
Crómio Total	mg/L Cr	2
Crómio Hexavalente	mg/L Cr (VI)	0,1
Cobre Total	mg/L Cu	1
Níquel Total	mg/L Ni	2
Mercúrio Total	mg/L Hg	0,05
Cianetos Totais	mg/L CN	0,5
Óleos minerais	mg/L	15
Detergentes (sulfato de lauril e sódio)	mg/L	2 ⁽⁴⁾

(1) Definido pela média aritmética das médias diárias referentes aos dias de laboração de um mês. O valor diário, determinado com base numa amostra representativa da água residual descarregada durante um período de vinte e quatro horas, não poderá exceder o dobro do valor médio mensal (a amostra num período de vinte e quatro horas deverá ser composta tendo em atenção o regime de descarga das águas residuais produzidas).

(2) O valor médio diário poderá, no máximo, estar compreendido no intervalo 5,0-10,0.

(3) Temperatura do meio recetor após a descarga de água residual, medida a 30m a jusante do ponto de descarga.

(4) O valor médio diário não poderá exceder o dobro do valor médio mensal.

A linha de Efluentes CPR resulta da junção dos efluentes resultantes de duas áreas fabris com as seguintes proveniências [6,17]:

Efluente da Área UT

O efluente da área de Utilidades resulta de:

- Rejeitado do sistema de osmose inversa;
- DIW dos potenciômetros do sistema de osmose inversa;
- Purga das torres de refrigeração (TW-A/B);
- Água de refrigeração das bombas de TW;
- DIW análise Silicímetros.

É na Área UT que se encontra o Tanque de Homogeneização (ETARI), sendo este composto por sete compartimentos, quatro de maior dimensão e três de menor, perfazendo um volume útil de 800 m³. Este tanque de homogeneização possibilita um tratamento físico do efluente, nomeadamente a decantação de sólidos, separação e retenção de óleo e o arrefecimento do efluente.

As lamas depositadas neste tanque, são removidas durante a paragem geral, que ocorre uma vez por ano [6].

Efluente da Área CB

A Área CB, sendo uma área predominantemente têxtil, não possui uma grande quantidade de efluente. Este efluente resulta de:

- Purga das bombas de vácuo das autoclaves;
- Condensados das autoclaves;
- Separador de gotas.

2. Estado da Arte

Geralmente, quando se referem diferentes tratamentos de efluentes, é habitual distinguir entre tratamentos físico-químicos e tratamentos biológicos.

Dadas as características dos processos de fabricação têxtil, um tratamento biológico é, por norma, mais difícil de implementar. A presença de metais pesados que afetam o crescimento dos microrganismos, o facto da maioria dos corantes usados não serem biodegradáveis e o elevado tempo necessário para tratar o efluente, são as maiores incompatibilidades para o uso deste tipo de tratamento. Um efluente tratado biologicamente tem também menor potencial em ser reciclado sem etapas adicionais de desinfecção ou filtração [19].

Contudo, também a implementação de um tratamento físico-químico compreende diversos desafios, como a formação e descarte de lamas e o espaço necessário para construção [20].

Na eventualidade de se aplicarem ambos os tratamentos, o efluente é em primeiro lugar sujeito ao tratamento físico-químico e em seguida ao tratamento biológico [21].

A maioria da carga poluente presente em efluentes industriais têxteis provém de produtos de acabamento, tensoativos, compostos inibidores, aditivos, substâncias ativas, compostos clorados e fosfatados, sais e corantes. Entre estes, os compostos que mais contribuem para a poluição dos meios hídricos são os corantes, principalmente pelo facto de provocarem alterações na coloração da água.

Existem vários tipos de corantes (ácidos, básicos, diretos, azóicos, corantes de cuba, de enxofre, reativos e complexos metálicos), usados amplamente por indústrias como a têxtil, cosmética, alimentar, etc. Existem mais de 100 000 corantes disponíveis no mercado, com uma produção anual (2012) contabilizada em cerca de 700 000 toneladas, sendo 10-50 % perdido como efluente [22].

Na indústria têxtil, esta grande diversidade de corantes e de outros produtos, usados extensivamente, contribui para uma composição dos efluentes industriais bastante variável e irregular [22].

Na Tabela 2.1 encontram-se representados alguns parâmetros, e respetivos intervalos, característicos de diversas operações da indústria de processamento têxtil.

Tabela 2.1 – Características de efluentes provenientes de indústrias têxteis (Adaptado de [22]).

Parâmetro	Lavagem	Branqueamento	Mercerização	Tingimento	Compósito
pH	10 - 12	8,5 - 11	8 - 10	9 - 11	8 - 10
SDT (mg/L)	12 000 - 30 000	2 500 - 11 000	2 000 - 2 600	1 500 - 4 000	5 000 - 10 000
SST (mg/L)	1 000 - 2 000	200 - 400	100 - 400	50 - 350	100 - 700
CBO5 (mg/L)	2 500 - 3 500	100 - 500	50 - 120	100 - 400	50 - 550
CQO (mg/L)	10 000 - 20 000	1 200 - 1 600	250 - 400	400 - 1 400	250 - 8 000
Cloretos (mg/L)	-	-	350 - 700	-	100 - 500
Sulfatos (mg/L)	-	-	100 - 350	-	50 - 300
Cor	-	-	Muito corado	Muito corado	Muito corado

Em seguida são abordados vários processos de tratamento de águas residuais industriais, essencialmente para a redução de parâmetros críticos na indústria têxtil como o CQO, CBO₅ e SST. São igualmente abordados processos de tratamento usados especificamente para a redução da concentração de compostos azotados, igualmente problemáticos na indústria têxtil.

Coagulação e Floculação

O processo de coagulação atua sobre partículas, carregadas negativamente que, por se repelirem entre si, não se aglomeram, permanecendo assim em suspensão ou sob a forma de coloides. Através da adição de compostos coagulantes com carga oposta, estas partículas são neutralizadas, o que possibilita a sua aglomeração e conseqüente sedimentação.

Uma rápida agitação é crucial para a obtenção de uma coagulação eficaz, uma vez que promove a dispersão do coagulante e a colisão entre partículas.

Entre os coagulantes mais usados estão o sulfato ferroso, calcário, alumínio, sulfato férrico e cloreto férrico.

Os aglomerados de partículas formados na coagulação – micro flocos – não têm dimensão suficiente para serem visíveis a olho nu [21,23].

Por sua vez, o processo de floculação funciona de forma complementar à coagulação. Este baseia-se na lenta agitação do efluente que promove a formação de flocos de maiores dimensões, visíveis a olho nu. Nesta etapa, é possível adicionar polímeros de elevado peso molecular que permitem fortalecer os flocos formados e contribuir para o seu aumento de peso, favorecendo a sua velocidade de sedimentação [23–25].

A etapa de floculação pode estender-se de 15 minutos a mais de uma hora [23].

Algumas vantagens e desvantagens deste processo são apresentadas na Tabela 2.2.

Tabela 2.2 – Vantagens e desvantagens da coagulação

Vantagens	Desvantagens
Processo simples	Formação de lamas que necessitam de tratamento posterior
Baixo custo vs. eficácia	Tempo necessário para todo o processo
Os compostos necessários são acessíveis e de baixo custo	

Eletrocoagulação

Existem várias variantes da técnica de coagulação, sendo uma das mais eficazes a eletrocoagulação.

Esta técnica tem vindo a ganhar popularidade devido à sua elevada versatilidade no tratamento de efluentes industriais e à sua vantagem em termos ambientais.

Economicamente, a eletrocoagulação é igualmente atrativa, tendo (Bayramoglu, Eyvaz e Kobya, 2006) determinado que o custo operacional de uma eletrocoagulação é 3,2 vezes inferior ao de uma coagulação química, no tratamento de efluentes industriais têxteis [26].

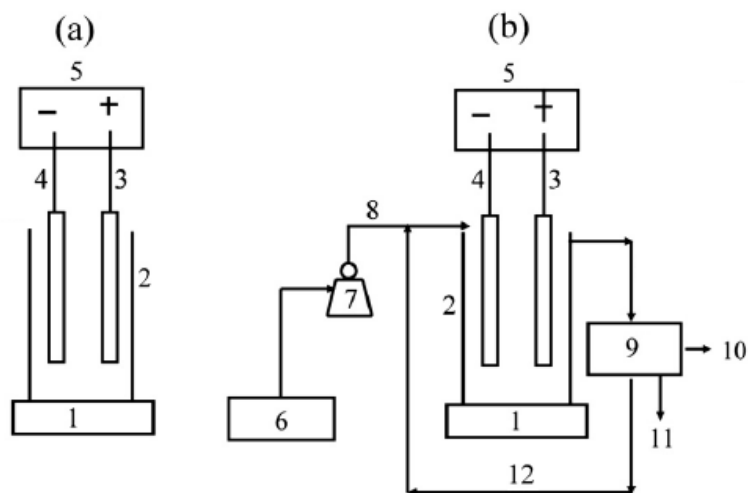
Em eletrocoagulação uma corrente elétrica é aplicada entre elétrodos metálicos que se encontram imersos no efluente, o que provoca a sua dissolução. Para uma eficiente remoção de poluentes e para uma minimização dos custos operacionais é necessário otimizar a condução de corrente elétrica. Um parâmetro crucial para esta otimização é a condutividade da solução aquosa [22].

Os iões metálicos, quando a um pH apropriado, formam uma grande variedade de espécies coagulantes e hidróxidos metálicos que destabilizam e agregam as partículas ou precipitam e adsorvem os compostos poluentes dissolvidos.

A pegada ecológica desta técnica é reduzida uma vez que o “eletrão” é o principal reagente utilizado, não sendo necessária a adição de químicos. Isto reduz bastante a formação de lamas e permite evitar a utilização da maioria dos compostos perigosos utilizados na maioria dos tratamentos químicos de efluentes [22].

O consumo energético necessário para a eletrocoagulação é relativamente baixo, sendo possível a utilização de processos sustentáveis como energia solar, eólica ou através de baterias [27].

Na Figura 2.1 é apresentado um diagrama que esquematiza uma instalação de eletrocoagulação em *batch* e em contínuo.



1 – Agitador magnético ; 2 – Célula de eletrocoagulação ; 3 – Ânodo ; 4 – Cátodo ; 5 - Fonte de energia
 6 – Reservatório ; 7 – Bomba ; 8 – Entrada de efluente ; 9 – Tanque de Sedimentação ; 10 – Saída de efluente tratado
 11 – Saída de lamas ; 12 - Reciclo

Figura 2.1 – Diagrama de eletrocoagulação (a) em batch e (b) em contínuo (Adaptado de [22]).

Como anteriormente referido, os iões coagulantes são formados *in situ*, passando pelas seguintes etapas [22]:

- Dissolução do ânodo;
- Formação de iões OH^- e H_2 no cátodo;
- Reações eletrolíticas na superfície dos eléctrodos;
- Adsorção do coagulante nas partículas coloidais;
- Remoção das partículas coloidais por sedimentação ou flotação.

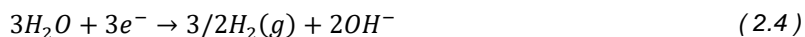
Um parâmetro bastante importante na eficiência de uma eletrocoagulação é a seleção do material constituinte dos eléctrodos. O material dos eléctrodos não deve ser tóxico para a saúde humana nem para o ambiente, sendo os materiais mais usados o alumínio, ferro, aço inoxidável, aço macio e grafite [22,28,29].

Para eléctrodos de ferro, as seguintes reacções ocorrem durante a eletrocoagulação [22]:

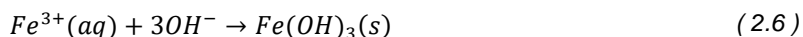
A reacção de oxidação que ocorre no ânodo:



A reacção de redução que ocorre no cátodo:



A reação global que ocorre durante a eletrólise:



Também a disposição dos elétrodos influencia, em grande medida, a eficiência de uma eletrocoagulação. Na Figura 2.2 representam-se os arranjos de elétrodos que se descrevem em seguida [22]:

a) Combinação em paralelo de elétrodos monopolares:

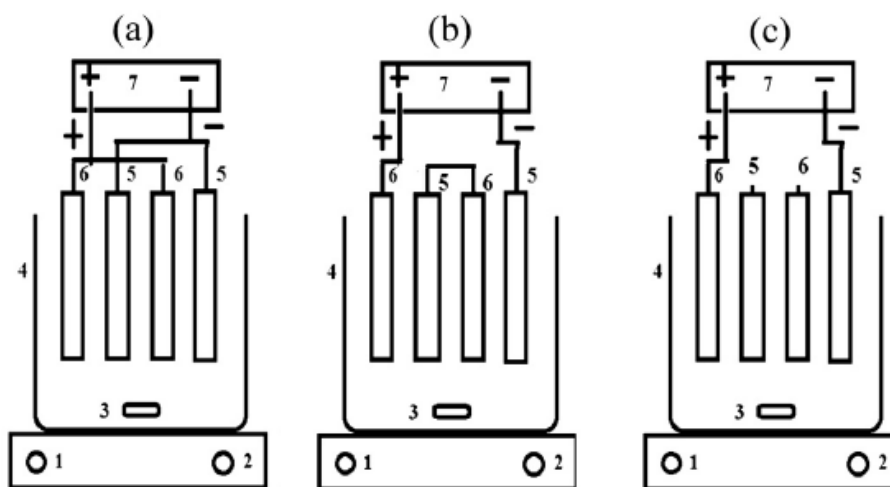
Os ânodos e os cátodos são combinados em paralelo, pelo que a corrente é dividida entre todos os elétrodos, para a resistência de células individuais. A combinação em paralelo requer uma diferença de potencial menor em comparação com combinações em série.

b) Combinação em série de elétrodos monopolares:

Neste tipo de arranjo, cada par de elétrodos sacrificiais é conectado internamente entre si.

c) Combinação em série de elétrodos bipolares:

Os elétrodos exteriores são ligados à fonte de energia enquanto que não há ligação elétrica entre os elétrodos interiores.



1 – Controlador de temperatura ; 2 – Controlador de agitação ; 3 – Agitador magnético ; 4 – Célula de eletrocoagulação
5 – Cátodo ; 6 – Ânodo ; 7 – Fonte de energia

Figura 2.2 – Diagrama de diferentes combinações de elétrodos: (a) Combinação em paralelo de elétrodos monopolares, (b) Combinação em série de elétrodos monopolares e (c) Combinação em série de elétrodos bipolares (Adaptado de [22]).

Segundo (Koby, Ulu, Gebologlu, Demirbas e S.Oncel, 2010), a combinação em paralelo de elétrodos monopolares é a mais econômica aquando o uso de elétrodos de ferro ou alumínio [30].

Em eletrocoagulação é possível recorrer ao uso de corrente direta (DC) ou corrente alternada (AC), contudo, a grande maioria dos estudos presentes na literatura recorrem a corrente direta.

Em (Vasudevan, Lakshmi e Sozhan, 2011) foi estudado o efeito do uso de corrente DC e AC para a remoção de cádmio de água, usando elétrodos compostos por uma liga de alumínio. Foi obtida uma remoção usando corrente DC de 97,5 %, com um consumo energético de 0,454 kWh/kL e pH 7, e 96,2 %, consumo energético de 1,002 kWh/kL e pH 7 usando corrente AC [31].

Apesar da utilização de corrente DC ser, geralmente, mais eficiente esta é mais propícia à corrosão dos elétrodos (passivação) o que, com o passar do tempo, dificulta a condução da corrente entre elétrodos, diminuindo a eficiência de remoção de poluentes [31]. É recomendado a limpeza periódica dos elétrodos para reduzir os efeitos da passivação dos elétrodos.

O pH ótimo para uma eletrocoagulação depende do poluente a remover, sendo que no tratamento de efluentes, devido à elevada variedade de compostos a remover, é adequado testar várias gamas de pH para determinar o pH ótimo de operação.

Também a densidade de corrente é um parâmetro relevante, da qual dependem a velocidade de crescimento e tamanho dos flocos, que afetam em grande medida a eficiência da operação. Aumentando a densidade de corrente, a velocidade de dissolução do ânodo aumenta igualmente, o que provoca um aumento na velocidade de formação de iões hidróxido, aumentando a formação de flocos e conseqüentemente, a eficiência de remoção de poluentes. Contudo, aumentando a densidade de corrente acima do seu valor ótimo não traz qualquer benefício uma vez que a velocidade de formação de flocos permanece constante, havendo um excedente no número de iões hidróxido. O mesmo se aplica ao tempo de eletrólise, que quanto mais extenso, maior a eficiência de remoção, não ultrapassando o tempo ótimo [22].

A concentração inicial de poluente afeta igualmente a eficiência da remoção de poluente, obtendo-se uma maior eficiência de remoção ao tratar concentrações mais baixas de poluente, dado que a quantidade de iões hidróxido pode não ser suficiente para fazer sedimentar todas as moléculas de poluente [32].

Após completado o tempo de eletrólise, a solução permanece em repouso para permitir a sedimentação das espécies coaguladas – tempo de retenção. A eficiência de remoção de poluentes aumenta com o aumento do tempo de retenção, contudo após o tempo de retenção ótimo, a situação começa a inverter-se, uma vez que as moléculas adsorvidas começam a sofrer dessorção [22].

Na Tabela 2.3 são apresentadas vantagens e desvantagens da eletrocoagulação relativamente à coagulação química.

Tabela 2.3 – Vantagens e desvantagens da EC em relação à coagulação química [22,28,29]

Vantagens	Desvantagens
Consegue remover compostos que não é possível remover por coagulação química	Possibilidade de formação de compostos clorados tóxicos em efluentes que contenham compostos orgânicos clorados
Não requer a adição de reagentes químicos e tem uma eficiência de remoção maior	Os ânodos sacrificiais requerem substituição periódica
Tempo de arranque nulo	Custo de operação mais alto caso o custo de eletricidade for elevado
Menor formação de lamas	Exige uma condutividade mínima, podendo ser necessário adição de sais ao efluente
Maior potencial de reutilização das lamas formadas	Passivação dos elétrodos

Processos Oxidativos Avançados

Processos oxidativos avançados ou processos de oxidação avançada (AOP), são utilizados para remoção de compostos não-biodegradáveis, difíceis de remover através de tratamento biológico.

Para reduzir a toxicidade dos compostos, nem sempre é necessária a sua oxidação total, sendo muitas vezes apenas levada a cabo uma oxidação parcial dos mesmos.

Existem vários níveis de degradação [9]:

- Degradação primária – alteração estrutural do composto;
- Degradação aceitável – alteração estrutural do composto, ao ponto de haver redução da sua toxicidade;
- Mineralização – conversão de carbono orgânico para CO₂;
- Degradação inaceitável – alteração estrutural do composto, resultando num aumento da sua toxicidade.

Estes processos baseiam-se na formação de radicais hidroxila (OH[•]) que têm um potencial oxidante elevado, reagindo com as espécies dissolvidas e iniciando uma cadeia de reações que levam à degradação dos compostos.

Estes processos diferenciam-se de outras formas de tratamento por degradarem os compostos presentes na água ao invés de os concentrarem ou transferir para outra fase, o que

constitui uma vantagem por não ser necessário descarte de resíduos formados durante o tratamento [9].

Os AOPs são geralmente aplicados para a obtenção de água com um elevado grau de pureza, tendo uma eficiência na remoção de poluentes bastante elevada. É possível encontrar na literatura estudos em que se aplicam AOPs ao tratamento de efluentes industriais têxteis, tendo obtido remoções de CQO na ordem dos 79% comparativamente a tratamentos biológicos em que se obteve reduções de 33% a 42% [33,34].

Estes processos, apesar de extremamente eficientes, têm associado um elevado custo de operação, motivo pelo qual a sua implementação prática é muitas vezes rejeitada.

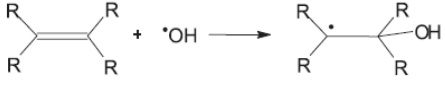
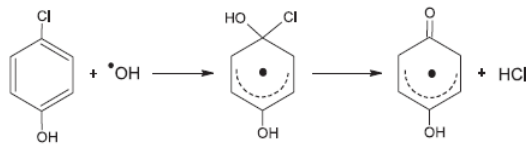
Na Tabela 2.4 são apresentadas vantagens e desvantagens dos processos oxidativos avançados.

Tabela 2.4 – Vantagens e desvantagens de AOPs [9]

Vantagens	Desvantagens
Formação de lamas bastante reduzida	Custos de operação elevados devido aos compostos usados e/ou à energia despendida
Eficiente no tratamento da maioria dos compostos orgânicos e de metais tóxicos	Formação de compostos intermediários potencialmente tóxicos
Também pode ser usado para desinfecção	
Instalação acessível	

Nestes processos, podem ocorrer diferentes tipos de reações, dependendo do poluente a ser removido. Estas reações podem ser de transferência eletrônica, reações radical-radical, abstração do átomo de hidrogénio e adição eletrofílica – Tabela 2.5.

