



**Jéssica Sofia**

**Laranjeira de Palma**

**Efluentes industriais da Schmidt Light Metal,**

**Fundição Injetada, Lda.**





**Jéssica Sofia**                      **Efluentes industriais da Schmidt Light Metal,**  
**Laranjeira de Palma**           **Fundição Injetada, Lda**

Estágio apresentado à Universidade de Aveiro para cumprimento dos requisitos necessários à obtenção do grau de Mestre em Engenharia do Ambiente, realizada sob a orientação científica da Professora Doutora Ana Paula Duarte Gomes, Professora Auxiliar do Departamento de Ambiente e Ordenamento da Universidade de Aveiro e coorientação da Professora Doutora Maria Isabel Aparício Paulo Fernandes Capela, Professora Associada do Departamento de Ambiente e Ordenamento da Universidade de Aveiro.



*"I'm a greater believer in luck, and I find the harder I work the more I have of it"*

Thomas Jefferson



## **o júri**

presidente

**Professora Doutora Ana Isabel Couto Neto Da Silva Miranda**

Professora Catedrática do Departamento de Ambiente e Ordenamento da Universidade de Aveiro

vogais

**Doutora Maria Jorge Pratas De Melo Pinto**

Gestora Científica da Sociedade Portuguesa de Química

**Professora Doutora Ana Paula Duarte Gomes**

Professora Auxiliar do Departamento de Ambiente e Ordenamento da Universidade de Aveiro





## agradecimentos

Torna-se difícil num pequeno espaço como este agradecer aos que estiveram ao meu lado ao longo dos últimos cinco anos. Ainda assim, as próximas palavras são escritas com um enorme sentimento de gratidão por todos aqueles que me ajudaram a atingir as várias metas a que me fui propondo.

À professora Ana Paula Gomes pela sua orientação e acompanhamento, e ainda por todas as críticas e sugestões em todo o trabalho realizado.

À professora Isabel Capela que, como coorientadora, ajudou em questões que surgiram ao longo do trabalho.

À Schmidt Light Metal, Fundação Injectada, Lda. - SLM enquanto empresa, por possibilitar a concretização deste trabalho.

À Eng.<sup>a</sup> Cláudia Pedro e à Eng.<sup>a</sup> Catarina Mota pela inteira disponibilidade e paciência ao longo de todo o estágio. Pela boa disposição diária e inesgotável. Pelo empenho demonstrado na minha integração na SLM. E por último, mas não menos importante, por todos os conhecimentos transmitidos, tanto a nível profissional como pessoal.

A todos os colaboradores da SLM com os quais, direta ou indiretamente, convivi, por toda a simpatia demonstrada.

À Dr.<sup>a</sup> Diana Patoilo e à D. Manuela pela ajuda prestada nos laboratórios.

Às amigas de uma vida, Cristiana, Rita N., Rita V., Ana, Diana, Sónia, Joana e Márcia pelo apoio infundável quando tudo parecia correr mal. Pelas chamadas fora de horas, pelas mensagens fora de horas, por uma amizade sem horários.

A todos os familiares, por todas as palavras de incentivo.

À minha irmã, pela paciência mas sobretudo por me ter ensinado tanto sobre a vida sem se aperceber.

Aos meus pais, que estando em último são os primeiros. Por todo o apoio e persistência. Por acreditarem sempre que eu conseguia, quando eu não acreditei. Por me mostrarem que os momentos maus eram apenas isso mesmo: momentos. Por todas as oportunidades e ensinamentos. Não é apenas uma conquista minha. É uma conquista nossa!

A todos, o meu sentido agradecimento.



**palavras-chave**

Efluentes industriais, membranas, ultrafiltração.

**resumo**

A produção de efluentes industriais é uma das questões ambientais mais relevantes para as indústrias na medida em que estas são obrigadas a cumprir regulamentos legais onde são estabelecidos valores-limite de emissão na sua descarga.

O presente estudo surge no sentido de auxiliar a Schmidt Light Metal, Fundição Injectada, Lda. (SLM) na procura do método mais apropriado para o tratamento dos efluentes nesta produzidos, de modo a cumprir os valores-limite de descarga em coletor, a serem estabelecidos pela INDAQUA Oliveira de Azeméis. Até ao início do presente relatório o tratamento era realizado com membranas de ultrafiltração que, dados os seus 15 anos de funcionamento, necessitavam de ser substituídas.

Numa fase inicial foi feito o levantamento de toda a rede de efluentes e foram quantificados os caudais gerados. Seguidamente o efluente foi caracterizado relativamente aos parâmetros pH, carência química de oxigénio (CQO), sólidos suspensos totais e sólidos suspensos voláteis (SST/SSV) e óleos e gorduras em diferentes pontos do circuito. Das análises resultaram valores elevados de CQO, SST/SSV e óleos e gorduras nos locais amostrados o que acentuou a real necessidade de reestruturação da unidade de tratamento existente.

Posteriormente foi realizado um ensaio com uma nova membrana de ultrafiltração que permitiu determinar a respetiva capacidade de tratamento do efluente em questão. Nos parâmetros de SST/SSV e óleos e gorduras foi possível atingir valores consideravelmente inferiores aos valores-limite previstos e reduções da ordem dos 90% e 99%, respetivamente, no entanto ao nível da CQO, apesar de uma redução de aproximadamente 46%, este parâmetro apresentou ainda concentrações muito superiores ao valor máximo previsto, para descarga em coletor.

A realização de futuros estudos com outras tecnologias de tratamento que substituam ou complementem o tratamento já existente seria importante de forma a SLM conseguir atingir os valores-limite de descarga em coletor a serem impostos pela INDAQUA Oliveira de Azeméis.



**keywords**

Industrial wastewater, membranes, ultrafiltration.

**abstract**

The production of industrial wastewater is one of the most important environmental issues for industries considering that they are required to comply with legal regulations where emission limit values are set.

This study emerges in order to support Schmidt Light Metal, Fundação Injetada, Lda. (SLM) in studying the most appropriate method for the treatment of the effluents they produce, so that they can meet the limit values for discharge collector to be established by INDAQUA Oliveira de Azeméis. Before this report took place, the treatment was performed with ultrafiltration membranes, which are in need of replacement, because this is a process that has been used for the past 15 years.

Firstly, a survey on the entire effluent network was conducted and were quantified flowrates. Secondly, the effluent were characterized considering the values of pH, chemical oxygen demand (COD), total suspended solids and volatile suspended solids (TSS/VSS), oils and greases at various points of the circuit. From this analysis resulted high values of COD, TSS / SSV, oils and greases, which emphasized the real need to restructure the existing treatment plant.

Subsequently, a test was completed using a new ultrafiltration membrane, which made possible to determine the respective processing capacity of the effluent in question. In the parameters of SST / SSV, oils and greases it was possible to achieve numbers that were considerably lower than the limit values expected, and a reduction of 90% and 99%, respectively. Nonetheless, as for the COD parameter and despite a reduction of approximately 46%, the levels of concentration were much higher than the maximum value estimated for discharge collector.

Studies with other treatment technologies would be important in order to achieve the limit values to be set by INDAQUA Oliveira de Azeméis.



# Índice

Índice de Figuras .....	iii
Índice de Tabelas .....	vi
Nomenclatura .....	vii
Acrónimos.....	viii
Capítulo 1. Introdução.....	1
Capítulo 2. Revisão de literatura .....	3
2.1. Águas residuais/Efluentes industriais .....	3
2.2. Tratamento de efluentes industriais.....	4
2.3. Tratamento por membranas .....	5
2.3.1. Breve história.....	5
2.3.2. Definições e princípios básicos .....	6
2.3.3. Processos de membranas .....	10
2.3.4. Configuração das membranas .....	15
2.3.5. Colmatação das membranas .....	18
Capítulo 3. Schmidt Light Metal .....	21
3.1. A empresa.....	21
3.2. O processo produtivo .....	23
3.3. A ETARI da SLM.....	24
Capítulo 4. Enquadramento Legal.....	32
Capítulo 5. Metodologias de análise .....	34
5.1. Plano de caracterização físico-química do efluente .....	35
5.2. Métodos analíticos .....	35
5.2.1. pH.....	36

5.2.2. Carência química de oxigénio, CQO .....	36
5.2.3. Sólidos suspensos totais e sólidos suspensos voláteis, SST/SSV.....	37
5.2.4. Óleos e Gorduras .....	38
Capítulo 6. Apresentação e discussão de resultados .....	40
6.1. Diagnóstico do efluente industrial .....	40
6.1.1. Rede de efluentes e respetivos pontos de descarga .....	40
6.1.2. Análise quantitativa do efluente .....	45
6.1.3. Caracterização físico-química do efluente .....	54
6.2. Balanço mássico.....	60
6.3. Reabilitação da unidade de ultrafiltração .....	62
6.4. Ensaio experimental com uma membrana de ultrafiltração .....	63
6.4.1. Operação da membrana de ultrafiltração.....	64
6.4.2. Análise físico-química do efluente .....	68
6.5. Discussão de resultados .....	72
Capítulo 7. Estudo de outras possíveis técnicas de tratamento.....	74
7.1. Evaporadores .....	74
7.2. Osmose inversa.....	77
7.3. Análise de custos.....	78
Capítulo 8. Outras tarefas desenvolvidas durante o estágio.....	80
Capítulo 9. Considerações finais .....	83
Referências.....	85
Anexos .....	91
Anexo A – Valores limite.....	91
Anexo B – Análise estatística de resultados .....	92
Anexo C – Caudais medidos.....	94



## Índice de Figuras

Figura 1 – Membranas cerâmicas (HUBEL Indústria da Água, 2012). .....	7
Figura 2 – Esquema geral de um processo de separação com membranas (Ferreira, 2013). .....	7
Figura 3 – Comparação dos tamanhos dos constituintes encontrados nas águas residuais e intervalos de tamanhos de operação para a tecnologia de membranas. O intervalo de tamanhos de operação para a filtração tradicional é também apresentado (Metcalf & Eddy, 2003). .....	9
Figura 4 – Filtração por fluxo perpendicular (a) e por fluxo tangencial (b) (H. Wang & Zhou, 2013). .....	10
Figura 5 – Separação usando membranas de microfiltração (Scott & Hughes, 1996).....	11
Figura 6 – Separação por ultrafiltração (Scott & Hughes, 1996). .....	12
Figura 7 – Princípio da osmose inversa (EPA, 2005). .....	14
Figura 8 – Separação por osmose inversa (Scott & Hughes, 1996). .....	14
Figura 9 – Exemplo da configuração de um módulo “plate and frame” (Metcalf & Eddy, 2003). .....	15
Figura 10 – Configuração de um módulo de fibras ocas (Synder Filtration). .....	16
Figura 11 – Configuração de um módulo em espiral (Koch - Membrane Systems) .....	17
Figura 12 – Configuração de um módulo tubular (Synder Filtration). .....	18
Figura 13 – Modos de colmatação das membranas: (a) estreitamento dos poros, (b) bloqueio dos poros, (c) formação de um gel/bolo causado por polarização por concentração (Metcalf & Eddy, 2003). .....	19
Figura 14 – Localização da Schmidt Light Metal (google.pt/maps).....	21
Figura 15 – Processo produtivo da SLM (adaptado de Schmidt Light Metal: Fundação Injetada Lda, 2016).....	23
Figura 16 – Esquema simplificado do processo industrial vs aspetos ambientais da SLM (Schmidt Light Metal: Fundação Injetada, 2016). .....	25
Figura 17 – Esquema do processo industrial e respetivos pontos de produção de efluentes (adaptado de: Schmidt Light Metal: Fundação Injetada Lda, 2016).....	27
Figura 18 – Unidade de ultrafiltração atualmente existente na SLM (TAMI Industries).....	29
Figura 19 – Modelo de um <i>oil-skimmer</i> (Friess GmbH) .....	30
Figura 20 – Rede de efluentes industriais da SLM. ....	41
Figura 21 – Circuito simplificado do efluente apresentado sob a forma de diagrama de blocos. ....	42

Figura 22 – Canais por onde segue o efluente da Nave 1 (Galeria Técnica 1). .....	43
Figura 23 – Canal por onde segue o efluente da Nave 2 (Galeria Técnica 2). .....	43
Figura 24 – Silos 1 e 2. ....	44
Figura 25 – Local de onde são retiradas as lamas. ....	45
Figura 26 – Distribuição normal da amostra de caudais em N1 depois de aplicado o teste de rejeição de valores extremos (m - nº de ordem; n – nº total de medições).....	47
Figura 27 – Distribuição normal da amostra de caudais da em N2 depois de aplicado o teste de rejeição de valores extremos (m - nº de ordem; n – nº total de medições). .....	47
Figura 28 – Caudais horários em N1 limitados por um intervalo de confiança de 95%, depois de aplicado o Teste de Chauvenet. (A linha que une os pontos não tem qualquer significado físico servindo apenas para facilitar a visualização) .....	49
Figura 29 – Caudais horários em N2 limitados por um intervalo de confiança de 95%, depois de aplicado o Teste de Chauvenet. (A linha que une os pontos não tem qualquer significado físico servindo apenas para facilitar a visualização) .....	50
Figura 30 – Caudais totais limitados por um intervalo de confiança de 95%, depois de aplicado o Teste de Chauvenet. (A linha que une os pontos não tem qualquer significado físico servindo apenas para facilitar a visualização) .....	51
Figura 31 – Caudal médio semanal nas semanas de medições. ....	52
Figura 32 – Efluente total medido manualmente (medições) vs efluente descarregado no coletor medido pelo contador. ....	53
Figura 33 – CQO medida nos locais L1 e L2 e respetivas barras de desvio padrão. (A linha que une os pontos não tem qualquer significado físico servindo apenas para facilitar a visualização) .....	56
Figura 34 – SST medido nos locais L1 e L2 e respetivas barras de desvio padrão. (A linha que une os pontos não tem qualquer significado físico servindo apenas para facilitar a visualização) .....	58
Figura 35 – Óleos e gorduras medidos nos locais L1, L2 e L3. (A linha que une os pontos não tem qualquer significado físico servindo apenas para facilitar a visualização) .....	60
Figura 36 – Balanço mássico aos efluentes da SLM. ....	61
Figura 37 – Membrana (partida) de ultrafiltração tubular de 25 mm de diâmetro e com 19 canais, da marca Likuid Nanotek.....	63
Figura 38 – Esquema do equipamento utilizado no ensaio da membrana de ultrafiltração (P1, P2 e P3 correspondem a manómetros).....	64
Figura 39 – Equipamento utilizado no ensaio da membrana de ultrafiltração. ....	64

Figura 40 – Caudal de permeado para uma PTM de 1,2 bar ao longo do tempo de ensaio. (A linha que une os pontos não tem qualquer significado físico servindo apenas para facilitar a visualização).....	66
Figura 41 – Caudal de permeado para uma PTM de 1,9 bar ao longo do tempo de ensaio. (A linha que une os pontos não tem qualquer significado físico servindo apenas para facilitar a visualização).....	66
Figura 42 – Caudal de permeado para uma PTM de 2,6 bar ao longo do tempo de ensaio. (A linha que une os pontos não tem qualquer significado físico servindo apenas para facilitar a visualização).....	67
Figura 43 – Caudal de permeado em função da PTM nos dias 26 e 27 de Abril. ....	68
Figura 44 – À esquerda o efluente de entrada na membrana e à direita o efluente tratado da membrana (permeado). ....	69
Figura 45 – CQO nos efluentes de entrada e tratado e respetivas barras de desvio padrão. ....	70
Figura 46 – SST nos efluentes de entrada e tratado e respetivas barras de desvio padrão. ....	71
Figura 47 – Sistema de destilação em vácuo – Modelo “Vacudest WPV” (H2O GmbH). .	75
Figura 48 – Sistema de destilação por vácuo “Vacudest” (H2O GmbH, 2014). ....	76
Figura 49 – Redução da CQO por sistema de destilação em vácuo convencional vs sistema de destilação com sistema de condensação Clearcat. (*Dependendo do tipo de água residual a ser tratada) (H2O GmbH, 2013). ....	77
Figura 50 – Comparação dos custos de ciclo de vida dos sistemas de tratamento de efluente (Freund). ....	78
Figura 51 – Comparação dos custos de operação dos sistemas de tratamento de efluentes (Freund).....	79

## Índice de Tabelas

Tabela 1 – Período e frequência da amostragem e parâmetros analisados em cada um dos pontos de amostragem.....	35
Tabela 2 – Volumes de reagentes e amostra nos tubos de CQO.....	36
Tabela 3 – Caudais médios, desvios-padrão e intervalos de confiança em N1 e N2 com e sem a aplicação do Teste de Chauvenet.....	48
Tabela 4 – CQO no efluente das naves 1 e 2 nos dias 3 e 4 de Março. ....	55
Tabela 5 – CQO do efluente em L1, L2 e L3. ....	56
Tabela 6 – SST do efluente em L1, L2 e L3. ....	58
Tabela 7 – Óleos e gorduras nos locais L1, L2 e L3.....	59
Tabela 8 – CQO nos efluentes de entrada e tratado. ....	69
Tabela 9 – SST nos efluentes de entrada e tratado.....	71
Tabela 10 – Óleos e gorduras nos efluentes de entrada e tratado. ....	72

## Nomenclatura

MWCO	Peso molecular de corte	Dalton
TRH	Tempo de Retenção Hidráulico	horas
CQO	Carência Química de Oxigénio	mg/L
SST	Sólidos Suspensos Totais	mg/L
SSV	Sólidos Suspensos Voláteis	mg/L
PTM	Pressão Transmembranar	bar
VFC	Velocidade de Fluxo Cruzado	m/s

## Acrónimos

APA	Agência Portuguesa do Ambiente
ARCE	Acordos de Racionalização dos Consumos de Energia
Da	Dalton
DMM	Desenvolvimento, Maquinagem e Montagem, Lda.
ETAR	Estação de Tratamento de Águas Residuais
ETARI	Estação de Tratamento de Águas Residuais Industriais
ETEI	Estação de Tratamento de Efluentes Industriais
INDAQUA	Indústria e Gestão de Água, SA
LER	Lista Europeia de Resíduos
MF	Microfiltração
MIRR	Mapa Integrado de Registo de Resíduos
NF	Nanofiltração
OI	Osmose Inversa
REI	Regime de Emissões Industriais
SGA	Sistema de Gestão Ambiental
SGCIE	Sistema de Gestão dos Consumos Intensivos de Energia
SGSST	Sistema de Gestão de Segurança e Saúde no Trabalho
SLM	Schmidt Light Metal, Fundação Injectada, Lda.
UF	Ultrafiltração

## Capítulo 1. Introdução

Em pleno século XXI, a sociedade já não tem apenas como principal objetivo a maximização do crescimento económico, como também a criação de condições que fomentem um desenvolvimento económico sustentável (Fonseca, 2011).

Um dos fatores-chave para o desenvolvimento sustentável consiste em melhorar a sustentabilidade da produção de água em qualidade e em quantidade, e a posterior reintrodução no ambiente (HUBEL Indústria da Água, 2012).

Os efluentes industriais são importantes fontes de poluição ambiental, havendo diferentes tipos de águas residuais industriais dada a existência de diferentes indústrias bem como contaminantes. Com efluentes industriais que apresentam características distintas torna-se necessário desenhar processos de tratamento específicos para cada efluente produzido em particular (Shi, 2009).

A evolução das tecnologias levou ao desenvolvimento de novos métodos de tratamento de efluentes ao mesmo tempo que se realizou um aprimoramento dos métodos já existentes. O desenvolvimento dos processos de separação por membranas levou a que, nos últimos anos, estes tenham vindo a ser cada vez mais adotados por diferentes indústrias devido aos elevados graus de separação, baixos custos operacionais, ausência de mudanças de fase e modo isotérmico de operação (Miranda & Campos, 2001). A aplicação deste método de tratamento de efluentes será um dos tópicos em estudos do presente trabalho.

No âmbito da unidade curricular “Estágio” do Mestrado Integrado em Engenharia do Ambiente, foi desenvolvido um estágio na empresa Schmidt Light Metal, Fundação Injetada, Lda. (SLM) motivado pelo facto de a ETARI existente na SLM, ter já ultrapassado o seu tempo de vida útil e desta forma não se encontrar a assegurar o tratamento do efluente industrial produzido. Os objetivos consistiram na realização de um levantamento sobre a rede de efluentes e no estudo do melhor método de tratamento do efluente para que não sejam ultrapassados os valores-limite dos parâmetros de descarga em coletor, a definir pela INDAQUA Oliveira de Azeméis, entidade detentora da concessão da exploração e gestão dos serviços públicos municipais de abastecimento de água e de recolha e tratamento de águas residuais no concelho de Oliveira de Azeméis.

Assim, o objetivo é compreender a produção de efluentes industriais na SLM de forma a caracterizá-los e diminuir, se possível, os contaminantes no efluente industrial e, por outro lado, permitir a seleção adequada da melhor tecnologia de tratamento.

A presente dissertação é constituída por 9 capítulos, incluindo o presente capítulo.

No Capítulo 2, e com o objetivo de atingir os objetivos propostos, é feita a revisão da bibliografia existente, onde são definidos conceitos fundamentais relativos aos efluentes industriais e ao tratamento destes através de membranas.

De seguida, no Capítulo 3, é abordada a instituição onde foi desenvolvido o presente trabalho – SLM. Aspetos relacionados com a empresa *per si*, o processo produtivo e a Estação de Tratamento de Águas Residuais Industriais (ETARI) existente são neste capítulo referidos.

No Capítulo 4 é feito o enquadramento legal no qual o trabalho se insere.

No Capítulo 5 são referidas as metodologias de análise adotadas na elaboração do presente trabalho.

Segue-se o Capítulo 6, onde são apresentados os resultados obtidos das análises feitas e onde é realizada a respetiva discussão de resultados.

No Capítulo 7 é feito um estudo sobre outras possíveis técnicas de tratamento a considerar para uma melhor eficiência no alcance dos valores-limite a serem estabelecidos.

O Capítulo 8 refere todas as tarefas desenvolvidas ao longo do período de estágio, que não estavam diretamente associadas aos objetivos do trabalho e que transmitiram as principais áreas de atuação de um engenheiro do ambiente na indústria.

Por último, o Capítulo 9 apresenta as considerações finais onde são tecidas as principais conclusões decorrentes deste estudo bem como algumas sugestões para eventuais trabalhos futuros.



## Capítulo 2. Revisão de literatura

Neste capítulo é feita a revisão de literatura sobre os efluentes industriais e tratamento dos mesmos. O capítulo está estruturado em três secções principais. Na secção 2.1 são abordados conceitos sobre as águas residuais e efluentes industriais bem como as suas origens. Na secção 2.2 aborda-se o tratamento dos efluentes industriais bem como a contribuição das ETARI para a redução dos contaminantes presentes neste tipo de efluentes. Por último, a secção 2.3 trata do caso específico do tratamento de efluentes através de membranas de filtração onde, entre outros, são definidos conceitos e princípios básicos bem como explicados os diferentes processos de membranas.

### 2.1. Águas residuais/Efluentes industriais

Das diferentes atividades humanas existentes em cada comunidade resultam emissões atmosféricas bem como resíduos líquidos e sólidos. Entende-se por resíduo líquido, também designado por água residual ou efluente líquido, a água que é rejeitada por uma comunidade após ter sido utilizada numa vasta gama de aplicações. As águas residuais podem ser definidas como uma mistura de resíduos líquidos ou transportados pela água, provenientes de residências, instituições e estabelecimentos comerciais e industriais, conjuntamente com águas subterrâneas, águas superficiais e águas pluviais que possam estar presentes (Metcalf & Eddy, 2003).

As águas residuais industriais derivam da atividade industrial e são caracterizadas pela variedade de compostos físicos e químicos que contêm, dependendo do tipo de processo industrial, e ainda por apresentarem, em geral, grande variação das suas características no tempo (INDAQUA).

A indústria, no decorrer da sua atividade, utiliza água em diferentes fases, tais como na preparação das matérias-primas, no processo de fabrico ou em atividades de limpeza associadas ao processo (Woodard, 2001). Quase todos os tipos de materiais que entram numa unidade industrial podem tornar-se em impurezas nas suas águas residuais. Matérias-primas e produtos intermediários e finais, subprodutos e resíduos, lubrificantes e produtos de limpeza estão entre os poluentes (Fair, Geyer, & Okun, 1968).

O efluente gerado é escoado para o esgoto onde é conduzido até estações de tratamento de águas residuais (Silva, 2013). Este efluente é geralmente caracterizado em termos da

sua composição física, química e biológica (Metcalf & Eddy, 2003), podendo em muitos casos conter substâncias tóxicas para o meio ambiente ou compostos orgânicos que poderão levar à exaustão do oxigênio presente no corpo recetor (normalmente rios ou lagos) (Silva, 2013).

## 2.2. Tratamento de efluentes industriais

O ambiente hídrico, em particular, por vezes é utilizado como um local de eliminação de resíduos. A água tem a capacidade de diluir e dispersar uma quantidade consideravelmente elevada de potenciais poluentes. Ainda assim, é importante que esta capacidade de auto-tratamento não seja excedida, e uma vez que as comunidades se desenvolvem cada vez mais, a capacidade natural para o auto-tratamento da água tornar-se-á cada vez mais limitada (Environmental sustainability).

As atuais regulamentações relativas à qualidade das águas residuais exigem por um lado a monitorização da qualidade da água e, por outro lado, o desenvolvimento de métodos de tratamento de águas residuais (Bruggen, Vandecasteele, Gestel, Doyen, & Leysen, 2003). Neste contexto foram desenvolvidas as Estações de Tratamento de Águas Residuais (ETAR) com o intuito de tornar o processo natural de purificação que ocorre nas águas naturais mais rápido e de remover contaminantes presentes nas águas residuais que, de outra forma, poderiam interferir com o processo natural no sistema recetor (Gonçalves, 2013).

As tecnologias de tratamento de águas residuais podem ser agrupadas a diferentes níveis, tais como tratamento preliminar, primário, secundário, e avançado (ou terciário) (Metcalf & Eddy, 2003).

Hoje em dia as indústrias possuem uma atitude mais proactiva no que diz respeito ao tratamento dos seus próprios efluentes, também devido ao aumento das regulamentações. Assim as ETAR vieram reduzir alguns dos problemas ambientais que estavam associados à rejeição de certos tipos efluentes industriais.

O dimensionamento de uma ETAR é baseado no efluente industrial produzido e nas suas características específicas de forma a que o tratamento seja o mais eficiente possível. A existência de uma ETAR proporciona à empresa uma maior perceção dos efluentes gerados e dos custos de tratamento associados, promovendo a realização de alterações

no processo industrial com vista à melhoria das características do efluente industrial produzido.

## 2.3. Tratamento por membranas

No caso da filtração por membranas, esta é normalmente considerada um tipo de tratamento terciário de ajuste às características pretendidas, muitas vezes utilizada como tratamento principal nas indústrias que apresentam efluentes com características específicas.

### 2.3.1. Breve história

Até 1960 a tecnologia das membranas foi pouco desenvolvida a uma escala técnica, sendo até então utilizada em poucas aplicações. Esta situação alterou-se drasticamente quando engenheiros e cientistas descobriram as capacidades da osmose inversa nos seus estudos de poupança de energia em processos de dessalinização de água do mar e ainda quando todos os países industrialmente desenvolvidos começaram os seus principais programas de investigação para o desenvolvimento de membranas de alta performance (Rautenbach & Albrecht, 1989).

Antes da primeira aplicação industrial significativa, a ciência e tecnologia das membranas teve um longo desenvolvimento e estudo em laboratório, ainda que o mais antigo estudo registado sobre membranas date o século XVIII (L. K. Wang, Chen, Hung, & Shammas, 2010).

Com aproximadamente 50 anos de um desenvolvimento acelerado, atualmente os processos baseados em membranas são utilizados em diversas aplicações industriais, tais como purificação de água e laticínios, dessalinização do mar e água salobra, tratamento de águas residuais, produção de alimentos e bebidas, separação de gases, controle da poluição do ar, hemodiálise, entre outros (L. K. Wang et al., 2010).

Esta tecnologia tem sido também aplicada na separação de óleos e emulsões de águas residuais. O fluxo de permeado através da superfície da membrana é influenciado por fatores como: concentração de óleos na alimentação, sólidos em suspensão, velocidade superficial membrana, pressão transmembrana (PTM), temperatura, sujidade superficial

e concentração da polaridade. A concentração da polaridade resulta da acumulação de solutos na superfície membranar (Coelho, Pedrosa, & Oliveira, 2000).

A extensão das aplicações de membranas ainda não estagnou estando associada ao desenvolvimento de materiais novos ou melhorados, membranas com melhores propriedades térmicas, químicas e mecânicas ou ainda melhor permeabilidade e seletividade, bem como à redução de custos de capital e operacionais (L. K. Wang et al., 2010).