Tabela 2.5 – Reações em processos oxidativos avançados [35]

Abstração do átomo de hidrogénio	Adição eletrofílica
<p>Estas reações acontecem, habitualmente, com compostos alifáticos.</p> <p>O radical hidroxilo rouba o átomo de hidrogénio ao composto e seguidamente, com a adição de oxigénio, é formado um radical peróxido que inicia uma sucessão de reações em cadeia, acabando por degradar o composto em CO₂, H₂O e sais inorgânicos.</p>	<p>(a) Trata-se da adição do radical hidroxilo a compostos com ligações π, formando radicais orgânicos, com elevado poder oxidante que reagem progressivamente, levando à degradação do composto.</p> <p>(b) Este tipo de reação também ocorre em clorofenóis pela quebra das ligações duplas do anel benzénico.</p>
$RH + \cdot OH \rightarrow R\cdot + H_2O$ $R\cdot + O_2 \rightarrow RO_2\cdot$	<p>(a)</p>  <p>(b)</p> 
Transferência Eletrônica	Reações Radical-Radical
<p>Estas reações decorrem em compostos em que a abstração do átomo de hidrogénio e a adição eletrofílica não é favorecida (Ex.: hidrocarbonetos clorados).</p>	<p>Nas reações radical-radical há consumo do radical hidroxilo, o que não favorece a eficácia de degradação dos compostos.</p>
$RX + \cdot OH \rightarrow RX\cdot + OH\cdot$	$2\cdot OH \rightarrow H_2O_2$ $H_2O_2 + \cdot OH \rightarrow HO_2\cdot + H_2O$

Existem vários tipos de AOPs como ozono/UV, peróxido de hidrogénio/UV, oxidação *Fenton*, foto-*Fenton* ou dióxido de titânio/peróxido de hidrogénio/radiação solar. Entre os processos de oxidação avançada, a oxidação de *Fenton* é a que tem menor tempo de reação e é habitualmente aplicada quando se pretende uma alta redução de CQO [36].

Oxidação de Fenton

A oxidação de *Fenton* consiste na reação entre sais de ferro com peróxido de hidrogénio em meio ácido, originando radicais hidroxilo que irão degradar os contaminantes presentes na água [9].



No âmbito do tratamento de águas residuais, este processo é bastante completo, permitindo a eliminação de poluentes orgânicos, a remoção de cor e de cheiro, diminuição dos parâmetros CQO e CBO₅, redução da toxicidade e melhoria na biodegradabilidade das águas.

Este é um processo simples, que não requer reagentes ou equipamentos complexos, sendo muito utilizado no meio académico e industrial, contudo, as quantidades de reagentes necessárias muitas vezes inviabilizam a aplicação industrial para tratamento de grandes caudais de água.

A concentração de ferro em solução é um fator crucial para a eficácia na remoção de poluentes, sendo a concentração ótima variável consoante a composição do efluente a tratar. Devem, por este motivo, ser efetuados testes laboratoriais para a determinação da concentração ótima [9].

Também a concentração de peróxido de hidrogénio afeta em grande medida a eficiência do processo sendo que, um excesso na concentração de H₂O₂ é prejudicial à decomposição de poluentes, passando a formar-se o radical peróxido – segundo a equação (2.10) – o qual tem um potencial de redução menor em relação ao radical hidroxilo [35].



A dosagem habitual para este processo é uma parte de Fe para 5 a 25 partes de peróxido de hidrogénio [9,35,37].

A adição de H₂O₂ deve ser feita lentamente, por forma a controlar a subida de pH e de temperatura.

As reações do processo de *Fenton* são favorecidas pelo aumento da temperatura, principalmente a temperaturas abaixo dos 20 °C. Contudo, acima dos 40-50 °C a reação é desfavorecida pela decomposição do H₂O₂ em oxigénio e água. A maioria das aplicações decorrem entre 20 e 40 °C, sendo espectável um considerável aumento de temperatura para concentrações de H₂O₂ entre 10 e 20 g/L [38].

O pH ótimo para a aplicação deste processo encontra-se entre 3 e 6, sendo que para um efluente com pH 6 é espectável a seguinte evolução de pH – Figura 2.3.

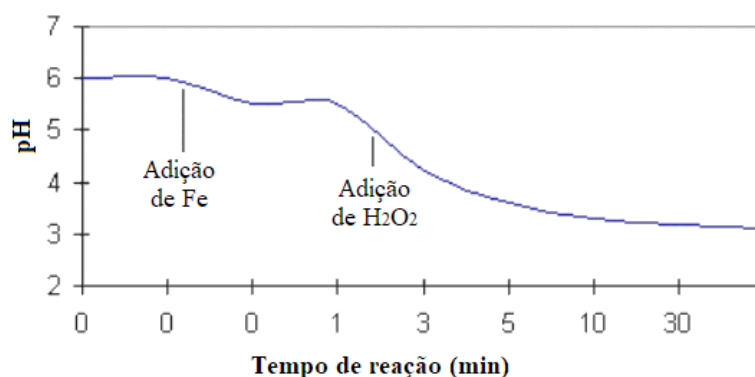


Figura 2.3 – Evolução típica do pH das reações de Fenton (Adaptado de [38]).

Este decréscimo no valor de pH é habitualmente monitorizado para garantir que a reação está a ocorrer conforme esperado e não está a ser inibida.

O tempo de reação irá sempre depender das variáveis anteriormente descritas, podendo em efluentes complexos e concentrados, a reação estender-se por várias horas. Nestes casos, poderá ser preferível proceder à reação em várias etapas, com adição de Fe e H₂O₂.

A presença de H₂O₂ residual poderá influenciar a análise ao efluente, sendo problemático determinar o fim da reação. Este H₂O₂ residual pode ser eliminado através de uma subida de pH para 7-10 ou por adição de uma solução de bissulfito.

O término da reação pode ser igualmente determinado pela mudança de cor do efluente, sendo que o mesmo tende a escurecer ao adicionar H₂O₂ e voltando a ganhar transparência no findar da reação [38].

Na indústria têxtil, a oxidação de *Fenton* é muitas vezes aplicada após passagem por processos físico-químicos como a coagulação-floculação, para a remoção de cor, odor e diminuição adicional dos níveis de CQO [35].

Na Tabela 2.6 são apresentadas as vantagens e desvantagens do processo de *Fenton*.

Tabela 2.6 - Vantagens e desvantagens do processo de *Fenton*

Vantagens	Desvantagens
Não é necessária fonte energética para ativar o peróxido de hidrogénio	Íons de ferro são consumidos mais rápido do que são regenerados
Processo de fácil operação e manutenção	Lama resultante contendo íons de ferro é cara e difícil de tratar
Tempo de reação mais curto entre AOPs	Fosfatos e outros compostos intermédios podem complexar o ferro, desativando-o

Adsorção

A adsorção é um processo em que um material em estado gasoso ou líquido forma uma camada monomolecular na superfície de um sólido. No âmbito de tratamento de águas a

adsorção em causa é de interface líquido-sólido. À espécie que se pretende remover dá-se o nome de adsorvato e ao material em que o adsorvato se acumula dá-se o nome de adsorvente.

Existem vários materiais usados como adsorventes sendo os principais o carvão ativado, polímeros sintéticos e adsorventes à base de sílica. Contudo, a adsorção em carvão ativado é a mais utilizada à escala industrial, sendo muitas vezes usada em tratamento de efluentes que já sofreram tratamento biológico, permitindo assim uma remoção adicional dos restantes compostos orgânicos dissolvidos [9].

Adsorção com carvão ativado

O carvão ativado provém de uma vasta variedade de materiais, como a madeira, o carvão, resíduos de petróleo, etc.

Existe carvão ativado com vários graus de porosidade [9]:

- Macroporos (> 25 nm);
- Mesoporos (> 1 nm e < 25 nm);
- Microporos (< 1 nm).

Existem dois tipos de carvão ativado, consoante o seu tamanho: carvão ativado em pó, que tem um diâmetro inferior a 0,074 mm e carvão ativado granulado, com um diâmetro superior a 0,1 mm. Os dois tipos de carvão ativado têm propriedades diferentes – ver Tabela 2.7 – Propriedades do carvão ativado (Adaptado de [9]). Tabela 2.7 – e conseqüentemente diferentes capacidades de adsorção.

Tabela 2.7 – Propriedades do carvão ativado (Adaptado de [9]).

Parâmetro	Carvão ativado granulado	Carvão ativado em pó
Área superficial (m ² /g)	700-1300	800-1800
Densidade (kg/m ³)	400-500	360-740
Densidade da partícula molhada (kg/L)	1,0-1,5	1,3-1,4
Tamanho de partícula (mm)	0,1-2,36	0,005-0,05
Humidade quando compacto (%)	2-8	3-10

O carvão ativado, após utilizado num processo de adsorção, pode ser regenerado, voltando a recuperar parcialmente as suas capacidades de adsorção – é possível uma recuperação total, contudo, é habitual uma perda de 4-10% da capacidade de adsorção [9].

A grande desvantagem deste processo é o preço do carvão ativado muito elevado o que, mesmo apesar deste ser regenerado, pode inviabilizar o tratamento de grandes caudais.

Uma forma de combater esta desvantagem económica é produzir carvão ativado a partir de resíduos sólidos que sejam descartados, contudo, tal nem sempre é possível.

Na Tabela 2.8 são apresentadas vantagens e desvantagens da adsorção com carvão ativado.

Tabela 2.8 – Vantagens e desvantagens da adsorção com carvão ativado [9, 39].

Vantagens	Desvantagens
Fácil instalação e manutenção	Necessários testes para determinar o melhor tipo de carvão ativado a aplicar
Eficácia na remoção da maioria de compostos orgânicos e clorados	Os poluentes são separados da água, mas não são eliminados
Fabricado com base em materiais acessíveis	Tem de ser substituído periodicamente
	Normalmente é inviável economicamente para o tratamento de grandes caudais

Sedimentação

Este processo é usado habitualmente após uma coagulação, com o objetivo de remoção de partículas em suspensão e flutuantes por meio da força da gravidade ou por força centrífuga. Ao utilizar a força da gravidade como meio para promover a sedimentação da matéria em suspensão, o custo operacional deste processo é altamente reduzido, ou mesmo nulo se custos associados às bombas forem desprezados.

Uma etapa de sedimentação pode remover 50 a 70 % dos sólidos suspensos totais de um efluente e reduzir de 25 a 40 % o seu CBO₅ [9].

O principal parâmetro de dimensionamento de um tanque de sedimentação é o caudal de água a tratar, sendo que deve igualmente ser considerada a variação do mesmo ao longo do período normal de laboração.

Flotação

A flotação é um processo muito usado após um processo de coagulação (à semelhança da sedimentação), no qual se removem partículas em suspensão através da introdução de bolhas de um gás, ao qual as partículas aderem e sobem até à superfície. Após as partículas se encontrarem à superfície procede-se à sua remoção.

Em tratamento de águas residuais, o gás habitualmente usado é o ar, sendo o processo muitas vezes referido como DAF (*Dissolved Air Flotation*). Neste processo, é possível a adição

de aditivos químicos (como o alumínio, sais ferrosos ou sílica ativada) que potenciam a adesão da matéria em suspensão, facilitando a sua posterior remoção.

Comparado com o processo de sedimentação, a flotação permite separar de forma mais rápida e mais eficiente partículas de sedimentação lenta. Contudo, este processo é naturalmente mais dispendioso, em relação ao processo de sedimentação [9].

Redução de Azoto Total

A presença de compostos azotados em águas superficiais resulta em inúmeros problemas ambientais que devem, veemente, ser evitados.

Um dos problemas mais recorrentes é a eutroficação das águas, causada por concentrações elevadas de espécies azotadas que favorecem o crescimento desmedido de algas e microrganismos, deixando as águas imundas, com mau odor e com falta de fauna piscícola [40].

Por este motivo, tem havido uma crescente aposta em tecnologias de tratamento de efluentes que permitam baixar as concentrações de compostos azotados, permitindo uma descarga em meio hídrico que não cause um impacto nocivo no ambiente aquático

É possível obter alguma redução de azoto através de tratamentos físico-químicos, contudo para uma remoção superior a 30% é aconselhada a aplicação de um tratamento biológico.

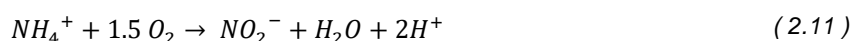
A abordagem mais comum na remoção de azoto de efluentes é o uso de tecnologias em que a biomassa se encontra em suspensão [9].

Biological nutrient removal (BNR)

Biological nutrient removal é o processo convencionalmente utilizado na remoção de azoto em águas, sendo este constituído por um passo de nitrificação e um sucessivo passo de desnitrificação.

Primeiramente, a amónia (NH₃) presente no efluente é oxidada a nitrito por bactérias autotróficas oxidantes de amónia (AOB) e, por sua vez, o nitrito é igualmente oxidado a nitrato por bactérias oxidantes de nitrito (NOB) – Nitrificação.

As equações (2.11) e (2.12) representam as reações que constituem a etapa de nitrificação.



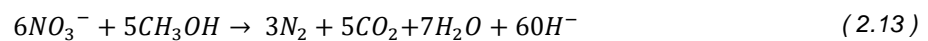
Por ser um processo autotrófico, a nitrificação pode decorrer simultaneamente à remoção de matéria orgânica, em reatores de biomassa em suspensão, fixa ou mistos [9, 41].

Após a nitrificação, é necessário um passo adicional para a conversão do nitrato em azoto gasoso (N₂) – Desnitrificação.

Nesta etapa, é obrigatória a existência de uma fonte de carbono, que age como dador de eletrões, enquanto as espécies azotadas funcionam como recetores.

Durante a desnitrificação são usadas bactérias heterotróficas em condições anóxicas (ausência de oxigénio). Caso haja oxigénio dissolvido as bactérias irão utilizá-lo ao invés do oxigénio presente nas moléculas de nitrato, não promovendo assim a sua degradação.

A equação (2.13) exprime a etapa de desnitrificação, na qual se usou CH₃OH como fonte de carbono, a título de exemplo [42].



Para o passo de nitrificação, decorrendo em condições aeróbicas, é necessário recorrer ao uso de sopradores que aumentem a quantidade de oxigénio dissolvido, o que implica um grande consumo de energia e, conseqüentemente um grande gasto económico.

Também a temperatura é um fator a ter em conta, uma vez que o processo de nitrificação é inibido a partir dos 50 °C, podendo ser necessário baixar a temperatura do efluente a tratar e, adicionalmente, controlar a temperatura no reator durante o decorrer do processo [9].

Do processo BNR, resulta um elevado volume de lamas, que necessitam de posterior tratamento e descarte o que, habitualmente implica um gasto económico adicional [43, 44].

Shortcut nitrogen removal (SNR)

Neste processo as NOB são substituídas por bactérias anammox (*anaerobic ammonia oxidation*), que convertem amónia (NH₃) em azoto (N₂) em dois passos.

O primeiro passo é de nitrificação parcial, etapa semelhante à descrita no processo anterior, mas em que metade da amónia é convertida em nitrito, não ocorrendo a subsequente conversão de nitrito em nitrato.

No segundo passo, decorre uma desamonificação anaeróbica, passo em que as bactérias anammox convertem cerca de 89% da amónia e dos nitritos em azoto, permanecendo 11% na forma de nitrato [43].



Apesar do processo SNR ser bastante promissor, a nitrificação/desnitrificação é atualmente o processo com mais provas dadas na remoção de azoto em águas residuais, mostrando-se viável em termos económicos e técnicos [40].

Na Tabela 2.9 encontram-se listadas as vantagens e desvantagens do processo SNR em relação ao processo BNR.

Tabela 2.9 – Vantagens e desvantagens do processo SNR em relação ao BNR [9], [40], [42], [43], [45].

Vantagens	Desvantagens
55-60 % de redução da energia consumida no arejamento	Período inicial de crescimento bacteriano mais longo comparativamente às bactérias AOB
Mais de 60 % de redução na quantidade necessária de oxigénio	Parte do azoto permanece na forma de nitrato após tratamento
Reduzida emissão de CO ₂	Desnitrificação consome matéria orgânica presente no efluente
Redução de 45 % na alcalinidade necessária	BNR mais aplicado à escala industrial
Não é necessária fonte de carbono	
Menor formação de lamas	
Menor volume ocupado	

3. Metodologia

Para atingir os objetivos propostos neste trabalho considerou-se essencial estabelecer uma ordem de trabalhos, definindo as sucessivas etapas para proceder corretamente à análise e à otimização do desempenho ambiental.

Na Figura 3.1 encontram-se representadas as etapas definidas no início do presente estudo, encontrando-se cada uma descrita nos subcapítulos seguintes.

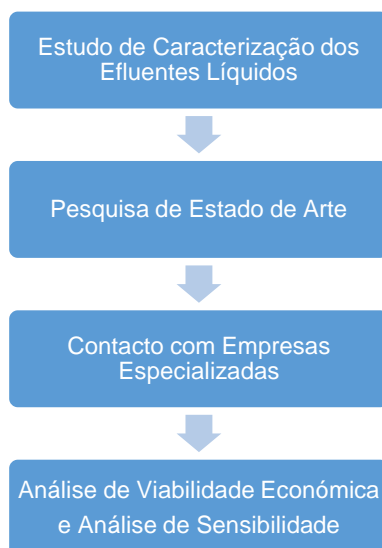


Figura 3.1 – Diagrama representativo das etapas estabelecidas para realização do presente trabalho.

3.1 Estudo de Caracterização dos Efluentes

Com o intuito de proceder à análise do desempenho ambiental, foi feito um estudo de caracterização dos efluentes líquidos, tendo como objetivo conhecer em maior detalhe os diferentes efluentes industriais quanto à sua carga poluente, quanto à sua proveniência e variabilidade.

A primeira etapa do presente estudo passou pela elaboração de um plano de testes para caracterização dos efluentes fabris. Durante a elaboração deste plano, foram tidas em consideração uma série de variáveis, que se esperavam ter alguma influência perante os resultados a obter, nomeadamente:

- Número de reatores em funcionamento na Área CP1 e CP2;
- Número de SPMs em funcionamento para produção de fibras acrílicas especiais e respetivo tempo de funcionamento;
- Número de SPMs em funcionamento para produção de precursor de fibra de carbono e respetivo tempo de funcionamento.

Os parâmetros da qualidade da água, a analisar em cada ponto de recolha, foram determinados com base nos registos históricos da Empresa e nos parâmetros estipulados na legislação em vigor (Regulamento 374/2016 para descarga no Sistema Multimunicipal e Decreto-Lei 236/98, de 1 de agosto para descarga em meio hídrico).

Idealmente, a melhor prática seria analisar todos os parâmetros estipulados na legislação em vigor, contudo, parte destes parâmetros foram dispensados em alguns pontos de recolha, por forma a diminuir os custos e o tempo associados a estas análises. Os parâmetros dispensados foram selecionados com base nos dados históricos dos efluentes líquidos, quando não se verificava uma tendência de incumprimento dos valores-limite legais.

Devido à grande quantidade de análises necessárias, estas foram delegadas a um laboratório externo à exceção dos parâmetros internos (teor de AN, DMA e DMAC) que foram analisados no laboratório interno.

Foram retiradas amostras tanto da linha de Efluentes CPE como dos sub-efluentes que o constituem (Efluente CP, Efluente DP/SP, Efluente SR-19-A e Efluente SR-19), da linha de Efluentes CPR e da Fossa da Área DP/SP, por ser a maior fonte de carga poluente do efluente da área DP/SP.

Para mitigar possíveis variações que ocorram em curtos espaços de tempo, com vista a obter resultados o mais realistas possíveis, todas as amostras analisadas foram preparações compostas de 24 horas, retiradas de hora a hora, à exceção do Efluente SR-19, Fossa DP/SP e da linha de Efluentes CPR por não existirem amostradores automáticos nestes pontos de amostragem.

Os parâmetros analisados em cada ponto de recolha encontram-se discriminados na Tabela 3.1, presente na página seguinte.

Tabela 3.1 – Plano de Caracterização dos Efluentes Líquidos da SGL Composites.

	Efluente Descarga ETAR	Efluente Descarga Rio	Sub-Efluentes Descarga ETAR				Fossa DP/SP	
			CP	DP/SP	SR-19-A	SR-19		
Parâmetros	CQO (mg O ₂ /L)	X	X	X	X	X	X	X
	CBO ₅ (mg/L)	X	X	X	X	X	X	X
	Azoto Total (mg N/L)	X	X	X	X	X	X	X
	Azoto Amoniacal (mg/L)	X	-	X	X	X	X	X
	Sulfatos (mg/L)	X	-	X	-	-	-	-
	Detergentes Aniônicos (mg/L)	X	-	X	-	-	-	-
	Óleos e Gorduras (mg/L)	X	-	X	X	X	X	X
	pH	X	X	X	X	X	X	X
	Temperatura (°C)	X	X	X	X	X	X	-
	SST (mg/L)	X	X	-	-	-	-	-
	Fósforo Total (mg/L)	X	X	X	X	X	X	X
	Cianetos Totais (mg/L)	X	-	-	-	-	-	-
	Fenóis (mg/L)	X	-	-	-	-	-	-
	Ferro Total (mg/L)	X	-	-	-	-	-	-
	Nitratos (mg/L)	X	-	-	-	-	-	-
	Nitritos (mg/L)	X	-	-	-	-	-	-
	Cobre Total (mg/L)	X	-	-	-	-	-	-
	Cloretos (mg/L)	X	-	-	-	-	-	-
	Sulfuretos (mg/L)	X	-	-	-	-	-	-
	Coliformes fecais (NMP/100mL)	X	-	-	-	-	-	-
	Condutividade (µS/cm)	-	X	-	-	-	-	-
Sulfitos (mg/L)	X	-	X	-	-	-	-	
AN (mg/L)	X	X	X	-	-	-	-	
DMAC (mg/L)	X	X	-	X	X	X	X	
DMA (mg/L)	X	X	-	X	X	X	X	

3.2 Estudo de Alternativas de Tratamento de Efluentes

No âmbito da otimização do desempenho ambiental do *site*, foram investigadas alternativas de tratamento passíveis de serem implementadas. Para tal, foram contactadas 16 empresas especializadas na área de tratamento de efluentes, tendo esses contactos resultado em múltiplas reuniões, visitas à fábrica e no envio de amostras para ensaios de tratabilidade dos efluentes.

O contacto com empresas especializadas foi complementado por um estudo do estado da arte no tratamento de efluentes líquidos, por forma a melhor analisar em termos técnicos e práticos, as propostas apresentadas.

3.3 Análise de Viabilidade Económica

Por forma a avaliar a atratividade das propostas obtidas, foi elaborado um estudo de viabilidade económica. Este estudo tem como finalidade avaliar os possíveis benefícios financeiros decorrentes da implementação de um projeto, sendo possível concluir se o investimento é, ou não, viável.

Na realização desta análise de viabilidade foi considerado um tempo de vida útil do projeto de 14 anos, período habitualmente considerado pela Empresa para este tipo de projetos de investimento. Na determinação da taxa de atualização foi também utilizada a taxa de desconto usualmente empregue pela empresa (11% ao ano), que se enquadra nos intervalos de WACC (*Weighted Average Cost of Capital*) calculados para Portugal no setor de materiais e construção (8,37-15,05%) e bens e serviços industriais (7,90-13,66%) [46]. Este estudo de viabilidade económica foi realizado a preços constantes, não contabilizando o efeito da inflação.

Para o cálculo do valor residual do investimento, foi considerada uma taxa de depreciação de 12,50% ao ano, taxa habitualmente empregue para máquinas e outras instalações industriais de uso específico [47].

Tabela 3.2 – Pressupostos definidos para a análise de viabilidade económica

Tempo de vida útil	Taxa de desconto	Depreciação
14 anos	11% ao ano, sem inflação	12,5%

Ao OPEX (*operational expenditure*) base das propostas obtidas, foi adicionado o custo de tratamento e descarte de lamas, não incluído nas mesmas.

Foi estimado pelas empresas consultadas uma produção de lamas de 1 ton/dia e usado o custo atual para o tratamento de resíduos, ao qual acresce o aluguer de 2 contentores de 12 m³ para recolha de lamas e o valor da Taxa de Gestão de Resíduos para 2019 [48].

Dada a variabilidade do processo, é impossível prever qual a carga poluente à saída de um sistema de tratamento pelo que foram criados três diferentes cenários, um otimista, um pessimista e um cenário base.

Caso fosse implementado um sistema de tratamento que permitisse descarga em meio hídrico, a Empresa passaria a descarregar todos os seus efluentes industriais no rio Tejo, desvinculando-se da ETAR Barreiro-Moita.

O custo de tratamento pago à ETAR Barreiro-Moita nos anos futuros foi estimado com base no valor, em €/m³, pago em 2018 e assumindo uma laboração de 360 dias, com um caudal médio de 85 m³/h.

Além do custo de tratamento, existe ainda o custo de descarga do efluente em meio hídrico depois de sofrer tratamento, que é igualmente cobrado pela ETAR Barreiro-Moita. Este valor foi assumido como igual ao valor pago em 2018. Também a componente de descarga da TRH associada ao efluente com atual descarga no rio Tejo foi considerada igual à fatura de 2018.

O custo de investimento do projeto não inclui o custo de obras civis, pelo que este valor não se encontra presente na análise de viabilidade económica.

De forma complementar à análise de viabilidade económica foi elaborada uma análise de sensibilidade, estudando o impacto de duas variáveis futuras na viabilidade do projeto:

- Preço de tratamento da ETAR Barreiro-Moita;
- Preço da componente de descarga da TRH.

De notar que, ao contrário do preço de tratamento da ETAR Barreiro-Moita, a variação do preço da componente de descarga da TRH influencia tanto a fatura paga à *Agência Portuguesa do Ambiente* (correspondente à descarga em meio hídrico), como a fatura paga à ETAR (correspondente à descarga em meio hídrico após tratamento).

Ambas as variáveis foram feitas variar entre -20% e +20%, com incrementos de 10 %.

4. Apresentação e Discussão de Resultados

4.1 Identificação e Dimensão do Problema

Custos

Antes de ser feita a ligação à ETAR Barreiro-Moita, todos os efluentes líquidos eram descarregados diretamente no rio Tejo, havendo um único custo associado ao tratamento e descarga de efluentes líquidos – a Taxa de Recursos Hídricos (TRH).

Na Figura 4.1 encontra-se representada a variação das faturas anuais associadas à componente de descarga em meio hídrico da TRH.

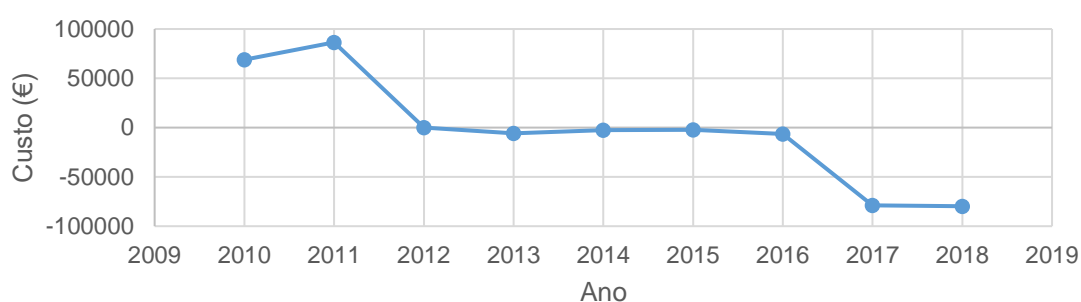


Figura 4.1 – Custos anuais associados à componente de descarga da TRH (valores codificados em relação ao ano 2012).

Neste gráfico é possível observar uma diminuição abrupta no ano de 2017, associada ao facto de se ter deixado de descarregar a totalidade dos efluentes líquidos no rio Tejo, passando a descarregar diretamente no meio hídrico apenas a linha de Efluentes CPR.

Em setembro de 2016, aquando estabelecida a ligação à ETAR Barreiro-Moita para tratamento da linha de Efluentes CPE, surgiu um novo encargo financeiro relativo à gestão dos efluentes líquidos. Este novo encargo veio contribuir para um aumento exponencial no custo total de gestão dos efluentes líquidos – Figura 4.2.

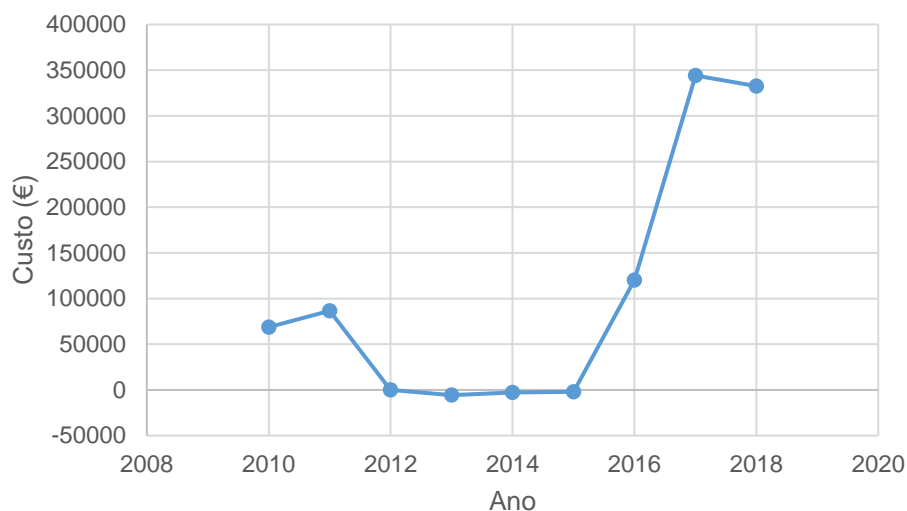


Figura 4.2 – Encargo total anual associado aos efluentes líquidos (valores codificados em relação ao ano 2012).

Atualmente, o custo associado à descarga de efluentes em meio hídrico é irrisório em comparação com o custo pago à ETAR Barreiro Moita para tratamento e descarga da linha de Efluentes CPE – Figura 4.3.

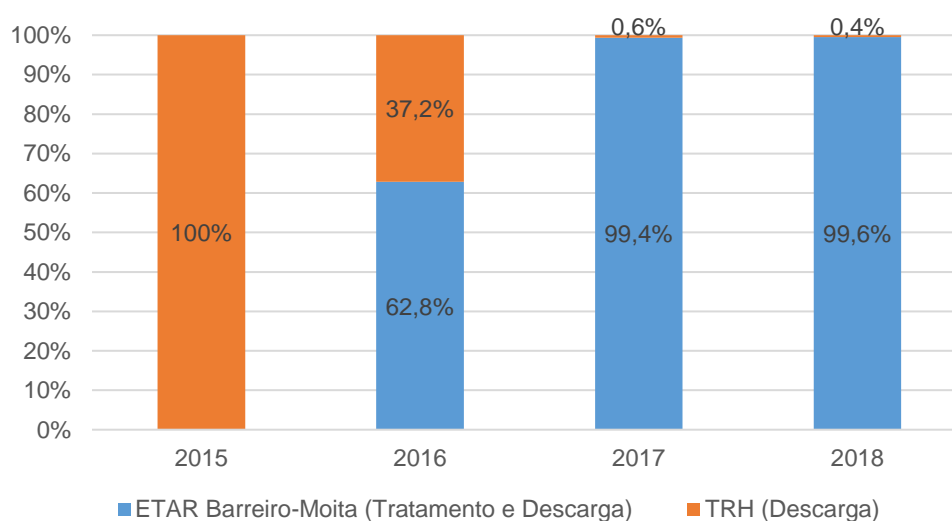


Figura 4.3 – Ponderação dos custos associados aos efluentes líquidos.

É então do interesse da Empresa que se estude a viabilidade de implementação de um sistema de tratamento de efluentes líquidos que permita reduzir os custos associados ao tratamento da linha de Efluentes CPE.

Não sendo viável a desvinculação da ETAR Barreiro-Moita, através do tratamento interno dos efluentes líquidos, deverá ser implementada uma solução que permita reduzir a carga

poluente da linha de Efluentes CPE para valores abaixo dos limites impostos pelo Regulamento n.º 374/2016.

Carga Poluente

Atualmente, os exigentes VLE para descarga na ETAR têm-se revelado desafiantes para a *SGL Composites*, sendo possível observar pelos gráficos presentes no Anexo II, onde se apresentam os registos das análises de rotina dos parâmetros CQO, Azoto Total e Azoto Amoniacal, desde que foi feita a ligação à ETAR e em que se contabiliza uma média mensal de 3 análises fora de especificação para o CQO, 3 para o Azoto Total e 4 para o Azoto Amoniacal.

Dada a elevada complexidade dos efluentes gerados na fábrica, foi traçado um plano de caracterização dos efluentes na tentativa de melhor identificar as origens do problema, tendo-se obtido os resultados presentes no Anexo III.

Os valores médios encontram-se representados nas páginas seguintes, na Tabela 4.1 e na Tabela 4.2, onde é possível concluir que a linha de Efluentes CPR está em cumprimento com a legislação em vigor (DL 236/98), respeitando os seus valores-limite de emissão, não sucedendo o mesmo no caso da linha de Efluentes CPE que, em média, apresenta valores acima do VLE estabelecido no Regulamento n.º 374/2016, para os seguintes parâmetros:

- CQO;
- Azoto Total;
- Azoto Amoniacal;
- Temperatura;
- Cianetos Totais.

Note-se que, apesar do valor médio de Cianetos Totais se encontrar acima do VLE, este valor resulta apenas de duas análises, uma com resultado 0,02 e outra com 1,2 mg/L (*vide* Anexo III). Este parâmetro não foi considerado crítico por comparação com os valores históricos das análises de rotina, em que não se observou um perfil recorrente de incumprimento do VLE estabelecido.

No caso da Temperatura, apesar dos resultados dos testes de caracterização indicarem que esta está acima do VLE estabelecido, estes valores poderão induzir em erro, uma vez que o local onde se efetua a medição se encontra bastante antes da ETAR, sofrendo arrefecimento ao longo do restante percurso.

Tabela 4.1 – Valores médios, resultantes do teste de caracterização, para a linha de Efluentes CPE e linha de Efluentes CPR

	Linha de Efluentes CPE	VLE Descarga ETAR	Linha de Efluentes CPR	VLE Descarga Rio	
Parâmetros	CQO (mg O ₂ /L)	1483	1000	32	150
	CBO ₅ (mg/L)	228	500	10	40
	Azoto Total (mg N/L)	205	150 (90 VLE)	1,9	15
	Azoto Amoniacal (mg/L)	135	60	n.d.	10
	Sulfatos (mg/L)	727	1000	n.d.	2000
	Detergentes Aniônicos (mg/L)	1,3	50	n.d.	2
	Óleos e Gorduras (mg/L)	22	100	n.d.	15
	pH	6,2	5,5-9,5	7,8	6,0-9,0
	Temperatura (°C)	52	30	24	Aumento de 3°C
	SST (mg/L)	119	1000	10	60
	Fósforo Total (mg/L)	0,17	20	0,94	10
	Cianetos Totais (mg/L)	0,61	0,5	n.d.	0,5
	Fenóis (mg/L)	0,16	1	n.d.	0,5
	Ferro Total (mg/L)	0,72	2,5	n.d.	2
	Nitratos (mg/L)	2,5	50	n.d.	50
	Nitritos (mg/L)	0,02	10	n.d.	n.d.
	Cobre Total (mg/L)	0,1	1	n.d.	1
	Cloretos (mg/L)	48	1000	n.d.	n.d.
	Sulfuretos (mg/L)	1,0	2	n.d.	1
	Coliformes fecais (NMP/100mL)	1,0	1E+08	n.d.	n.d.
	Condutividade (µS/cm)	n.d.	3000	1523	n.d.
	Sulfitos (mg/L)	99	n.d.	n.d.	1
	AN (mg/L)	7,0	n.d.	0,2	n.d.
DMAC (mg/L)	94	n.d.	4,5	n.d.	
DMA (mg/L)	1,8	n.d.	1,0	n.d.	

n.d. – Não determinado.

Tabela 4.2 – Valores médios, resultantes do teste de caracterização, para a fossa da área DP/SP e para os sub-efluentes constituintes da linha de Efluentes CPE.

	Linha de Efluentes CPE				Fossa DP/SP	
	CP	DP/SP	SR-19-A	SR-19		
Parâmetros	CQO (mg O₂/L)	1500	5018	499	26	19425
	CBO₅ (mg/L)	250	990	205	27	1485
	Azoto Total (mg N/L)	237	282	242	5,8	461
	Azoto Amoniacal (mg/L)	167	27	464	3,4	29
	Sulfatos (mg/L)	960	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.
	Detergentes Aniônicos (mg/L)	2,5	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.
	Óleos e Gorduras (mg/L)	4,6	56	4,4	2,7	54
	pH	5,5	7,8	8,8	7,7	6,6
	Temperatura (°C)	66	35	33	19	n.d.
	Fósforo Total (mg/L)	0,02	5,6	0,02	0,08	11
	Sulfitos (mg/L)	194	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.
	AN (mg/L)	0,7	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.
	DMAC (mg/L)	n.d.	1611	106	28	3345
	DMA (mg/L)	n.d.	65	9,2	9,4	25

n.d. – Não determinado;

Área CP – Área de Polimerização Contínua;

Área DP/SP – Área de Preparação do Xarope e de Extrusão;

Área SR – Área de Recuperação de Solvente.

Interessa então perceber qual o peso de cada sub-efluente em cada parâmetro crítico.

Para tal foram elaborados vários diagramas de Pareto, ferramenta que permite identificar quais as principais causas que devem ser combatidas para obter o máximo de resultados, permitindo assim focar recursos nas causas mais prioritárias. A análise de Pareto está ligada ao princípio de Pareto que defende que 80% dos problemas resultam de apenas 20% das causas [49].

Para o parâmetro CQO é possível verificar na Figura 4.4 que o efluente da área CP representa cerca de 59% da carga total da linha de Efluentes CPE e a junção dos efluentes da área CP e DP/SP representa cerca de 95% da mesma.

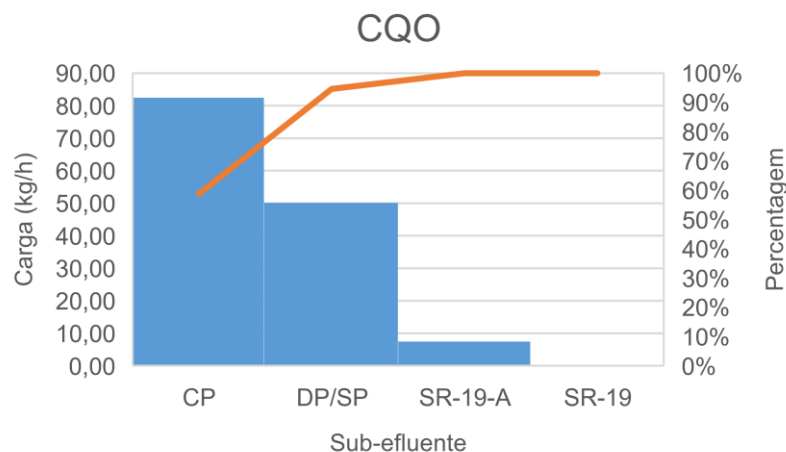


Figura 4.4 – Diagrama de Pareto para o CQO da linha Efluentes CPE.

Para o parâmetro CBO_5 é possível observar que o efluente da área CP representa cerca de 51% da carga total e a junção dos efluentes das áreas CP e DP/SP correspondem a cerca de 88% da carga da linha de Efluentes CPE – Figura 4.5.

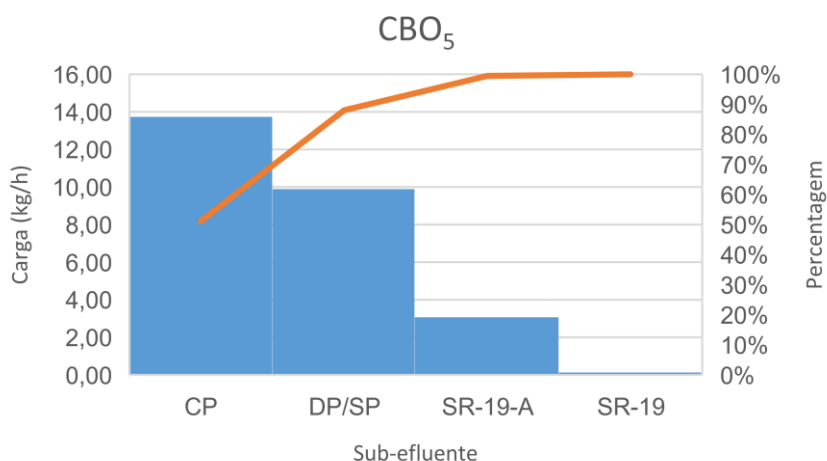


Figura 4.5 – Diagrama de Pareto para o CBO_5 da linha de Efluentes CPE.

Para o parâmetro Azoto Total é possível observar que o efluente da área CP constitui cerca de 67% da carga total e a junção dos efluentes das áreas CP e SR-19-A corresponde a cerca de 85% da carga da linha de Efluentes CPE – Figura 4.6.

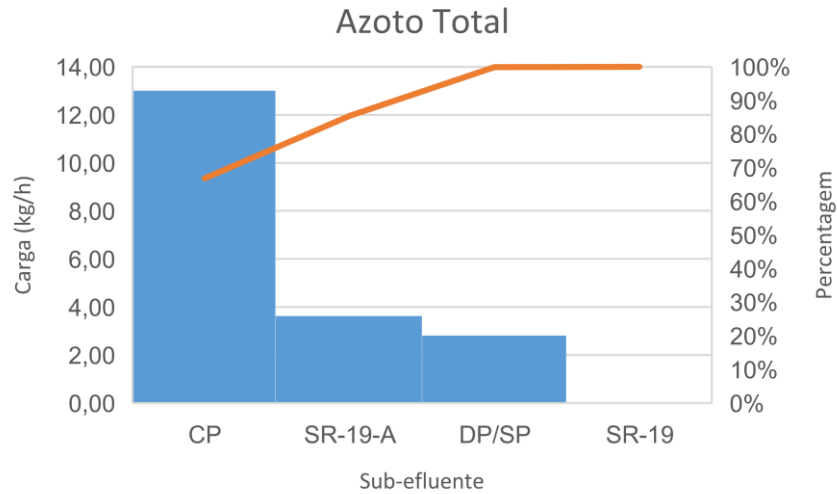


Figura 4.6 – Diagrama de Pareto para o Azoto Total da linha de Efluentes CPE.

Para o parâmetro Azoto Amoniacal é possível observar que o efluente da área CP constitui cerca de 56% da carga total e a junção dos efluentes das áreas CP e SR-19-A corresponde a cerca de 98% da carga da linha de Efluentes CPE – Figura 4.7.