Ainda que desde 1960 a tecnologia de membranas se tenha desenvolvido para diversas aplicações industriais, esta tecnologia requer uma melhoria contínua com o objetivo de satisfazer futuras aplicações mais abrangentes (L. K. Wang et al., 2010).

### 2.3.2. Definições e princípios básicos

O termo “filtração” é definido como a separação de dois ou mais componentes de uma corrente de fluido, baseada principalmente nas diferenças de tamanho. No seu uso mais convencional, filtração muitas das vezes refere-se à separação de partículas sólidas imiscíveis de um líquido ou de correntes gasosas. A filtração por membranas vai além do conceito anterior, sendo utilizada na separação de solutos dissolvidos em correntes líquidas e na separação de misturas de gases (Cheryan, 1998).

Ainda que seja difícil definir em que consiste uma membrana, esta pode ser definida como sendo uma barreira seletiva que permite a passagem de certos constituintes, retendo outros que se encontrem no líquido ou no gás (Metcalf & Eddy, 2003). Na Figura 1 é possível observar-se membranas com diferentes configurações.



Figura 1 – Membranas cerâmicas (HUBEL Indústria da Água, 2012).

A filtração por membranas na área do tratamento de água consiste na separação de substâncias presentes na água, na forma particulada ou coloidal, através da passagem da água por um meio filtrante, com capacidade para reter os sólidos na sua matriz ou superfície (Braceiro, 2014). Neste tipo de filtração é utilizada uma única interface como meio filtrante, ou seja a própria membrana que após o processo de separação irá originar o permeado (fase líquida que passa através da membrana semipermeável) e o concentrado (fase líquida que contém os constituintes retidos pela membrana), como é possível ver na Figura 2 (Metcalf & Eddy, 2003).

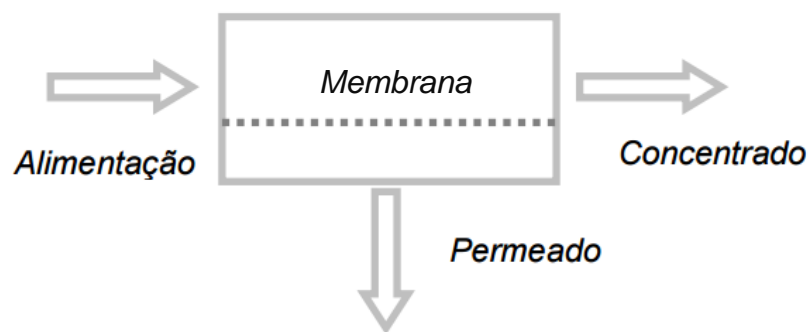


Figura 2 – Esquema geral de um processo de separação com membranas (Ferreira, 2013).

As membranas podem ser naturais ou sintéticas, neutras ou carregadas, espessas ou finas, a sua estrutura pode ser homogénea ou heterogénea e o transporte pode ser ativo ou passivo (Mulder, 1997).

A filtração por membranas usada na separação industrial pode ser classificada de acordo com a força motriz responsável pela passagem do permeado pela membrana: diferença de pressão – osmose inversa, nanofiltração, ultrafiltração, microfiltração e pervaporação; diferença de temperatura – destilação por membrana; diferença de concentração – diálise; diferença de potencial elétrico – eletrodialise (Matsuura, 1993).

Os principais processos de filtração por membranas - osmose inversa (OI), nanofiltração (NF), ultrafiltração (UF), microfiltração (MF), diálise, eletrodialise e pervaporação - abrangem uma vasta gama de tamanhos de partículas/moléculas e aplicações (Cheryan, 1998).

Na Figura 3 é apresentada uma classificação dos diferentes processos de separação baseados no tamanho das partículas ou moléculas.

No tratamento de água por membranas de filtração a diminuição do peso molecular de corte (MWCO) dos constituintes diminui a capacidade das membranas em retê-los, aumentando a necessidade da utilização de membranas com poros de menores dimensões (GEA Process Engineering). Entende-se por MWCO como o peso molecular do mais pequeno material rejeitado pela membrana, geralmente expresso em daltons (Da) (Metcalf & Eddy, 2003).

Uma redução da dimensão dos poros implica a necessidade de uma pressão maior para que a separação seja eficaz. Desta forma é habitual classificarem-se os processos de NF e OI como processos de alta pressão e os processos de MF e UF como processos de baixa pressão (GEA Process Engineering).

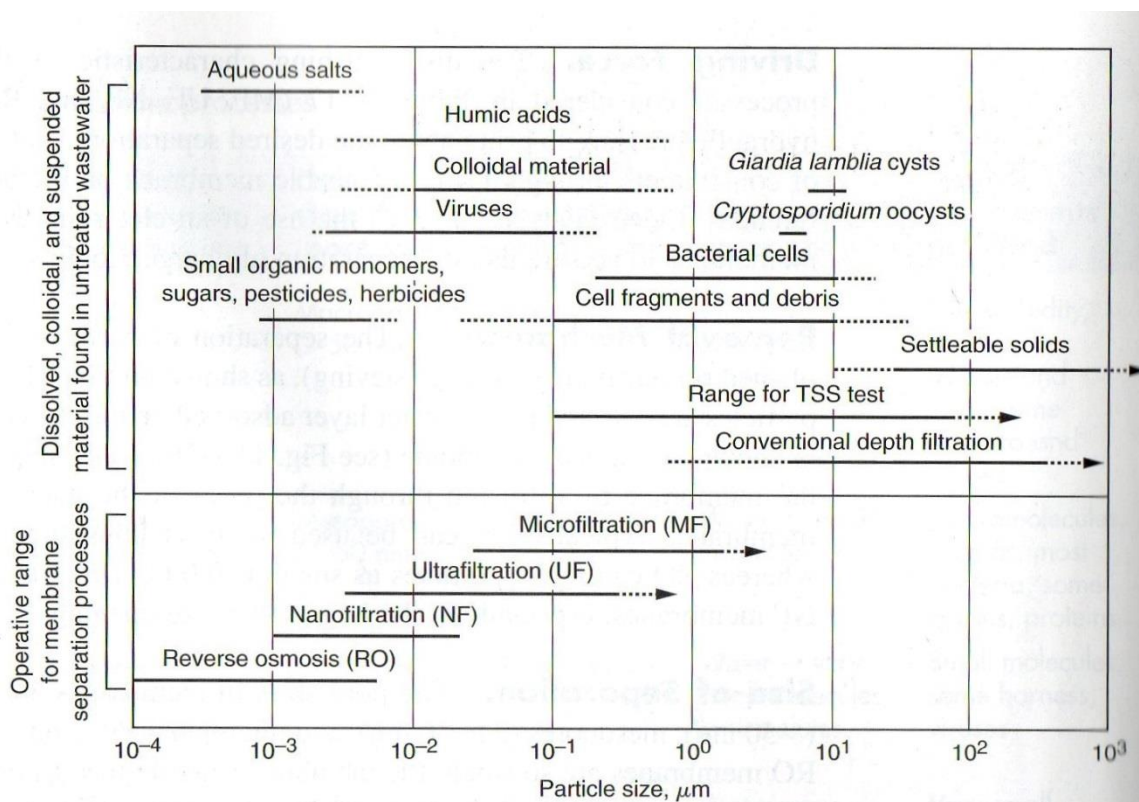


Figura 3 – Comparação dos tamanhos dos constituintes encontrados nas águas residuais e intervalos de tamanhos de operação para a tecnologia de membranas. O intervalo de tamanhos de operação para a filtração tradicional é também apresentado (Metcalf & Eddy, 2003).

Dependendo do tamanho das partículas a serem retidas, a filtração por membranas pode ser realizada essencialmente por dois padrões de fluxo, sendo estes:

- O fluxo perpendicular (muitas vezes chamado de *dead-end flow*) (Figura 4a) é normalmente aplicado na separação de partículas de maiores dimensões (Rodrigues, 2008). Neste caso, a corrente de alimentação move-se perpendicularmente à superfície da membrana, levando a que todo o fluxo de solventes atravesse o meio filtrante ficando apenas retido o soluto. As partículas e agregados que se encontram inicialmente no efluente a filtrar, fixam-se na superfície da membrana formando um “bolo” que reduz o fluxo de filtrado e aumenta a pressão de alimentação ao longo do tempo (H. Wang & Zhou, 2013). Desta forma, quando o filtro atinge níveis mínimos de funcionamento o processo é interrompido para remoção dos sólidos retidos, sendo por isso referido que este tipo de filtros de membranas apresenta um funcionamento em descontínuo (Rodrigues, 2008).
- O fluxo tangencial (também conhecido por *crossflow*) (Figura 4b) é utilizado na separação de moléculas ou partículas de menores dimensões. Para este caso, o fluxo

de alimentação flui paralelamente à superfície da membrana, enquanto o solvente é permeado transversalmente. Neste tipo de fluxo, ao contrário do anterior, o processo ocorre em contínuo, não sendo necessárias tantas interrupções para operações de limpeza, uma vez que o soluto retido pelas membranas vai sendo continuamente arrastado pela velocidade do fluxo que ocorre paralelamente à membrana (Rodrigues, 2008) impedindo a acumulação de partículas e agregados e mantendo um fluxo de permeado mais constante e de baixa PTM (H. Wang & Zhou, 2013). Porém, no fluxo tangencial verifica-se que nem todo o solvente atravessa a membrana, sendo assim necessário efetuar-se recirculação do caudal para que sejam obtidas melhores eficiências (Rodrigues, 2008).

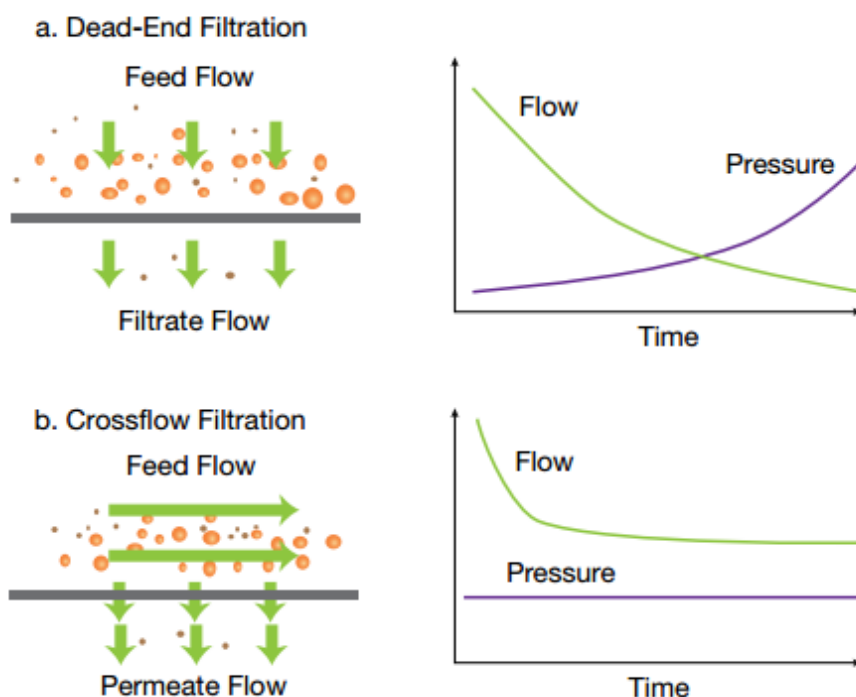


Figura 4 – Filtração por fluxo perpendicular (a) e por fluxo tangencial (b) (H. Wang & Zhou, 2013).

A grande maioria dos processos de filtração industrial de grande escala opera em modo de filtração de fluxo tangencial (H. Wang & Zhou, 2013).

### 2.3.3. Processos de membranas

Nas secções seguintes serão abordados os seguintes processos de membranas: microfiltração, ultrafiltração, nanofiltração e osmose inversa.



### 2.3.3.1. Microfiltração

O processo de microfiltração caracteriza-se pela utilização de uma membrana consideravelmente porosa quando comparada com as membranas utilizadas nas demais tecnologias de separação por membranas, originando desta forma um fluxo relativamente mais elevado. Este processo é particularmente utilizado na remoção de substâncias que causam turvação, podendo substituir processos de filtração granular convencionais (Cheremisinoff, 2002). Alguns dos materiais removidos por microfiltração incluem areia, silte, argila, *Giardia lamblia* e cistos de *Cryptosporidium*, algas, e algumas espécies bacterianas (Figura 5). A microfiltração não é uma barreira total para vírus, no entanto, quando usada em combinação com a desinfecção, é possível controlar estes microrganismos na água (A national drinking water clearinghouse, 1999).

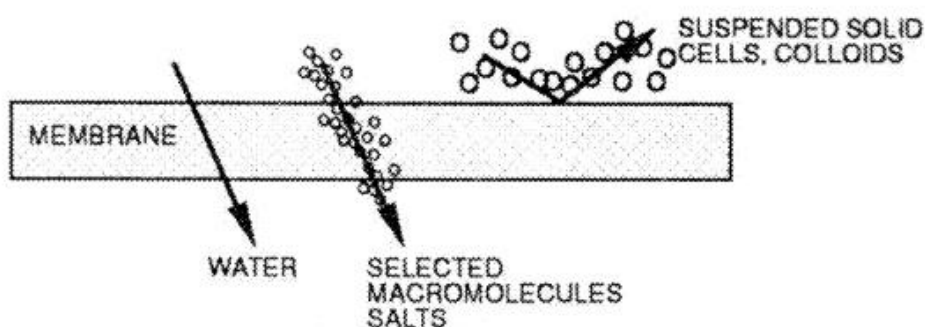


Figura 5 – Separação usando membranas de microfiltração (Scott & Hughes, 1996).

A microfiltração utiliza uma gama típica de operação ao nível do tamanho das partículas de 0,08 a 2  $\mu\text{m}$  (Metcalf & Eddy, 2003). Assim, no que se refere ao tamanho dos poros utilizados, a microfiltração preenche a lacuna entre a ultrafiltração e a filtração em meios granulares (Wilbert, Leitz, Abart, Boegli, & Linton, 1998). Relativamente ao filtro, este é geralmente feito a partir de uma fina película de polímero com um tamanho de poro uniforme e elevada densidade de poro (aproximadamente 80%) (Scott & Hughes, 1996). As altas densidades de poro dos filtros geralmente significam uma baixa resistência hidrodinâmica e, portanto, taxas de fluxo elevadas (tipicamente entre 405-1600  $\text{L}\cdot\text{m}^{-2}\cdot\text{d}^{-1}$ ), resultando em pressões diferenciais de operação baixas (7 a 10 kPa) (Metcalf & Eddy, 2003).

No seu normal funcionamento, a microfiltração remove pouca ou nenhuma matéria orgânica, no entanto se for aplicado um pré-tratamento é possível diminuir a percentagem de matéria orgânica no líquido a tratar bem como retardar a colmatação da membrana.

A microfiltração pode também ser utilizada como pré-tratamento para a osmose inversa ou nanofiltração de forma a reduzir o potencial de colmatação da membrana (A national drinking water clearinghouse, 1999).

### 2.3.3.2. Ultrafiltração

A ultrafiltração é um processo de membranas cuja natureza se encontra entre a nanofiltração e a microfiltração, sendo utilizada para remover substâncias que se encontrem na gama de tamanhos de 0,005-0,2  $\mu\text{m}$  (Metcalf & Eddy, 2003).

Na verdade, a microfiltração e ultrafiltração compreendem processos de membrana análogos baseados no mesmo princípio de separação. Ainda assim, uma importante diferença é o facto das membranas de ultrafiltração apresentarem uma estrutura assimétrica com um *toplayer* muito mais denso e, conseqüentemente, uma resistência hidrodinâmica muito maior (Mulder, 1997). O intervalo de pressão típico deste processo é de 70-700 kPa e a taxa de fluxo de 405-815  $\text{L}\cdot\text{m}^{-2}\cdot\text{d}^{-1}$  (Metcalf & Eddy, 2003).

A ultrafiltração é usada tipicamente para reter coloides e macromoléculas de uma solução enquanto solventes e sais de baixo peso molecular passam através das membranas (Figura 6) (Scott & Hughes, 1996).

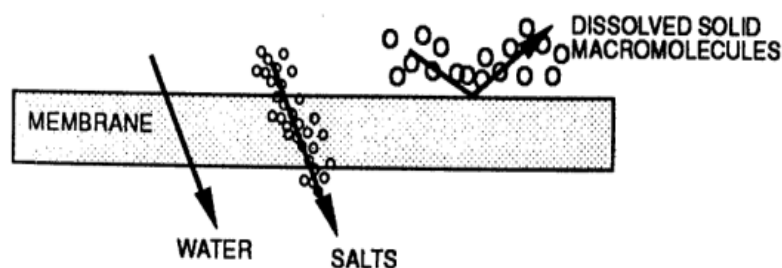


Figura 6 – Separação por ultrafiltração (Scott & Hughes, 1996).

O tamanho dos poros das membranas utilizadas encontra-se na gama de 0,05  $\mu\text{m}$  (no lado de microfiltração) a 0,001  $\mu\text{m}$  (no lado da nanofiltração) (Mulder, 1997).

O desempenho da membrana de ultrafiltração é normalmente classificado pelo MWCO e pelo tamanho nominal dos poros. Quanto aos valores de MWCO estes são apenas aproximados dado que as mesmas moléculas podem apresentar um raio diferente dependendo das propriedades da solução como o pH e a força iónica. Para além disso, existem interações físico-químicas entre o soluto, o solvente e a superfície da membrana.

Estas interações podem ser atrativas ou repulsivas e levar à ligação de soluto na superfície resultando numa redução da permeabilidade (Scott & Hughes, 1996).

### 2.3.3.3. Nanofiltração

A nanofiltração é semelhante à osmose inversa sendo uma das principais diferenças o facto de que enquanto a osmose inversa rejeita todos os solutos, incluindo iões monovalentes, a membrana de nanofiltração apenas consegue rejeitar iões polivalentes não apresentando seletividade relativamente a iões monovalentes (Li, 2007). Este processo é utilizado quando não é necessária uma elevada rejeição de sódio (Na), típico da osmose inversa, mas é necessária a remoção de outros sais, tais como magnésio (Mg) e cálcio (Ca) (isto é, iões bivalentes) (Scott & Hughes, 1996). Neste processo são removidas partículas com tamanhos de 0,001-0,01  $\mu\text{m}$  (Metcalf & Eddy, 2003).

Sistemas de nanofiltração operam a pressões e taxas de fluxo mais baixas do que a osmose inversa, respetivamente 500-1000 kPa e 200-815  $\text{L}\cdot\text{m}^{-2}\cdot\text{d}^{-1}$  (Metcalf & Eddy, 2003).

Algumas das aplicações da nanofiltração são a dessalinização da água salobra, a remoção de micropoluentes, o amaciamento de água, o tratamento de águas residuais e a retenção de corantes provenientes da indústria têxtil (Mulder, 1997).

### 2.3.3.4. Osmose inversa

A osmose é um fenómeno natural que se refere à passagem da água através de uma membrana, de um lado onde a concentração de soluto é menor para o lado onde a concentração de soluto é mais elevada, até ser atingido o equilíbrio osmótico (Li, 2007). Aquando do equilíbrio osmótico, no lado onde a concentração de soluto era inicialmente maior, o nível da água encontra-se acima do nível da água do lado de menor concentração (Cheremisinoff, 2002). Com o intuito de inverter o fluxo de água é aplicada uma pressão mecânica, originando uma diferença de pressão maior do que a diferença de pressão osmótica, sendo este fenómeno conhecido como osmose inversa (Figura 7). Desta forma é possível a separação de água de uma solução (Li, 2007).

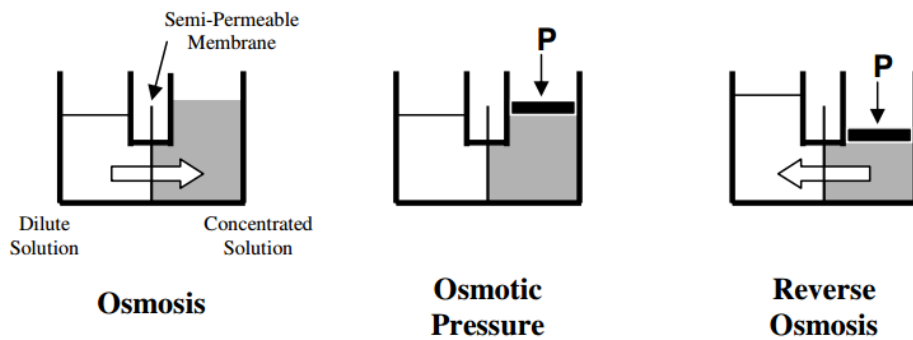


Figura 7 – Princípio da osmose inversa (EPA, 2005).

Membranas de osmose inversa podem separar todas as espécies de soluto a partir da solução, tanto inorgânicos como orgânicos. Os mecanismos de separação de espécies baseiam-se em processos relacionados com as suas interações com a própria membrana (Figura 8) (Scott & Hughes, 1996).

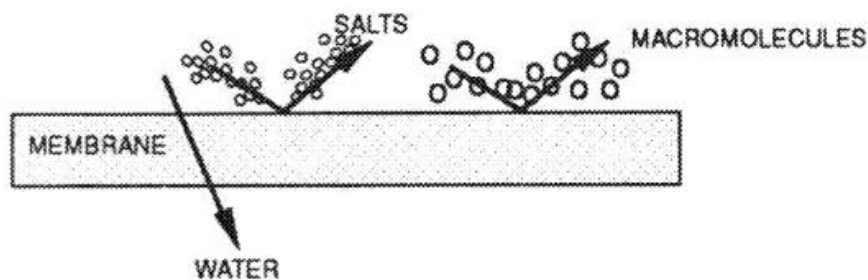


Figura 8 – Separação por osmose inversa (Scott & Hughes, 1996).

Algumas das aplicações de processos de osmose inversa incluem a dessalinização da água do mar, o tratamento de águas residuais e a produção de água ultrapura (Li, 2007).

A osmose inversa atua numa gama de tamanhos de 0,0001-0,001  $\mu\text{m}$  (Metcalf & Eddy, 2003), sendo um meio para a separação de sólidos dissolvidos nas moléculas de água em soluções aquosas, resultado das membranas que são compostas por polímeros especiais que permitem que as moléculas de água passem enquanto a maioria dos outros tipos de moléculas ficam retidas (Cheremisinoff, 2002). Consequentemente são necessárias membranas muito densas com uma elevada resistência hidrodinâmica, necessitando que seja aplicada uma pressão muito elevada de forma a forçar a passagem de solvente através da membrana (Mulder, 1997). Tipicamente o intervalo de pressões utilizado é entre 850-7000 kPa sendo a taxa de fluxo de 320-490  $\text{L}\cdot\text{m}^{-2}\cdot\text{d}^{-1}$  (Metcalf & Eddy, 2003).

### 2.3.4. Configuração das membranas

Os equipamentos onde se encontram as membranas e onde ocorrem os processos de separação são conhecidos como módulos de membranas. O principal objetivo aquando do desenvolvimento destes módulos é providenciar uma área máxima da membrana num pequeno volume, de forma a que a eficiência seja máxima. Os módulos de membranas podem ser de quatro tipos: planos, fibras ocas, em espiral e tubulares (Mondal, 2012). Cada tipo de módulo é descrito de seguida.

#### 2.3.4.1. Planas

As membranas planas, também conhecidas por “*plate and frame*”, são constituídas por uma série de folhas de membranas planas e placas de suporte. O fluido a ser tratado passa entre as membranas de dois conjuntos de membranas adjacentes. A placa suporta as membranas e funciona como um canal para o permeado de forma a que este se escoe para fora da unidade (Metcalf & Eddy, 2003).

Um módulo “*plate and frame*” típico é apresentado na Figura 9.

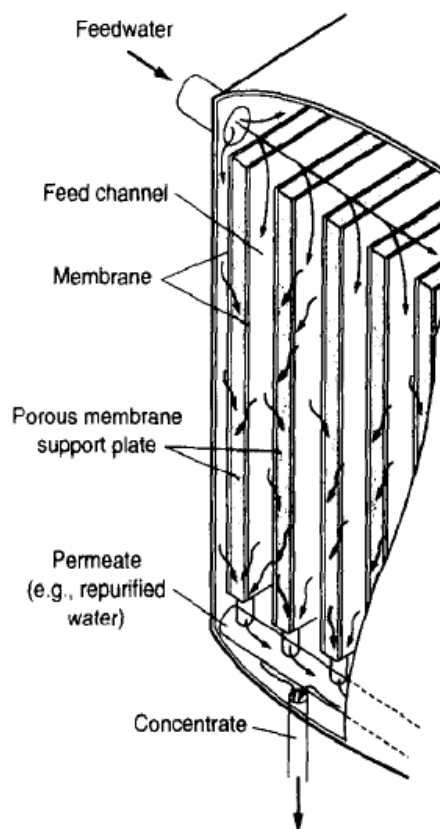


Figura 9 – Exemplo da configuração de um módulo “plate and frame” (Metcalf & Eddy, 2003).

Este tipo de configuração de membranas é normalmente utilizado para módulos de eletrodialise (Metcalf & Eddy, 2003).

#### 2.3.4.2. Fibras ocas

Num módulo de fibras ocas, são colocadas centenas de milhares de fibras ocas dentro de um tubo, sendo cada fibra um módulo tubular (Figura 10).

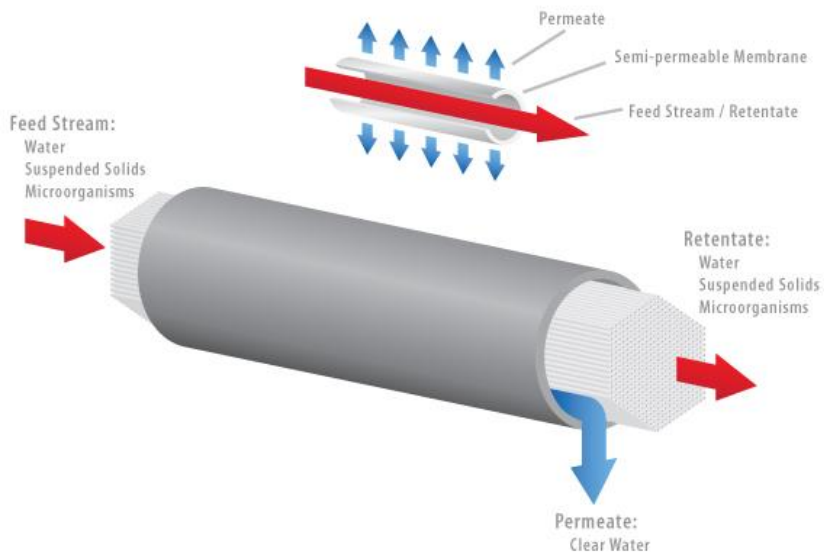


Figura 10 – Configuração de um módulo de fibras ocas (Synder Filtration).

A geometria deste tipo de módulos permite ter num módulo compacto uma grande área de superfície de membrana. Isto significa que podem ser filtrados grandes volumes e, ao mesmo tempo, utilizar um espaço reduzido e com baixo consumo de energia (Mondal, 2012).

#### 2.3.4.3. Espiral

Numa membrana enrolada em espiral, a membrana é disposta como um filme sobre uma folha plana. As membranas são colocadas junto aos espaçadores de alimentação que permitem que o fluido circule. A secção transversal típica dos módulos enrolados em espiral é mostrada na Figura 11 (Synder Filtration).

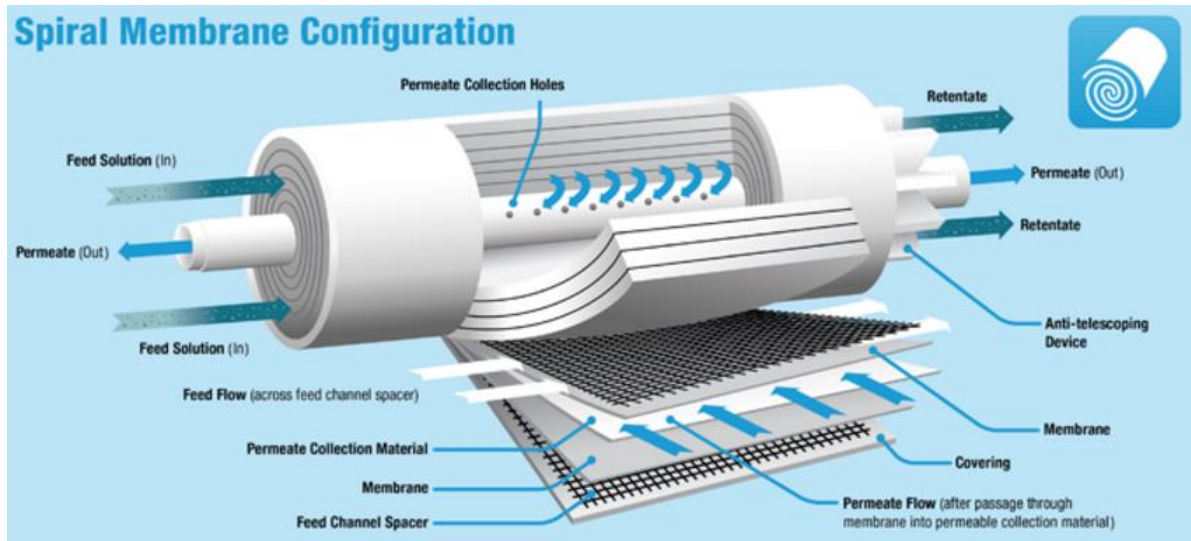


Figura 11 – Configuração de um módulo em espiral (Koch - Membrane Systems)

Os módulos enrolados em espiral apresentam diversas aplicações, tais como: dessalinização da água do mar, processamento de laticínios, tratamento de água potável e separação de proteínas (Koch - Membrane Systems).

#### 2.3.4.4. Tubulares

Neste tipo de módulos, a membrana (polimérica ou cerâmica) é colocada sobre a superfície interna de um tubo poroso. As membranas tubulares operam em fluxo tangencial ou cruzado, onde o fluido de alimentação é bombeado através do tubo de alimentação e o permeado é recolhido na parte externa dos tubos. O concentrado continua a fluir através do tubo de alimentação (Metcalf & Eddy, 2003). A Figura 12 apresenta a configuração de uma membrana tubular.

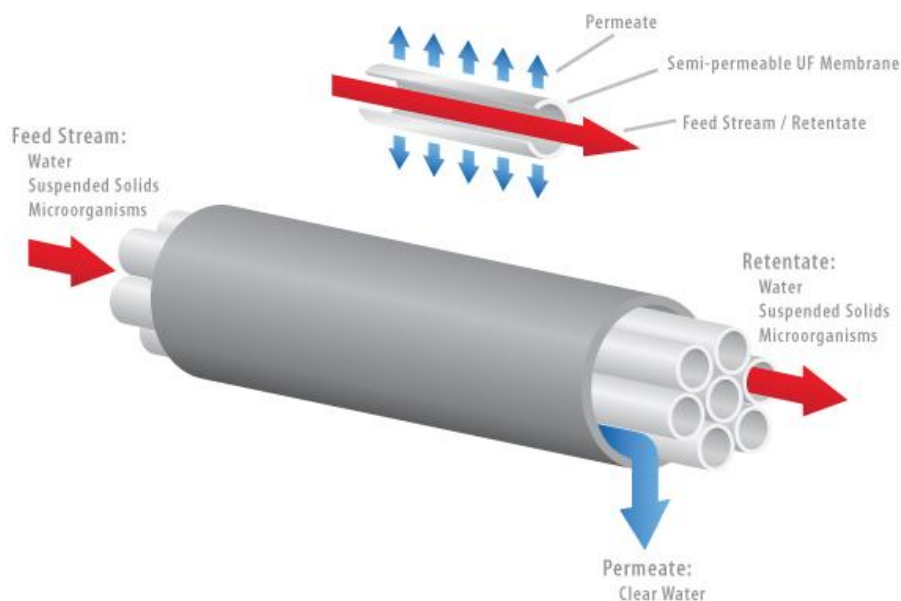


Figura 12 – Configuração de um módulo tubular (Synder Filtration).

As membranas tubulares são ideais para o tratamento de efluentes oleosos resultantes da indústria metalúrgica, minimização de águas residuais, tratamento de resíduos da indústria de papel e celulose, etc. O tempo de vida útil deste tipo de membranas é, normalmente, entre 2 a 10 anos, sendo este influenciado pelo tipo de processo de filtração e pelo tipo de fluido que atravessa as membranas (Mondal, 2012).

### 2.3.5. Colmatação das membranas

Para muitas aplicações de processos de filtração por membranas em que a força motriz é a pressão, o fenómeno de colmatação é um problema, em inglês designado por *fouling*. Este fenómeno é particularmente visível no tratamento de águas residuais em que a concentração dos constituintes que causam colmatação é muito elevada, comparativamente com as concentrações existentes nas águas subterrâneas ou superficiais (Bruggen et al., 2003).

Colmatação é o termo normalmente usado para descrever o potencial de deposição e acumulação dos constituintes presentes na corrente de alimentação sobre a membrana. A consideração deste fenómeno é importante na conceção e operação de sistemas de membranas dado que afeta as necessidade de pré-tratamento, os requisitos de limpeza, as condições de operação e ainda os respetivos custos e desempenhos (Metcalf & Eddy, 2003).



Alguns dos fatores que têm influência na colmatação são: as propriedades das membranas (tamanho dos poros, hidrofobicidade, distribuição de tamanhos dos poros e o material da membrana); as propriedades da solução (concentração de sólidos (partículas), tamanho das partículas e a natureza dos componentes); e as condições de funcionamento (pH, temperatura e pressão) (Abdelrasoul, Doan, & Lohi, 2013).

A colmatação das membranas podem ocorrer devido a: (1) acumulação dos constituintes da água de alimentação na superfície da membrana, (2) a formação de precipitados químicos devido à química da água de alimentação, e (3) os danos à membrana, devido à presença de substâncias químicas que podem reagir com a membrana ou agentes biológicos que podem colonizar a membrana (Metcalf & Eddy, 2003). Assim, a colmatação das membranas pode ocorrer sob três formas distintas (Figura 13).

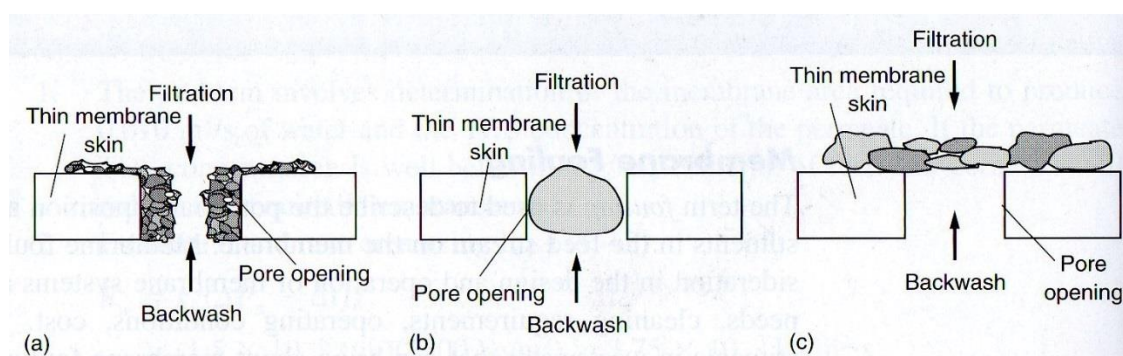


Figura 13 – Modos de colmatação das membranas: (a) estreitamento dos poros, (b) bloqueio dos poros, (c) formação de um gel/bolo causado por polarização por concentração (Metcalf & Eddy, 2003).

A colmatação, dependendo das dimensões das partículas, pode ocorrer através da formação de uma camada de “bolo” ou gel, bloqueio dos poros ou estreitamento dos poros (Abdelrasoul et al., 2013). A formação de um “bolo”, causada por polarização por concentração, ocorre quando a maior parte da matéria sólida presente na alimentação é superior ao tamanho dos poros. A polarização por concentração pode ser descrita como a acumulação de matéria na superfície da membrana ou perto desta, levando a um aumento da resistência ao transporte de solvente através da membrana. Na operação de um sistema de membranas irá sempre ocorrer algum grau de polarização por concentração (Metcalf & Eddy, 2003).

A polarização por concentração resulta numa diminuição do fluxo de solvente através da membrana, sendo esta diminuição uma consequência direta de: aumento da pressão osmótica na superfície da membrana (relevante em processos de osmose inversa);

formação de um “bolo” sobre a superfície da membrana (relevante em processos de ultrafiltração); formação de uma camada fixa de partículas sobre a membrana (importante no processo de microfiltração) (Miranda & Campos, 2001). Este fenómeno é gerado pela separação realizada pela membrana e, como tal, não pode ser evitado. Ainda assim, é importante minimizar os seus efeitos uma vez que a polarização afeta o fluxo e a seletividade da membrana, sendo o desempenho de separação da membrana posto em causa (Bhattacharya & Hwang, 1997).

Relativamente aos mecanismos de bloqueio e estreitamento dos poros ocorrem apenas quando o tamanho da matéria sólida presente na corrente de alimentação é inferior ao tamanho dos poros (Metcalf & Eddy, 2003).

Quanto ao bloqueio dos poros, e tal como o nome indica, este ocorre quando as partículas com tamanho idêntico ao dos poros ficam presas nos poros das membranas. Já o mecanismo de estreitamento dos poros consiste na fixação do material sólido na superfície interior dos poros resultando num estreitamento dos mesmos. Assim, foi posta a hipótese de que a redução do tamanho dos poros amplifica a polarização da concentração levando ao aumento da colmatação (Metcalf & Eddy, 2003).

#### 2.3.5.1. Controlo da colmatação da membrana

Para minimizar o efeito de colmatação existem algumas estratégias de prevenção e remediação (Bruggen et al., 2003). Como estratégia de prevenção é muitas vezes realizado um pré-tratamento da água de alimentação, já como remediação são utilizadas, geralmente, duas abordagens para controlar a colmatação das membranas: retrolavagem da membrana e ainda a limpeza química das mesmas (Metcalf & Eddy, 2003).

Com o objetivo de reduzir o conteúdo bacteriano e os sólidos suspensos totais (SST) presentes na água de alimentação é normalmente realizado um pré-tratamento. Muitas vezes, a água de alimentação é condicionada quimicamente de forma a limitar a precipitação química dentro das unidades. Para eliminar o material acumulado na superfície da membrana, o método mais vulgar utilizado é a retrolavagem com água (Metcalf & Eddy, 2003).

A limpeza química das membranas é usada para remover constituintes que não são removidos durante a lavagem convencional. Os precipitados químicos podem ser removidos alterando a química da água de alimentação e ainda através de tratamento químico (Metcalf & Eddy, 2003).

## Capítulo 3. Schmidt Light Metal

### 3.1. A empresa

A Schmidt Light Metal, Fundação Injetada, Lda. (SLM), está localizada na Zona Industrial de S. Tiago de Riba-UI (Figura 14), Oliveira de Azeméis, e a atividade desenvolvida é destinada ao sector automóvel, sendo fornecedora de peças em ligas de alumínio moldadas sob pressão (Schmidt Light Metal: Fundação Injetada, 2016).

A SLM agrega no mesmo parque industrial as atividades de engenharia, produção e comercialização, em que se incluem a SLM, a DMM – Desenvolvimento, Maquinagem e Montagem, Lda. e a Autoconceptus – Projetos de Engenharia, Lda.



Figura 14 – Localização da Schmidt Light Metal (google.pt/maps).

Fundada em 1989, a SLM, iniciou a sua atividade em Março de 1990 (Associação Portuguesa de Fundição) com duas máquinas de injeção de alta pressão, tornando-se através do crescimento constante e de melhorias contínuas, num dos fornecedores da indústria automóvel mundialmente reconhecidos e num dos maiores produtores em

Portugal de componentes deste tipo (Schmidt Light Metal: Fundição Injetada, 2016). Em muitos casos a SLM é fornecedora em exclusivo das peças que produz para grandes construtores de automóveis, tais como, Volkswagen, Audi, Skoda, Seat, Porsche, Opel, assim como para grandes construtores de sistemas para a indústria automóvel como a Visteon, Webasto, Mahle, GPM e Magna (Schmidt Light Metal: Fundição Injetada, 2016).

A DMM – Desenvolvimento, Maquinagem e Montagem, Lda. foi criada em 1994 e exerce a atividade de prestação de serviços de arranque de apara em brutos de fundição (furação, roscagem, fresagem e torneamento) e de montagem de peças (Schmidt Light Metal: Fundição Injetada, 2015).

Por último, a Autoconceptus – Projetos de Engenharia, Lda., criada em Janeiro de 2004, é uma empresa que se dedica à conceção e fabrico de moldes e cortantes (Schmidt Light Metal: Fundição Injetada, 2015).

Em 2014, 95% da produção da SLM destinou-se ao mercado externo, sendo a Alemanha responsável por 65% da produção enquanto Portugal representava apenas aproximadamente 5% (Schmidt Light Metal: Fundição Injetada, 2016).

Respondendo aos mais elevados requisitos para atingir o estatuto de fornecedor da indústria automóvel, as empresas SLM e DMM há vários anos que possuem, além da certificação dos Sistemas de Gestão da Qualidade, Sistemas de Gestão Ambiental (SGA) implementados e certificados com regularidade de acordo com a NP EN ISO 14001. Em 2014 a Autoconceptus – Projetos de Engenharia, Lda. obteve também a certificação do seu SGA. Além deste referencial, o SGA da SLM é verificado de acordo com o Regulamento EMAS. A reestruturação das empresas conduziu naturalmente à integração dos sistemas de gestão (Schmidt Light Metal: Fundição Injetada, 2015).

Ao nível da Segurança e Saúde no Trabalho, desde 2003 que está implementado na SLM o Sistema de Gestão de Segurança e Saúde no Trabalho (SGSST) de acordo com o referencial OHSAS 18001/NP 4397. Durante 2014 foi concretizada a extensão do SGSST às restantes empresas da SLM (Schmidt Light Metal: Fundição Injetada, 2015).

### 3.2. O processo produtivo

Na Figura 15 são apresentadas, de forma simplificada, as diferentes fases do processo produtivo.

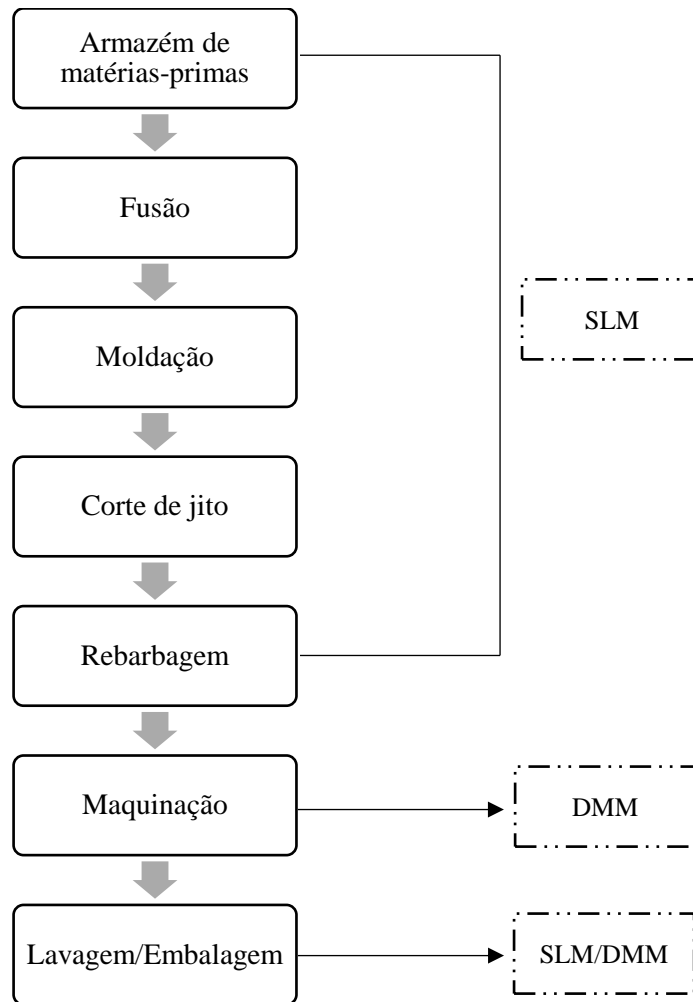


Figura 15 – Processo produtivo da SLM (adaptado de Schmidt Light Metal: Fundição Injetada Lda, 2016).

O processo produtivo da SLM inicia na fusão de alumínio que se encontra no armazém de matérias-primas. O alumínio utilizado é adquirido na forma de lingotes aos quais se adicionam os retornos da fundição. Estes últimos consistem em peças refugo bem como em alumínio anteriormente injetado num molde mas que não foi utilizado no enchimento das cavidades que dão origem às peças (Schmidt Light Metal: Fundição Injectada, 2016).

A fusão é efetuada em fornos de soleira seca com carga automática, alimentados a gás natural com temperatura controlada (Schmidt Light Metal: Fundição Injectada, 2016).

De seguida é feita a moldação em máquinas de injeção de alta pressão, com lubrificação automática do molde, extração automática da peça e arrefecimento por água, sendo depois removidos os jitos em prensas hidráulicas verticais (Schmidt Light Metal: Fundição Injectada, 2016).

Posteriormente é efetuada a rebarbagem, por granalhagem ou por vibração, conforme as exigências do cliente para cada referência (Schmidt Light Metal: Fundição Injectada, 2016).

A operação que sucede a rebarbagem é a maquinação. Esta fase é realizada em máquinas *transfer* dedicadas, em centros de maquinagem CNC (Comando Numérico Computorizado) ou em centros flexíveis. Estas operações são subcontratadas à empresa DMM (Schmidt Light Metal: Fundição Injectada, 2016).

Por último, as peças são colocadas em “cestos”, no tapete rolante de alimentação do túnel de lavagem, constituído por uma câmara de lavagem e uma câmara de secagem. O abastecimento é automático, por tapete rolante, dos postos de controlo final de acordo com os planos de inspeção específicos. Para finalizar, as peças são embaladas conforme as instruções de embalagem (Schmidt Light Metal: Fundição Injectada, 2016).

### 3.3. A ETARI da SLM

Nas diferentes fases do processo produtivo existem diversos aspetos ambientais associados que podem ou não ter impactes ambientais, devendo assim ser analisados e avaliados com o objetivo de diminuir os efeitos no ambiente. Na Figura 16 são apresentados, de forma simplificada, os principais aspetos ambientais decorrentes das várias fases do processo produtivo.

Da análise da Figura 16 verifica-se que existem três pontos de produção de efluentes (rebarbagem, maquinação e lavagem/embalagem) que não são destinados à ETARI.

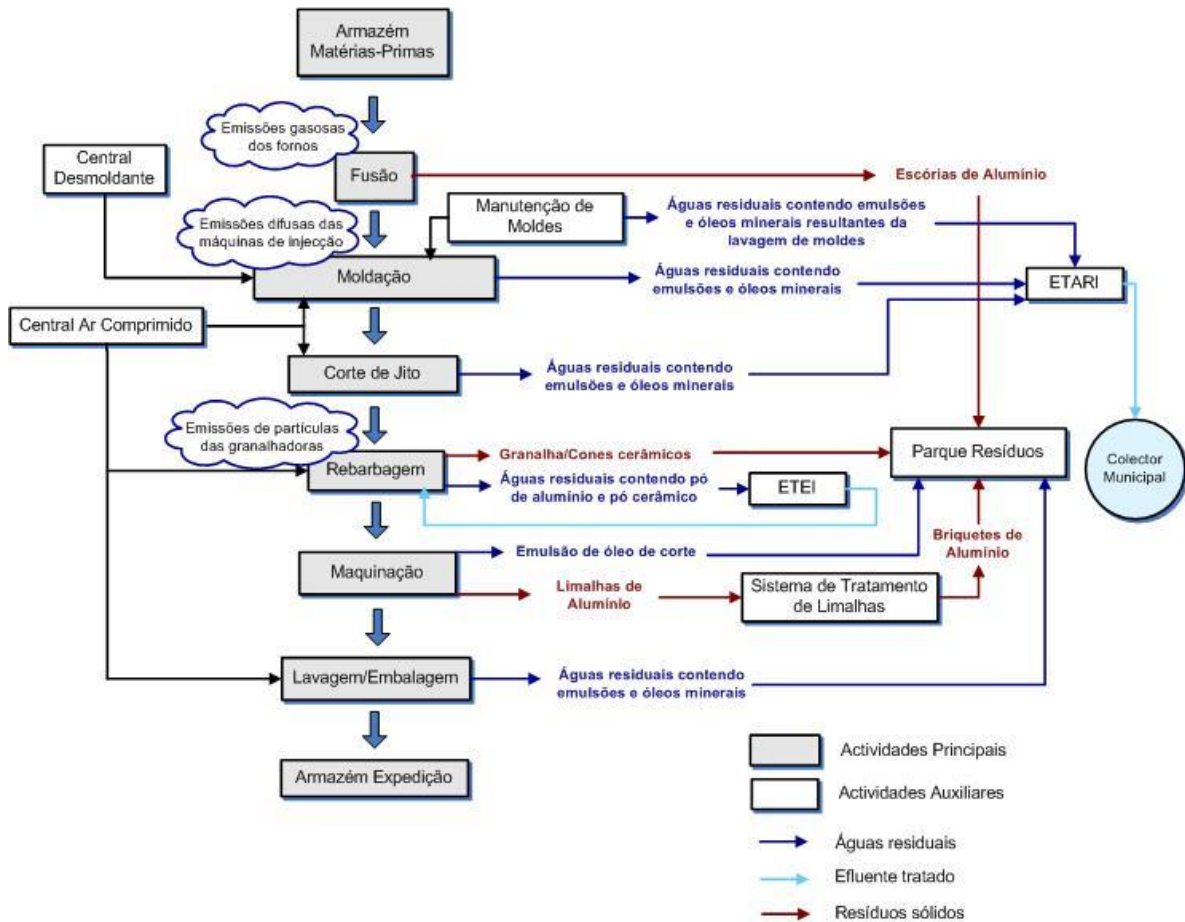


Figura 16 – Esquema simplificado do processo industrial vs aspetos ambientais da SLM (Schmidt Light Metal: Fundição Injectada, 2016).

Na fase de rebarbagem, quando esta é feita por vibração por via húmida, resulta uma água residual contendo pó de alumínio e pó cerâmico que vai para a Estação de Tratamento de Efluentes Industriais (ETEI), constituída por um equipamento denominado SPLIT-O-MAT. Aqui o objetivo é tratar este efluente a níveis a que seja permitida a sua reutilização no próprio processo industrial, conseguindo-se assim uma inerente economia de consumos de água e a diminuição das características poluidoras do referido efluente. Inicialmente, os efluentes dos diferentes vibradores são coletados e conduzidos separadamente dos restantes efluentes industriais por um sistema de coletores que termina no tanque de armazenamento/equalização. Daqui, o efluente é bombeado para um reator em contínua agitação ao qual se adiciona um agente flocculante permitindo a formação de flocos sedimentáveis posteriormente retidos como filtrados numa filtração. Depois de formados os flocos é feita a bombagem desta mistura para o dispositivo de filtragem, com o objetivo de se fazer a separação da fase sólida da líquida. Este dispositivo consiste, essencialmente, num tabuleiro que suporta um tapete sintético sem fim, acionado por um

motor elétrico, sobre o qual é colocada uma tela filtrante. As lamas, parcialmente desidratadas, resultantes desta operação são conduzidas sobre essa tela, no tapete transportador, para um *big-bag*. Estas lamas são enviadas com o código LER 12 01 18\* (Lamas metálicas (lamas de rectificação, superacabamento e lixagem) contendo óleo), para uma unidade de tratamento onde são estabilizadas e posteriormente colocadas em aterros de resíduos industriais. A fase líquida (água) é recolhida após filtragem no fundo do tabuleiro, sendo graviticamente canalizada para um reservatório de água tratada e posteriormente bombeada para os vibradores consoante as necessidades (Pinto, 1996).

Na fase de maquinação é utilizado óleo de corte em circuito fechado que não é misturado com os efluentes destinados à ETARI uma vez que este óleo tem uma grande carga orgânica, o que levaria a um considerável aumento de carência química de oxigénio (CQO) do efluente a tratar. Assim, o óleo de corte é tratado como resíduo com código LER 12 01 09\* (Emulsões e soluções de maquinagem sem halogéneos).

De forma a facilitar a visualização dos principais pontos de produção de efluentes industriais destinados à ETARI foi construído um diagrama (Figura 17) semelhante ao anterior mas focando apenas os aspetos ambientais ao nível das águas residuais de cada fase do processo que têm a ETARI como destino.

Através da Figura 17 verifica-se que é nas fases de moldação e corte de jito que se originam os efluentes industriais que seguem para a ETARI, sendo esta constituída, desde 1996, por um sistema de membranas de ultrafiltração.



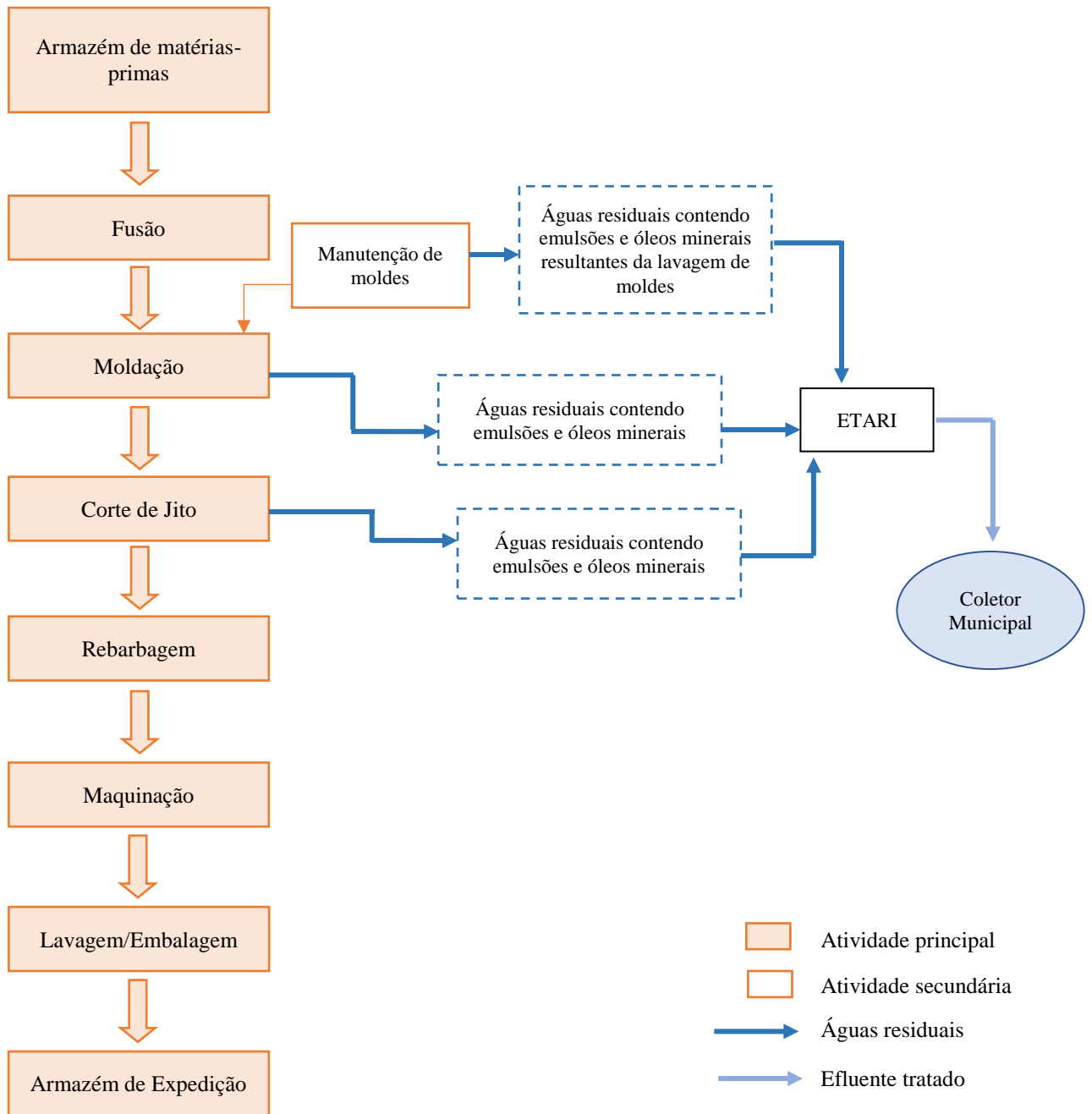


Figura 17 – Esquema do processo industrial e respetivos pontos de produção de efluentes (adaptado de: Schmidt Light Metal: Fundação Injetada Lda, 2016).