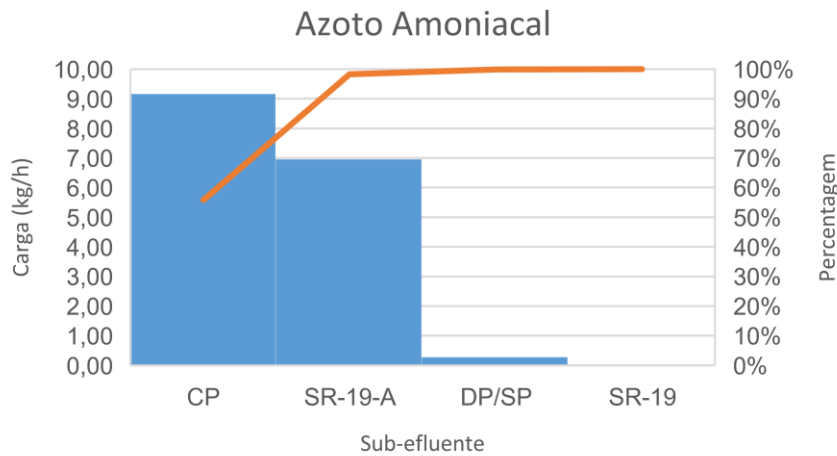


Figura 4.7 – Diagrama de Pareto para o Azoto Amoniacal da linha de Efluentes CPE.

Para o parâmetro Óleos e Gorduras é possível observar que o efluente da área DP/SP constitui cerca de 63% da carga total e a junção dos efluentes das áreas DP/SP e CP corresponde a cerca de 91% da carga da linha de Efluentes CPE – Figura 4.8.

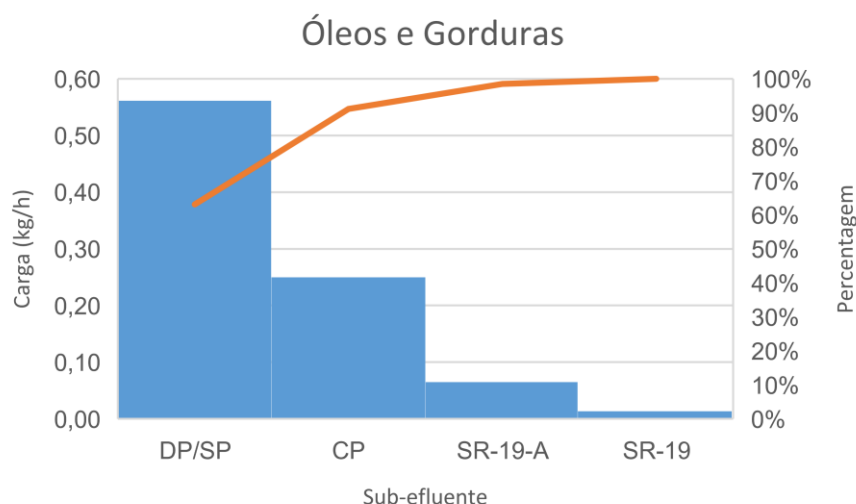


Figura 4.8 – Diagrama de Pareto para Óleos e Gorduras da linha de Efluentes CPE.

Conclui-se assim que o efluente da área CP é o maior contribuidor para a maioria dos parâmetros, sendo o efluente da área DP/SP também bastante problemático para os parâmetros CQO, CBO₅ e Óleos e Gorduras e o efluente SR-19-A para os parâmetros de azoto.

É então premente a redução da carga poluente da linha de Efluentes CPE, seja através da sua junção com a linha de Efluentes CPR, ou através da implementação de um sistema de tratamento de efluentes líquidos.

A solução mais simples que permitiria combater a elevada carga poluente da linha de Efluentes CPE, seria a junção da mesma com a linha de Efluentes CPR, diluindo a carga poluente do efluente entregue à ETAR. Contudo, tendo em conta que o preço pago à ETAR Barreiro-Moita é calculado por metro cúbico, esta alteração iria aumentar drasticamente o custo associado aos efluentes líquidos, sendo a sua implementação economicamente inviável.

Uma outra possibilidade seria passar a descarregar a totalidade dos efluentes líquidos no rio Tejo, o que não é possível fazer sem aplicação de tratamento prévio como é possível concluir pela Tabela 4.3.

Tabela 4.3 – Balanço à junção da linha de Efluentes CPE e linha de Efluentes CPR.

	Linha de Efluentes CPE + Linha de Efluentes CPR	VLE para Descarga no Rio
CQO (mg O ₂ /L)	883	150
CBO ₅ (mg/L)	137	40
Azoto Total (mg N/L)	121	15
SST (mg/L)	74	60
Fósforo Total (mg/L)	0,49	10

Resta então perceber se é necessário tratar a totalidade da linha de Efluentes CPE, ou se basta tratar o efluente de uma ou duas áreas – Tabela 4.4.

Tabela 4.4 – Possíveis abordagens de tratamento de vários sub-efluentes da linha de Efluentes CPE (os valores inferiores ao VLE para descarga em meio hídrico encontram-se assinalados a verde).

		Tratamento				VLE Rio
		CP	DP/SP	CP + DP/SP	CP + SR	
Parâmetros	CQO (mg/L)	680	1060	90	590	150
	CBO ₅ (mg/L)	154	200	38	116	40
	Azoto Total (mg/L)	76	196	43	33	15
	Azoto Amoniacal (mg/L)	85	190	82	3	10
	Óleos e Gorduras (mg/L)	8	4	0,93	7	15
	Fósforo Total (mg/L)	0,67	0,02	0,01	1	10
	Sulfitos (mg/L)	0	126	0	0	1
	AN (mg/L)	0	0,45	0	0	-
	DMAC (mg/L)	210	20	20	189	-
	DMA (mg/L)	10	2	2	8	-

Como é possível observar na Tabela 4.4, apesar dos valores apresentados não terem em conta a redução de carga poluente associada à junção da linha de Efluentes CPR, valores como o Azoto Total e Azoto Amoniacal impedem a descarga em rio por se encontrarem consideravelmente afastados do VLE para descarga em meio hídrico, pelo que se conclui que é obrigatório o tratamento da linha de Efluentes CPE como um todo.

Impacte do cenário produtivo na carga poluente da linha de Efluentes CPE

Ao analisar o Anexo III, no qual se encontram os resultados dos testes de caracterização efetuados e respetivos cenários produtivos, seria expectável encontrar alguma relação entre os diferentes fatores produtivos considerados e a carga poluente presente na linha de Efluentes CPE.

Uma vez que não se encontra qualquer relação entre a carga poluente dos efluentes e o número de SPMs em funcionamento ou o número de reatores em produção nas áreas CP1 e CP2, depreende-se por exclusão que os fatores preponderantes na variação da carga poluente dos efluentes líquidos são o tipo de acabamentos e corantes utilizados, as condições operatórias variáveis e possivelmente o funcionamento da SPM 10, para produção de precursor de fibra de carbono que, apesar de estar incluído no plano de caracterização, não foi possível, durante o decorrer do estágio, retirar uma amostra em que esta máquina se encontrasse parada.

4.2 Proposta de Tratamento

Em seguida é descrita a solução de tratamento apresentada pela *VentilAQUA*, que inicialmente, foi elaborada para o tratamento dos efluentes da área CP e DP/SP com base nos resultados dos testes de caracterização dos efluentes disponíveis até à data. Contudo, os últimos resultados obtidos demonstram que o efluente da área SR deve ser englobado no sistema de tratamento pelo que se considerou a inclusão deste efluente no sistema apresentado.

Uma vez que a linha de Efluentes CPE tem uma razão CBO_5/CQO de aproximadamente 0,15 um tratamento biológico será pouco eficiente visto que a matéria orgânica é pouco biodegradável. Para a eficiente aplicação de um processo biológico será necessário primeiramente aumentar a biodegradabilidade do efluente [50].

É neste âmbito que a *VentilAQUA* desenvolveu uma proposta de tratamento que consiste numa etapa de pré-tratamento baseado na tecnologia de eletrocoagulação que permitirá degradar os compostos presentes no efluente, favorecendo assim a sua tratabilidade.

Após a etapa de eletrocoagulação, o efluente passa por uma unidade de tratamento biológico baseado na tecnologia SBR (*Sequencing Batch Reactor*), constituindo assim uma solução eficaz, compacta e vantajosa no que toca aos custos operacionais e de construção civil, parâmetros que têm um grande peso na atratividade económica do projeto.

O tratamento em causa passará por 5 etapas descritas de seguida:

1. Acumulação e homogeneização
2. Controlo de pH
3. Tratamento eletroquímico (eletrocoagulação)
4. Tratamento biológico (SBR)
5. Espessamento e desidratação de lamas

Acumulação e homogeneização

Devido à elevada variação diária de caudais e de carga poluente, é imprescindível para o sistema de tratamento a existência de uma etapa de acumulação e homogeneização do efluente. Esta etapa é possível devido à instalação de um tanque de homogeneização antes da etapa de pré-tratamento eletroquímico. Este tanque de homogeneização irá permitir que o sistema de tratamento não tenha de lidar com as constantes variações de caudal e de composição, típicas do processo têxtil, e assim aumentar a eficiência de tratamento do sistema.

Por forma a otimizar a homogeneização do efluente e a precaver eventuais picos de concentração de poluente foi definido pela *VentilAQUA* um tempo de residência médio de cerca de 1 dia com um caudal de saída praticamente constante ao longo das 24 horas.

Este tanque será equipado com sistemas de arejamento e agitação, sendo o sistema de arejamento constituído por uma bomba de mistura água/ar, com aspiração de ar atmosférico,

permitindo assim evitar problemas de acumulação de resíduos decorrentes da existência de zonas mortas no tanque.

Medição e controlo de pH

A medição e controlo de pH é um passo crucial para a eficácia do sistema. Este controlo é efetuado a montante da etapa de pré-tratamento eletroquímico permitindo assim uma otimização das dosagens químicas nessa mesma etapa. Esta medição e controlo de pH será executada em linha, com recurso a bombas doseadoras automáticas de agentes neutralizantes de pH.

Tratamento físico/químico

Como anteriormente referido, o efluente a tratar tem um perfil fortemente refratário, contendo várias substâncias constituídas por anéis fenólicos, tensoativos, que resultam de produtos como corantes e acabamentos vários. É por isso necessário um meio quimicamente agressivo que permita quebrar as fortes ligações químicas dessas moléculas, libertando a matéria orgânica e tornando-a disponível para o metabolismo bacteriano, sendo usado como fonte de carbono e substrato.

Tal é conseguido através da implementação da tecnologia de eletrocoagulação proposta pela *VentilAQUA*, constituída por um conjunto de células de eletrocoagulação com eléctrodos metálicos, um total de 6 m³ de capacidade, sistema de arejamento, recolha e descarga de lamas e eventual cobertura para prevenção de emissões gasosas.

Tratamento biológico

Para a etapa de tratamento biológico, o efluente terá de ser elevado a dois tanques biológicos do tipo SBR, o que será conseguido através de um sistema de bombagem a colocar no tanque de homogeneização. A utilização de dois tanques de oxidação biológicos permite uma melhor eficiência energética e melhor gestão do efluente. O controlo do sistema de bombagem será assegurado pelo sistema de controlo inteligente *SmartSBR by VentilAQUA*. Este sistema de controlo inteligente permitirá colmatar variações críticas de volume de efluente disponível para tratamento.

Os tanques biológicos serão operados numa sequência de 4 etapas, que funcionarão em *loop*:

1. Carga do reator biológico;
2. Tratamento do efluente;
3. Sedimentação;
4. Descarga do reator biológico.

O arejamento dos tanques será assegurado através de bombagem de ar atmosférico, recorrendo a sopradores e sendo difundido e dissolvido a partir da base dos tanques em que se encontra uma rede de difusores de micro-bolha.

Dadas as características deste tipo de tratamento, não é necessária uma etapa extra de sedimentação ou de recirculação de lamas o que constitui uma poupança energética considerável.

Espessamento e desidratação de lamas

As lamas que resultam dos tanques de oxidação biológica são enviadas para um tanque de espessamento e, posteriormente para uma unidade de desidratação centrífuga. A água resultante da prensagem das lamas é enviada de novo para os tanques de oxidação biológicos. Por fim, as lamas desidratadas serão extraídas e entregues a uma empresa exterior de tratamento de resíduos.

No Anexo V encontra-se o diagrama de processo do sistema de tratamento apresentado pela VentilAQUA, modificado para inclusão do efluente da Área SR no sistema de tratamento.

Não é possível estimar ao certo com que carga poluente o efluente irá ser descarregado no rio após passagem pelo tratamento proposto pela VentilAQUA, isto porque, apesar do dimensionamento dos equipamentos ser feito para uma concentração de saída nula, este cenário nunca se verifica. Questionada acerca desta questão, a empresa forneceu uma estimativa da carga poluente à saída do tratamento, apresentada na Tabela 4.5.

Tabela 4.5 – Estimativa da carga poluente do efluente à saída do tratamento proposto.

CQO (mg/L)	CBO₅ (mg/L)	Azoto Total (mg/L)	Detergentes Aniônicos (mg/L)
100 - 125	20 - 30	< 15	≈ 0

Contudo, uma vez que estes valores constituem apenas uma estimativa, foram criados 3 cenários distintos para a concentração hipotética, no momento da descarga em meio hídrico do efluente final que, será a junção da linha de Efluentes CPE e da linha de Efluentes CPR – Tabela 4.6.

Tabela 4.6 – Cenários hipotéticos para a carga poluente no momento de descarga do efluente final.

Parâmetros	Cenário Pessimista	Cenário Base	Cenário Otimista	VLE¹
CQO (mg/l)	150	79	32	150
CBO ₅ (mg/l)	40	19	10	40
Azoto total (mg/l)	15	10	2	15
Fósforo total (mg/l)	1	1	1	10

(1) Estabelecido no Decreto-Lei 236/98, de 1 de agosto

Estes valores terão impacte na análise de viabilidade económica uma vez que afetam o custo da componente de descarga em meio hídrico da TRH, mediante a concentração de descarga.

Foi criado um cenário pessimista assumindo o pior cenário possível, que seria a descarga com concentrações equivalentes ao VLE para descarga em meio hídrico, excetuando o valor do fósforo total, por este já se encontrar bastante baixo atualmente.

O cenário base foi criado para estimar a carga poluente final ao juntar o efluente tratado (tendo em conta os valores estimados pela *VentilAQUA*) com o efluente que atualmente tem descarga no rio Tejo.

O cenário otimista corresponde a uma descarga do efluente final com uma carga poluente equiparável à carga poluente atual da linha de Efluentes CPR.

Ações de Melhoria

Existem alguns estudos e ações que poderão ser abordados no âmbito de uma possível redução da carga poluente no efluente final e que não foram abordados no âmbito da presente tese.

Descrevem-se em seguida duas potenciais abordagens.

Redução da formação de AAP à saída do reator

De acordo com [17], os elevados valores de CQO no efluente da Área CP devem-se, em grande medida, à presença de AAP.

À saída dos reatores onde ocorre a reação de polimerização o pH é bruscamente elevado – de 3,0 para 4,2 – para impedir que os monómeros remanescentes continuem a reagir, formando polímero e causando incrustações nas tubagens.

Num estudo feito à cinética da reação do AAP [18], concluiu-se que a reação de formação deste sal é favorecido por um pH mais básico. Mediante esta conclusão, a formação de AAP poderia ser reduzida se, à saída dos reatores da área CP, não se elevasse tanto o pH. Contudo, foi feito um estudo pela empresa em que se testou esta hipótese, tendo descido o pH à saída do reator, de 4,2 para 3,8 e observando-se que estes valores de pH não inibiam convenientemente a reação de polimerização, formando incrustações nas tubagens a jusante.

Uma outra abordagem seria oxidar o AAP à saída do reator, por exemplo através do arejamento da suspensão, o que provocaria a degradação do AAP. Esta solução terá de ser testada de forma a perceber que implicações teria para o polímero e monómeros presentes na suspensão, que se pretendem recuperar nas colunas SS e MS.

Nível mínimo de líquidos na cuba TMF

Como descrito anteriormente no ponto 1.4, uma das proveniências do efluente da Fossa do DP/SP são as cubas TMF. Estas cubas, onde são aplicados acabamentos à fibra, são vazadas para a Fossa do DP/SP em arranques e paragens de SPMs e transbordam continuamente para a mesma quando as SPMs se encontram em funcionamento.

Sabendo que os líquidos presentes na cuba TMF contribuem em grande medida para a carga poluente do efluente do DP/SP, uma ação que permitiria reduzir este impacto seria funcionar com as cubas TMF num nível mínimo de líquido, por forma a reduzir o seu transbordo para efluente.

A implementação desta medida em termos práticos é um desafio pois a redução do nível de líquidos na cuba TMF pode prejudicar a qualidade da fibra. Não se observando perda na qualidade, a implementação desta medida constituiria uma poupança em termos económicos, uma vez que um menor volume de acabamento seria desperdiçado (5 a 10 m³/dia de acabamento) e igualmente uma melhoria em termos ambientais, sem acarretar qualquer desvantagem para a Empresa.

4.3 Análise de Viabilidade Económica

No presente capítulo é feito o estudo de viabilidade económica do projeto proposto pela *VentilAQUA*. Os valores apresentados pela *VentilAQUA* são para o tratamento de 65 m³/h, correspondentes ao tratamento dos efluentes das áreas CP e DP/SP.

Uma vez que não se espera um aumento considerável nos custos com a inclusão do efluente da área SR no sistema de tratamento, foi elaborada a análise de viabilidade para os valores disponibilizados. Não obstante, deverá ser solicitada uma reformulação da proposta, com inclusão do efluente da área SR.

Na Tabela 4.7 são apresentados os preços das várias operações que constituem a solução de tratamento apresentada pela *VentilAQUA*. A soma destes custos constitui o CAPEX (*capital expenditure*) inicial, ou seja, o valor de investimento inicial.

Tabela 4.7 – Custo de Investimento da proposta apresentada pela *VentilAQUA*.

Preço por Operação Unitária	
Gradagem do efluente	56 250 €
Homogeneização e elevação	144 250 €
Eletrocoagulação	161 200 €
Oxidação biológica	113 140 €
Desidratação de lamas	131 864 €
Quadro elétrico e comando	34 710 €
Total	641 414 €
(Opcional) Filtração e desinfecção	249 850 €
Total com filtração e desinfecção	891 264 €

A etapa de filtração e desinfecção, que tem como intuito o reaproveitamento do efluente, não foi considerada nesta análise de viabilidade económica por constituir um acréscimo de cerca de 40% no investimento inicial, o que à partida inviabilizaria todo o investimento. Entendeu-se, por isso, que o reaproveitamento do efluente deve ser contemplado num outro estudo em que se determinem possíveis aplicações e a viabilidade das mesmas.

Além do custo de investimento, para a realização da análise de viabilidade é necessário contabilizar os custos operacionais associados à implementação do sistema de tratamento.

Ao sistema de tratamento apresentado pela *VentilAQUA* estão associados custos de mão de obra, produtos de tratamento, energia elétrica e tratamento de lamas.

Em termos de mão de obra é necessário um operador por cada turno para garantir o controlo e manutenção da instalação, tarefa que deverá levar, em média, 1h por turno, resultando num custo de 36€ por dia – Tabela 4.8.

Tabela 4.8 – Custo de mão de obra associados à operação do sistema de tratamento.

Mão de Obra	Operador	Total diário
Controlo e manutenção	3	36 €

Serão ainda necessários agentes neutralizadores de pH para a correção automática do processo biológico e um polieletrólito para favorecer a floculação após a etapa de eletrocoagulação – Tabela 4.9. Para os agentes neutralizadores de pH considerou-se o uso de ácido sulfúrico e soda cáustica por já se encontrarem disponíveis na fábrica.

Tabela 4.9 – Custo de produtos químicos necessários na operação do sistema de tratamento.

Produtos Químicos	Quantidade ppm	Quantidade kg/dia	Total diário
Neutralizadores	400	816	199,92 €
Polieletrólito	2,6	5,3	15,91 €

Também o consumo de energia elétrica tem um impacto significativo nos custos de operação – Tabela 4.10. No Anexo IV encontram-se discriminados os vários equipamentos que contribuem para o consumo de energia elétrica do sistema de tratamento.

Tabela 4.10 – Custo de energia elétrica associado à operação do sistema de tratamento.

Energia elétrica	kW h / dia	Total diário (€)
	1478,73	118,30

Por fim, o custo de operação mais dispendioso está associado ao tratamento de uma tonelada diária de lamas. Como é possível observar pela Tabela 4.11, este custo é compreendido pelo custo de tratamento numa empresa exterior, no aluguer de 2 contentores de 12 m³, e no pagamento da Taxa de Gestão de Resíduos (TGR) em vigor, para a qual se considerou o valor estabelecido para o ano de 2019 [48].

Tabela 4.11 – Custo de tratamento de lamas resultantes do sistema de tratamento.

Custo de tratamento (€/ton)	Aluguer de contentor (€/un)	TGR 2019 (€/ton)	Custo diário (€/dia)
107 €	170 €	9,90 €	456,90 €

À soma de todos os custos de operação dá-se o nome de OPEX (*operational expenditure*). Este valor, apesar de tipicamente não servir como indicador de viabilidade económica, foi estimado para o sistema de tratamento apresentado pela *VentilAQUA* permitindo assim estabelecer um termo comparativo entre os gastos operacionais atuais e futuros. É possível observar na Tabela 4.12 que é possível obter uma redução do custo operacional relativo à gestão de efluentes na ordem de 54-58%.

Tabela 4.12 – Custo de operação referente ao tratamento de efluentes no ano de 2018 vs. Custo de operação da proposta da *VentilAQUA* nos vários cenários criados.

	OPEX (€/m ³)	
	<i>VentilAQUA</i>	Atual (2018)
Cenário Pessimista	0,2765	0,5978
Cenário Base	0,2611	
Cenário Otimista	0,2514	

Cenário pessimista – descarga com concentrações equivalentes ao VLE para descarga em meio hídrico, excetuando o valor do fósforo total.

Cenário base – junção do efluente tratado (tendo em conta os valores estimados pela *VentilAQUA*) com o efluente que atualmente tem descarga no rio Tejo.

Cenário otimista – descarga do efluente final com carga poluente equiparável à carga poluente atual da linha de Efluentes CPR.

Na Tabela 4.13 encontram-se representados os resultados da análise de viabilidade económica.

Tabela 4.13 – Resultados da análise de viabilidade económica.

	Payback Time (anos)	VAL	TIR	TIR Modificada	Índice de Rendibilidade Líquido
Cenário Pessimista	3 anos, 7 meses e 10 dias	879 585,31 €	33,48%	18,94%	2,37
Cenário Base	3 anos e 4 meses	1 038 832,04 €	36,50%	19,65%	2,57
Cenário Otimista	3 anos e 2 meses	1 120 859,50 €	38,38%	20,06%	2,70
Critério de Viabilidade	< 14	> 0	> 11 %	> 11 %	> 1

É possível observar que os três cenários criados se encontram dentro dos critérios de viabilidade, sendo que o período de retorno de investimento, parâmetro com mais peso na tomada de decisão de investimento por parte da Empresa, varia entre 3 anos e 2 meses e 3 anos, 7 meses e 10 dias, enquanto que o Valor Atual Líquido varia entre 1 milhão e 120 mil euros

e 880 mil euros o que, comparado com o investimento inicial de 640 mil euros, demonstra uma forte atratividade do investimento em análise.

Apesar destes resultados atribuírem ao projeto um alto nível de atratividade, existem algumas variáveis que poderão influenciar estes indicadores e, conseqüentemente a viabilidade do projeto. Por esse motivo, foi elaborada uma análise de sensibilidade que se descreve de seguida.

4.4 Análise de Sensibilidade

Existem variáveis que poderão influenciar a viabilidade futura do projeto e, sendo a sua evolução imprevisível, considerou-se sensato estudar o seu efeito mediante possíveis oscilações.

As variáveis a analisar são:

- Preço (em €/m³) pago à ETAR Barreiro-Moita para tratamento da linha de Efluentes CPE;
- Preço (em €/m³) pago à APA (Agência Portuguesa do Ambiente) pela componente de descarga da TRH.

Ambas as variáveis foram estudadas para oscilações de -20%, -10%, 10% e 20% do seu valor base.

Os resultados obtidos para o cenário base encontra-se abaixo representado e os resultados obtidos para os cenários Otimista e Pessimista encontram-se representados no Anexo V.

Analisando da Figura 4.9 à Figura 4.14, é possível concluir que o preço pago à ETAR Barreiro-Moita para tratamento da linha de Efluentes CPE é a variável mais sensível, conduzindo a variações maiores quando comparado com o preço pago à APA pela componente de descarga da TRH, a qual não provoca variações muito significativas nos parâmetros de viabilidade do projeto.

Como seria expectável, uma variação negativa no preço pago à ETAR Barreiro-Moita torna o investimento menos viável aliviando os custos atuais no tratamento dos efluentes e, conseqüentemente, diminuindo os fluxos de caixa do projeto. Para as variações de -20% a +20% o tempo de retorno de investimento pode variar de cerca de 5 anos e 9 meses a cerca de 2 anos e 8 meses, enquanto que o VAL poderá variar de 446 mil euros a 1 milhão e 630 mil euros, respetivamente.

Para o preço pago à APA pela componente de descarga da TRH acontece o oposto, correspondendo uma variação negativa do mesmo a um aumento da viabilidade do investimento. Neste caso, para as variações de -20% a +20% o tempo de retorno de investimento pode variar entre 3 anos, 3 meses e 22 dias e 3 anos, 4 meses e 6 dias, enquanto que o VAL pode variar entre 1 milhão e 50 mil euros e 1 milhão e 27 mil euros, respetivamente.

É possível concluir que o preço pago à APA pela componente de descarga da TRH é um fator pouco sensível para os indicadores económicos estudados.

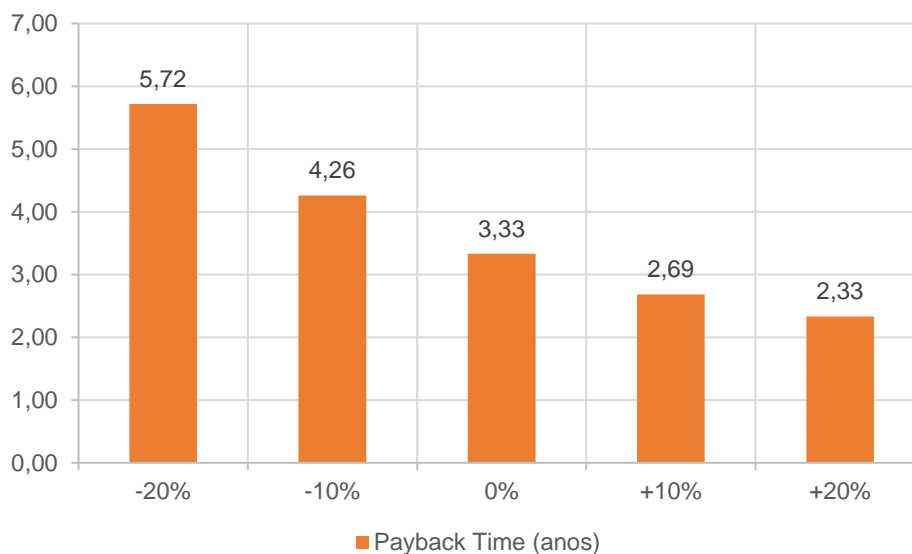


Figura 4.9 – Análise de Sensibilidade ao preço pago à ETAR Barreiro-Moita, referente ao cenário Base para o parâmetro Payback Time.

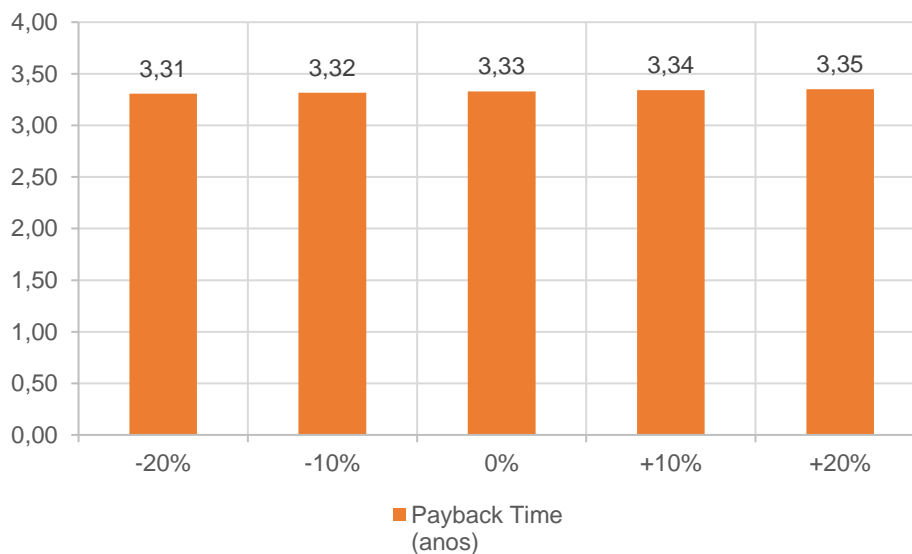


Figura 4.10 – Análise de Sensibilidade ao preço pago pela componente de descarga da TRH, referente ao cenário Base para o parâmetro Payback Time.

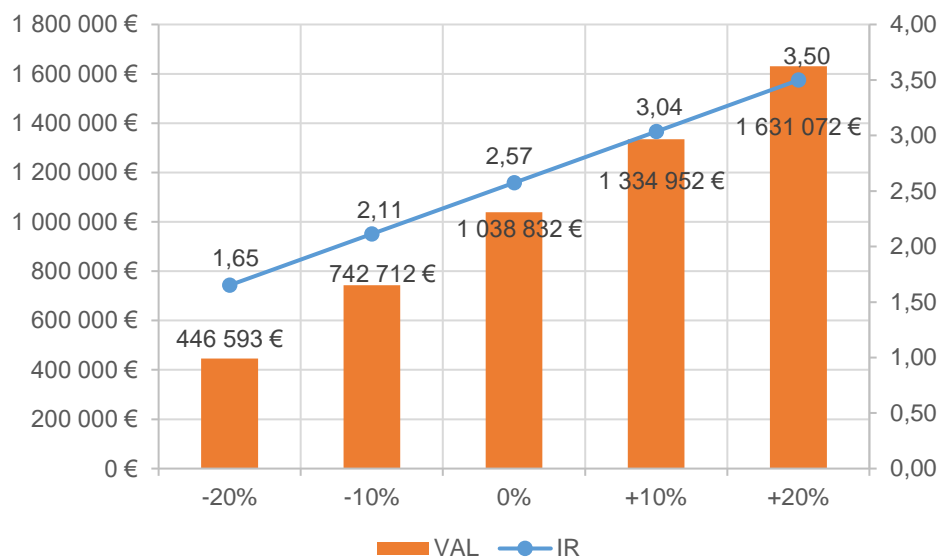


Figura 4.11 – Análise de Sensibilidade ao preço pago à ETAR Barreiro-Moita, referente ao cenário Base para os parâmetros Valor Atual Líquido e Índice de Rentabilidade.

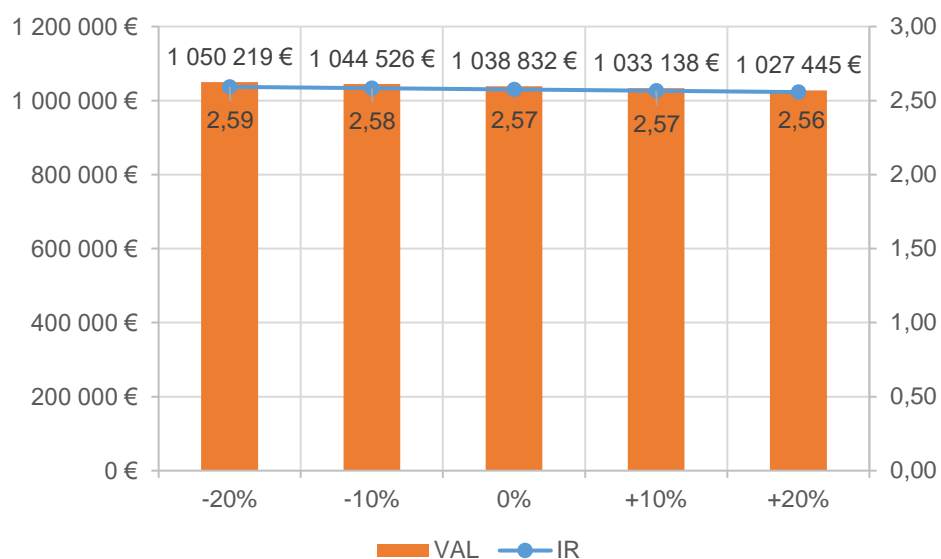


Figura 4.12 – Análise de Sensibilidade ao preço pago pela componente de descarga da TRH, referente ao cenário Base para os parâmetros Valor Atual Líquido e Índice de Rentabilidade.

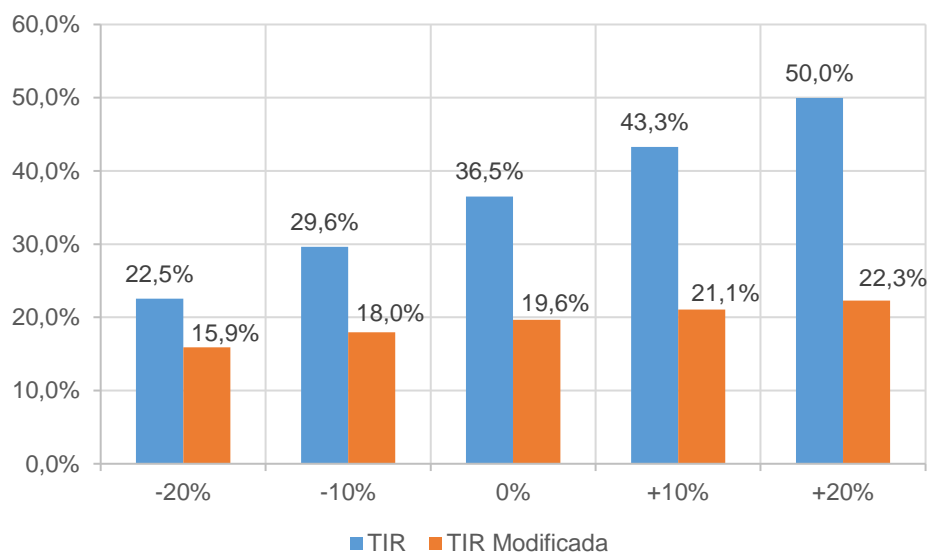


Figura 4.13 – Análise de Sensibilidade ao preço pago à ETAR Barreiro-Moita, referente ao cenário Base para os parâmetros Taxa Interna de Rentabilidade e Taxa Interna de Rentabilidade Modificada.

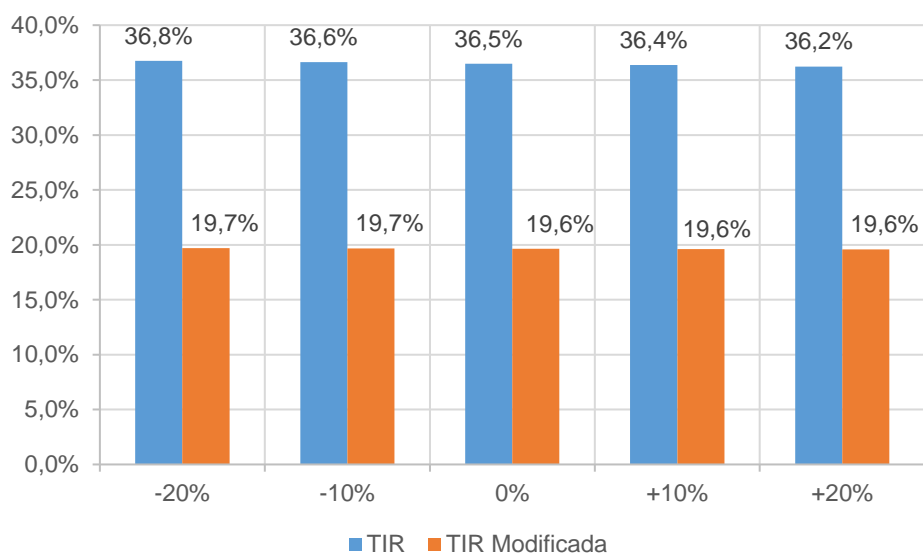


Figura 4.14 – Análise de Sensibilidade ao preço pago pela componente de descarga da TRH, referente ao cenário Base para os parâmetros Taxa Interna de Rentabilidade e Taxa Interna de Rentabilidade Modificada.

5. Conclusões e Propostas de Trabalho Futuro

Apesar do mercado de precursor de fibra de carbono estar ainda em fase de crescimento, ao contrário das fibras acrílicas especiais, cujo mercado tem já elevado nível de maturidade, ambas as indústrias são altamente competitivas, obrigando os produtores a reduzir custos de produção e maximizar margens de lucro, de forma a garantir a sustentabilidade do negócio.

Este trabalho teve como principal objetivo avaliar a possibilidade de redução de custos relativos à gestão e descarga de efluentes líquidos, associado a uma redução da carga poluente da linha de Efluentes CPE.

Para tal, numa primeira fase, procedeu-se a uma caracterização dos efluentes fabris, tentando identificar alguns fatores que se esperava ter influência na carga poluente do efluente final.

Através da análise dos resultados obtidos no estudo de caracterização dos efluentes não foi possível identificar uma relação entre a carga poluente da linha de Efluentes CPE e o número de SPMs em funcionamento e respetivo tempo de funcionamento ou o número de reatores em produção na área CP1 e CP2.

Mediante estes resultados sugere-se que seja estudado o impacte dos diferentes tipos de acabamentos e corantes utilizados no processo, assim como diferentes condições operatórias e a produção de fibra *gel-dyed*, por forma a ser possível prever cenários de maior carga poluente no efluente final, permitindo assim agir de forma preventiva. Deve também ser analisada a contribuição da SPM 10 para a carga poluente do efluente final, uma vez que, no decorrer do estágio não foi possível obter amostras em que a SPM 10 se encontrasse parada.

Foram equacionadas 7 hipóteses para reduzir os custos de tratamento de efluentes, sendo estas:

- Eletrocoagulação;
- Oxidação de *Fenton*;
- Adsorção com carvão ativado;
- Sedimentação;
- Flotação;
- *Biological Nutrient Removal* (BNR);
- *Shortcut Nitrogen Removal* (SNR).

Segundo a pesquisa bibliográfica efetuada e recorrendo aos dados históricos da empresa concluiu-se que a solução a aplicar seria uma solução combinada consistindo num processo de Eletrocoagulação e seguido de uma etapa de *Biological Nutrient Removal* para remoção do azoto presente. Após contactar 16 empresas especializadas, obteve-se uma proposta concreta por parte da empresa *VentilAQUA*, que vem de encontro à solução pensada.

Através da elaboração de balanços mássicos foi possível concluir que o sistema de tratamento apresentado pela *VentilAQUA*, para tratamento dos efluentes das áreas CP e DP/SP, não garante uma descarga em meio hídrico devido às subidas esporádicas da carga poluente do efluente SR-19-A. Por este motivo este efluente deve ser incluído no sistema de tratamento, permitindo assim uma descarga abaixo dos limites estabelecidos para descarga em meio hídrico.

Os resultados obtidos na análise de viabilidade (Tabela 4.13) mostram que a proposta apresentada pela *VentilAQUA* respeita todas as condições de viabilidade dos indicadores usados (*Payback Time*, VAL, TIR, TIR Modificada e Índice de Rentabilidade), constituindo assim um investimento viável para todos os cenários criados e possibilitando uma redução do custo operacional total respeitante aos efluentes na ordem dos 54-58%. Contudo, esta proposta deverá ser reformulada mediante a inclusão do efluente da área SR no sistema de tratamento. Não se espera que a inclusão deste efluente encareça o projeto significativamente, tornando o mesmo inviável.

Tabela 4.13 – Resultados da análise de viabilidade económica.

	Payback Time (anos)	VAL	TIR	TIR Modificada	Índice de Rentabilidade Líquido
Cenário Pessimista	3 anos, 7 meses e 10 dias	879 585,31 €	33,48%	18,94%	2,37
Cenário Base	3 anos e 4 meses	1 038 832,04 €	36,50%	19,65%	2,57
Cenário Otimista	3 anos e 2 meses	1 120 859,50 €	38,38%	20,06%	2,70
Critério de Viabilidade	< 14	> 0	> 11 %	> 11 %	> 1

Cenário pessimista – descarga com concentrações equivalentes ao VLE para descarga em meio hídrico, excetuando o valor do fósforo total.

Cenário base – junção do efluente tratado (tendo em conta os valores estimados pela *VentilAQUA*) com o efluente que atualmente tem descarga no rio Tejo.

Cenário otimista – descarga do efluente final com carga poluente equiparável à carga poluente atual da linha de Efluentes CPR.

De forma complementar à análise de viabilidade económica foi feita uma análise de sensibilidade que permitiu concluir que alterações no valor pago pela componente de descarga da TRH não promove grandes oscilações nos indicadores de viabilidade do projeto, ao contrário de alterações no preço pago à ETAR Barreiro-Moita para tratamento da linha de Efluentes CPE. Contudo não se espera que este preço diminua, o que poderia pôr em causa a viabilidade e concretização do projeto de investimento.

A inclusão das etapas opcionais de filtração e desinfecção, para possível reaproveitamento do efluente, não foram consideradas na análise de viabilidade económica por aumentarem em 39% o valor do investimento inicial, prejudicando em grande medida a atratividade económica do projeto. Contudo, deverá ser feito um estudo incidente nas possibilidades de reutilização da

água do efluente, permitindo avaliar adequadamente o impacto económico de implementação destas etapas. É esperado que a reutilização de água no processo seja bastante desafiante, devendo ser abordadas outras possibilidades como a reutilização para água de rega ou rede de incêndio.

Deve ainda ser considerada a integração energética do efluente da Área CP ou da linha de Efluentes CPE.