O desmoldante, utilizado na fase de moldação, constitui a grande maioria do efluente produzido, contendo ainda, muitas das vezes, pequenas quantidades de fluido hidráulico, óleo de corte, óleo utilizado no pistão de injeção e óleo termorregulador, provenientes de fugas que possam ocorrer nos diferentes circuitos. O desmoldante é um óleo concentrado que é posteriormente diluído em água nas proporções indicadas pelo fabricante originando uma emulsão a cerca de 1% que ao passar pelas valas técnicas funciona como “solução

de lavagem” das fugas dos restantes produtos. Desta forma, os efluentes provenientes desta atividade industrial caracterizam-se pela presença de óleos, quer livres (em suspensão), quer emulsionados podendo ainda conter resíduos de alumínio em suspensão (partículas/limalhas) (Pinto, 1996).

Até finais de 1995, as águas residuais produzidas (industriais e domésticas) foram coletadas, canalizadas e descarregadas, conjuntamente com as águas pluviais, em fossa séptica, seguida de poços sumidouros (Pinto, 1996).

Aquando da decisão de implementação de uma ETARI foi necessário considerar-se um período de projeção que no caso em estudo foi de 10 anos, sendo no entanto de salientar que as projeções realizadas apresentavam imprecisões associadas à evolução da “Política de Desenvolvimento Fabril”. Uma vez que na altura a evolução temporal da SLM era ainda relativamente curta, houve alguma dificuldade na realização de previsões. Ainda assim, considerou-se viável que a evolução em 10 anos se poderia traduzir na passagem das 7 máquinas até então existentes para 8 máquinas. A esse aumento estaria associado um aumento do caudal afluente à ETARI na ordem dos 50 L/h, sem haver alterações significativas das características do efluente, uma vez que se previa que as operações do processo se manteriam constantes (Pinto, 1996).

A ETARI da SLM foi durante 5 anos, ou seja até 2001, constituída por um sistema de 30 membranas tubulares adquirido a uma empresa com atividade ligada ao tratamento de águas – *Best Water Technology* (BWT). A BWT ainda hoje existe e abrange todo o espectro de tratamento de água, seja para casas particulares, comércio e indústria, indústrias farmacêuticas e de biotecnologia, hotéis, entre outros (Best Water Technology, 2016).

O equipamento instalado na SLM denominava-se HYDROCLEANER e consistia num sistema de 30 membranas cerâmicas de ultrafiltração destinadas a tratar o efluente industrial produzido. Este modelo apresentava um sistema automático de autolimpeza em que, durante esta fase, uma pequena quantidade de permeado era bombeada através das membranas cerâmicas em sentido inverso ao fluxo de filtração (Pinto, 1996).

Em 2001, já com 10 células de injeção, foi duplicada a capacidade do sistema de ultrafiltração sendo colocada uma nova unidade de ultrafiltração, em paralelo, com um módulo de 19 membranas (Figura 18), adquirida a uma empresa denominada *TAMI Industries*. Este sistema, ainda que mais recente que o anterior, não realizava as lavagens de forma automática, sendo necessário realizá-las sempre que se verificava um decréscimo das pressões de entrada.



Figura 18 – Unidade de ultrafiltração atualmente existente na SLM (TAMI Industries).

Em 2015 a unidade de ultrafiltração mais antiga foi desativada devido ao deficiente tratamento que se encontrava a realizar passando a estar, até Maio do presente ano, apenas a segunda unidade em funcionamento.

Com o elevado desgaste e chegada ao final do tempo de vida útil, as membranas do sistema de ultrafiltração mais recente também já não permitiam um tratamento eficaz, havendo a necessidade de uma reestruturação deste sistema com a substituição das membranas.

A preceder a unidade de ultrafiltração existe um pré-tratamento do efluente, sendo este descrito nos parágrafos seguintes.

O efluente proveniente do processo produtivo é rececionado em dois silos, de 20 m<sup>3</sup> cada, onde ocorre homogeneização, existindo ainda um terceiro silo colocado posteriormente para situações de emergência, manutenção e caudais de ponta.

Dadas as características do efluente produzido que, tal como já referido, é constituído essencialmente por óleos livres e óleos emulsionados, encontra-se instalado no primeiro silo um sistema de separação dos óleos livres que sobrenadam, denominado *oil – skimmer* (na Figura 19 encontra-se um modelo de um *oil – skimmer*).

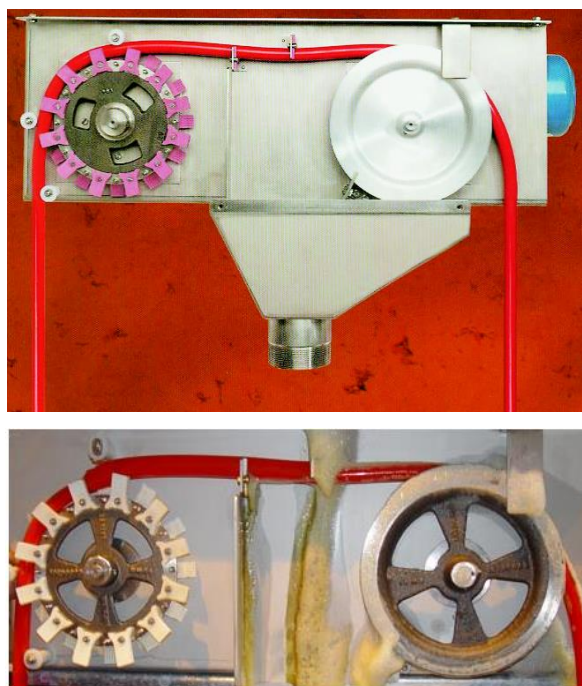


Figura 19 – Modelo de um *oil-skimmer* (Friess GmbH)

O *oil – skimmer*, apesar de se encontrar avariado aquando da realização do presente trabalho, ainda hoje existe e, simplificada, consiste num tubo oleofílico que circula no silo de forma vertical atraindo os óleos não emulsionados (óleos livres) que se encontram em suspensão e que estão presentes na superfície do efluente. À medida que o tubo circula, passa por um estrangulamento onde são “raspados” os óleos que nele se encontrem, sendo estes dirigidos graviticamente para um canal que está ligado a um tanque de recolha dos óleos livres com capacidade de 1 m<sup>3</sup>. Posteriormente são encaminhados para um dos dois oleões existentes com capacidade de 5 m<sup>3</sup> cada (Pinto, 1996). A produção destes óleos é, em média, de 1000 L/mês, sendo estes enviados como resíduos, com código LER 19 08 10\* (Misturas de gorduras e óleos, da separação óleo/água, não abrangidas em 19 08 09).

Nos silos ocorre também a decantação de lamas que são removidas periodicamente pelo fundo dos mesmos. Estas apresentam uma produção média mensal de 600 kg (estimada através de guias de transporte de resíduos), sendo enviadas com o LER 19 08 13\* (Lamas de outros tratamentos de águas residuais industriais contendo substâncias perigosas).

Como último órgão de pré-tratamento, em 1999, foi adquirido um equipamento de flotação instalado a montante do sistema de ultrafiltração com o objetivo de reduzir a carga orgânica do efluente que chegava às membranas e desta forma aumentar o seu tempo de vida útil. No entanto, 3 anos depois, o sistema de flotação foi desativado uma vez que exigia uma

afinação contínua, por parte do operador, das dosagens dos reagentes químicos, associada à inconstância das características do efluente.

## Capítulo 4. Enquadramento Legal

A existência de valores-limite de emissão cada vez mais reduzidos estabelecidos pela legislação em vigor, tem levado a uma crescente preocupação por parte das indústrias nas matérias ambientais. Em todas as áreas ambientais é necessário desenvolver, combinar e implementar tecnologias de tratamento com capacidade de lidar com os mais diversos poluentes, por forma a que sejam cumpridos os limites estabelecidos (Díaz et al., 2007).

Em matéria de águas residuais, e com o intuito de atualizar a legislação existente até então, surgiu em 1994 o Decreto-Lei nº 207/94 de 6 de agosto. A regulamentação anterior datava de 1943 no caso do abastecimento de água e de 1946 para a drenagem de esgotos, o que se refletia em falhas ao nível dos conceitos e das tecnologias de projeto, execução e gestão de sistemas de distribuição de água e de drenagem de água residuais (Decreto-Lei n.º 207/94 de 6 de agosto).

Com o Decreto-Lei nº 207/94 a legislação anterior foi atualizada tanto em matéria de distribuição de água como em matéria de drenagem de águas residuais, tendo sido estabelecidas orientações para as atividades de conceção, projeto, construção e exploração dos sistemas públicos e prediais (Decreto-Lei n.º 207/94 de 6 de agosto).

No Artigo 4.º do Capítulo II do referido Decreto-Lei é estabelecido que nos sistemas públicos deve existir uma entidade gestora responsável pela sua concessão, construção e exploração e que, nos termos da lei, corresponde ao Estado, aos municípios e às associações de municípios, ainda que estas responsabilidades possam ser atribuídas a outras entidades em regime de concessão. Neste artigo são ainda atribuídas as responsabilidades associadas às entidades gestoras nomeadamente a definição dos parâmetros de poluição suportáveis pelo sistema para a recolha de águas residuais industriais (Decreto-Lei n.º 207/94 de 6 de agosto).

Neste âmbito surge o Regulamento Geral de Águas de Abastecimento e Águas Residuais do Município de Oliveira de Azeméis, elaborado pela Câmara Municipal de Oliveira de Azeméis em 2007, em que apenas o Artigo 83.º fazia referência às águas residuais industriais, referindo este que “em matéria de águas residuais industriais, a mesma será objeto de regulamentação própria, a ser elaborada oportunamente” (Câmara Municipal de Oliveira de Azeméis, 2007). Ainda assim, esta regulamentação destinada às águas residuais industriais nunca surgiu.

Em agosto de 2013 a Câmara de Oliveira de Azeméis assinou com a empresa INDAQUA – Indústria e Gestão de Água S.A. – o contrato de concessão da exploração e gestão das redes de saneamento e abastecimento de água do concelho por um período de 30 anos (Câmara Municipal de Oliveira de Azeméis, 2013).

A INDAQUA é uma empresa portuguesa criada para atuar, essencialmente, no âmbito das concessões municipais e parcerias público-privadas (PPP's), representando uma clara aposta no setor do ambiente e na gestão do ciclo da água através da integração da captação e tratamento de água, transporte e distribuição, recolha e tratamento de água residual (INDAQUA).

Com este contrato, o abastecimento de águas passou a ser responsabilidade da INDAQUA a partir de março de 2014 (Ambiente Online, 2014), tendo sido elaborado um novo Regulamento Geral de Águas de Abastecimento e Águas Residuais do Município de Oliveira de Azeméis.

Neste regulamento ainda não se estabelecem valores-limite de descarga no coletor municipal de águas residuais de natureza industrial. Ainda assim, aquando da definição de valores-limite são consideradas as especificidades e o funcionamento dos serviços municipais de saneamento, tais como capacidades de tratamento da ETAR, de forma a que esta consiga responder aos valores que lhe são impostos pela legislação no que concerne à descarga em meio hídrico.

Ainda que à data da realização do presente estudo não existissem valores-limite de descarga estabelecidos, optou-se por ter como ponto de referência os valores máximos admissíveis de parâmetros característicos de águas residuais industriais, definidos pela INDAQUA Oliveira de Azeméis, a serem verificados à entrada das redes públicas de coleta de águas residuais, presentes no Regulamento dos Serviços Públicos Municipais de Abastecimento de Água e de Saneamento do Concelho de Santa Maria da Feira (Anexo A).

Uma vez que os parâmetros mais críticos para o tipo de efluente em questão são a CQO, os óleos e gorduras e os SST, foram estes os tidos em conta no estudo realizado. Assim, observou-se os valores-limite definidos para estes parâmetros no Regulamento dos Serviços Públicos Municipais de Abastecimento de Água e de Saneamento do Concelho de Santa Maria da Feira, onde os valores máximos admissíveis são: CQO < 1000 mg/L; óleos e gorduras < 100 mg/L ; e SST < 1000 mg/L (INDAQUA).

## Capítulo 5. Metodologias de análise

O trabalho iniciou-se com o estágio na SLM, onde inicialmente foi realizada uma visita às áreas de produção, aos locais de descarga dos efluentes produzidos e à ETARI, para desta forma ser possível o planeamento de todas as atividades a realizar durante o período de estágio.

Inicialmente, com o apoio de um mapa da rede de efluentes (Figura 20) e atendendo às acessibilidades, foram identificados os pontos determinantes para quantificar o efluente gerado e para recolher amostras para posterior caracterização físico-química (pH, CQO, SST/SSV e óleos e gorduras).

Conhecidos os pontos para recolha de efluente, foi realizada uma análise dos caudais associados a cada uma das naves fabris (naves 1 e 2 identificadas na Figura 20, Capítulo 6), e ainda os caudais da lavagem dos moldes e da lavagem do chão da DMM. Uma vez que a lavagem dos moldes e a lavagem do chão da DMM (ver Figura 20) são realizadas de uma forma completamente aleatória optou-se por, numa fase inicial, avaliar apenas os caudais do efluente proveniente das naves. Esta análise foi realizada entre 2 de março e 18 de abril e a diferentes horas do dia.

Conhecidas as características do efluente produzido foi definido que iria ser analisado o efluente à entrada dos silos e à saída dos silos, correspondendo este último a efluente que entra nas membranas de ultrafiltração. Para estes efluentes foi realizada uma análise mais exaustiva do que a anteriormente feita, tendo sido caracterizados parâmetros como CQO, SST/SSV e óleos e gorduras. De salientar que todos os métodos analíticos foram realizados pela autora do trabalho nos laboratórios do Departamento de Ambiente e Ordenamento da Universidade de Aveiro.

Caracterizado o efluente à saída dos silos, e uma vez que é este o efluente que vai ser tratado pelas membranas de ultrafiltração, foi realizada uma análise ao efluente à saída das membranas, ou seja tratado, e avaliado o funcionamento das membranas até ao momento da intervenção de reabilitação. Os parâmetros analisados foram os já referidos anteriormente.

Ao mesmo tempo que foram realizadas análises aos diferentes efluentes foram também mantidos contatos com três empresas fornecedoras de membranas de ultrafiltração, de forma a delinear onde seria necessário atuar.



Depois de definidas as ações de reabilitação fundamentais, estas foram testadas com o intuito de verificar a respetiva capacidade de tratamento.

Por fim, foram sugeridos outros métodos de tratamento, quer a montante quer a jusante do sistema de membranas de ultrafiltração, que pudessem melhorar as características do efluente a descarregar no coletor municipal.

### 5.1. Plano de caracterização físico-química do efluente

Foi elaborado e seguido um plano para a caracterização físico-química do efluente proveniente dos cinco pontos de amostragem definidos e identificados nas Figuras 20 e 21 do Capítulo 6 (saída Nave 1 – N1, saída Nave 2 – N2, entrada no silo nº1 – L1, saída do silo nº2 – L2, saída das membranas de ultrafiltração – L3). A Tabela 1 resume esse plano.

Tabela 1 – Período e frequência da amostragem e parâmetros analisados em cada um dos pontos de amostragem.

Pontos de amostragem	N1	N2	L1	L2	L3
Período de amostragem	3 e 4 de março	3 e 4 de março	15 março-17 março	15 março-17 março	15 março-17 março
Amostragens por dia	1	1	1	1	1
Período de amostragem			2 maio-6 maio	2 maio-6 maio	
Amostragens por dia			2	2	
Parâmetros analisados	CQO	CQO	pH CQO SST/SSV Óleos e gorduras	pH CQO SST/SSV Óleos e gorduras	pH CQO SST/SSV Óleos e gorduras

### 5.2. Métodos analíticos

Os procedimentos laboratoriais seguidos para a determinação de CQO, SST/SSV e óleos e gorduras foram os referenciados no livro *Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater, 18th ed.* (Greenberg, Clescerl, & Eaton, 1992)

### 5.2.1. pH

A determinação do pH foi realizada utilizando papel indicador universal de pH na gama de 1 a 14 .

### 5.2.2. Carência química de oxigénio, CQO

A CQO pode ser definida como uma medida do oxigénio equivalente ao teor de matéria orgânica de uma amostra que é suscetível de sofrer oxidação por um forte oxidante químico (Greenberg, 1992). Este é um parâmetro muito importante de qualidade da água uma vez que fornece informação que permite avaliar o efeito que a descarga das águas residuais terá sobre o ambiente de receção. Níveis mais elevados de CQO significam uma maior quantidade de matéria orgânica oxidável na amostra, o que levará a uma redução dos níveis de oxigénio dissolvido no meio recetor, afetando negativamente algumas formas de vida aquáticas (RealTech).

O método utilizado na determinação da CQO (solúvel e em suspensão) foi o de Refluxo Fechado, também conhecido como método Colorimétrico 5220 D (Greenberg, 1992).

Este método apresenta um limite de deteção de 50 mg/L e requer a preparação de padrões de hidrogenoftalato de potássio na gama 0-1000 mg O<sub>2</sub>/L (Greenberg, 1992).

A preparação das amostras consiste na sua diluição, sempre que a concentração expectável ultrapassa a gama linear do método (ou seja, gama de concentração dos padrões). No presente caso, foram realizadas diluições entre 20 e 100 vezes.

Tanto as amostras como os padrões são colocados em tubos roscados de 10 mL (tubos de CQO), contendo previamente, solução de ácido sulfúrico concentrado com sulfato de prata (5,5 g Ag<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> / kg H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>) e solução de digestão de 0,0347M em dicromato de potássio (K<sub>2</sub>Cr<sub>2</sub>O<sub>7</sub>), nas proporções presentes na Tabela 2.

Tabela 2 – Volumes de reagentes e amostra nos tubos de CQO.

Ácido sulfúrico + sulfato de prata	3,5 mL
Solução de digestão (K <sub>2</sub> Cr <sub>2</sub> O <sub>7</sub> )	1,5 mL
Amostra	2,5 mL

Os tubos com as amostras e os padrões foram colocados num bloco de digestão e digeridos durante 2 horas a 150°C. Depois de digeridos e arrefecidos foi feita a leitura de absorvâncias (a 600 nm) utilizando um fotómetro da marca Aqualytic e modelo AL250 COD Vario.

A análise dos padrões permite obter uma reta de calibração, na qual é possível interpolar as concentrações das amostras através da equação 1.

$$mg\ O_2/L = \frac{(abs - b)}{m} \quad (Equação\ 1)$$

Em que:

abs – absorvância a 600 nm

b – ordenada na origem da reta de calibração

m – declive da reta de calibração

### 5.2.3. Sólidos suspensos totais e sólidos suspensos voláteis, SST/SSV

Os SST ainda que não sejam, neste caso, um parâmetro tão importante como a CQO, é relevante também a sua determinação uma vez que é um parâmetro que apresenta, tal como o anterior, um valor-limite de descarga. A determinação dos SST foi realizada através da filtração de volumes das amostras entre 50 a 75 mL, seguida de secagem dos filtros na estufa a 103-105°C, método 2540 D (Greenberg, 1992). A equação 2 foi a utilizada no cálculo da concentração de SST.

$$mg\ sólidos\ totais/L = \frac{(A - B) \times 1000}{volume\ de\ amostra, mL} \quad (Equação\ 2)$$

Em que:

A – massa do filtro + resíduo seco (mg)

B – massa do filtro (mg)

De forma a conhecer a fração de matéria orgânica presente nos sólidos do efluente industrial foram determinadas as concentrações de SSV, método 2540 E (Greenberg, 1992). A análise deste parâmetro segue a determinação de SST, levando os filtros secos

a calcinar na mufla a 550°C durante 20 minutos. Utilizaram-se cadinhos de porcelana como suporte físico dos filtros. Para o cálculo dos SSV foi utilizada a equação 3.

$$mg\ SSV/L = \frac{(A - C) \times 1000}{\text{volume de amostra, mL}} \quad (\text{Equação 3})$$

Em que:

A – massa do filtro + resíduo seco + cadinho antes da ignição (mg)

C – massa do filtro + resíduo seco + cadinho depois da ignição (mg)

#### 5.2.4. Óleos e Gorduras

Os óleos e gorduras são um importante parâmetro para a qualidade e segurança da água. Os óleos e gorduras causam problemas ambientais podendo induzir riscos à saúde humana quando descarregados em águas de superfície ou subterrâneas. Para além disso, os óleos e gorduras podem também interferir com processos biológicos aeróbios e anaeróbios e levar à diminuição da eficiência de tratamento de águas residuais (Pisal, 2009).

Os óleos e gorduras foram determinados utilizando o método de partição gravimétrica, método 5520 B (Greenberg, 1992). Para este parâmetro foi necessário conservar a amostra em frascos de vidro e acidificá-la com HCl até pH menor que 2.

Inicialmente, foram colocados 500 mL de amostra e 30 mL de um solvente de extração (80% n-hexano e 20% éter metil-terc-butílico) numa ampola de decantação. Aguardou-se até à separação das camadas, sendo que a camada superior constituía o solvente juntamente com os óleos e gorduras. Foi retirado o efluente da camada inferior para o frasco original e o solvente com os óleos e gorduras foi colocado num balão de destilação tarado. Voltou a colocar-se o efluente original na ampola de decantação e repetiu-se o processo anterior mais duas vezes. Por fim, o balão com o solvente foi colocado num evaporador rotativo de forma a que no balão de destilação ficassem apenas os óleos e gorduras. A diferença entre o ganho de peso do balão tarado e de um branco constituído apenas por solvente, resulta na massa de óleos e gorduras da amostra analisada. A fórmula de cálculo é a apresentada na equação 4.

$$mg\ \text{óleos e gorduras}/L = \frac{(A - B) \times 1000}{mL\ \text{amostra}} \quad (\text{Equação 4})$$

Em que:

A – Ganho em massa do balão tarado (mg)

B – Resíduo do solvente do branco (mg)

## **Capítulo 6. Apresentação e discussão de resultados**

No presente capítulo são apresentados os resultados obtidos nas várias etapas deste trabalho, nomeadamente o diagnóstico do efluente industrial, a análise de balanço mássico, bem como, a análise de uma proposta técnico-comercial para reabilitação da unidade de ultrafiltração existente. Por último foi efetuado um ensaio experimental com uma nova membrana de ultrafiltração e tratados os resultados obtidos.

### **6.1. Diagnóstico do efluente industrial**

A avaliação da geração de efluente na indústria foi feita ao nível do diagnóstico da rede de efluentes e respetivos pontos de descarga e ainda a análise quantitativa e qualitativa do efluente.

#### **6.1.1. Rede de efluentes e respetivos pontos de descarga**

O conhecimento de uma rede de efluente industrial é importante na medida em que permite, para além do entendimento de todo o circuito dos efluentes, a localização dos pontos de produção do efluente e os locais onde o efluente fica temporariamente armazenado.

A rede de efluentes industriais produzidos na SLM é apresentada, de forma global, na Figura 20.

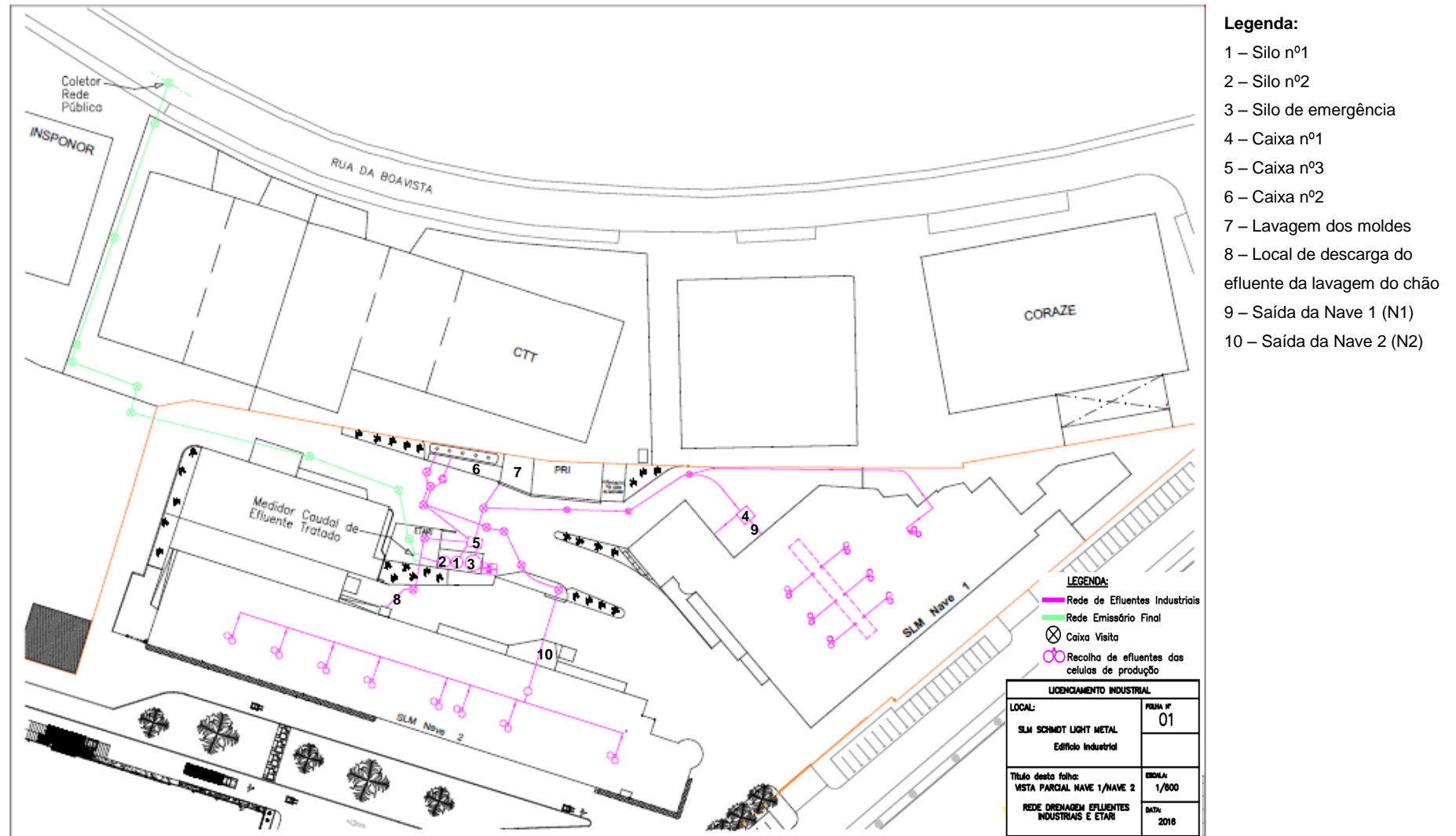


Figura 20 – Rede de efluentes industriais da SLM.

De forma simplificada, a Figura 21 apresenta um diagrama de blocos com os principais pontos de passagem do efluente e ainda os 5 pontos onde foi amostrado efluente (N1, N2, L1, L2 e L3).

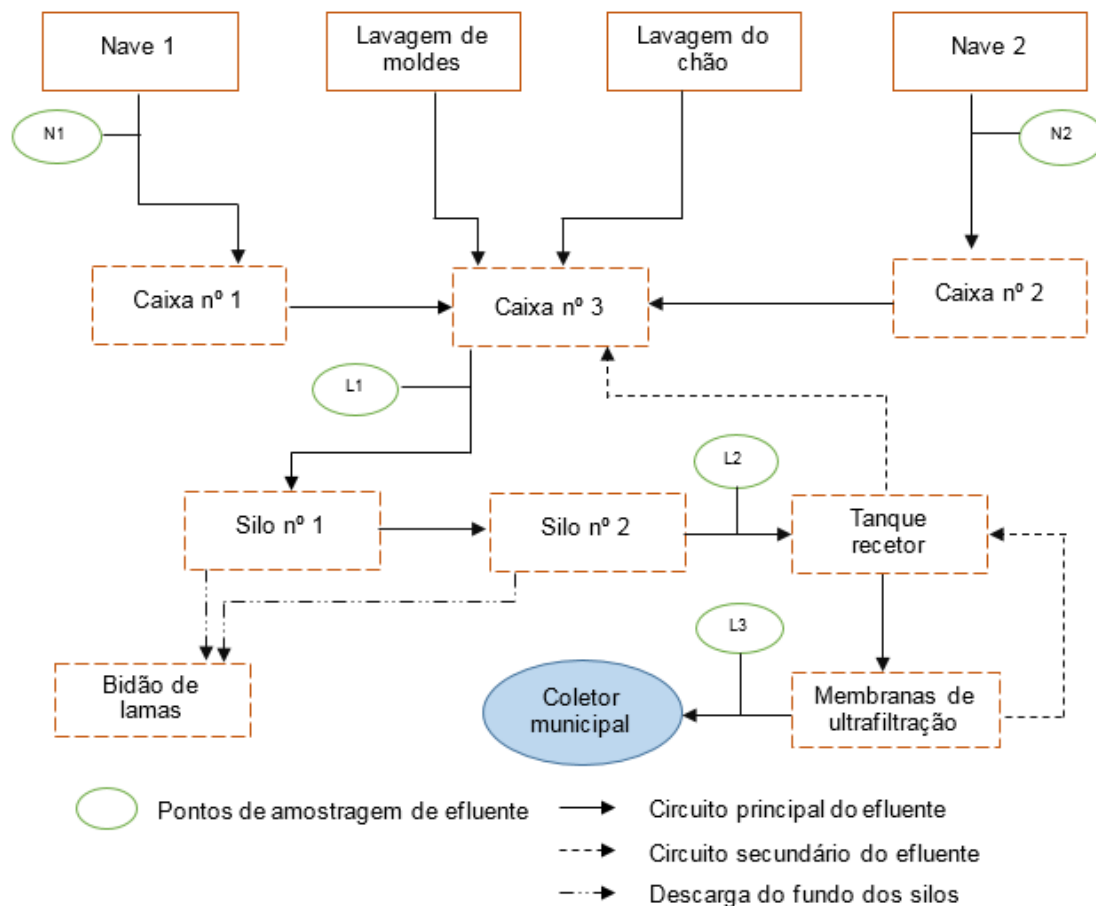


Figura 21 – Circuito simplificado do efluente apresentado sob a forma de diagrama de blocos.