Referências Bibliográficas

- [1] SGL Composites S.A., “Manual do Sistema de Gestão da Qualidade.” Documento Interno, 2017.
- [2] APCER, “ISO 9001 - Sistemas de Gestão da Qualidade.” [Online]. Available: <https://www.apcergroup.com/portugal/index.php/pt/certificacao/40/iso-9001>. [Accessed: 05-Nov-2018].
- [3] OEKO-TEX®, “STANDARD 100 by OEKO-TEX®.” [Online]. Available: https://www.oeko-tex.com/en/business/certifications_and_services/ots_100/ots_100_start.xhtml. [Accessed: 05-Nov-2018].
- [4] SGL Composites S.A., “Certificação OKO-TEX.” [Online]. Available: <http://www.fisipe.pt/gca/?id=34>. [Accessed: 05-Nov-2018].
- [5] SGL Composites S.A., “Manual de Acolhimento.” Documento Interno, 2019.
- [6] SGL Composites S.A., “Manual A - Manual Geral e Descritivo.” Documento Interno, 2019.
- [7] Textile World, “Little Holes With A Big Impact | Textile World,” 2017. [Online]. Available: <https://www.textileworld.com/textile-world/features/2017/02/little-holes-with-a-big-impact/>. [Accessed: 28-Nov-2018].
- [8] Fisipe S.A., “Política de Ambiente.” Documento Interno, 2013.
- [9] Metcalf & Eddy, *Wastewater Engineering - Treatment and Reuse*, 4th ed. Boston: McGraw-Hill Companies, Inc., 2003.
- [10] *Lei nº 58/2005 de 29 de Dezembro. Diário da República nº 249/2005 - I Série-A. Assembleia da República.* .
- [11] Agência Portuguesa do Ambiente, “Políticas | Taxa de Recursos Hídricos.” [Online]. Available: <https://www.apambiente.pt/index.php?ref=16&subref=7&sub2ref=11&sub3ref=128>. [Accessed: 04-Jan-2019].
- [12] Agência Portuguesa do Ambiente, “Instrumentos | Taxa de Recursos Hídricos (TRH).” [Online]. Available: <https://www.apambiente.pt/?ref=17&subref=826&sub2ref=837>. [Accessed: 04-Jan-2019].
- [13] *Decreto-Lei nº 97/2008 de 11 de Junho. Diário da República nº 111/2008 - I Série. Ministério do Ambiente, do Ordenamento do Território e do Desenvolvimento Regional.* .
- [14] “Decreto-Lei nº 236/98 de 1 de agosto. Diário da República. 1º série, N.º 176 de 1 de agosto de 1998.” pp. 3676–3722, 1998.
- [15] *Portaria nº 429/99 de 15 de Junho. Diário da República nº 137/99 - I Série-B. Ministérios da Economia, da Saúde e do Ambiente.* .
- [16] *Regulamento n.º 374/2016 de 12 de Abril. Diário da República nº71/2016 - II Série.* .
- [17] Fisipe S.A., “Estudo e Caracterização dos efluentes parciais de cada área fabril.” Documento Interno, 2009.
- [18] Fisipe S.A., “Report 10: Sodium β -cyano-ethansulphonate formation kinetics.” Documento

Interno, 1996.

- [19] S. Eswaramoorthi, K. Dhanapal, and D. S. Chauhan, "Advances in textile wastewater treatment: The case for UV-ozonation and membrane bioreactor for common effluent treatment plants in Tirupur , India," *Environ. with People's Involv. Co-ord. India*, 2008.
- [20] K. B. Chipasa, "Limits of Physicochemical Treatment of WW in the vegetable oil refining industry," *Polish J. Environ. Stud.*, vol. 10, no. 3, pp. 141–147, 2001.
- [21] A. G. R Ananthashankar, "Production, Characterization and Treatment of Textile Effluents: A Critical Review," *J. Chem. Eng. Process Technol.*, vol. 5, no. 1, pp. 1–18, 2013.
- [22] V. Khandegar and A. K. Saroha, "Electrocoagulation for the treatment of textile industry effluent - A review," *J. Environ. Manage.*, vol. 128, pp. 949–963, 2013.
- [23] F. Mazille and D. Spuhler, "Coagulation-Flocculation | SSWM - Find tools for sustainable sanitation and water management!," 2018. [Online]. Available: <https://sswm.info/sswm-university-course/module-6-disaster-situations-planning-and-preparedness/further-resources-0/coagulation-flocculation>. [Accessed: 20-Jan-2019].
- [24] H. Heukelekian, "Mechanical Flocculation and Bioflocculation of Sewage," *Sewage Work. J.*, vol. 13, no. 3, pp. 506–522, 1941.
- [25] T. Tripathy and B. R. De, "Flocculation : A New Way to Treat the Waste Water," *J. Phys. Sci.*, vol. 10, pp. 93–127, 2006.
- [26] M. Bayramoglu, M. Eyvaz, and M. Kobya, "Treatment of the textile wastewater by electrocoagulation. Economical evaluation," *Chem. Eng. J.*, vol. 128, pp. 155–161, 2007.
- [27] Z. Zaroual, M. Azzi, N. Saib, and E. Chainet, "Contribution to the study of electrocoagulation mechanism in basic textile effluent," *J. Hazard. Mater.*, vol. 131, pp. 73–78, 2006.
- [28] M. Y. A. Mollah, P. Morkovsky, J. A. G. Gomes, M. Kesmez, J. Parga, and D. L. Cocke, "Fundamentals, present and future perspectives of electrocoagulation," *J. Hazard. Mater.*, vol. 114, pp. 199–210, 2004.
- [29] M. Y. A. Mollah, R. Schennach, J. R. Parga, and D. L. Cocke, "Electrocoagulation (EC)- Science and applications," *J. Hazard. Mater.*, vol. 84, no. 1, pp. 29–41, 2001.
- [30] M. Kobya, F. Ulu, U. Gebologlu, E. Demirbas, and M. S. Oncel, "Treatment of potable water containing low concentration of arsenic with electrocoagulation: Different connection modes and Fe-Al electrodes," *Sep. Purif. Technol.*, vol. 77, no. 3, pp. 283–293, 2011.
- [31] S. Vasudevan and J. Lakshmi, "Effect of alternating and direct current in an electrocoagulation process on the removal of cadmium from water," *Water Sci. Technol.*, vol. 65, no. 2, pp. 353–360, 2012.
- [32] M. Kobya, E. Demirbas, O. T. Can, and M. Bayramoglu, "Treatment of levafix orange textile dye solution by electrocoagulation," *J. Hazard. Mater.*, vol. 132, pp. 183–188, 2006.
- [33] M. Rodríguez, "Fenton and UV-vis based advanced oxidation processes in wastewater treatment: Degradation, mineralization and biodegradability enhancement," Universitat de Barcelona, 2003.
- [34] J. Montano García, "Combination of Advanced Oxidation Processes and Biological

- Treatments for Commercial Reactive Azo Dyes Removal,” Universitat Autònoma de Barcelona, 2007.
- [35] R. F. P. Nogueira, A. G. Trovó, M. Renata, A. Silva, and R. D. Villa, “Fundamentos e Aplicações Ambientais dos Processos Fenton e Foto-Fenton,” *Quim. Nova*, vol. 30, no. 2, pp. 400–408, 2007.
- [36] Y. Sindhi and M. Mehta, “COD Removal of Different Industrial Wastewater by Fenton Oxidation Process,” *Int. J. Eng. Sci. Res. Technol. Technol.*, vol. 3, no. 3, pp. 1134–1139, 2014.
- [37] LENNTECH, “Fenton’s reaction.” [Online]. Available: <https://www.lenntech.com/fenton-reaction.htm>. [Accessed: 12-Mar-2019].
- [38] USP Technologies, “Fentons Reagent General Chemistry Using H2O2.” [Online]. Available: <http://www.h2o2.com/industrial/fentons-reagent.aspx?pid=143&name=General-Chemistry-of-Fenton-s-Reagent>. [Accessed: 12-Mar-2019].
- [39] F. Mazille and D. Spuhler, “Adsorption (Activated Carbon) | SSWM - Find tools for sustainable sanitation and water management!,” 2018. [Online]. Available: <https://sswm.info/sswm-university-course/module-6-disaster-situations-planning-and-preparedness/further-resources-0/adsorption-%28activated-carbon%29>. [Accessed: 20-Jan-2019].
- [40] Washington State Department of Health, “Nitrogen reducing technologies for onsite wastewater treatment systems,” Washington, 2005.
- [41] D. S. L. Brinkmann T, Giner Santonja G, Yukseler H, Roudier S, *Best available techniques (BAT) reference document for commonwaste water and waste gas treatment/management systems in thechemical sector. Industrial Emissions Directive 2010/75/EU*, vol. 2, no. EUR 28112 EN. Publications Office of the European Union, 2016.
- [42] E. N. C. Fiss and R. M. Stein, “Nitrogen Removal Alternatives for Industrial Wastewater,” *AWARE Environ. Inc.*
- [43] K. Westerling, “Shortcut Nitrogen Removal: The Next Big Thing In Wastewater,” *Water Online*, 2014. [Online]. Available: <https://www.wateronline.com/doc/shortcut-nitrogen-removal-the-next-big-thing-in-wastewater-0001>. [Accessed: 14-Jan-2019].
- [44] Castro-Barros C. M., “Sustainable and Integrated Urban Water System: Guideline for granular sludge reactor design,” 2013.
- [45] J. Jimenez, “Short-Cut Nitrogen Removal : A State of the Art Review.” Brown and Caldwell, 2015.
- [46] Finance 3.1, “WaccExpert,” 2019. [Online]. Available: <http://www.waccexpert.com/>. [Accessed: 31-Mar-2019].
- [47] Autoridade Tributária e Aduaneira, “Regime das Depreciações e Amortizações.” pp. 18–27, 2015.
- [48] Agência Portuguesa do Ambiente, “Taxa de Gestão de Resíduos (TGR),” 2019. [Online]. Available:

- <https://www.apambiente.pt/index.php?ref=16&subref=84&sub2ref=1118&sub3ref=1119>.
[Accessed: 27-Feb-2019].
- [49] C. Brook, "What Is a Pareto Analysis?," *Business News Daily*, 2014. [Online]. Available: <https://www.businessnewsdaily.com/6154-pareto-analysis.html>. [Accessed: 09-Apr-2019].
- [50] S. Contreras, M. Rodríguez, F. Al Momani, C. Sans, and S. Esplugas, "Contribution of the ozonation pre-treatment to the biodegradation of aqueous solutions of 2,4-dichlorophenol," *Water Res.*, vol. 37, no. 13, pp. 3164–3171, 2003.
- [51] US EPA, "5.2 Dissolved Oxygen and Biochemical Oxygen Demand | Monitoring & Assessment | US EPA," 2012. [Online]. Available: <http://water.epa.gov/type/rsl/monitoring/vms52.cfm>. [Accessed: 17-Dec-2018].
- [52] LAR Process Analysers AG, "COD - Chemical Oxygen Demand - LAR Process Analysers." [Online]. Available: <https://www.lar.com/products/cod-analysis/cod-chemical-oxygen-demand.html>. [Accessed: 17-Dec-2018].
- [53] Devils Lake Water Improvement District, "WERF 2014 - General Nutrient Terminology." .
- [54] O. of W. US EPA, "5.9 Conductivity." [Online]. Available: <https://archive.epa.gov/water/archive/web/html/vms59.html>. [Accessed: 18-Dec-2018].
- [55] "Colloid | physics | Britannica.com." [Online]. Available: <https://www.britannica.com/science/colloid>. [Accessed: 24-Jan-2019].
- [56] I. Fondriest Environmental, "Turbidity, Total Suspended Solids and Water Clarity.," 2014. [Online]. Available: <https://www.fondriest.com/environmental-measurements/parameters/water-quality/turbidity-total-suspended-solids-water-clarity/>. [Accessed: 24-Jan-2019].

Anexos

Anexo I – Parâmetros da Qualidade da Água

Carência Bioquímica de Oxigênio (CBO₅):

Este parâmetro mede a quantidade de oxigênio necessária para que, após 5 dias a uma temperatura constante, os microrganismos decomponham totalmente a matéria orgânica presente na água. É habitualmente expresso em mg/L [41], [51].

Carência Química de Oxigênio (CQO):

Este parâmetro traduz a quantidade de oxigênio necessário para que sejam oxidadas todas as espécies orgânicas presentes na água. É habitualmente expresso em mg/L [41], [52].

Azoto Total:

O Azoto Total determina a concentração de todas as espécies azotadas presentes na água.

Este parâmetro resulta do somatório do azoto presente em compostos orgânicos, nitratos, nitritos e Azoto Amoniacal. Todos os parâmetros de azoto são habitualmente expressos em miligramas de azoto elementar (N) por litro de água [41], [53].

Azoto Amoniacal:

É a soma do amoníaco não ionizado (NH₃) e dos iões de amónia (NH₄⁺) presentes em solução.

A conversão de amoníaco em iões de amónia varia com o pH, tendo uma proporção de 50-50 a um pH de 9,5 [41], [53].

Azoto Kjeldahl:

Este parâmetro resulta da soma da concentração do azoto presente em compostos orgânicos e a concentração de Azoto Amoniacal [41], [53].

Fósforo Total:

O fósforo é, assim como o azoto, um macronutriente presente em águas residuais. Este pode estar disponível sob a forma de ortofosfato, pirofosfato, polifosfato e fosfato orgânico. Como exemplo de ortofosfatos temos o PO_4^{3-} , HPO_4^{2-} , $H_2PO_4^-$ e H_3PO_4 . Os polifosfatos são moléculas com 2, ou mais, átomos de fósforo, oxigénio e, por vezes, hidrogénio, sendo estes compostos suscetíveis a sofrer hidrólise quando presentes em soluções aquosas, dando origem a ortofosfatos. Contudo esta reação de hidrólise é bastante lenta, sendo possível encontrar estas espécies presentes em águas residuais.

Todas as espécies de fósforo são habitualmente expressas em miligrama de fósforo elementar (P) por litro de água [9], [41], [53].

Condutividade:

Este parâmetro traduz a capacidade da água para conduzir corrente elétrica. Este parâmetro fornece igualmente uma indicação da quantidade de sais e outras espécies inorgânicas (como ferro, cobre, etc.) presentes em solução, correspondendo um aumento na salinidade de uma solução a um aumento na sua condutividade. É habitualmente expresso em $\mu\text{S/cm}$ (microsiemens por centímetro) [54].

Potencial de Hidrogénio (pH):

Traduz o grau de acidez de uma solução, sendo calculado por (-1) multiplicado pelo logaritmo de base 10 da concentração de iões de hidrogénio (H^+).

$$pH = -\log_{10} H^+ \quad (0.1)$$

É usualmente representado na escala *Sørensen*, na qual valores mais baixos correspondem a uma maior acidez de solução.

Alcalinidade:

A alcalinidade deve-se a hidróxidos (OH^-), carbonatos (CO_3^{2-}) e bicarbonatos (HCO_3^-) de cálcio, magnésio, sódio, potássio e amónia, que se encontram presentes na água. Fosfatos, silicatos e boratos podem também contribuir para um aumento de alcalinidade. A alcalinidade na água permite resistir a alterações de pH na adição de ácidos, sendo um parâmetro a ter em conta quando se pretende fazer um tratamento químico ou biológico de efluentes [9].

Sólidos Suspensos Totais (SST):

SST são partículas presentes na água com uma dimensão superior a $2 \mu\text{m}$, sendo constituído por material inorgânico (como areia ou gravilha), bactérias ou algas. Precipitados químicos são também considerados sólidos suspensos.

Parte destas partículas, ao fim de algum tempo podem sedimentar, caso tenham peso suficiente e entrem numa zona de água estagnada ou de menor fluxo.

Uma concentração de SST elevada contribui para o aumento da turbidez da água [9].

Sólidos Dissolvidos Totais (SDT):

São sólidos cujas dimensões podem ir até $2 \mu\text{m}$, nos quais se incluem partículas coloidais.

Partículas coloidais são partículas impossíveis de observar a olho nu devido às suas dimensões, podendo ir de $0,001$ a $1 \mu\text{m}$. Estas partículas, tendo um peso muito reduzido, possuem um tempo de sedimentação extremamente elevado quando presentes em água [9], [55].

Turbidez:

A turbidez é um parâmetro de determinação ótica que dá indicação do grau de translucidez da água. Uma água com muitas partículas coloidais e uma concentração elevada de SST, terá um aspeto mais opaco, podendo inclusivamente apresentar alguma cor.

Este parâmetro é determinado através da medição da refração da luz numa amostra de água, sendo expresso em NTU (*Nephelometric Turbidity Unit*) [9], [56].

Anexo II – Análises de rotina aos parâmetros CQO, Azoto Total e Azoto Amoniacal da linha de Efluentes CPE

Na Figura II.1 encontram-se representados os registos das análises de rotina ao CQO desde a ligação à ETAR Barreiro-Moita (outubro de 2016) até ao final do ano de 2018.

Analisando esta figura é possível observar que, durante este período, 66% dos valores das análises de rotina se encontravam acima do VLE estabelecido no Regulamento 374/2016 (1000 mg/L), tendo-se registado um valor médio de 1144 mg/L, um valor mínimo de 310 mg/L e um valor máximo de 2400 mg/L.

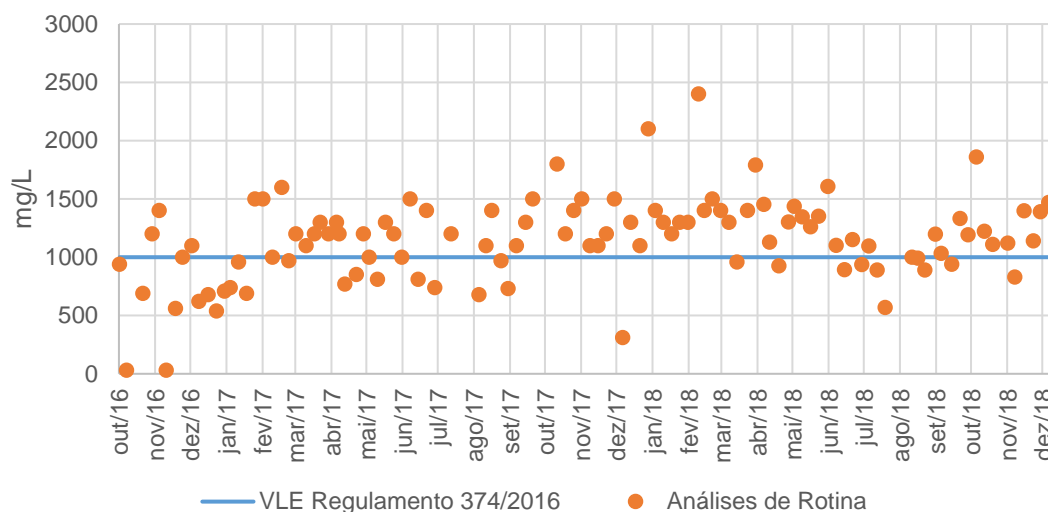


Figura II.1 – Registos das análises de rotina ao CQO da linha de Efluentes CPE.

Analisando igualmente a Figura II.2 é possível observar que para o Azoto Total, durante o período compreendido entre outubro de 2016 e dezembro de 2019, 89% dos valores das análises de rotina se encontravam acima do VLE estabelecido no Regulamento 374/2016 (90 mg/L), contudo, o valor contratado com a ETAR Barreiro-Moita é de 150 mg/L, sendo 72% dos valores das análises de rotina superiores a este limite. Foi registado um valor médio de 174 mg/L, um valor mínimo de 8,5 mg/L e um valor máximo de 338 mg/L.

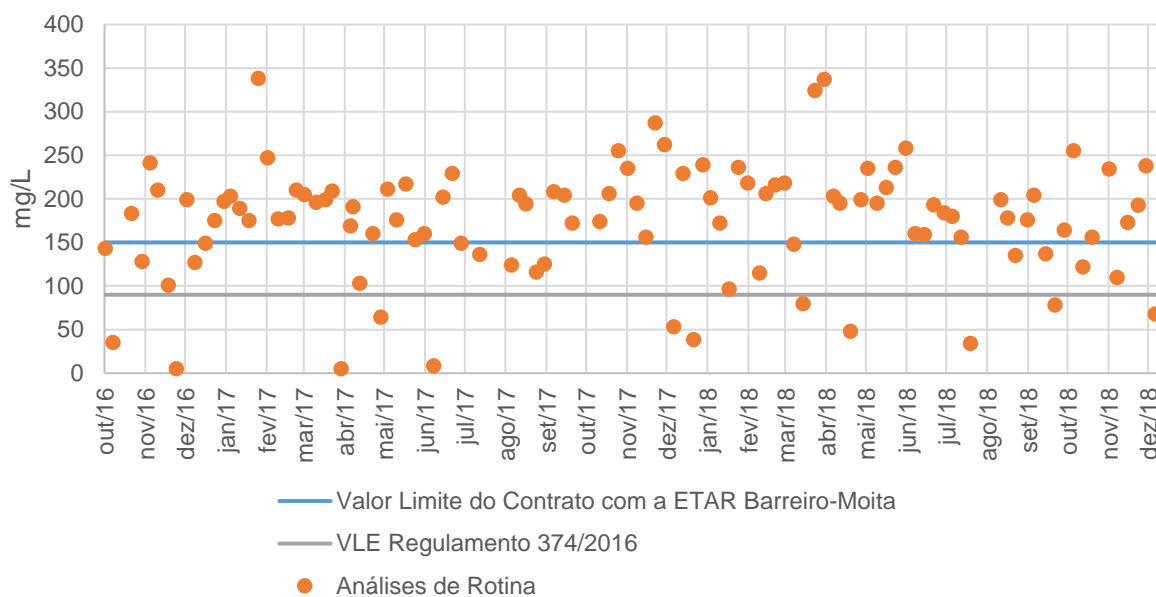


Figura II.2 – Registos das análises de rotina ao Azoto Total da linha de Efluentes CPE.

A Figura II.3 apresenta os mesmos valores para o parâmetro Azoto Amoniacal, durante o período compreendido entre outubro de 2016 e dezembro de 2019. Analisando esta figura é possível observar que, durante este período, 90% dos valores das análises de rotina se encontravam acima do VLE estabelecido no Regulamento 374/2016 (60 mg/L), tendo-se registado um valor médio de 99 mg/L, um valor mínimo de 10 mg/L e um valor máximo de 194 mg/L.

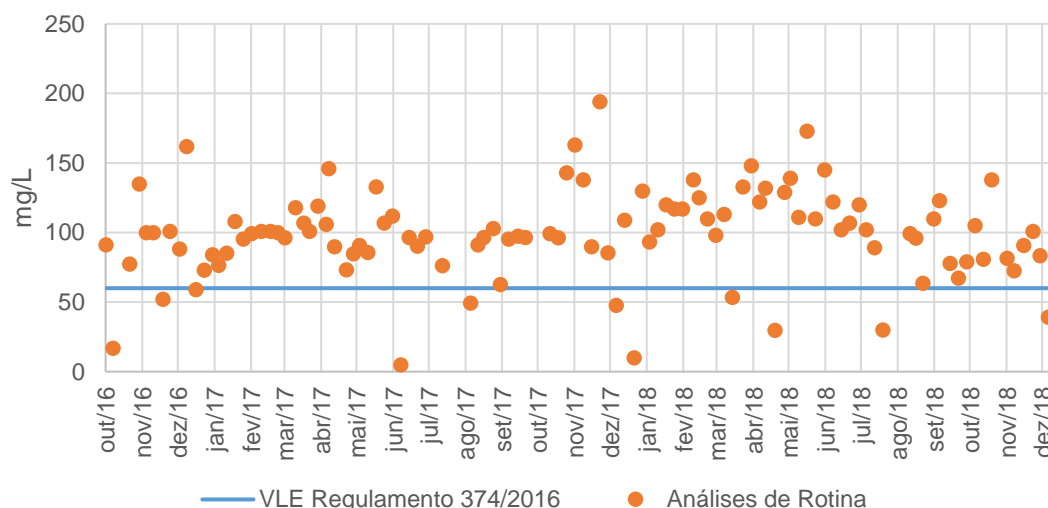


Figura II.3 – Registos das análises de rotina ao Azoto Amoniacal da linha de Efluentes CPE.

Anexo III – Tabelas da caracterização de efluentes

Tabela III.1 – Tabela de caracterização das amostras recolhidas a 27/11/2018.

		27/11/2018									
	Parâmetros	Efluente com descarga na ETAR	Efluente com descarga na ETAR				VLE ETAR Barreiro-Moita	Efluente com descarga em rio	VLE Rio	SPMs em funcionamento	Tempo funcionamento (h)
			CP	DP/SP	SR-19-A	SR-19					
	CQO (mg O ₂ /L)	1400	1200	2900	26	-	1000	40	150	4	24
	CBO ₅ (mg/L)	440	-	-	-	-	500	16	40	5	
	Azoto Total (mg N/L)	200	190	110	-	-	150 (90 VLE)	2,9	15	8	
	NH ₄ ⁺ (mg/L)	140	170	-	-	-	60	-	10	10	
	Sulfatos (mg/L)	650	870	-	-	-	1000	-	2000	1	23,13
	Detergentes Aniônicos (mg/L)	0,85	1,7	-	-	-	50	-	2	2	20
	Óleos e Gorduras (mg/L)	44	4,2	18	-	-	100	-	15	3	
	pH	-	5,5	8,4	7,6	-	5,5-9,5	-	6,0-9,0	9	
	Temperatura (°C)	60	70	39	49	21	30	24	Aumento de 3°C	7	16,4
	SST (mg/L)	160	-	-	-	-	1000	10	60	6	23,47
	Fósforo Total (mg/L)	0,18	-	-	-	-	20	0,78	10	Reatores em funcionamento	
	Cianetos Totais (mg/L)	0,02	-	-	-	-	0,5	-	0,5	CP1	CP2
	Fenóis (mg/L)	0,22	-	-	-	-	1	-	0,5	2	1
	Ferro Total (mg/L)	0,9	-	-	-	-	2,5	-	2		
	Nitratos (mg/L)	4	-	-	-	-	50	-	50		
	Nitritos (mg/L)	0,024	-	-	-	-	10	-	-		
	Cobre Total (mg/L)	0,1	-	-	-	-	1	-	1		
	Cloretos (mg/L)	57	-	-	-	-	1000	-	-		
	Coliformes fecais (NMP/100mL)	1	-	-	-	-	10 ⁸	-	-		
	Sulfitos (mg/L)	-	270	-	-	-	-	-	1		
	AN (mg/L)	0,7	0,2	-	-	-	-	-	-		
	CR (mg/L)	32	-	619	66	17	-	-	-		
	DMA (mg/L)	2	-	60	13	5	-	-	-		

Tabela III.2 – Tabela de caracterização das amostras recolhidas a 16/01/2019.

		16/01/2019										
	Parâmetros	Efluente com descarga na ETAR	Efluente com descarga na ETAR				VLE ETAR Barreiro-Moita	Efluente com descarga em rio	VLE Rio	Fossa DP/SP	SPMs em funcionamento	Tempo de funcionamento (h)
			CP	DP/SP	SR-19-A	SR-19						
	CQO (mg O2/L)	1500	1200	9800	310	14	1000	26	150	26000	7	0
	CBO5 (mg/L)	150	-	-	-	-	500	3	40	-	8	
	Azoto Total (mg N/L)	220	220	630	-	-	150 (90 VLE)	0,93	15	690	2	4,1
	NH4+ (mg/L)	190	170	-	-	-	60	-	10	-	1	20,18
	Sulfatos (mg/L)	520	660	-	-	-	1000	-	2000	-	3	19,87
	Detergentes Aniônicos (mg/L)	0,5	2,7	-	-	-	50	-	2	-	6	23,03
	Óleos e Gorduras (mg/L)	34	5,8	120	-	-	100	-	15	79	4	24
	pH (19 °C)	5,5	4,3	8,3	8,9	7,5	5,5-9,5	7,8	6,0-9,0	6,6	5	
	Temperatura (°C)	54	66	32	25	17	30	24	Aumento de 3°C	-	9	
	SST (mg/L)	78	-	-	-	-	1000	10	60	-	10	
	Fósforo Total (mg/L)	0,19	-	-	-	-	20	1,1	10	-	Reatores em funcionamento	
	Cianetos Totais (mg/L)	1,2	-	-	-	-	0,5	-	0,5	-	CP1	CP2
	Fenóis (mg/L)	0,1	-	-	-	-	1	-	0,5	-	3	1
	Ferro Total (mg/L)	0,54	-	-	-	-	2,5	-	2	-		
	Nitratos (mg/L)	1	-	-	-	-	50	-	50	-		
	Nitritos (mg/L)	0,02	-	-	-	-	10	-	-	-		
	Cobre Total (mg/L)	0,1	-	-	-	-	1	-	1	-		
	Cloretos (mg/L)	38	-	-	-	-	1000	-	-	-		
	Sulfuretos (mg/L)	1	-	-	-	-	2	-	1	-		
	Coliformes fecais (NMP/100mL)	1	-	-	-	-	10^8	-	-	-		
	Condutividade (uS/cm)	-	-	-	-	-	3000	1605	-	-		
	Sulfitos (mg/L)	-	130	-	-	-	-	-	1	-		
	AN (mg/L)	35,6	0,9	-	-	-	-	0,2	-	-		
	CR (mg/L)	189	-	3010	144	5	-	2	-	7120		
	DMA (mg/L)	5	-	160	16	3	-	1	-	49		

Tabela III.3 – Tabela de caracterização das amostras recolhidas a 30/01/2019.

		30/01/2019										
	Parâmetros	Efluente com descarga na ETAR	Efluente com descarga na ETAR				VLE ETAR Barreiro-Moita	Efluente com descarga em rio	VLE Rio	Fossa DP/SP	SPMs em funcionamento	Tempo de funcionamento (h)
			CP	DP/SP	SR-19-A	SR-19						
	CQO (mg O2/L)	1300	1600	1300	500	11	1000	30	150	19000	4	12,75
	CBO5 (mg/L)	-	-	-	-	-	500	-	40	-	5	17,08
	Azoto Total (mg N/L)	210	270	130	120	4,7	150 (90 VLE)	-	15	580	7	0
	NH4+ (mg/L)	85	160	-	-	-	60	-	10	-	8	4,13
	Sulfatos (mg/L)	930	1300	-	-	-	1000	-	2000	-	1	24
	Detergentes Aniônicos (mg/L)	1,9	2,4	-	-	-	50	-	2	-	2	
	Óleos e Gorduras (mg/L)	2,7	4,9	25	-	-	100	-	15	48	3	
	pH (19 °C)	6,9	6,5	7,5	9,6	7,9	5,5-9,5	7,7	6,0-9,0	5,9	6	
	Temperatura (°C)	51	68	30	24	19	30	24	Aumento de 3°C	-	9	
	SST (mg/L)	-	-	-	-	-	1000	-	60	-	10	
	Fósforo Total (mg/L)	-	-	-	-	-	20	-	10	-	Reatores em funcionamento	
	Cianetos Totais (mg/L)	-	-	-	-	-	0,5	-	0,5	-	CP1	CP2
	Fenóis (mg/L)	-	-	-	-	-	1	-	0,5	-	2	0
	Ferro Total (mg/L)	-	-	-	-	-	2,5	-	2	-		
	Nitratos (mg/L)	-	-	-	-	-	50	-	50	-		
	Nitritos (mg/L)	-	-	-	-	-	10	-	-	-		
	Cobre Total (mg/L)	-	-	-	-	-	1	-	1	-		
	Cloretos (mg/L)	-	-	-	-	-	1000	-	-	-		
	Sulfuretos (mg/L)	-	-	-	-	-	2	-	1	-		
	Coliformes fecais (NMP/100mL)	-	-	-	-	-	10^8	-	-	-		
	Condutividade (uS/cm)	-	-	-	-	-	3000	1440	-	-		
	Sulfitos (mg/L)	120	250	-	-	-	-	-	1	-		
	AN (mg/L)	0,2	0,2	-	-	-	-	0,2	-	-		
	CR (mg/L)	30	-	575	55	9	-	7	-	2249		
	DMA (mg/L)	1	-	8	3	9	-	1	-	8		

Tabela III.4 – Tabela de caracterização das amostras recolhidas a 06/02/2019.

		06/02/2019									
	Parâmetros	Efluente com descarga na ETAR	Efluente com descarga na ETAR				VLE ETAR Barreiro-Moita	Efluente com descarga em rio	VLE Rio	SPMs em funcionamento	Tempo de funcionamento (h)
			CP	DP/SP	SR-19-A	SR-19					
	CQO (mg O ₂ /L)	1400	1300	5400	-	-	1000	-	150	1	23,45
	CBO ₅ (mg/L)	-	-	-	-	-	500	-	40	3	8,53
	Azoto Total (mg N/L)	210	240	580	-	-	150 (90 VLE)	-	15	4	9,73
	NH ₄ ⁺ (mg/L)	97	120	33	-	-	60	-	10	6	6,5
	Sulfatos (mg/L)	850	1300	-	-	-	1000	-	2000	7	0
	Detergentes Aniônicos (mg/L)	0,68	1,9	-	-	-	50	-	2	9	5,82
	Óleos e Gorduras (mg/L)	15	4,4	20	-	-	100	-	15	2	24
	pH (19 °C)	5,6	5,2	7,6	-	-	5,5-9,5	-	6,0-9,0	5	
	Temperatura (°C)	41	58	37	-	-	30	23	Aumento de 3°C	8	
	Sulfitos (mg/L)	110	210	-	-	-	-	-	1	10	
	AN (mg/L)	1,2	0,5	-	-	-	-	-	-	Reatores em funcionamento	
	CR (mg/L)	175	-	3820	-	-	-	-	-	CP1	CP2
	DMA (mg/L)	1	-	100	-	-	-	-	-	2	0

Tabela III.5 – Tabela de caracterização das amostras recolhidas a 20/02/2019.

		20/02/2019									
	Parâmetros	Efluente com descarga na ETAR	Efluente com descarga na ETAR				VLE ETAR Barreiro-Moita	VLE Rio	Fossa DP/SP	SPMs em funcionamento	Tempo de funcionamento (h)
			CP	DP/SP	SR-19-A	SR-19					
	CQO (mg O ₂ /L)	1900	2000	9800	560	32	1000	150	31000	2	7,9
	CBO ₅ (mg/L)	130	?	1700	290	9,3	500	40	2800	3	22,17
	Azoto Total (mg N/L)	200	280	200	36	3,8	150 (90 VLE)	15	540	6	23,25
	NH ₄ ⁺ (mg/L)	130	190	43	18	1,7	60	10	54	7	11,48
	Sulfatos (mg/L)	630	780	-	-	-	1000	2000	-	1	24
	Detergentes Aniônicos (mg/L)	0,93	4,1	-	-	-	50	2	-	4	
	Óleos e Gorduras (mg/L)	25	3,9	74	4,6	2,7	100	15	78	5	
	pH	6,7	6,5	7,1	8,1	7,7	5,5-9,5	6,0-9,0	6,4	8	
	Fósforo Total (mg/L)	0,21	-	6,2	0,02	0,14	20	10	22	9	
	Sulfitos (mg/L)	15	35	-	-	-	-	1	-	10	
	AN (mg/L)	3,3	0,6	-	-	-	-	-	-	Reatores em funcionamento	
	CR (mg/L)	89	-	1460	43	85	-	-	3820	CP1	CP2
	DMA (mg/L)	1	-	40	2	28	-	-	40	3	0

Tabela III.6 – Tabela de caracterização das amostras recolhidas a 27/02/2019.

		27/02/2019									
	Parâmetros	Efluente com descarga na ETAR	Efluente com descarga na ETAR				VLE ETAR Barreiro-Moita	VLE Rio	Fossa DP/SP	SPMs em funcionamento	Tempo de funcionamento (h)
			CP	DP/SP	SR-19-A	SR-19					
	CQO (mg O ₂ /L)	1400	1700	910	1100	46	1000	150	1700	6	22,73
	CBO ₅ (mg/L)	190	250	280	120	44	500	40	170	8	16,43
	Azoto Total (mg N/L)	190	220	41	570	9	150 (90 VLE)	15	33	9	11,32
	NH ₄ ⁺ (mg/L)	170	190	6,3	910	5	60	10	4,1	1	24
	Sulfatos (mg/L)	780	850	-	-	-	1000	2000	-	2	
	Detergentes Aniônicos (mg/L)	2,8	2,4	-	-	-	50	2	-	3	
	Óleos e Gorduras (mg/L)	9,4	4,1	80	4,1	2,7	100	15	9,8	4	
	pH (19 °C)	6,2	4,8	7,9	10	7,8	5,5-9,5	6,0-9,0	7,3	5	
	Fósforo Total (mg/L)	0,1	0,02	5	0,02	0,02	20	10	0,98	7	
	Sulfitos (mg/L)	150	270	-	-	-	-	1	-	10	
	AN (mg/L)	0,7	1,8	-	-	-	-	-	-	Reatores em funcionamento	
	CR (mg/L)	48	-	180	223	22	-	-	189	CP1	CP2
	DMA (mg/L)	1	-	20	12	2	-	-	3	3	0

Anexo IV – Consumo energético do sistema de tratamento proposto pela VentilAQUA

Tabela IV.1 – Consumo energético do sistema de tratamento proposto pela VentilAQUA.

Item	Unidades instaladas	Potencia instalada (kW)	Potencia instalada total (kW)	Potencia absorvida (kW)	Operações unitárias	Potencia total absorvida (kW)	Horas/dia	Consumo eléctrico diário (kWh/dia)
Eletrocoagulação	1	20	20	-	1	-	20	896
Tamizador rotativo	1	0,37	0,37	0,30	1	0,3	3,7	1,11
Flo get homogeneização	3	6	18	8,0	1	8	12	96
Agitadores submersíveis	2	2,5	5	8,0	1	8	12	96
Bombas de elevação aos SBR	2	2,5	5	1,6	1	1,6	4	6,4
Bomba doseadoras	3	0,2	0,6	0,16	1	0,16	2	0,32
Sopradores do processo biológico	3	18,5	55,5	8,2	2	16,4	20	328
Bombas descarga SBR	2	2	4	1,2	2	2,4	4	9,6
Bomba doseadora polieletrólito	1	0,37	0,37	0,296	1	0,296	1	0,296
Centrífuga	1	12,5	12,5	9	1	9	5	45
TOTAL	-	-	121,34	-	-	46,156	-	1 478,7

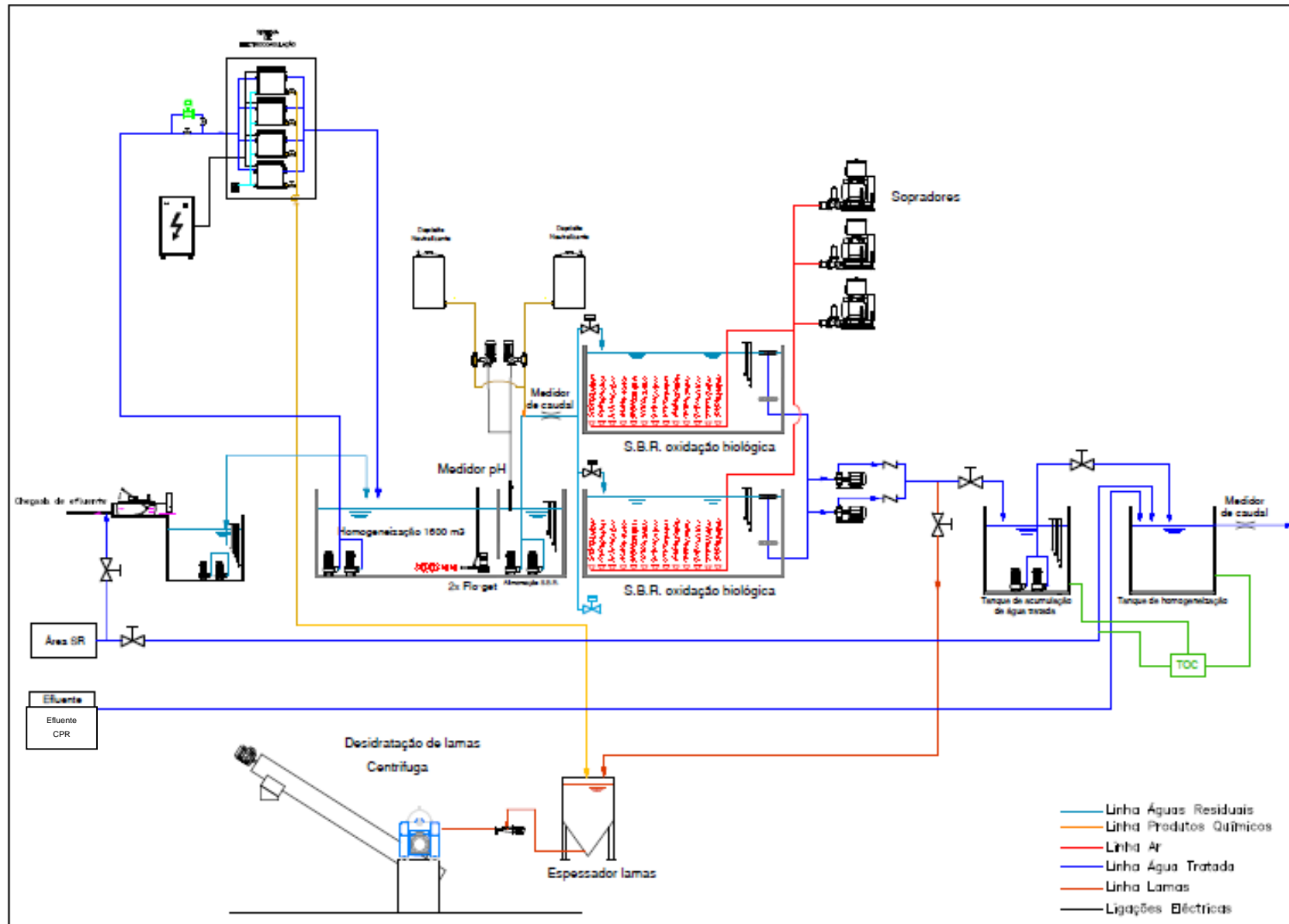


Figura V.1 – Flowsheet do sistema de tratamento apresentado pela VentilAQUA.

Anexo VII – Análise de sensibilidade aos cenários Otimista e Pessimista

Cenário Pessimista

Como é possível observar da Figura VI.1 à Figura VI.6, os perfis de evolução mantêm-se concordantes aos do cenário Base, sendo que os indicadores de viabilidade demonstram uma diminuição da atratividade económica do projeto em relação ao cenário Base, como esperado.