Através da Figura 21 é possível identificar quatro locais onde é produzido efluente, entre eles a Nave 1 e Nave 2. As naves 1 e 2 consistem nos dois pavilhões da produção onde são efetuados os mesmos tipos de trabalhos mas que apresentam algumas diferenças quer no número de células de injeção, quer no respetivo tamanho.

A Nave 1, mais antiga do que a Nave 2, iniciou com seis células de injeção, tendo sido posteriormente colocada uma nova célula, um pouco mais afastada das restantes. As primeiras seis células encontram-se a enviar o efluente a elas associado para uma vala existente na Galeria Técnica 1, e que por gravidade se dirige para uma caixa enterrada (caixa nº 1) (Figura 22) com capacidade de 50 m<sup>3</sup> onde posteriormente é bombeado o efluente diretamente para a caixa nº 3.





Figura 22 – Canais por onde segue o efluente da Nave 1 (Galeria Técnica 1).

Dada a impossibilidade de utilizar a vala técnica existente, para o efluente industrial produzido pela sétima célula de injeção, existe um circuito externo onde o efluente é bombeado da vala da máquina diretamente para a caixa nº 3, com um volume de 30 m<sup>3</sup>.

Relativamente à Nave 2, esta é constituída por oito células de injeção que enviam os seus efluentes para uma vala (Figura 23) localizada na Galeria Técnica 2. Daqui o efluente segue por gravidade até um depósito que se encontra à superfície e com capacidade de 40 m<sup>3</sup> (caixa nº 2). Por bombagem este efluente é enviado para a caixa nº 3 quando os níveis de trabalho o permitem.



Figura 23 – Canal por onde segue o efluente da Nave 2 (Galeria Técnica 2).

É também para a caixa nº 3 que segue por gravidade o efluente proveniente da máquina de lavar o chão e da lavagem dos moldes.

Da caixa nº 3 o efluente segue para silo nº 1 (Figura 24). Neste silo existe um *oil-skimmer*, que tal como já foi referido no subcapítulo 3.3 retira os óleos sobrenadantes. O silo nº 1 encontra-se ligado ao silo nº 2, ocorrendo nestes dois alguma sedimentação de SST.



Figura 24 – Silos 1 e 2.

Do silo nº 2 o efluente segue para um reservatório anterior às membranas de ultrafiltração, com capacidade útil de 800 L, onde é depois bombeado para as membranas de ultrafiltração. Nestas é realizado o tratamento do efluente, sendo que o efluente tratado segue para o coletor municipal e o efluente concentrado volta ao reservatório. Este processo leva a que o reservatório comece a concentrar algum resíduo, o que obriga a uma descarga periódica (aproximadamente trimestral) deste reservatório. O efluente deste segue para a caixa nº 3, ficando diluído no efluente original que irá voltar novamente aos silos.

É nos silos que se vai conseguir acumular, para além de SST, algum do resíduo concentrado (lamas) resultante da ultrafiltração. Estas lamas são posteriormente retiradas pelo operador de gestão ambiental com uma periodicidade de aproximadamente 15 dias (Figura 25).



Figura 25 – Local de onde são retiradas as lamas.

As lamas são armazenadas em bidões que posteriormente são enviados como resíduo.

### 6.1.2. Análise quantitativa do efluente

Com o objetivo de conhecer os caudais médios de efluente industrial produzido foram realizadas duas medições por dia (e nalguns casos apenas uma) de 2 de Março a 18 de Abril, em cada uma das naves onde é produzido efluente com destino à ETARI, obtendo-se um total de 52 medições em cada uma das naves (Anexo C). É importante referir que apesar da Nave 1 ser constituída por 7 células de injeção, o caudal medido está associado apenas a 6 células, dado que o efluente da célula mais recente tem um circuito diferente (como se verifica na Figura 20). O caudal das naves foi medido recorrendo a um cronómetro, a um balde de 4 litros e uma proveta de 1 L. Foi também instalado um contador no local da lavagem dos moldes de forma a estimar o caudal de água médio utilizado nesta atividade, tendo sido efetuadas 1 a 2 medições por dia entre 14 de Março e 11 de Abril. O caudal médio horário de efluente proveniente deste local é de 21,9 L/h.

Outra origem do efluente, ainda que em pequenas quantidades, consiste na lavagem do chão das naves, tendo sido estimado o caudal horário conhecendo o volume do reservatório da máquina de lavar o chão e o número de vezes por dia em que é feita a respetiva lavagem. Assim, verificou-se que o reservatório apresenta um volume de 30 L e que as lavagens são realizadas uma vez por dia correspondendo a um caudal de 1,3 L/h.

Os caudais medidos à saída das naves, N1 e N2, apresentam algumas irregularidades que poderão estar associadas a diferentes fatores tais como: o número de células de injeção a

funcionar aquando das medições; a dimensão dos moldes que se encontram em funcionamento; o modo de operar dos trabalhadores; e ainda a existência de fugas muitas vezes não detetadas.

Todas estas situações contribuem para a inconstância dos caudais, inerente a uma indústria de fundição. Desta forma foi realizada a análise dos caudais com e sem a aplicação de um teste de rejeição de resultados e ainda determinando o intervalo de confiança de 95% para as amostras de caudais da Nave 1 e Nave 2.

Se analisarmos os resultados sob um ponto de vista diferente do anterior, podemos considerar os resultados como sendo todos aceitáveis na medida em que os resultados inesperados por vezes podem ser decisivos no estudo de certos fenómenos.

Uma vez que no conjunto de caudais medidos existiam discrepâncias entre os valores (ver Anexo C), ainda que esta seja a realidade da empresa, optou-se por analisar estes valores recorrendo a um teste de rejeição de valores extremos – Teste de Chauvenet (ou Critério de Chauvenet), apresentado no Anexo B.

A aplicação do referido teste levou a que, no caso de N1 fossem excluídos dois valores de medição de caudal e no caso de N2 apenas um valor. A seguir foram determinados os intervalos de confiança de 95% depois de se ter verificado a distribuição normal dos pontos considerados (Figura 26 e 27).

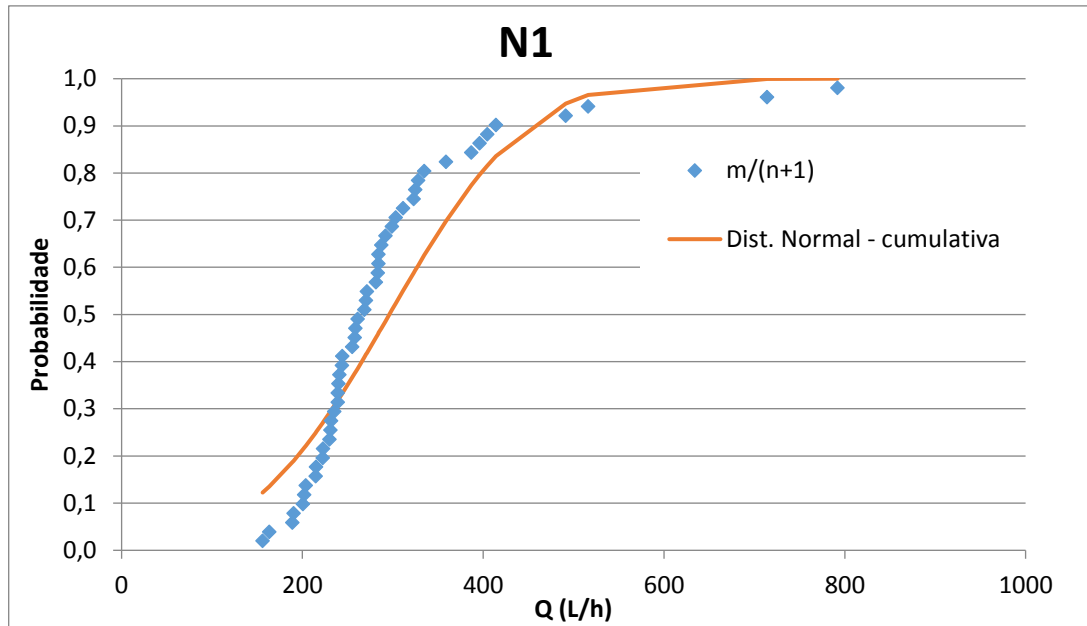


Figura 26 – Distribuição normal da amostra de caudais em N1 depois de aplicado o teste de rejeição de valores extremos ( $m$  - nº de ordem;  $n$  - nº total de medições).

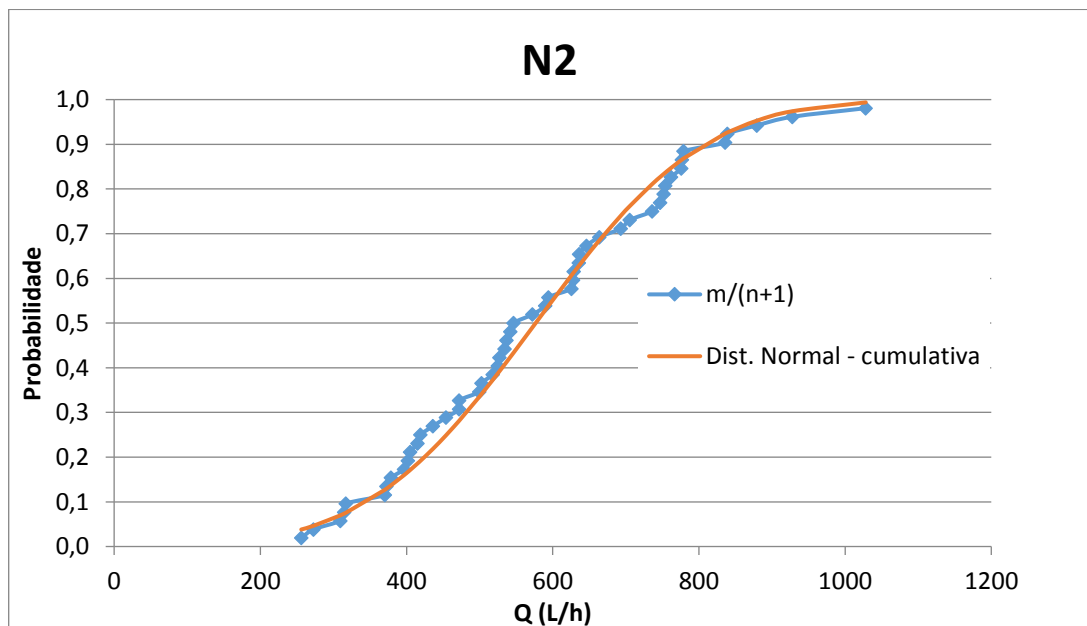


Figura 27 – Distribuição normal da amostra de caudais da em N2 depois de aplicado o teste de rejeição de valores extremos ( $m$  - nº de ordem;  $n$  - nº total de medições).

Na Tabela 3 são apresentados o caudal médio, desvio-padrão e intervalo de confiança de 95% para cada uma das naves, com e sem aplicação do teste de rejeição de valores.

Tabela 3 – Caudais médios, desvios-padrão e intervalos de confiança em N1 e N2 com e sem a aplicação do Teste de Chauvenet.

	Sem aplicação do teste		Com aplicação do teste	
	<b>N1</b>	<b>N2</b>	<b>N1</b>	<b>N2</b>
Q <sub>médio</sub> (L/h)	326	610	296	577
Desvio Padrão	197	301	121	181
Intervalo de confiança (95%)	273-380	528-692	263-330	527-626

Nas Figuras 28 e 29 são apresentados, graficamente, os caudais medidos em N1 e N2, respetivamente, depois de aplicado o teste de rejeição de valores e com um intervalo de confiança de 95%.

Apesar dos intervalos de confiança apresentados na Tabela 3, as Figuras 26 e 27 indicam que existe ainda uma probabilidade de 22% do caudal em N1 ser superior a 330 L/h e uma probabilidade de 40% do caudal em N2 ser superior a 626 L/h.

Pela análise das Figuras 28 e 29 constata-se que os caudais em N1 são, normalmente, inferiores comparativamente com os caudais em N2, sendo isto justificado pela existência na Nave 2 de mais células de injeção e de maiores dimensões. Verifica-se também a irregularidade dos caudais em ambas as naves, justificada pelos fatores já descritos anteriormente.

Na Figura 30 é apresentado graficamente o caudal total em cada momento da medição, representando cada um dos pontos os caudais das duas naves e ainda os caudais da lavagem dos moldes e da lavagem do chão. Considerou-se ainda o caudal da 7ª célula de injeção da Nave 1, que embora tenha sido impossível medir, uma vez que o local de descarga é inacessível, assumiu-se como sendo um valor típico de 50 L/h, como mencionado no ponto 3.3. De salientar que ao somar este caudal aos restantes, assume-se que a 7ª célula de injeção se encontra sempre em funcionamento, o que não corresponde à realidade.

Em média, o caudal total apresenta a seguinte distribuição: 36,4% da Nave 1 (incluindo a 7ª célula); 61,2% da Nave 2; 2,3% da lavagem de moldes; e 0,1% da lavagem de chão das naves.

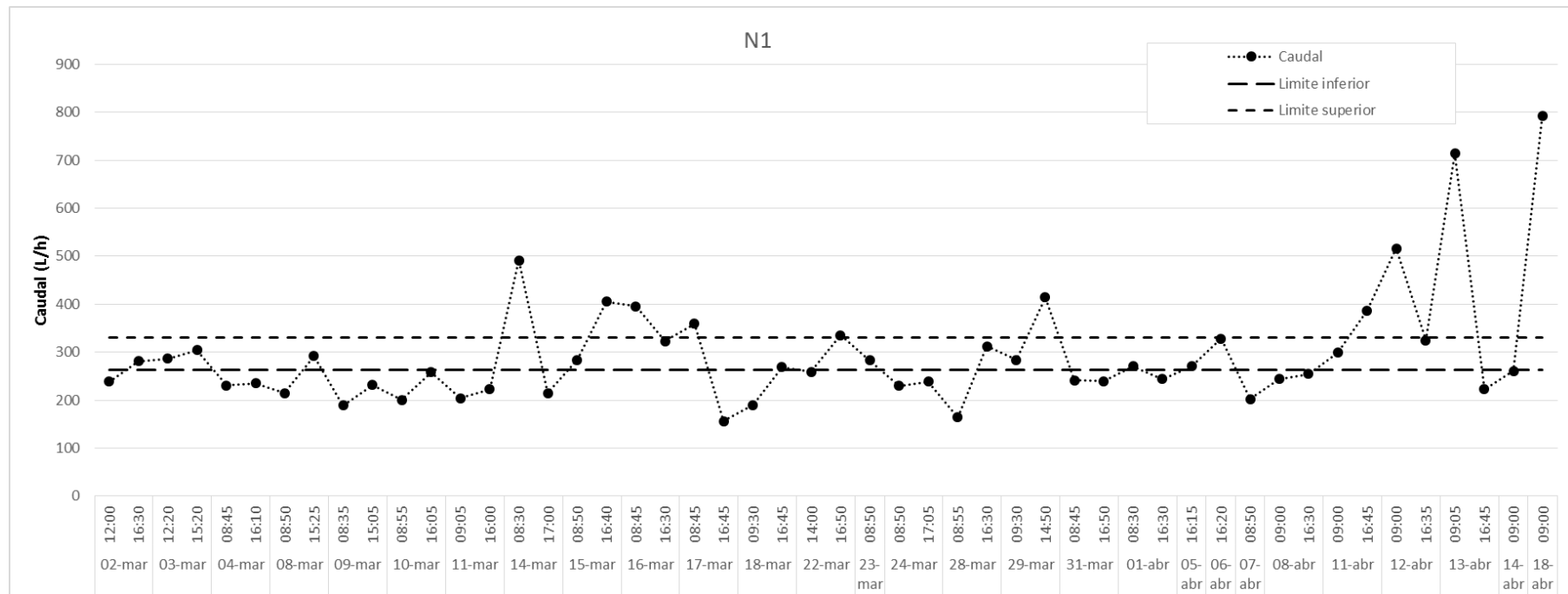


Figura 28 – Caudais horários em N1 limitados por um intervalo de confiança de 95%, depois de aplicado o Teste de Chauvenet. (A linha que une os pontos não tem qualquer significado físico servindo apenas para facilitar a visualização)

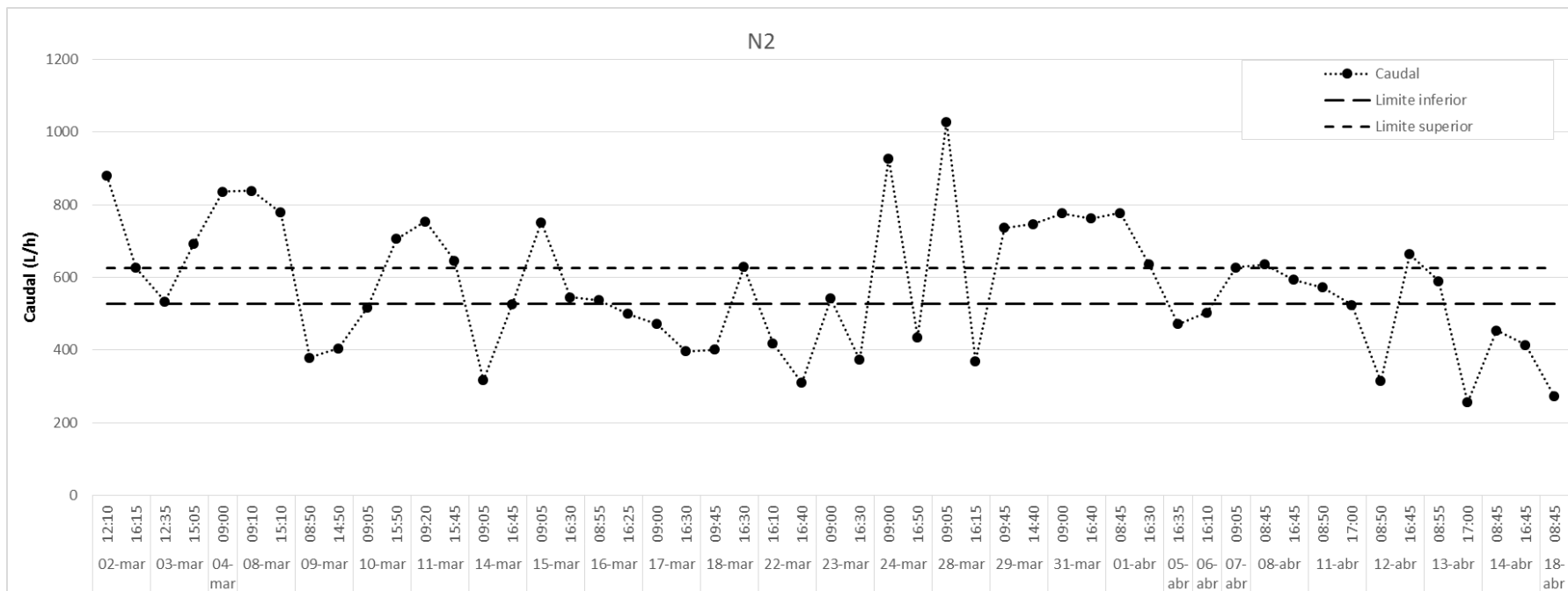


Figura 29 – Caudais horários em N2 limitados por um intervalo de confiança de 95%, depois de aplicado o Teste de Chauvenet. (A linha que une os pontos não tem qualquer significado físico servindo apenas para facilitar a visualização)



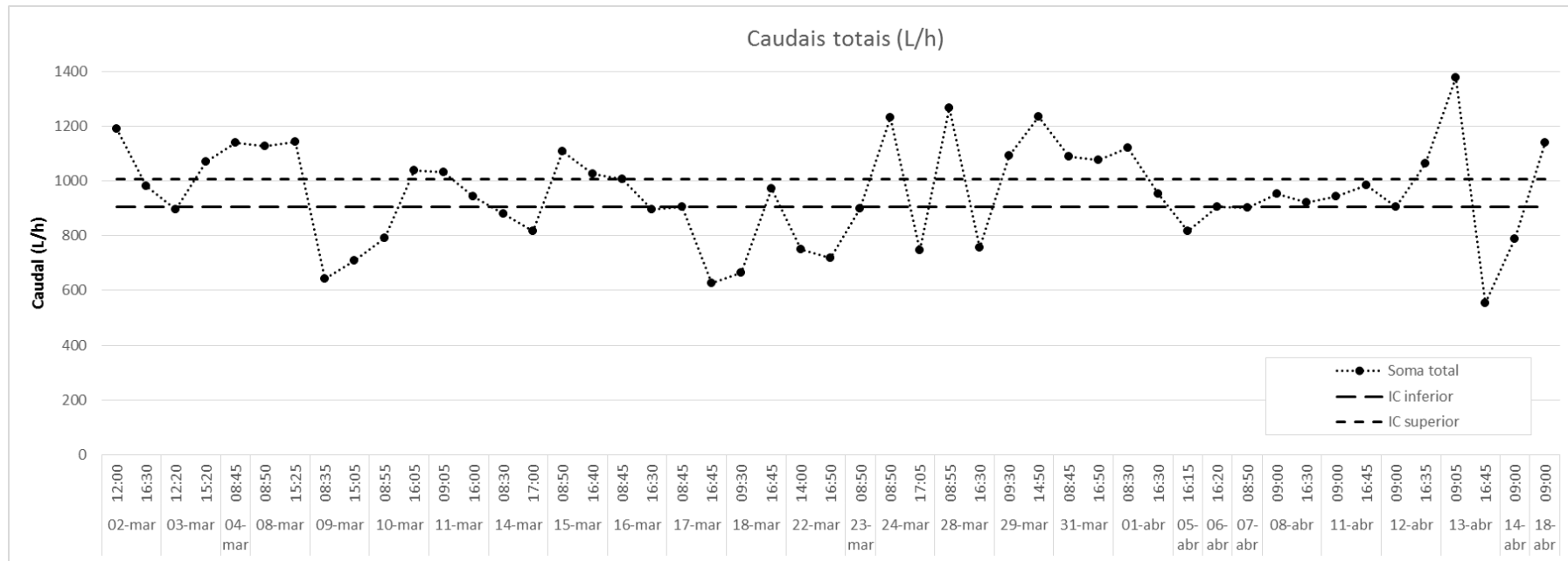


Figura 30 – Caudais totais limitados por um intervalo de confiança de 95%, depois de aplicado o Teste de Chauvenet. (A linha que une os pontos não tem qualquer significado físico servindo apenas para facilitar a visualização)

A soma dos caudais médios das duas naves, apresentados na Tabela 2 (no caso da aplicação do teste de rejeição), resulta num caudal médio produzido pelas duas naves de 873 L/h. Adicionando ao caudal anterior o caudal da 7ª célula de injeção da Nave 1 (50 L/h), o caudal de lavagem dos moldes (21,9 L/h) e o caudal de efluente da lavagem do chão (1,3 L/h), verifica-se um caudal médio horário de 946 L/h, compreendido entre os limites de confiança (95%) de 904 e 1006 L/h.

Os caudais medidos ao longo de 7 semanas possibilitaram a realização da estimativa do caudal médio em cada semana através de um método de integração numérica, neste caso a regra dos trapézios. Estes resultados são apresentados na Figura 31.

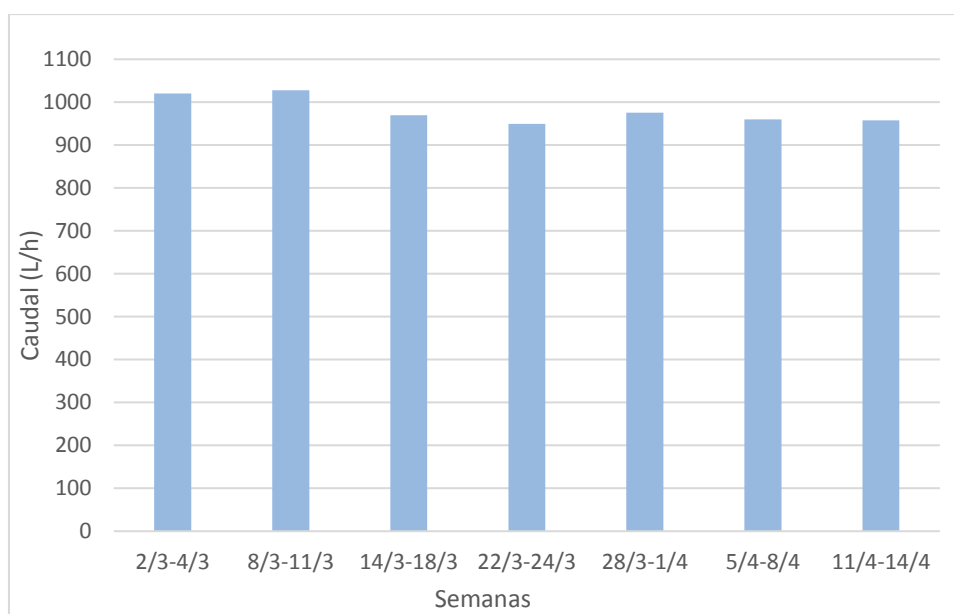


Figura 31 – Caudal médio semanal nas semanas de medições.

A Figura 31 demonstra que nas duas primeiras semanas o caudal médio foi superior aos caudais médios nas restantes cinco semanas, podendo este facto estar associado a uma maior produção nas primeiras semanas, ou até à existência de fugas. Nas restantes semanas o caudal já foi mais constante.

De forma a estimar o tempo de residência do efluente nos silos, ponderou-se a possibilidade de efetuar um ensaio traçador, no entanto verificou-se que era impraticável a sua realização, uma vez que não era possível controlar o caudal de alimentação aos silos. Assim, optou-se pela estimativa do tempo de residência médio através do quociente entre o volume útil (mais provável) dos dois silos ( $32 \text{ m}^3$ ) e o caudal médio total (946 L/h), obtendo-se um tempo de residência médio de aproximadamente 34h. O volume útil dos dois silos foi estimado através da Equação 5. Ao volume total de um silo ( $20 \text{ m}^3$ ) é subtraído

o volume de segurança de topo, sendo este aproximadamente 3,6 m<sup>3</sup>, e ainda o volume de lamas acumuladas. O volume de lamas acumuladas foi estimado através das quantidades indicadas nas guias de transporte e ainda pela densidade das respetivas lamas (estimada em 1,4 kg/L), obtendo-se um volume médio de 0,4 m<sup>3</sup>.

$$V_{\text{útil (1 silo)}} = V_{\text{total}} - (V_{\text{segurança de topo}} + V_{\text{lamas acumuladas}}) \quad \text{Equação 5}$$

Com o objetivo de comparar as quantidades de efluente contabilizado e de efluente descarregado em coletor foram calculados os volumes de efluente produzido, através dos caudais medidos em cada um dos dias (assumindo-os como representativos dos caudais desse mesmo dia), e os volumes de efluente descarregado no coletor medidos através de um contador. Os resultados encontram-se na Figura 32.