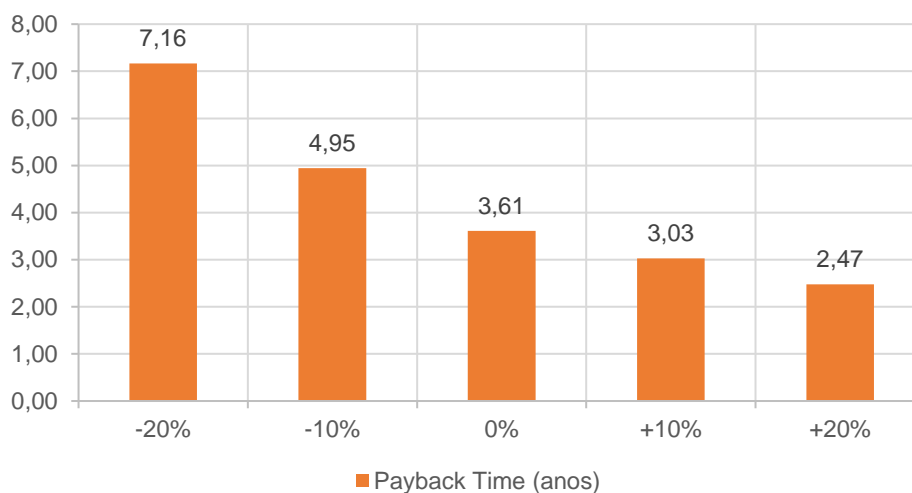


Figura VI.1 – Análise de Sensibilidade ao preço pago à ETAR Barreiro-Moita, referente ao cenário Pessimista para o parâmetro Payback Time.

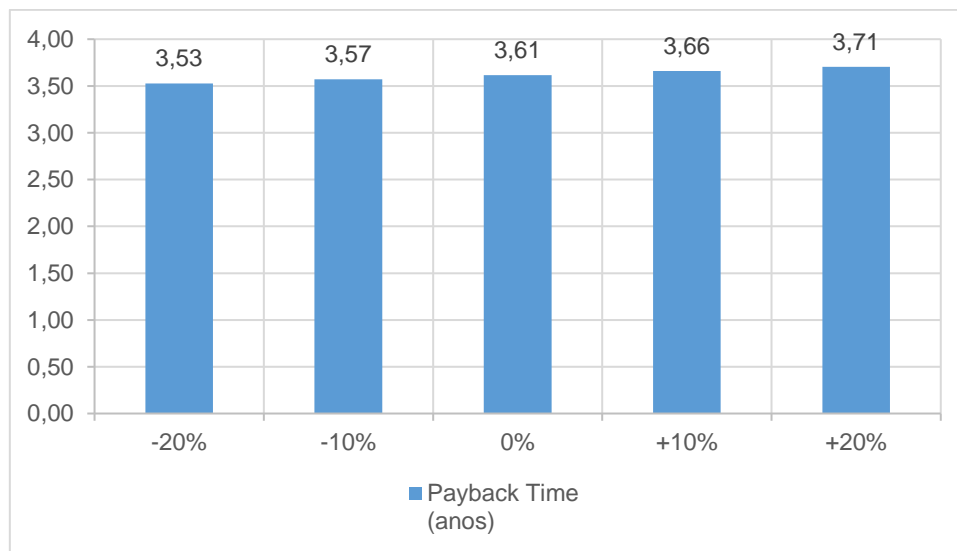


Figura VI.2 – Análise de Sensibilidade ao preço pago pela componente de descarga da TRH, referente ao cenário Pessimista para o parâmetro Payback Time.

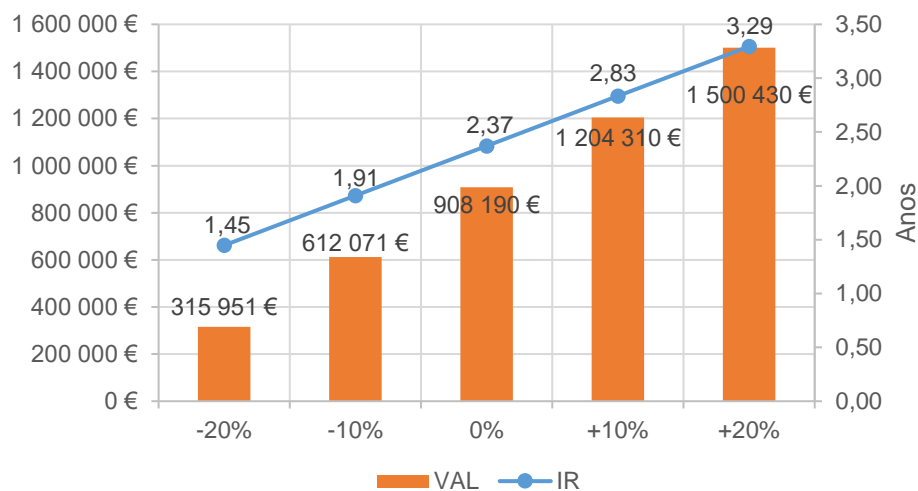


Figura VI.3 – Análise de Sensibilidade ao preço pago à ETAR Barreiro-Moita, referente ao cenário Pessimista para os parâmetros VAL e IR.

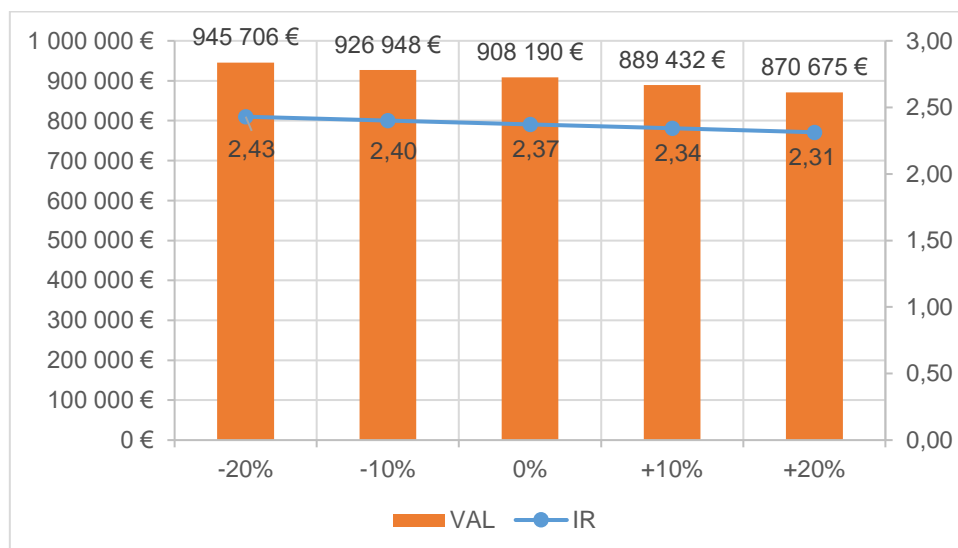


Figura VI.4 – Análise de Sensibilidade ao preço pago pela componente de descarga da TRH, referente ao cenário Pessimista para os parâmetros VAL e IR.

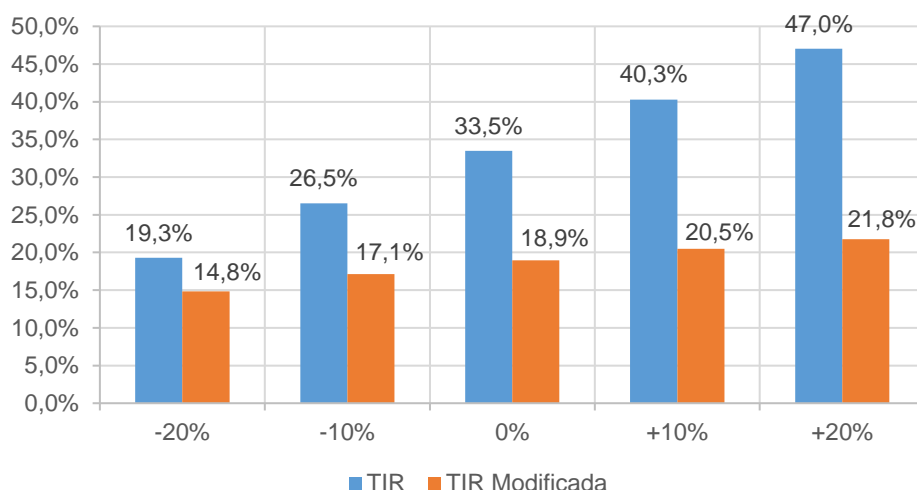


Figura VI.5 – Análise de Sensibilidade ao preço pago à ETAR Barreiro-Moita, referente ao cenário Pessimista para os parâmetros TIR e TIR Modificada.

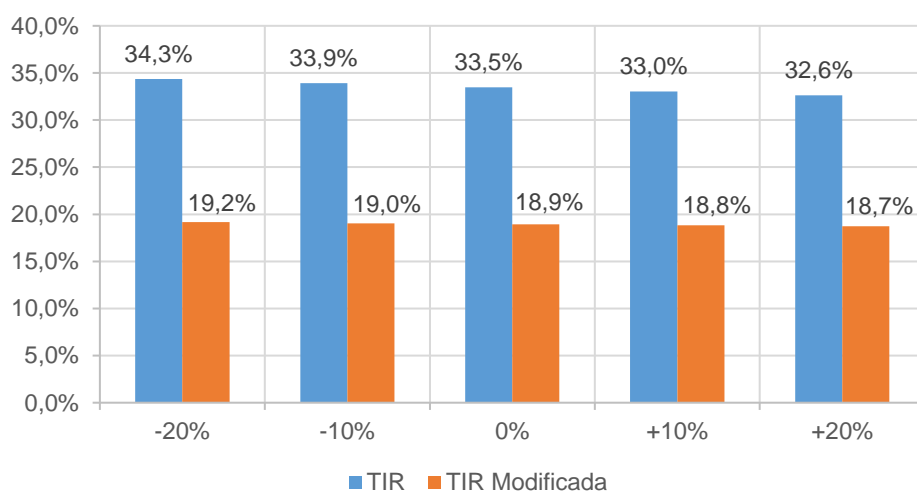


Figura VI.6 – Análise de Sensibilidade ao preço pago pela componente de descarga da TRH, referente ao cenário Pessimista para os parâmetros TIR e TIR Modificada.

Cenário Otimista

Para o cenário Otimista é possível observar através da Figura VI.7 à Figura VI.12 que no caso da componente de descarga da TRH ocorre uma inversão dos perfis, havendo um aumento de atratividade económica à medida que se aumenta o preço a pagar pela componente de descarga da TRH.

Isto faz sentido uma vez que, para o cenário Otimista, a concentração de descarga é muito baixa, levando a que se pague uma fatura muito reduzida pela descarga dos efluentes, compensando de forma crescente a aplicação do sistema de tratamento em relação ao aumento de preço pago pela descarga.

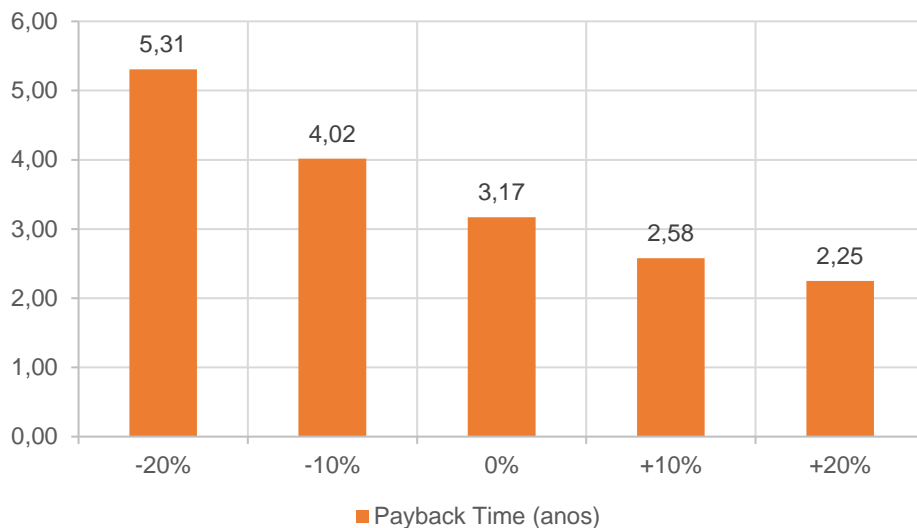


Figura VI.7 – Análise de Sensibilidade ao preço pago à ETAR Barreiro-Moita, referente ao cenário Otimista para o parâmetro Payback Time.

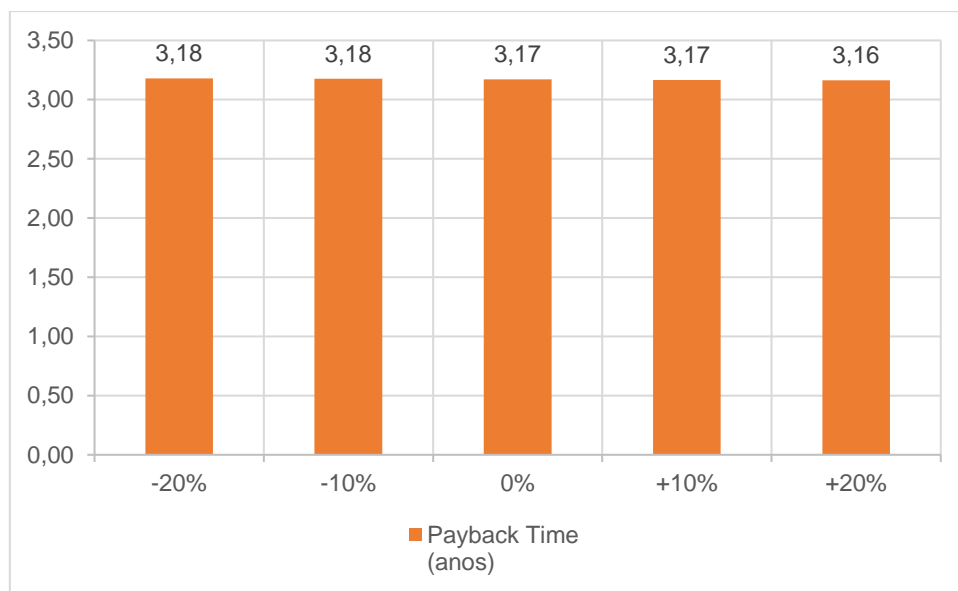


Figura VI.8 – Análise de Sensibilidade ao preço pago pela componente de descarga da TRH, referente ao cenário Otimista para o parâmetro Payback Time.

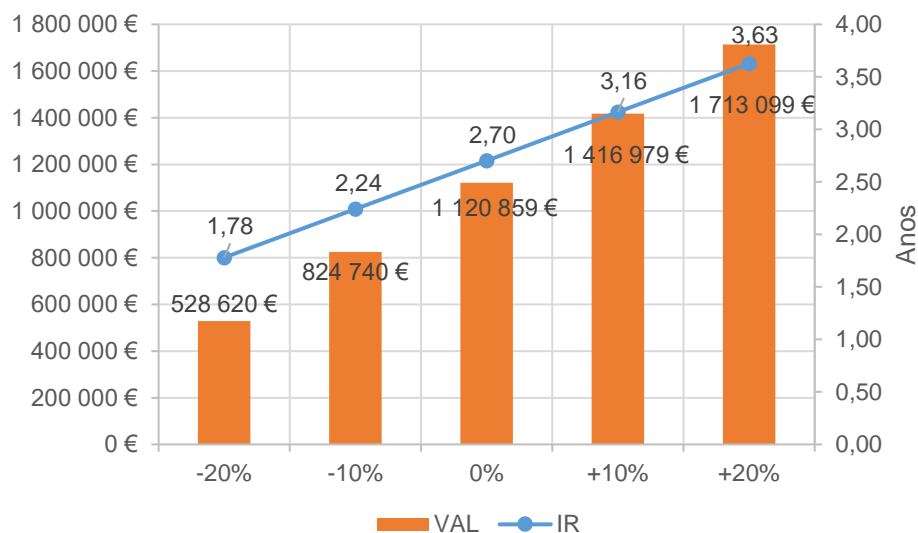


Figura VI.9 – Análise de Sensibilidade ao preço pago à ETAR Barreiro-Moita, referente ao cenário Otimista para os parâmetros VAL e IR.

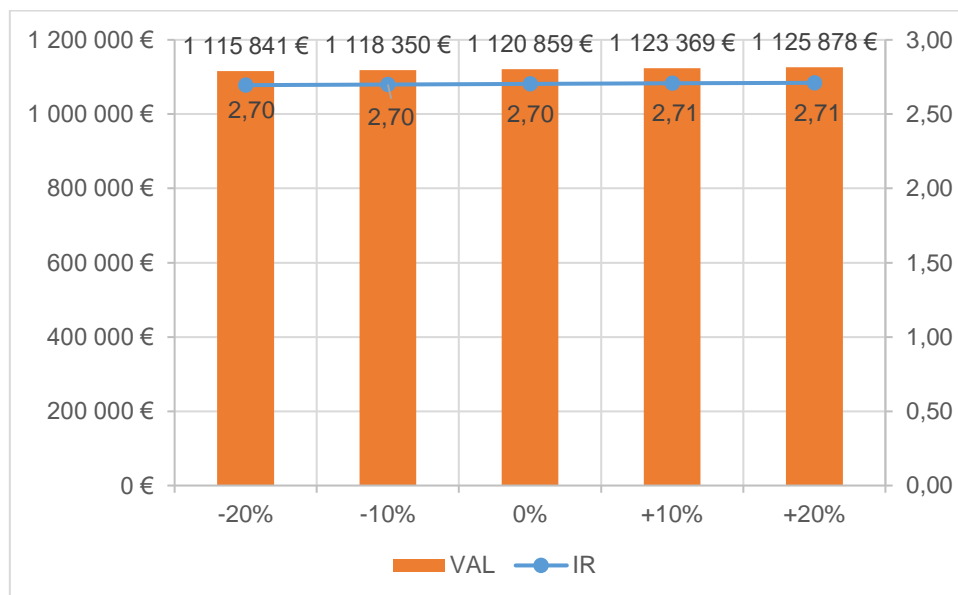


Figura VI.10 – Análise de Sensibilidade ao preço pago pela componente de descarga da TRH, referente ao cenário Otimista para os parâmetros VAL e IR.

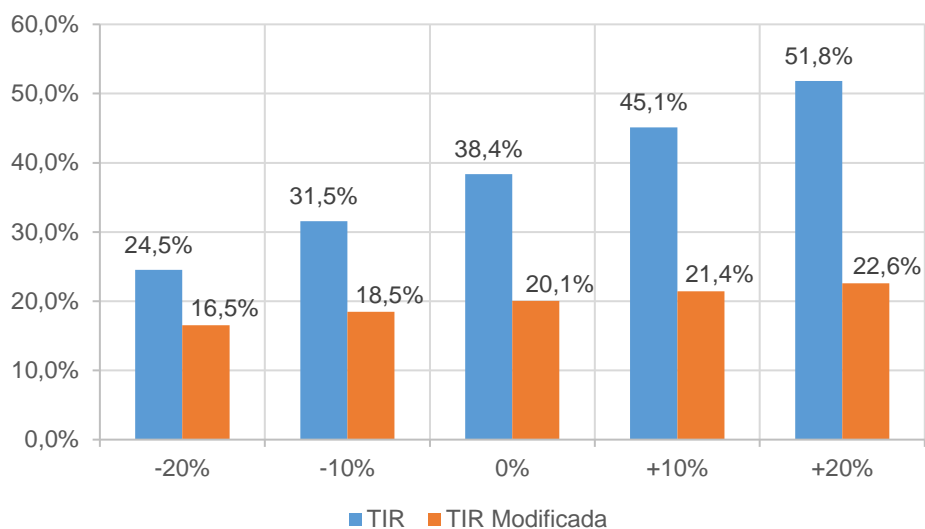


Figura VI.11 – Análise de Sensibilidade ao preço pago à ETAR Barreiro-Moita, referente ao cenário Otimista para os parâmetros TIR e TIR Modificada.

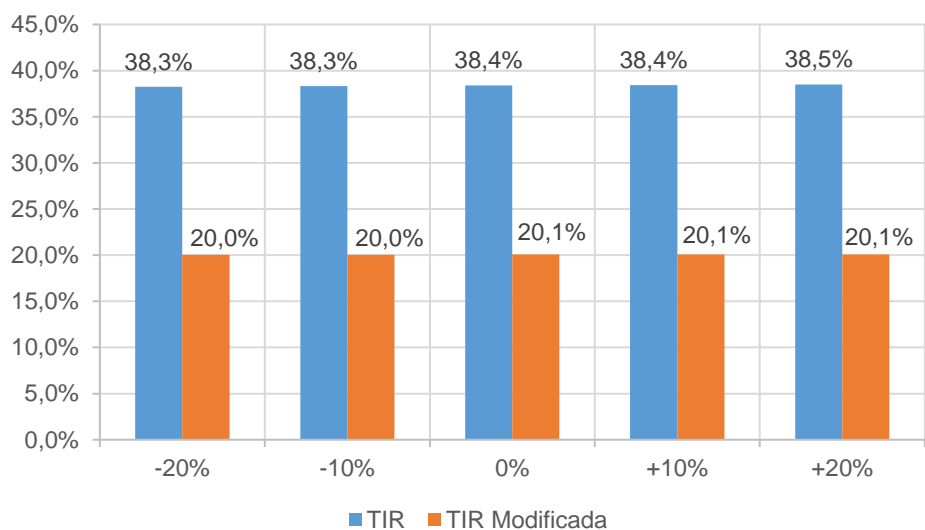


Figura VI.12 – Análise de Sensibilidade ao preço pago pela componente de descarga da TRH, referente ao cenário Otimista para os parâmetros TIR e TIR Modificada.