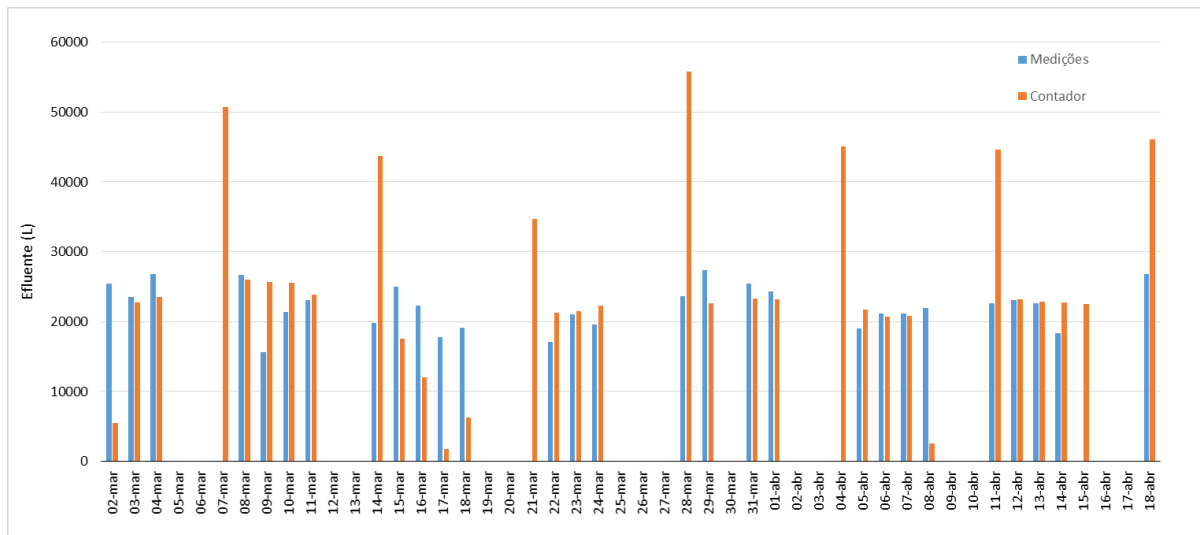


Figura 32 – Efluente total medido manualmente (medições) vs efluente descarregado no coletor medido pelo contador.

Da análise da Figura 32 verificam-se algumas diferenças entre os volumes medidos manualmente e os volumes obtidos pelo contador. Estas diferenças estão associadas ao desfasamento de tempo existente entre o que é produzido e o que é tratado, uma vez que o efluente antes de ser tratado encontra-se algum tempo nas caixas e silos a montante do tratamento, dependendo dos volumes existentes. Por outro lado, sempre que se verifica que o nível de efluente nos silos é baixo, ou seja, abaixo do nível de ação do *oil-skimmer* a ETARI é desligada, contribuindo para as diferenças verificadas.

Além disso, refira-se que os volumes medidos apresentados na Figura 32 resultam de caudais instantâneos, o que também origina incertezas nos cálculos efetuados.

Às segundas-feiras (7-mar, 14-mar, 21-mar, 28-mar, 4-abr, 11-abr, 18-abr) o volume de efluente descarregado em coletor surge, graficamente (Figura 32), superior aos restantes dias, consequência da inexistência de contagens ao fim de semana.

De maneira a verificar se a contabilização de efluente ao longo do mês de medições foi próxima do registo de efluente descarregado em coletor foi calculada, por integração, a produção total de efluente com base nos caudais medidos. Para o efeito assumiu-se um período laboral de 24 horas em cinco dias da semana e um sexto dia apenas com um turno de 8 horas de laboração. Assim, obteve-se uma produção de efluente de 864 m<sup>3</sup>. Através dos registos do contador à saída da ETARI determinou-se a quantidade de efluente descarregado nos mesmos dias, obtendo-se um total de 825 m<sup>3</sup>. Os valores obtidos apresentam uma diferença de 4,7%, ou seja pouco significativa, podendo estar esta diferença associada ao facto do primeiro valor ser determinado com base em caudais medidos apenas duas vezes por dia, o que pode não representar a total realidade desse dia.

### 6.1.3. Caracterização físico-química do efluente

Para a análise qualitativa do efluente, este foi recolhido em cinco pontos distintos: N1, N2, L1, L2 e L3, de acordo com o plano apresentado na Tabela 1 (ponto 5.1).

Para qualquer uma das amostras recolhidas foram realizadas 3 réplicas para as análises de CQO e SST. Os resultados experimentais foram sujeitos a um Teste Q de Dixon de rejeição de valores, apresentando-se nas tabelas o valor médio como resultado acompanhado do coeficiente de variação que se traduz no quociente entre o desvio-padrão e a média. Graficamente os resultados apresentam-se com os respetivos desvios-padrão.

O Teste Q é um teste estatístico simples, amplamente utilizado para decidir se um resultado suspeito deve ser rejeitado ou mantido (Anexo B).

#### 6.1.3.1. pH

O pH foi medido através de papel reativo adequado para o efeito, tendo-se obtido valores de pH entre 6 e 7 em todas as amostras.

### 6.1.3.2. Carência química de oxigénio, CQO

Na Tabela 4 encontram-se as concentrações de CQO no efluente recolhido nos dias 3 e 4 de março à saída das naves 1 e 2. Verifica-se uma concentração de CQO da ordem dos 20 000 mg/L nas duas naves ainda que, no dia 3 de março, o efluente da Nave 2 apresentasse uma CQO da ordem dos 74 000 mg/L, que possivelmente resultou de uma fuga significativa de óleo hidráulico, já que a amostra recolhida apresentava uma cor avermelhada (cor característica do óleo hidráulico). O óleo hidráulico é constituído por água-glicol o que gera um rápido aumento do parâmetro em causa.

Tabela 4 – CQO no efluente das naves 1 e 2 nos dias 3 e 4 de Março.

Local	Dia	CQO (mg/L)
N1	03-mar	22 418 ± 1,4%
	04-mar	28 022 ± 0,3%
N2	03-mar	73 551 ± 0,7%
	04-mar	23 647 ± 4,1%

Nestes locais apenas foi analisado o parâmetro CQO, como mera referência, uma vez que o efluente que chega à ETARI corresponde à junção dos efluentes provenientes dos quatro pontos de produção já mencionados anteriormente, pelo que não se considerou útil a realização de uma análise mais exaustiva em N1 e N2.

Os valores de CQO do efluente em L1, L2 e L3 apresentam-se na Tabela 5. Relativamente aos valores de L3, estes apenas correspondem a três dias de medições (15, 16 e 17 de março), uma vez que com estes valores foi possível confirmar que as membranas de ultrafiltração não estavam a realizar um tratamento eficaz. Assim, optou-se por focar as atenções nas características do efluente em L1 e L2, que vai corresponder ao efluente a entrar nas membranas.

Tabela 5 – CQO do efluente em L1, L2 e L3.

Dia	Hora	CQO (mg/L)		
		L1	L2	L3
15-mar	11:00	16 778 ± 0,9%	16 413 ± 0%	16 179 ± 0%
16-mar	10:30	15 609 ± 1,9%	14 543 ± 0,4%	17 017 ± 0,7%
17-mar	11:00	12 930 ± 1,7%	15 536 ± 5,2%	19 554 ± 0%
02-mai	16:00	22 573 ± 1,3%	10 069 ± 0%	
03-mai	12:00	13 709 ± 1,1%	11 274 ± 2,0%	
	16:00	17 800 ± 0%	9 569 ± 3,2%	
04-mai	11:00	15 316 ± 0%	13 563 ± 7,5%	
	15:00	17 898 ± 1,2%	14 050 ± 1,6%	
05-mai	11:00	10 349 ± 0%	16 047 ± 3,3%	
	15:00	15 316 ± 0%	18 823 ± 26,5%	
06-mai	12:00	7 426 ± 3,9%	10 495 ± 1,4%	
	15:00	8 108 ± 4,5%	10 592 ± 2,1%	

De forma a facilitar a análise dos resultados à entrada e saída dos silos, foram representados graficamente os valores obtidos em L1 e L2 (Tabela 5) na Figura 33.

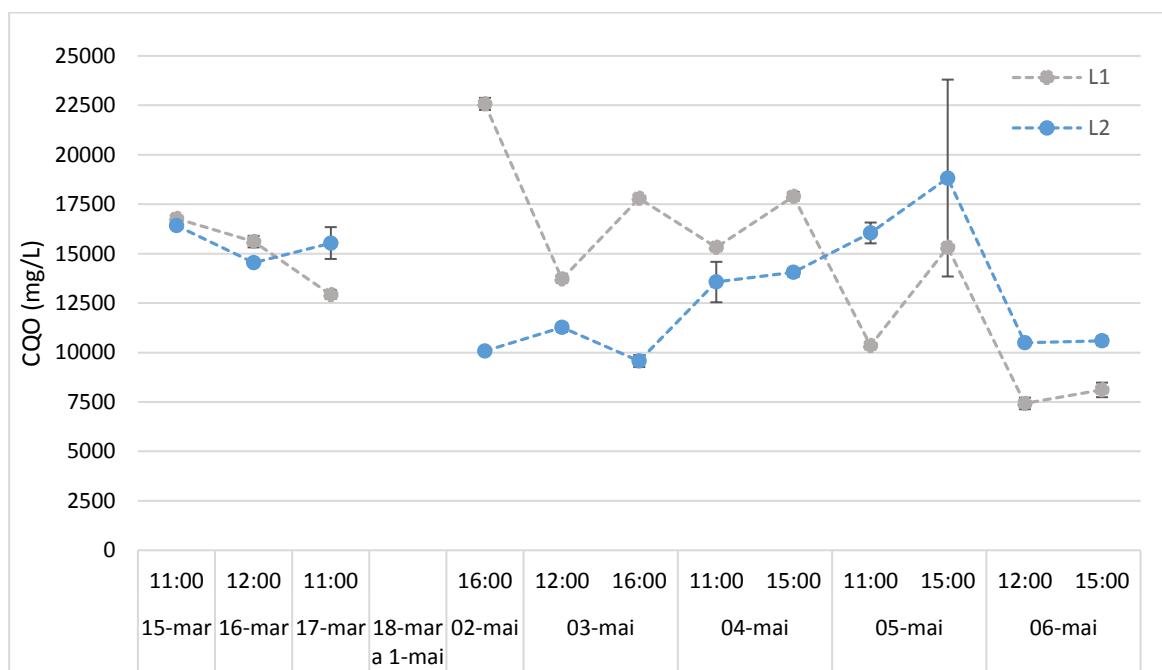


Figura 33 – CQO medida nos locais L1 e L2 e respetivas barras de desvio padrão. (A linha que une os pontos não tem qualquer significado físico servindo apenas para facilitar a visualização)

A observação da Figura 33 permitiu chegar a algumas constatações:

- A CQO do efluente é muito irregular em qualquer um dos locais, não se verificando nenhuma tendência;
- Na amostragem realizada obtiveram-se concentrações de CQO na gama de 8 000 a 23 000 mg/L, aproximadamente;
- A Figura 33 também permite verificar que não existe uma relação entre as concentrações de CQO dos dois locais, L1 e L2.

Não se observa com clareza qualquer diminuição de CQO, o que poderá estar associado à irregularidade de efluente à entrada dos silos.

No que se refere à CQO em L3 (Tabela 5) verifica-se que não existe uma diminuição de CQO relativamente a L1 e L2, isto é, as membranas de ultrafiltração existentes já não estão a exercer qualquer tipo de tratamento sob o efluente, dado que este apresenta concentrações de CQO muito elevadas. As membranas, dado o seu tempo de vida útil, podem já apresentar fissuras e colmatações que impedem um eficiente tratamento e desta forma, fazem com que o efluente descarregado no coletor tenha uma má qualidade.

#### 6.1.3.3. Sólidos suspensos totais e voláteis, SST/SSV

As amostras recolhidas para análise de CQO foram também utilizadas para análise de SST e de SSV.

Na Tabela 6 são apresentadas as concentrações de SST em L1, L2 e L3 nos efluentes recolhidos, depois de aplicado o Teste Q de Dixon.

Tal como para o caso da CQO, também as concentrações de SST e SSV em L3 foram determinadas apenas para três dias, pelos motivos já apresentados na secção 6.1.3.2.

Tabela 6 – SST do efluente em L1, L2 e L3.

Dia	Hora	SST (mg/L)		
		L1	L2	L3
15-mar	11:00	338,2 ± 2,5%	276,4 ± 4,3%	823,3 ± 17,44%
16-mar	10:30	342,7 ± 3,2%	213,7 ± 1,8%	947,6 ± 11,62%
17-mar	11:00	477,0 ± 2,7%	217,0 ± 4,6%	500,0 ± 10,67%
02-mai	16:00	705,3 ± 0,8%	174,7 ± 2,2%	
03-mai	12:00	368,7 ± 4,9%	227,3 ± 1,2%	
	16:00	289,3 ± 3,9%	240,0 ± 3,1%	
04-mai	11:00	339,3 ± 2,5%	309,3 ± 1,8%	
	15:00	222,7 ± 5,1%	337,3 ± 2,8%	
05-mai	11:00	306,0 ± 2,8%	323,3 ± 0,9%	
	15:00	321,3 ± 1,2%	338,7 ± 5,0%	
06-mai	12:00	227,3 ± 6,2%	233,3 ± 5,7%	
	15:00	234,7 ± 0,8%	234,2 ± 3,3%	

Os dados referentes a L1 e L2, apresentados na Tabela 6, encontram-se graficamente representados na Figura 34.

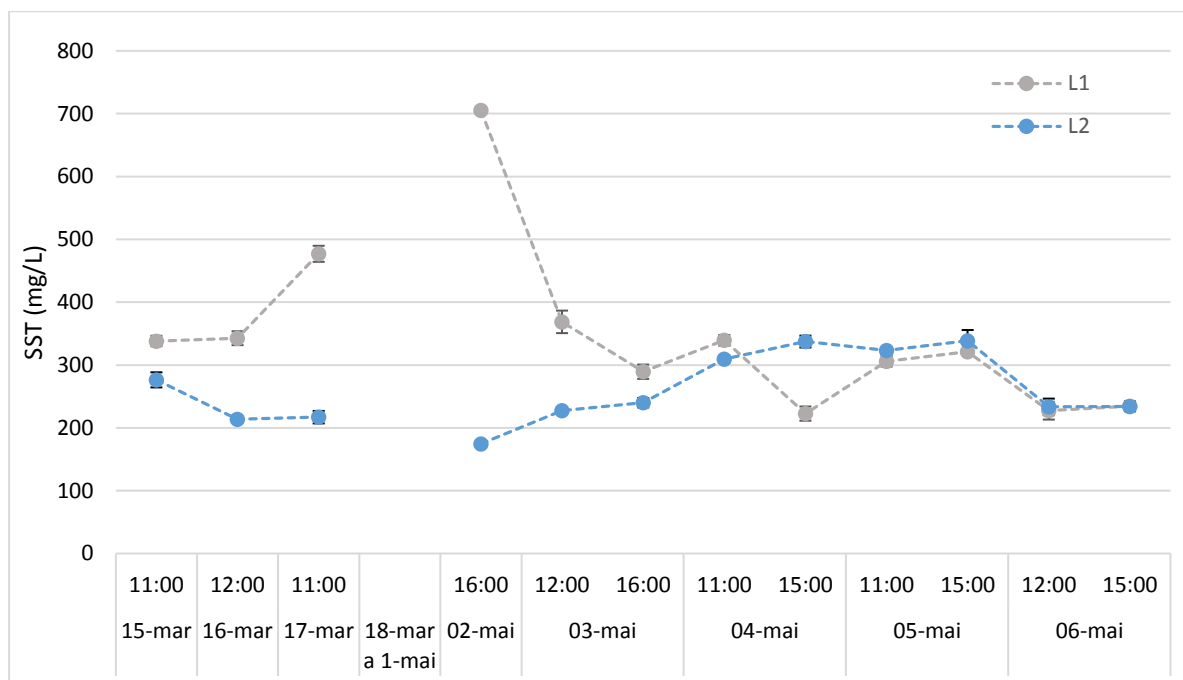


Figura 34 – SST medido nos locais L1 e L2 e respetivas barras de desvio padrão. (A linha que une os pontos não tem qualquer significado físico servindo apenas para facilitar a visualização)

A análise da Figura 34 permite constatar que o efluente em L2 apresenta, nas primeiras amostras recolhidas, uma menor concentração de SST comparativamente com L1 tal como se esperava dado que o efluente permanece períodos de tempo variáveis nos silos, o que favorece a sedimentação de sólidos. Na oitava amostra recolhida, o cenário inverte-se e



verificam-se concentrações de SST um pouco superiores em L1 comparativamente com L2.

O que não se esperava era uma concentração de SST em L3 superior aos outros dois locais, como se verifica na Tabela 6. Esta situação pode estar associada aos fatores já referidos relativamente à CQO.

Os SSV são um importante indicador da fração de matéria orgânica existente nos SST e a sua determinação permitiu concluir que 90 a 99% dos SST correspondem a matéria orgânica. Assim, uma diminuição eficaz de SST contribuiria para a redução da CQO do efluente.

#### 6.1.3.4. Óleos e gorduras

Os óleos e gorduras foi outro dos parâmetros medidos mas que, por razões logísticas, apenas foi analisado nas amostras de 15, 16 e 17 de março. Os resultados obtidos encontram-se na Tabela 7.

Tabela 7 – Óleos e gorduras nos locais L1, L2 e L3.

Dia	Hora	Óleos e gorduras (mg/L)		
		L1	L2	L3
15-mar	11:00	80	160	1 080
16-mar	10:30	600	580	2 200
17-mar	11:00	40	20	960

A apresentação gráfica dos resultados da Tabela 7 encontra-se na Figura 35.

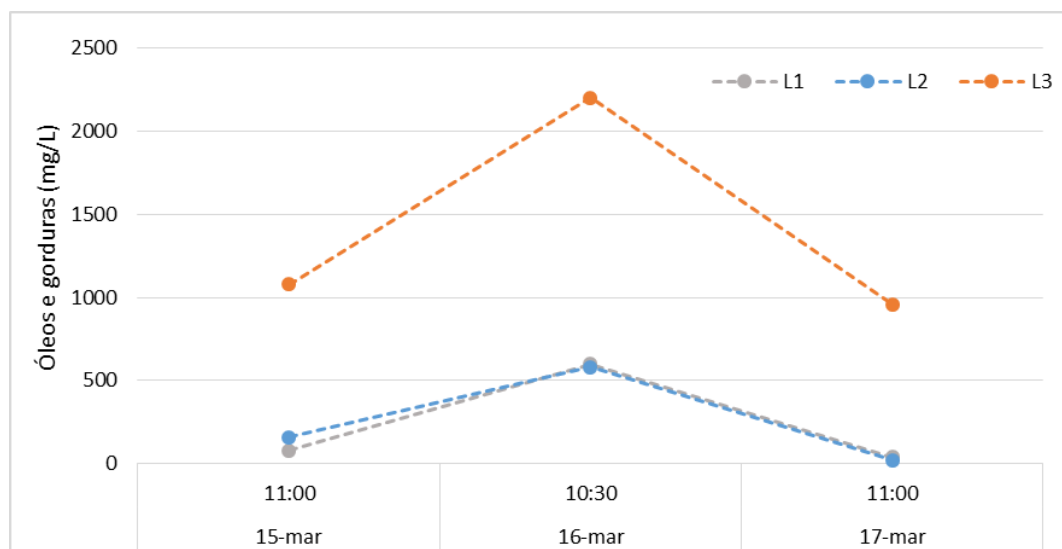


Figura 35 – Óleos e gorduras medidos nos locais L1, L2 e L3. (A linha que une os pontos não tem qualquer significado físico servindo apenas para facilitar a visualização)

A Figura 35 evidencia concentrações de óleos e gorduras em L3 superiores a L1 e L2, o que não deveria acontecer uma vez que o efluente já passou pelas membranas de ultrafiltração. Eventualmente, a sujidade do circuito do efluente entre L2 e L3 pode ter contribuído para estes resultados.

## 6.2. Balanço mássico

Um balanço mássico é baseado no princípio da conservação da massa, uma vez que a matéria não desaparece nem é criada espontaneamente. Desta forma, conhecendo a matéria que entra e que sai do sistema, podem ser identificados fluxos de massa até então desconhecidos ou difíceis de conhecer quando não utilizada esta técnica. O modo de utilização deste princípio para analisar um sistema, dependerá sempre do contexto do problema.

A aplicação de um balanço mássico à água na SLM, através de dados fornecidos pela própria empresa, para o ano de 2015, permitiu obter os resultados apresentados na Figura 36. De referir que a denominada água industrial corresponde a água proveniente de furos da empresa e sujeita a controlo de qualidade.

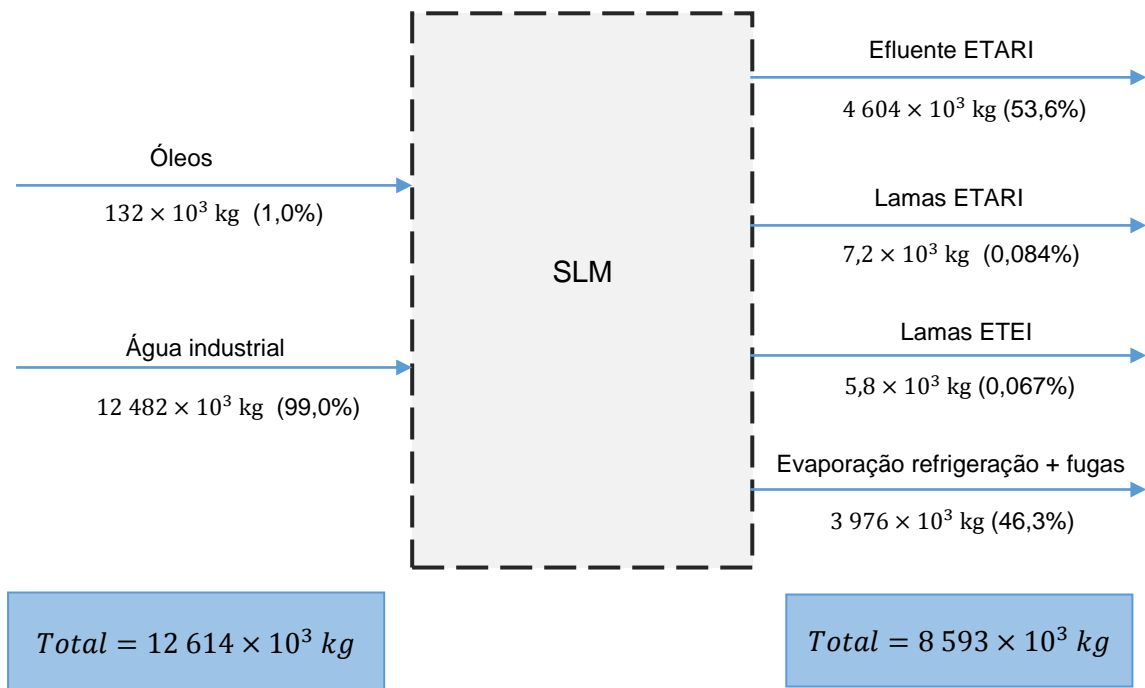


Figura 36 – Balanço mássico aos efluentes da SLM.

Não considerando a matéria-prima que a SLM processa, a Figura 36 permite salientar alguns aspetos:

- 99% da entrada no sistema corresponde a toda a água utilizada no processo industrial, nomeadamente na preparação de desmoldante e óleo de corte, na refrigeração e nos vibradores;
- No total das saídas contabilizadas o efluente representa aproximadamente 54% e o restante é essencialmente perdas de água por evaporação, no sistema de refrigeração das máquinas;
- Verifica-se que aproximadamente 32% da massa de entrada ( $4\,021 \times 10^3$  kg) não foi contabilizado na saída.

O facto do balanço mássico não fechar, está associado principalmente a dois fatores: i) à impossibilidade de conhecer a percentagem de água que se perde por evaporação da solução de desmoldante, durante a lubrificação do molde, uma vez que este se encontra sempre a temperaturas superiores a 300°C; e ii) a um acidente que ocorreu em 2015, o entupimento de uma caixa a jusante da ETARI que resultou num extravasamento de

efluente da caixa nº 2, que se encontra a uma cota mais baixa, resultando em efluente não contabilizado pelo contador de descarga no coletor.

A realização do balanço mássico permite verificar que cerca de 64% da água consumida pela empresa é perdida por evaporação.

### 6.3. Reabilitação da unidade de ultrafiltração

Com as análises físico-químicas realizadas confirmou-se a urgente necessidade de reestruturação da ETARI com a substituição das membranas de ultrafiltração, de forma a que o efluente descarregado no coletor não exceda as concentrações a impor pela INDAQUA Oliveira de Azeméis.

Assim, foram contactadas três empresas fornecedoras de membranas que apresentavam nos seus *sites* soluções para o tratamento de águas residuais industriais ao nível da filtração por membranas. De uma das empresas nunca se obteve resposta e outra levantou algumas questões para as quais não havia informação dada a inexistência dos manuais dos sistemas instalados, pelo que não deu seguimento, não apresentando nenhuma proposta. Por fim, a HUBEL Indústria da Água que, com uma atitude mais dinâmica e proactiva, forneceu num curto espaço de tempo uma proposta de reabilitação da ETARI. Desta forma, prosseguiu-se com a HUBEL para reabilitar o sistema de membranas de ultrafiltração.

A HUBEL Indústria da Água exerce a sua atividade desde 1982, na comercialização e implementação de soluções para o uso e gestão da água, nos sectores do abastecimento, tratamento e reutilização de água. No sector de tratamento são fornecedores de equipamentos para filtração de partículas, membranas cerâmicas e poliméricas e desinfecção UV (HUBEL Indústria da Água).

No que se refere a sistemas membranares, a HUBEL tem uma parceria com a Likuid Nanotek, empresa que desenvolve produtos e soluções de filtração ao nível das águas residuais. A Likuid Nanotek fabrica membranas tubulares de materiais inorgânicos para múltiplas aplicações em filtragem de fluidos com diferentes origens. Na fabricação destas membranas são utilizados diferentes óxidos metálicos estáveis (óxido de alumínio ( $Al_2O_3$ ), dióxido de titânio ( $TiO_2$ ) e dióxido de zircónio ( $ZrO_2$ )), combinados de maneira a que se consiga um produto com a máxima permeabilidade, resistência mecânica, resistência à abrasão e ataque químico. Este tipo de membranas é inerte perante dissolventes, oxidantes, cloro, peróxidos e outros químicos, tolerando também todos os níveis de pH e

temperaturas entre 5 e 100°C. Ao longo dos anos a Likuid Nanotek tem incidido na modificação química da superfície das membranas conseguindo membranas altamente hidrofílicas para determinadas aplicações, nas quais se minimiza a sujidade ou *fouling* e se aumenta o fluxo. No entanto, existem casos em que se trabalha com membranas mais hidrofóbicas, para otimizar processos de separação água-óleo, por exemplo, ou outras substâncias especiais (Likuid Nanotek).

Outra das vantagens destas membranas consiste nos materiais cerâmicos aplicados que permitem realizar limpezas químicas de recuperação agressivas, com soda cáustica, ácidos e outros produtos específicos a elevadas temperaturas. Deste modo, colmatações severas geradas em processos industriais intensivos podem ser recuperadas eficazmente, aumentando a vida média da membrana e minimizando a manutenção (Likuid Nanotek).

#### 6.4. Ensaio experimental com uma membrana de ultrafiltração

De forma a compreender a eficiência das membranas propostas, foi realizado um ensaio com uma das membranas propostas, neste caso uma membrana tubular de 25 mm de diâmetro e com 19 canais (Figura 37), da marca Likuid Nanotek.



Figura 37 – Membrana (partida) de ultrafiltração tubular de 25 mm de diâmetro e com 19 canais, da marca Likuid Nanotek.

A configuração do equipamento é apresentada na Figura 38.

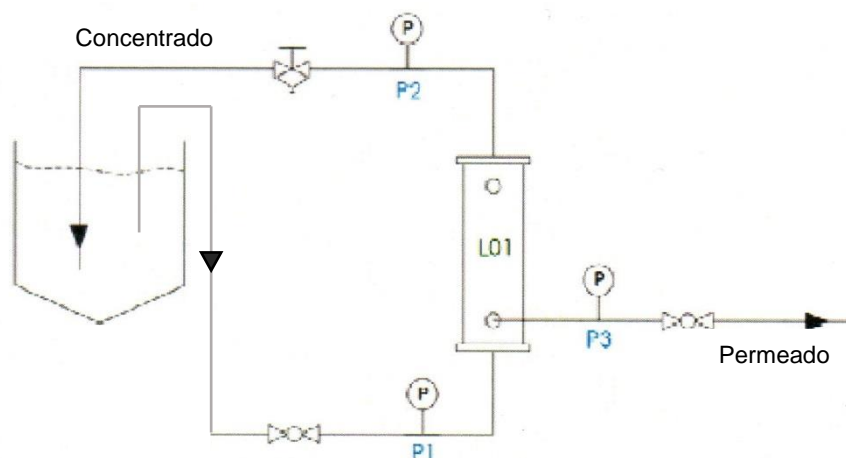


Figura 38 – Esquema do equipamento utilizado no ensaio da membrana de ultrafiltração (P1, P2 e P3 correspondem a manómetros).

A montagem do equipamento (Figura 39) foi realizada pelos técnicos da HUBEL nas instalações da SLM e o ensaio apresentou uma duração de 4 dias (21, 22, 26 e 27 de abril).



Figura 39 – Equipamento utilizado no ensaio da membrana de ultrafiltração.

O reservatório utilizado para o efluente inicial e para onde se dirigia o concentrado foi o existente na ETARI, tendo este sido lavado antes do ensaio, e o efluente lá colocado no início do ensaio foi o utilizado ao longo dos quatro dias.

#### 6.4.1. Operação da membrana de ultrafiltração

Ao longo de cada dia foram feitas leituras nos 3 manómetros (P1, P2 e P3) colocados no porta-membrana, de forma a conhecer a PTM. A PTM é a força motriz responsável pelo

movimento dos componentes de alimentação através da membrana sendo determinada através da diferença entre a média aritmética das pressões de entrada ( $P_{in}$ ) e saída ( $P_{out}$ ) do módulo, e a pressão da corrente de permeado ( $P_p$ ) de acordo com a equação 6 (Diel, 2010). Já a velocidade de fluxo cruzado (VFC) corresponde ao quociente entre o caudal de recirculação ( $Q$ ) e a área transversal ( $S_t$ ), de acordo com a equação 7. Estes dois parâmetros apresentam intervalos de funcionamento ideais, sendo para o caso da PTM 0,5-3 bar e para a VFC um intervalo mínimo de 2-4 m/s.

$$PTM (bar) = \frac{P_{in} + P_{out}}{2} - P_p \quad \text{Equação 6}$$

$$VFC \left( \frac{m}{s} \right) = \frac{Q \left( \frac{m^3}{s} \right)}{S_t (m^2)} \quad \text{Equação 7}$$

De forma a entender o efeito da PTM no caudal de permeado, foi-se variando, ao longo do tempo, a  $P_{in}$  através de uma válvula, que simultaneamente fazia variar as outras duas pressões,  $P_{out}$  e  $P_p$ .

Nos quatro dias de ensaio estudou-se sobretudo 3 valores de PTM: 1,2 bar, 1,9 bar e 2,6 bar. Assim foi possível analisar, para além da variação de caudal de permeado ao longo do tempo para a mesma PTM, os valores desse mesmo caudal associados a cada PTM.

As Figuras 40, 41 e 42 apresentam os resultados obtidos no descrito anteriormente.

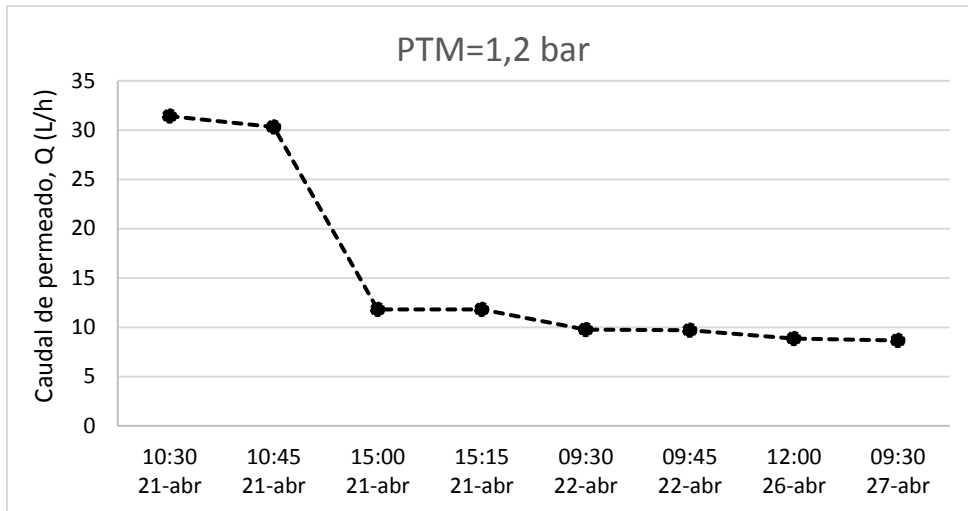


Figura 40 – Caudal de permeado para uma PTM de 1,2 bar ao longo do tempo de ensaio. (A linha que une os pontos não tem qualquer significado físico servindo apenas para facilitar a visualização)

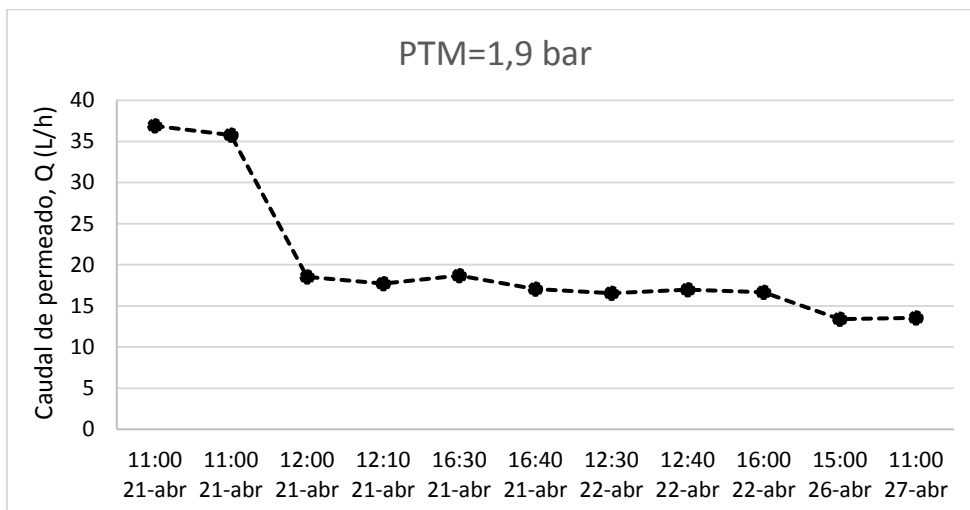


Figura 41 – Caudal de permeado para uma PTM de 1,9 bar ao longo do tempo de ensaio. (A linha que une os pontos não tem qualquer significado físico servindo apenas para facilitar a visualização)



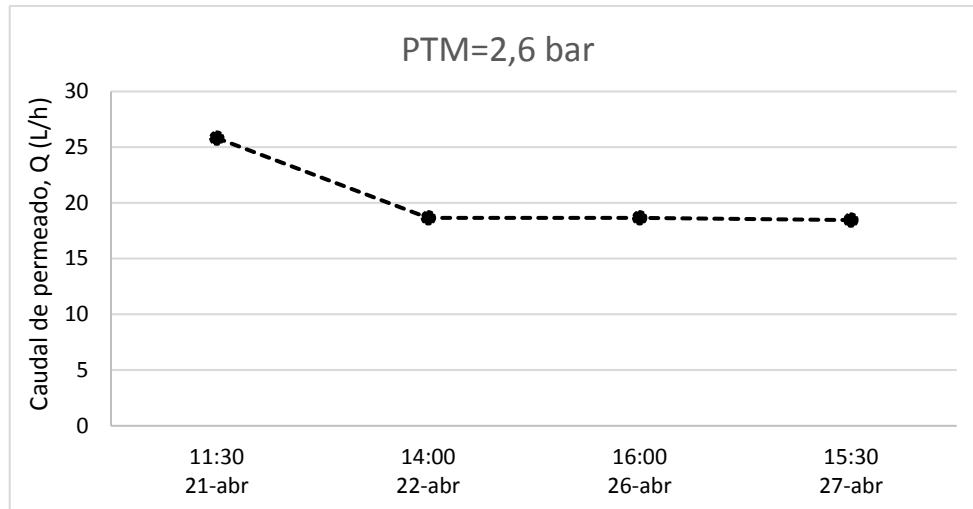


Figura 42 – Caudal de permeado para uma PTM de 2,6 bar ao longo do tempo de ensaio. (A linha que une os pontos não tem qualquer significado físico servindo apenas para facilitar a visualização)

Nas Figuras 40, 41 e 42, verifica-se que os caudais de permeado das primeiras medições foram mais elevados do que os seguintes e observa-se um momento determinado onde o caudal começa a ser aproximadamente constante.

Um dos pontos-chave deste estudo consistiu em determinar se as membranas propostas pela HUBEL teriam capacidade de tratamento de aproximadamente 950 L/h, visto que o caudal médio de efluente, obtido pelas medições efetuadas, foi de 946 L/h. Assim, foram analisados os caudais dos últimos dois dias de ensaio (26 e 27 de abril), uma vez que nestes dias os caudais já estavam estabilizados.

A Figura 43 apresenta o caudal de permeado em função da PTM para os dias 26 e 27 de abril.

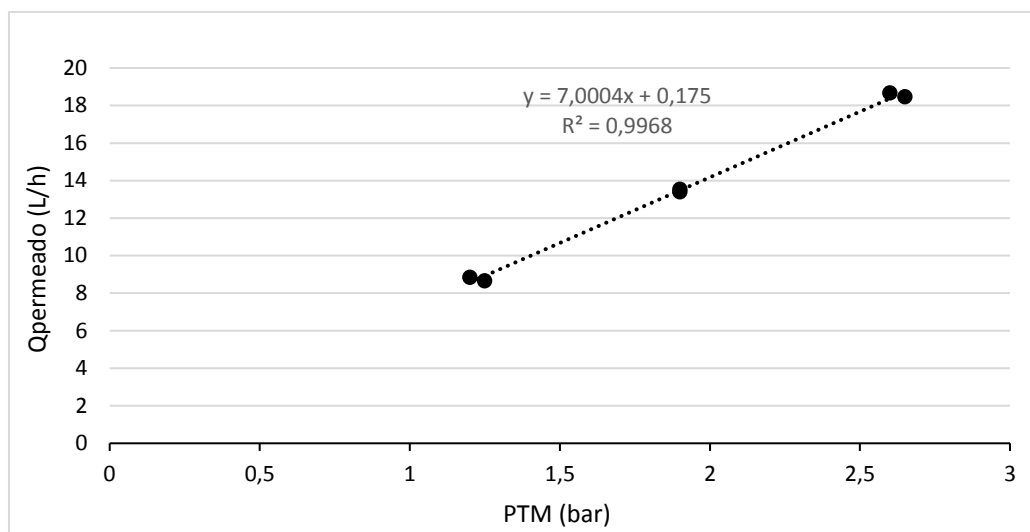


Figura 43 – Caudal de permeado em função da PTM nos dias 26 e 27 de Abril.

Da análise da Figura 43 verifica-se que, tal como era expectável, um aumento da PTM leva a um aumento do caudal de permeado. Outra conclusão importante é a de que o aumento de 1 bar na PTM leva a um aumento do caudal de permeado de 7 L/h em cada membrana.

Para a PTM de 2,6 bar o caudal médio de permeado foi de 18,6 L/h. Dada a proposta inicial da HUBEL, para a reabilitação da unidade de ultrafiltração, considerar a colocação de dois cartuchos em paralelo com 19 membranas cada, estimou-se o caudal de permeado de aproximadamente 700L/h, sendo este consideravelmente inferior a 946 L/h.

#### 6.4.2. Análise físico-química do efluente

Para a realização das análises físico-químicas foram retiradas quatro amostras por dia nos primeiros 2 dias e três amostras por dia nos restantes, do efluente de entrada e do efluente tratado.

Os resultados obtidos das análises físico-químicas feitas ao efluente de entrada e ao efluente tratado (permeado) da membrana de ultrafiltração são a seguir apresentados. De salientar que para o caso da CQO e dos SST/SSV foram efetuadas três réplicas para cada amostra, tendo sido posteriormente aplicado um Teste Q de Dixon a cada uma, correspondendo os valores apresentados à média dos resultados experimentais acompanhados do erro experimental.

### 6.4.2.1. Cor do efluente de entrada e do efluente tratado

Uma das características da filtração por membranas é a alteração significativa do aspeto visual do efluente, tal como se pode verificar na Figura 44.



Figura 44 – À esquerda o efluente de entrada na membrana e à direita o efluente tratado da membrana (permeado).

### 6.4.2.2. Carência química de oxigénio, CQO

O estudo da variação da CQO nos efluentes de entrada e tratado, ao longo do tempo, permitiu obter os resultados apresentados na Tabela 8 e que se encontram graficamente representados na Figura 45.

Tabela 8 – CQO nos efluentes de entrada e tratado.

Dia	Hora	CQO (mg/L)	
		Entrada	Tratado
21-abr	12:00	14 001 ± 1,0%	6 891 ± 10,5%
	15:00	12 750 ± 1,7%	7 334 ± 2,4%
	16:30	12 692 ± 1,2%	7 646 ± 2,0%
	18:00	14 981 ± 0,8%	7 023 ± 1,3%
22-abr	09:30	14 075 ± 0%	6 886 ± 1,7%
	12:00	13 354 ± 1,3%	8 016 ± 1,1%
	14:00	14 036 ± 0%	7 841 ± 1,1%
	16:00	14 367 ± 0,4%	7 705 ± 0%
26-abr	12:00	13 530 ± 0,7%	7 472 ± 2,1%
	15:00	14 426 ± 0,8%	7 471 ± 0%
	16:00	14 056 ± 0,6%	8 503 ± 1,7%
27-abr	09:30	14 328 ± 0,8%	7 373 ± 3,3%
	11:00	14 640 ± 0,6%	7 529 ± 1,6%
	16:00	14 523 ± 1,0%	7 938 ± 0%

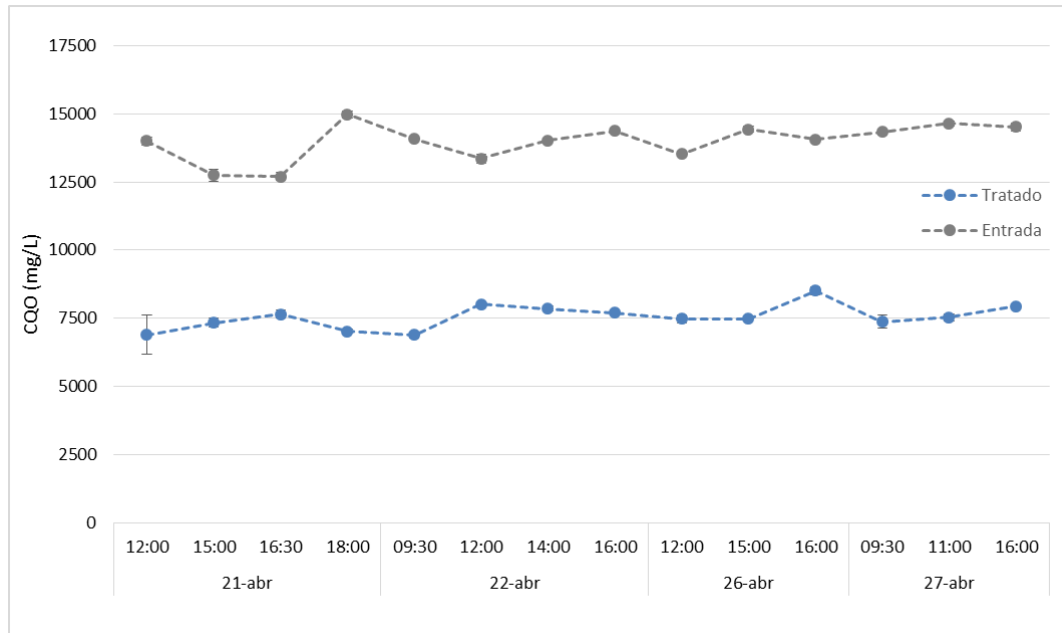


Figura 45 – CQO nos efluentes de entrada e tratado e respetivas barras de desvio padrão.

A Figura 45 permite concluir que a CQO do efluente tratado diminuiu quando comparada com o do efluente de entrada, ainda que ambos não tenham sofrido grandes variações ao longo do tempo.

De forma a verificar a eficiência geral das membranas na diminuição de CQO foi calculada, para cada medição, a variação da CQO entre a entrada e a saída das membranas, através da equação 8.

$$Eficiência\ de\ diminuição\ (\%) = \frac{CQO_{entrada} - CQO_{tratado}}{CQO_{entrada}} \times 100 \quad \text{Equação 8}$$

Através do cálculo obteve-se uma eficiência de diminuição de CQO de aproximadamente 46%.

#### 6.4.2.3. Sólidos suspensos totais e voláteis, SST/SSV

A eficiente diminuição de SST é visível quando se observa os dados apresentados na Tabela 9 e graficamente representados na Figura 46.

Tabela 9 – SST nos efluentes de entrada e tratado.

Dia	Hora	SST (mg/L)	
		Entrada	Tratado
21-abr	12:00	678,2 ± 0,6%	13,33 ± 11,5%
	15:00	313,3 ± 4,8%	14,67 ± 13,9%
	16:30	340,4 ± 5,0%	24,00 ± 11,1%
	18:00	300,0 ± 30,8%	9,33 ± 29,7%
22-abr	09:30	275,6 ± 10,2%	19,33 ± 9,8%
	12:00	304,4 ± 6,0%	14,67 ± 30,2%
	14:00	329,8 ± 9,6%	9,78 ± 21,5%
	16:00	349,3 ± 15,8%	19,56 ± 10,4%
26-abr	12:00	293,3 ± 5,1%	14,00 ± 13,5%
	15:00	525,8 ± 1,2%	12,89 ± 21,5%
	16:00	327,6 ± 5,6%	13,33 ± 7,1%
27-abr	09:30	329,8 ± 6,2%	4,89 ± 57,8%
	11:00	383,6 ± 20,4%	15,33 ± 6,2%
	16:00	340,4 ± 8,3%	9,33 ± 17,1%

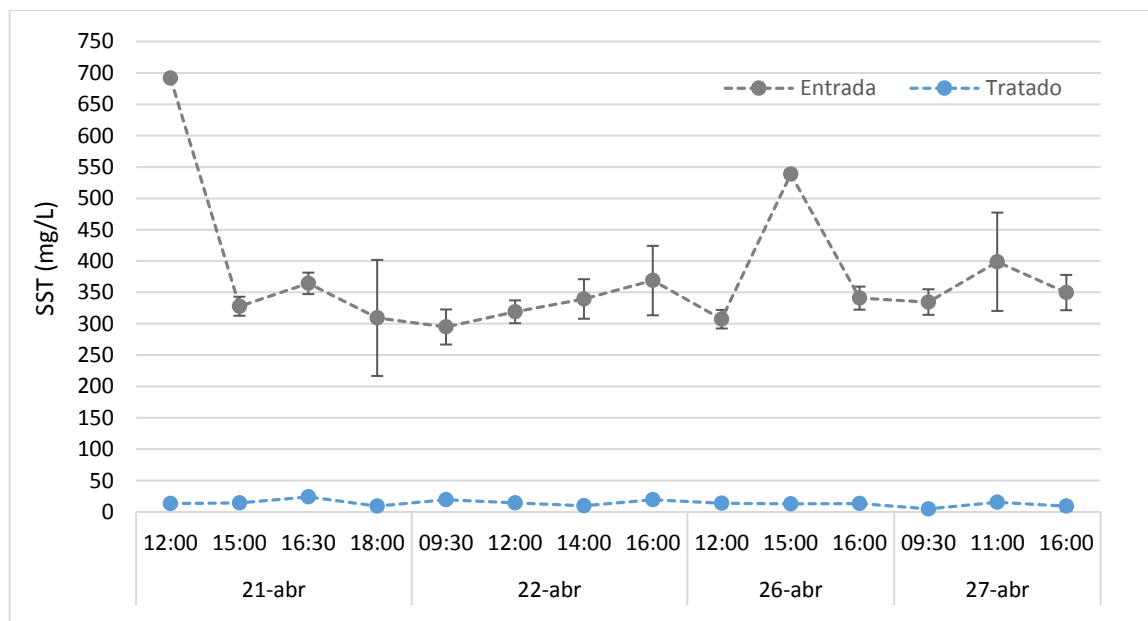


Figura 46 – SST nos efluentes de entrada e tratado e respectivas barras de desvio padrão.

O cálculo da eficiência de diminuição de SST da membrana foi efetuado utilizando a equação 9, tendo-se obtido uma eficiência de 96%.

$$Eficiência\ de\ diminuição\ (\%) = \frac{SST_{entrada} - SST_{tratado}}{SST_{entrada}} \times 100 \quad \text{Equação 9}$$

A fração de SSV foi de 90% tanto nos SST do efluente entrada como do efluente tratado, verificando-se assim uma diminuição de SSV na ordem dos 96%, tal como a diminuição de SST.

#### 6.4.2.4. Óleos e gorduras

Tal como na análise de óleos e gorduras realizada para a caracterização do efluente inicial (subcapítulo 6.1.3.4) também aqui, devido a questões logísticas, foi efetuada apenas uma análise de óleos e gorduras por dia.

Os resultados obtidos encontram-se na Tabela 10.

Tabela 10 – Óleos e gorduras nos efluentes de entrada e tratado.

Dia	Hora	Óleos e gorduras (mg/L)	
		Entrada	Tratado
21-abr	12:00	2 420	Aprox.0
22-abr	12:30	1 180	Aprox.0
26-abr	12:00	880	20
27-abr	11:00	860	20

A eficiência de diminuição de óleos e gorduras obtida foi de aproximadamente 99%.

### 6.5. Discussão de resultados

Sendo o caudal e a caracterização físico-química do efluente a tratar uma das principais informações no momento de aquisição de um equipamento de tratamento, foi estimado o caudal obtendo-se um caudal médio de 946 L/h e no que se refere aos parâmetros físico-químicos verificou-se que as concentrações médias de CQO e óleos e gorduras, em L2 foram, respetivamente, 14 e 3 vezes superiores ao valor-limite de descarga em coletor para cada um dos parâmetros.

O teste com as novas membranas de ultrafiltração revelou que o caudal de permeado seria aproximadamente de 700 L/h, ou seja inferior a 946 L/h.

Uma das formas de com estas membranas ser possível aumentar o caudal de permeado resultante da ultrafiltração, consiste em trocar a bomba de alimentação existente por uma que apresente uma maior potência e desta forma permita chegar a PTM mais elevadas.

De salientar que a esta alteração estão associados custos elevados que devem ser avaliados em conjunto com os custos associados ao aumento do número de membranas.

O ensaio com a nova membrana de ultrafiltração permitiu uma diminuição de CQO até aproximadamente 7 500 mg/L, ou seja, ainda muito acima do valor-limite já referido anteriormente, de 1 000 mg/L. Ao contrário da CQO, ao nível dos SST e dos óleos e gorduras, os valores obtidos foram bastante satisfatórios na medida em que foram consideravelmente inferiores aos valores-limite previstos.

Assim, um estudo mais aprofundado será necessário de forma a ser possível atingir valores de CQO inferiores ao valor-limite. A reabilitação da ETARI poderá ser avaliada a dois níveis: através da nova membrana de ultrafiltração em série com outro órgão de tratamento, ou ainda a total substituição da unidade de ultrafiltração por um processo de tratamento alternativo.

## Capítulo 7. Estudo de outras possíveis técnicas de tratamento

Uma vez que a simples substituição das membranas de ultrafiltração não foi suficiente para alcançar as características pretendidas de modo a cumprir os valores-limite previstos a serem estabelecidos pela INDAQUA Oliveira de Azeméis, foi realizado um estudo sobre outros possíveis métodos de tratamento de águas residuais com características idênticas às anteriormente descritas.

### 7.1. Evaporadores

Uma das técnicas à qual as empresas líderes em fundição injetada noutros países recorrem, há já alguns anos, consiste em sistemas de destilação em vácuo, sendo por muitos considerado o método mais seguro e eficiente, em detrimento dos evaporadores convencionais. De forma simples, este método baseia-se no princípio da separação das substâncias, em função das diferenças dos pontos de ebulição. A água residual é evaporada e todas as substâncias com ponto de ebulição superior ao da água permanecem no resíduo da evaporação, tais como metais e sais, óleos e gorduras e ainda os agentes desmoldantes. Uma vez que a água evapora, o volume dos resíduos da evaporação reduz-se, geralmente, a uma percentagem entre os 0,5 e os 5% do volume de água residual original, sendo então os resíduos resultantes da evaporação recolhidos por empresas especializadas. Em alguns casos, depois de condensada, a água tratada pode ser reintroduzida no processo produtivo (Freund, 2016).

É de referir que o destilado resultante de evaporadores convencionais é frequentemente turvo e de baixa qualidade, o que obriga a um pós-tratamento (H2O GmbH, 2014).

Entre os diferentes fabricantes de destilação em vácuo encontra-se a H2O GmbH situada na Alemanha e fabricante de sucesso de sistemas de destilação em vácuo. Entre os vários estudos desenvolvidos, a H2O GmbH analisou as características das águas residuais provenientes da fundição injetada e concebeu um sistema de tratamento adequado a este tipo de águas. Este tipo de águas tem normalmente um valor de pH inferior a 7, sendo ligeiramente corrosivas. Não só para evitar que se produzissem danos no evaporador como também para cumprir os limites legais de descarga da água tratada desenvolveu-se um sistema de neutralização prévia da água residual (Freund, 2016).



Outro dos pontos sobre o qual a H2O GmbH tem-se vindo a debruçar ao longo dos últimos anos é a otimização do processo de separação, de forma a ser possível obter um destilado cristalino de boa qualidade, nomeadamente o desenvolvimento de sistemas que permitem uma redução de CQO até 99% (H2O GmbH, 2014).

Este tipo de equipamento é muitas vezes considerado um grande consumidor de energia, no entanto os evaporadores modernos apresentam eficiências energéticas mais elevadas. A energia térmica do vapor de água gerado realimenta o sistema de destilação em vácuo e desta forma a necessidade de energia térmica externa é menor (Freund, 2016).

Ainda que os processos sejam semelhantes, as águas residuais produzidas nas indústrias de fundição injetada de alumínio não são todas iguais, dependendo da forma como as células de injeção são concebidas. Assim, deve ser implementado um processo de tratamento adequado, em função dos agentes desmoldantes utilizados e de outras impurezas que as águas residuais possam conter (Freund, 2016).

Na Figura 47 é apresentado um sistema de destilação em vácuo denominado “Vacudest” que permite a compreensão do funcionamento geral destes equipamentos.

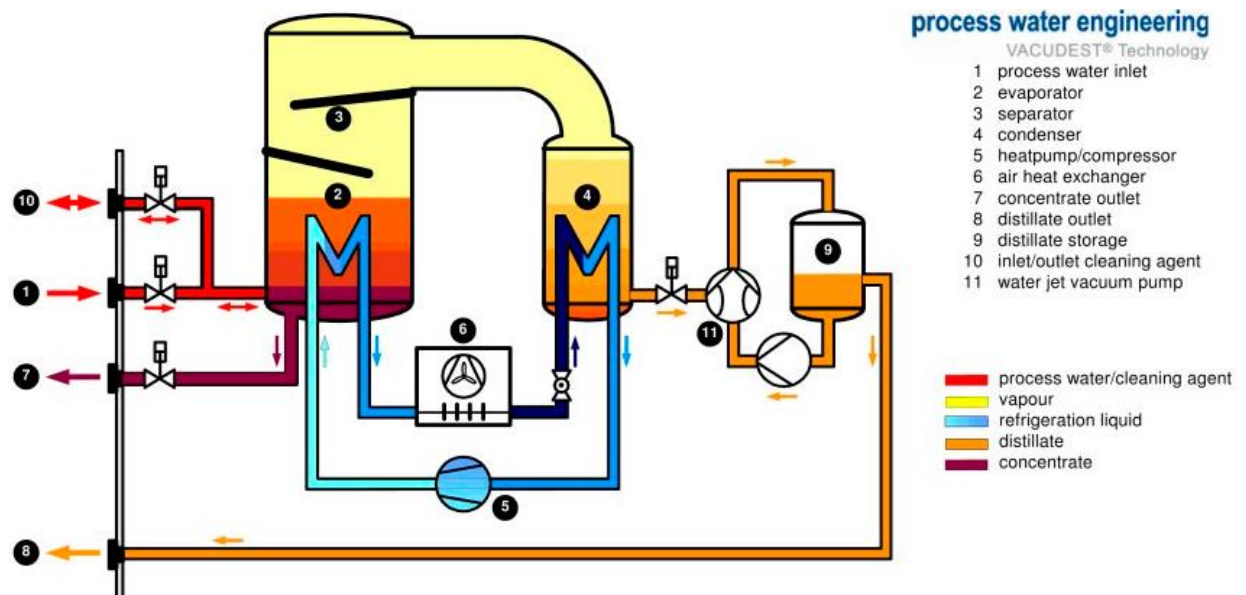


Figura 47 – Sistema de destilação em vácuo – Modelo “Vacudest WPV” (H2O GmbH).

A água residual a tratar entra num reservatório por onde circula, em circuito fechado, água quente que aumenta a temperatura do efluente e conseqüentemente evapora o destilado que constitui o efluente. A passagem da água ao estado gasoso faz com que o resíduo

presente no efluente fique concentrado dado o seu ponto de ebulição ser superior ao do destilado (água). A água que recircula sai do reservatório onde se encontra o evaporador a uma temperatura inferior à de entrada. Ainda assim necessita de um permutador de calor de forma a diminuir ainda mais a temperatura para que seja possível posteriormente a passagem do destilado do estado gasoso ao estado líquido.

A água evaporada segue para o condensador onde passa do estado gasoso ao estado líquido sendo então reutilizada no processo produtivo ou descarregada no coletor.

Este tipo de equipamentos é, na maioria das vezes, um sistema fechado como é possível ver na Figura 48.



Figura 48 – Sistema de destilação por vácuo “VacuDest” (H2O GmbH, 2014).

O aperfeiçoamento do funcionamento das tecnologias já existentes a diferentes níveis confere a cada fabricante características particulares importantes no momento de decisão. A H2O GmbH desenvolveu um sistema de condensação patenteado – Clearcat – com capacidade de redução da CQO em muitos casos de mais de 98%, um aumento de 60% quando comparado com alguns dos evaporadores convencionais (Figura 49).

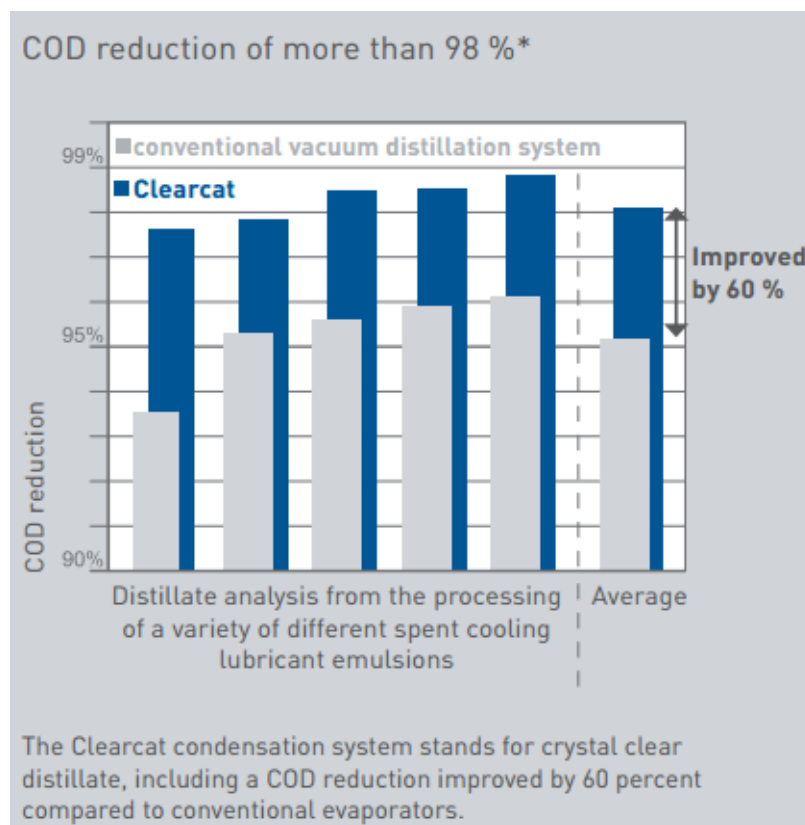


Figura 49 – Redução da CQO por sistema de destilação em vácuo convencional vs sistema de destilação com sistema de condensação Clearcat. (\*Dependendo do tipo de água residual a ser tratada) (H2O GmbH, 2013).

Naturalmente existem outros fabricantes deste tipo de equipamentos que apresentam um princípio de funcionamento idêntico ao anteriormente descrito mas cada um com particularidades que os distinguem dos restantes.

## 7.2. Osmose inversa

Outra possível técnica de tratamento do efluente em questão consiste na colocação de membranas de osmose inversa a jusante das membranas de ultrafiltração. Como já referido anteriormente, na osmose inversa a membrana retém moléculas pequenas e iões, enquanto o solvente passa através dela. Desta forma a osmose inversa apresenta maiores eficiências na retenção de componentes orgânicos com massas molares mais baixas (entre 100 e 150 Da) (Pinnekamp & Friedrich).

A existência de um tratamento anterior à osmose inversa apresenta grandes vantagens na medida em que se consegue prolongar o tempo de vida útil das membranas da osmose inversa que apresentam custos superiores aos outros tipos de membranas.

### 7.3. Análise de custos

No que se refere aos custos das diferentes técnicas de tratamento de efluentes, um estudo realizado pela H2O GmbH revela que o tipo de tratamento mais económico inicialmente é o físico-químico, seguindo-se as membranas e por fim o sistema de destilação em vácuo (ou evaporadores) (Figura 50).

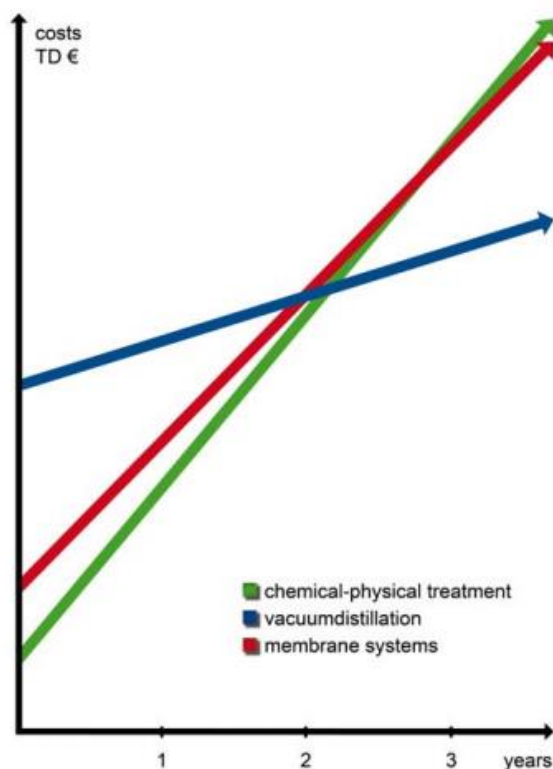


Figura 50 – Comparação dos custos de ciclo de vida dos sistemas de tratamento de efluente (Freund).

Os evaporadores apresentam um elevado investimento inicial quando comparados com as outras duas técnicas, ainda assim o estudo revela que ao fim de aproximadamente dois anos os custos associados ao evaporador são consideravelmente inferiores quando comparados com os custos dos outros dois tipos de tratamento (Figura 51). Este facto é consequência de diferentes fatores, nomeadamente manutenção dos equipamentos, reagentes necessários, energia utilizada, entre outros.

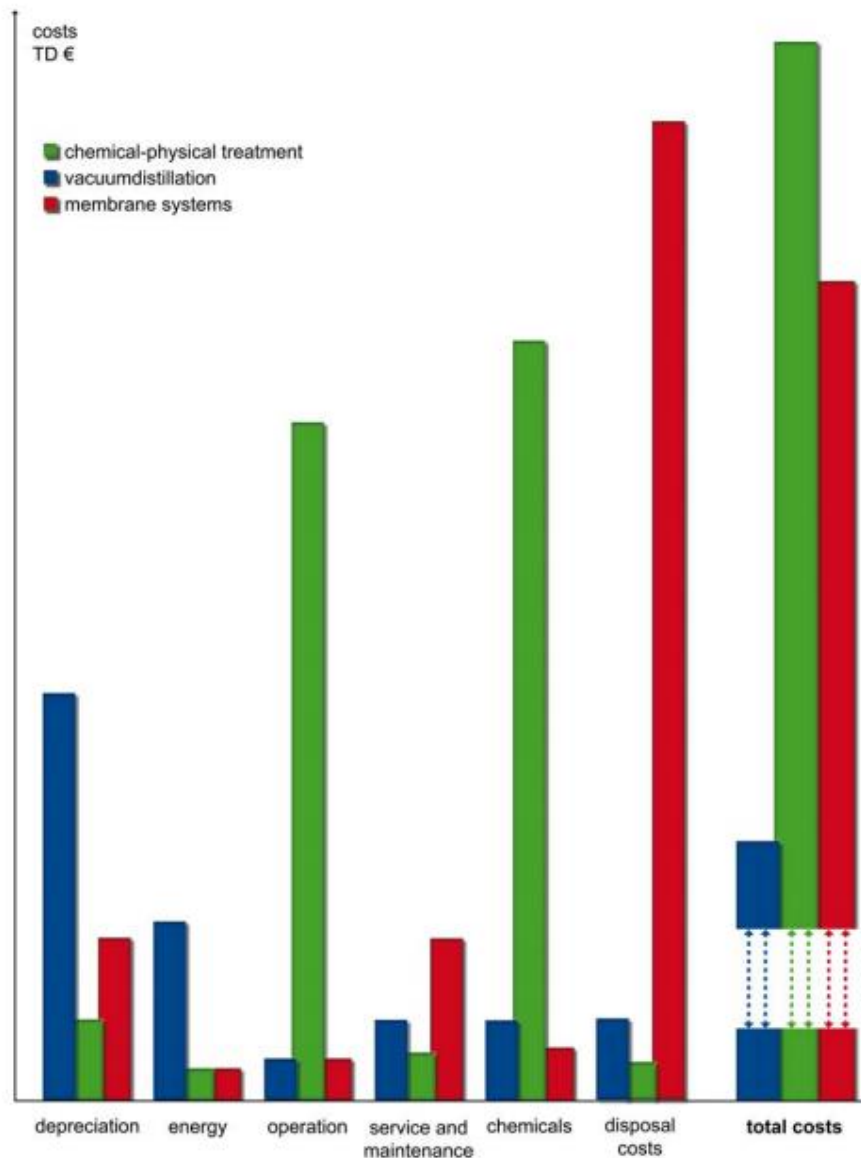


Figura 51 – Comparação dos custos de operação dos sistemas de tratamento de efluentes (Freund).

Com a Figura 51 é possível verificar, novamente, que o evaporador é o que em custos totais apresenta um menor valor, sendo o tratamento físico-químico o que apresenta maiores custos.

Independentemente dos diferentes estudos que sejam realizados é importante cada indústria realizar o seu próprio estudo tendo em conta as características específicas do efluente a tratar, o funcionamento da própria indústria e ainda a capacidade financeira da indústria no momento da aquisição.

## Capítulo 8. Outras tarefas desenvolvidas durante o estágio

O trabalho de estágio compreendeu também a realização de outras tarefas consideravelmente importantes na atividade de um engenheiro do ambiente na indústria, que apresentam um inegável valor intrínseco. Nos pontos seguintes serão apresentadas de uma forma pessoal as matérias desenvolvidas:

### ➤ **Gestão de Resíduos**

Esta área da gestão ambiental é provavelmente das mais vastas e com maiores especificidades; familiarizei-me com a LER (Portaria n.º 209/2004) através da classificação de alguns dos resíduos produzidos na SLM, seguindo as indicações descritas nesta Lista.

Foi-me explicado o preenchimento das GAR – Guias de Acompanhamento de Resíduos nos diferentes campos que as constituem bem como quais as funções de cada interveniente no processo e *timings* que devem ser cumpridos. Fiquei a saber que está prevista na legislação a criação de GAR eletrónicas, que vão substituir o documento em papel, mas ainda não estão em funcionamento. Existe ainda outro tipo de guias de resíduos associadas aos movimentos de resíduos para fora do país, movimentos transfronteiriços de resíduos, em que acompanhei o preenchimento de algumas guias.

Outra questão muito importante na área da gestão de resíduos é saber a quem podemos entregar os resíduos; a legislação diz que os resíduos só podem ser enviados para operadores devidamente licenciados. Para facilitar a tarefa de identificação destes operadores, a Autoridade Nacional na área do ambiente, a Agência Portuguesa do Ambiente (APA), desenvolveu uma plataforma eletrónica, o SILOGR – Sistema de Informação do Licenciamento de Operações de Gestão de Resíduos – onde podemos consultar os gestores de resíduos autorizados, as suas licenças e os códigos LER para os quais têm licenciamento válido. Nesta plataforma também é possível encontrar operadores licenciados para um determinado código LER, num determinado concelho do país, por exemplo.

Todas as empresas devem comunicar anualmente à APA, até 31 de Março, a quantidade de resíduos geridos, através do preenchimento do MIRR – Mapa Integrado de Registo de Resíduos; este mapa é preenchido numa outra plataforma eletrónica da APA, o SILiAmb; tive oportunidade de acompanhar o preenchimento do MIRR relativo a 2015 e perceber

que dados é necessário compilar para realizar o seu preenchimento (que resíduos foram enviados, para quem, qual o código de operação a que foi sujeito e quais as quantidades). Foi-me também explicado como devem ser feitos os balanços anuais das quantidades de resíduos para um correto preenchimento do MIRR (resíduos armazenados em parque no início e no final do ano vs resíduos enviados para tratamento/eliminação).

➤ **Emissões para a atmosfera**

Percebi que a área das emissões para a atmosfera não se resume aos efluentes gasosos que uma empresa lança pelas suas chaminés; é também necessário conhecer os outros tipos de gases que existem na empresa, nomeadamente aqueles que estão nos aparelhos de refrigeração, por exemplo, nos sistemas de ar condicionado (falo dos gases fluorados, gases que não contêm cloro na sua constituição e, como tal, não contribuem para o empobrecimento da camada de ozono). É necessário conhecer todos os equipamentos existentes, o tipo de gás que possuem e respetiva quantidade; isto porque todos os anos, até 31 de Março, as empresas devem comunicar à APA, em formulário próprio, a quantidade de gases fluorados que tenham instalado, recuperado ou eliminado.

➤ **Auditorias**

Tive oportunidade de acompanhar uma auditoria interna, onde foram verificados aspetos relacionados com a correta separação de resíduos, sinalização de áreas e outras questões relacionadas com a segurança dos operadores (por exemplo, a utilização de equipamentos de proteção individual e definição e manutenção das vias de circulação de emergência).

➤ **Gestão de Energia**

Sendo a SLM uma grande consumidora de energia é necessário manter uma contabilidade energética, com dados das faturas, para permitir conhecer os perfis de consumo e seus custos. Acompanhei a execução de um relatório anual de acompanhamento do ARCE – Acordos de Racionalização dos Consumos de Energia, que é elaborado na sequência da realização de uma auditoria energética à empresa, no âmbito do SGCIE - Sistema de Gestão dos Consumos Intensivos de Energia.

Além dos consumos energéticos, a SLM mostrou-me também a importância da monitorização dos restantes consumos, nomeadamente de água; para isso, acompanhei e aprendi a fazer leituras de vários tipos de contadores de água para elaboração do mapa mensal de consumos.

➤ **Avaliação da conformidade legal**

Uma das tarefas mais importantes do dia-a-dia de um engenheiro do ambiente é a permanente atualização da legislação publicada; para isso, percebi que a consulta diária do Diário da República é fundamental. Depois de conhecer a legislação, é necessário identificar quais os requisitos que são aplicáveis a cada empresa e, depois disso, perceber se a empresa os está a cumprir ou não; esta tarefa designa-se avaliação da conformidade legal e no caso da SLM, existe um programa informático para tratar esta informação. No entanto não é necessário a existência de um programa informático podendo esta avaliação ser feita das mais diversas formas, sendo sempre necessárias evidências de que esta é feita.

➤ **Licenciamento industrial/ambiental**

Foi analisado o processo de licenciamento da SLM e percebido todo o enquadramento legal associado: o licenciamento industrial, enquadrado no Sistema da Indústria Responsável (SIR), aprovado pelo Decreto-Lei n.º 169/2012 de 1 de agosto, tem como objetivo prevenir os riscos e inconvenientes que resultam da exploração dos estabelecimentos industriais.

Por outro lado, o licenciamento de certas atividades, às quais estão associados graus de poluição elevados, é sujeito a outros regimes jurídicos; no caso da SLM, e como é uma atividade presente no Anexo I do Decreto-Lei n.º 127/2013 de 30 de agosto, que estabelece o regime de emissões industriais (REI), foi também preciso tratar do processo de licenciamento ambiental, do qual resulta uma Licença Ambiental, que estabelece as obrigações específicas que a empresa terá de cumprir em matéria de ambiente, além de todas as outras já impostas pela legislação.



## Capítulo 9. Considerações finais

Neste capítulo são apresentadas as principais conclusões obtidas no presente trabalho, resultantes do estágio realizado na SLM. Os resultados obtidos durante a realização dos ensaios experimentais permitiram atingir o objetivo inicialmente proposto de caracterizar o efluente industrial da SLM, de forma a permitir a seleção adequada da melhor tecnologia de tratamento.

Com o levantamento da rede de efluentes da SLM determinou-se que seriam realizadas medições do caudal de efluente produzido das naves 1 e 2, do caudal resultante da água de lavagem do chão e ainda do caudal da lavagem dos moldes, dado este ser um dos principais parâmetros para decidir o método de tratamento a utilizar. Verificou-se que o caudal médio horário apresenta uma grande variabilidade, sendo este de 946 L/h compreendido entre os limites de confiança de 904 e 1 006 L/h. De salientar, que se poderão registar valores superiores ao valor máximo deste intervalo na ordem de 1,3 vezes.

Ao mesmo tempo que foram medidos os caudais foram também realizadas algumas análises físico-químicas ao efluente em L1, L2 e L3 em cinco parâmetros distintos: pH, CQO, SST/SSV e óleos e gorduras. Ao nível da CQO o efluente em L1 e L2 apresentou concentrações entre 8 000 e 23 000 mg/L. Em L3 não se verificou qualquer diminuição de CQO relativamente a L1 e L2. Relativamente às concentrações de SST estas encontraram-se entre 175 e 705 mg/L nos locais L1 e L2, apresentando para o local L3 concentrações de SST superiores, o que demonstra mais uma vez a ineficiência das membranas como também o acumular de sólidos em tubagens e reservatórios a jusante dos silos. Os resultados obtidos para o parâmetro óleos e gorduras foram consideravelmente diferentes nos três dias, tendo sido verificadas concentrações entre 20 e 600 mg/L em L1 e L2. Em L3 as concentrações deste parâmetro apresentaram valores entre 960 e 2 200 mg/L, podendo isto ser devido ao acumular de óleos e gorduras à superfície do tanque existente à entrada das membranas. Estes valores permitiram constatar que o efluente produzido apresenta, para o caso da CQO e de óleos e gorduras, concentrações superiores às previstas a impor pela INDAQUA Oliveira de Azeméis.

De maneira a verificar se todo o efluente industrial produzido estava a ser contabilizado nas saídas, foi feito um balanço mássico que resultou num volume de entrada superior ao volume de saída, não sendo contabilizado 32% do efluente produzido. Este efluente não contabilizado está associado à evaporação de desmoldante quando este é vaporizado para

o molde e ainda com o acidente ocorrido em 2015 que originou o extravasamento de efluente de uma das caixas onde este é armazenado.

Tendo sido confirmada a inoperacionalidade da unidade de ultrafiltração instalada foi realizado um estudo de tratabilidade do efluente através de uma nova membrana de ultrafiltração fornecida pela HUBEL para avaliação da respetiva eficiência de tratamento ao nível dos diferentes parâmetros. O ensaio permitiu verificar uma redução das concentrações de SST e de óleos e gorduras de 96% e 99%, respetivamente. Ainda assim, ao nível da CQO a redução foi de apenas 46%, tendo o efluente de entrada apresentado concentrações da ordem de 14 000 mg/L e o de saída da ordem de 8 000 mg/L.

Com os resultados obtidos constatou-se que apenas a colocação de novas membranas de ultrafiltração, não resolveria totalmente o problema das elevadas concentrações de CQO do efluente produzido. Desta forma, e devido à ausência de tempo para mais estudos ao nível prático, foi realizada uma pesquisa focada noutros métodos de tratamento deste tipo de efluentes. Os dois principais métodos encontrados que poderiam diminuir os elevados níveis de CQO verificados à saída das membranas de ultrafiltração são: a osmose inversa, que seria colocada a jusante da ultrafiltração; ou um evaporador, colocado a montante da ultrafiltração.

Como estudos futuros sugere-se a realização de testes com uma membrana de osmose inversa e ainda estudos mais aprofundados acerca do funcionamento dos evaporadores, quer ao nível do tratamento físico-químico quer ao nível dos custos energéticos associados a este tipo de equipamentos.

A par de todos os ensaios e estudos realizados ao longo de todo o estágio foram também efetuadas outras atividades associadas à empresa em questão e das quais resulta um enriquecimento ao nível do conhecimento técnico ligado à área da engenharia do ambiente, mais especificamente ligado à gestão ambiental em contexto industrial.

## Referências

### Bibliográficas

A national drinking water clearinghouse. (1999). Membrane filtration. Disponível em: [http://www.nesc.wvu.edu/pdf/dw/publications/ontap/2009\\_tb/membrane\\_DWFSOM43.pdf](http://www.nesc.wvu.edu/pdf/dw/publications/ontap/2009_tb/membrane_DWFSOM43.pdf). [Consult. 18 novembro 2016].

Abdelrasoul, A., Doan, H., & Lohi, A. (2013). Fouling in membrane filtration and remediation methods. In *Mass Transfer - Advances in Sustainable Energy and Environment Oriented Numerical Modeling*.

Bhattacharya, S., & Hwang, S. (1997). Concentration polarization, separation factor, and Peclet number in membrane processes, *Journal of Membrane Science*, 132, 73-90.

Bichinho, K. M. *Erros e tratamento de dados analíticos*. Universidade Federal da Paraíba.

Braceiro, A. P. dos S. (2014). *Utilização da tecnologia de separação por membranas na reabilitação de sistemas de tratamento de água*. Universidade Nova de Lisboa.

Bruggen, B. Van Der, Vandecasteele, C., Gestel, T. Van, Doyen, W., & Leysen, R. (2003). Review of pressure-driven membrane processes in wastewater treatment and drinking water production. *Environmental Progress*, 22(1), 46–56.

Cheremisinoff, N. P. (2002). *Handbook of water and wastewater treatment technologies*. Butterworth-Heinemann.

Cheryan, M. (1998). *Ultrafiltration and microfiltration handbook* (2ª ed.). CRC Press.

Coelho, M. C., Pedrosa, F., & Oliveira, P. (2000). *Guia técnico sectorial - sector da metalúrgica e metalomecânica*. Lisboa.

Díaz, E., Mohedano, A. F., Calvo, L., Gilarranz, M. A., Casas, J. A., & Rodríguez, J. J. (2007). Hydrogenation of phenol in aqueous phase with palladium on activated carbon catalysts. *Chemical Engineering Journal*, 131, 65–71.

Diel, J. L. (2010). *Caracterização funcional de membranas cerâmicas de micro e ultrafiltração*. Universidade Federal do Rio Grande do Sul.

EPA. (2005). *Membrane filtration guidance manual*.

Fair, G. M., Geyer, J. C., & Okun, D. A. (1968). *Water and wastewater engineering: Water purification and wastewater treatment and disposal* (Vol. 2). John Wiley & Sons, Inc.

Ferreira, C. P. da S. (2013). *Extração em meio aquoso e concentração por processos de membranas de fibras solúveis a partir do bagaço de uva branca*. Técnico de Lisboa.

Fonseca, A. S. G. da. (2011). *Impactes ambientais da integração vs eliminação de resíduos de VFV*. Universidade de Aveiro.

Freund, J. (2016). Solução para águas residuais com agentes desmoldantes na fundição injetada de alumínio. *Revista Da Associação Portuguesa de Fundição*.

GEA Process Engineering. *Membrane Filtration: Reverse Osmosis, Nanofiltration, Ultrafiltration and Microfiltration*. Disponível em: [http://www.gea.com/global/en/binaries/general-membrane-filtration\\_tcm11-17109.pdf](http://www.gea.com/global/en/binaries/general-membrane-filtration_tcm11-17109.pdf). [Consult. 26 outubro 2015].

Gonçalves, S. I. C. O. (2013). *Análise e optimização do desempenho da ETARI da Prio Biocombustíveis*. Universidade de Aveiro.

Greenberg, A. E.; Clescerl, L. S.; Eaton, A. D. 1992. *Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater*. American Public Health Association. (18ª ed.).

Holman, J. P. (2011). *Experimental Methods for Engineers*. (McGraw-Hill, Ed.) (8ª ed.).

Kreyszig, E. (1970). *Introductory Mathematical Statistics: principles and methods*. John Wiley & Sons, Inc.

Li, K. (2007). *Ceramic Membranes for Separation and Reaction*. John Wiley & Sons.

Matsuura, T. (1993). *Synthetic membranes and membrane separation processes*. CRC Press.

Metcalf & Eddy. (2003). *Wastewater engineering: treatment and reuse* (4ª ed.). New York: McGraw Hill Education.

Miranda, J. M., & Campos, J. B. L. M. (2001). Concentration polarization in a membrane placed under an impinging jet confined by a conical wall — a numerical approach. *Journal of Membrane Science*, 182, 257–270.

Mondal, S. D. S. (2012). *Micellar enhanced ultrafiltration: Fundamentals & Applications*. CRC Press.

Mulder, M. (1997). *Basic principles of membrane technology*. Netherlands: Kluwer Academic Publishers.

Pinnekamp, J., & Friedrich, H. *Membrane technology for waste water treatment* (Vol. 2). North Rhine-Westphalia.

Pinto, A. A. M. da C. (1996). *Tratamento de águas residuais industriais da Küpper & Schmidt - Projecto de licenciamento*. Porto.

Pisal, A. (2009). *Determination of oil and grease in water with a mid-infrared spectrometer*. Shelton, USA. Disponível em: [https://www.perkinelmer.com/content/applicationnotes/APP\\_OilandGreaseinWaterbyMid-Infrared.pdf](https://www.perkinelmer.com/content/applicationnotes/APP_OilandGreaseinWaterbyMid-Infrared.pdf). [Consult. 29 fevereiro 2016].

Raschka, S. (2014). A questionable practice: Dixon's Q test for outlier identification. Disponível em: <http://spartanideas.msu.edu/2014/07/19/a-questionable-practice-dixons-q-test-for-outlier-identification/>. [Consult. 19 abril 2016].

Rautenbach, R., & Albrecht, R. (1989). *Membrane Processes*. John Wiley & Sons.

Rodrigues, H. de J. A. (2008). *Evolução da qualidade das origens de água e os limites de aplicabilidade de sistemas convencionais de tratamento de águas: Soluções de reabilitação – Monte Novo e Roxo*. Universidade Nova de Lisboa.

Schmidt Light Metal: Fundição Injectada. (2015). *Manual de Gestão Ambiental e da Segurança e Saúde no Trabalho*.

Schmidt Light Metal: Fundição Injectada. (2016). *Declaração ambiental 2014 + 1.º Semestre 2015*.

Schneider, P. (2007). *Incertezas de Medição e Ajuste de dados*. Universidade Federal Rio Grande do Sul. Disponível em: <http://www.ufrgs.br/medterm/areas/area-i/Incertezaedicao.pdf>. [Consult. 27 março 2016].

Scott, K., & Hughes, R. (1996). *Industrial membrane separation technology* (1ª ed.). Springer Science & Business Media.

Shi, H. (2009). Industrial wastewater - Types, amounts and effects. In Qian Yi, *Point sources of pollution: Local effects and it's control* (Vol. I). China.

Silva, H. F. S. (2013). *Estudo do tratamento de águas residuais da fábrica 1 da Renova*. Universidade de Aveiro.

Wang, H., & Zhou, H. (2013). *Understand the Basics of Membrane Filtration*, 33–40.

Wang, L. K., Chen, J. P., Hung, Y.-T., & Shamas, N. K. (2010). *Membrane and desalination technologies* (Vol. 13). Springer Science & Business Media.

Wilbert, M. C., Leitz, F., Abart, E., Boegli, B., & Linton, K. (1998). *The desalting and water treatment membrane manual: A guide to membranes for municipal water treatment* (2<sup>a</sup> Edição). U.S. Department of the Interior, Bureau of Reclamation.

Woodard, F. (2001). *Industrial waste treatment handbook*. Elsevier Science.

### **Documentos legais**

Decreto-Lei n.º 127/2013 de 30 de agosto. Diário da República n.º 167/2013 – I Série. Ministério da Agricultura, do Mar, do Ambiente e do Ordenamento do Território. Lisboa.

Decreto-Lei n.º 169/2012 de 1 de agosto. Diário da República n.º 148/2012 – I Série. Ministério da Economia e do Emprego. Lisboa.

Decreto-Lei n.º 207/94 de 6 de agosto. Diário da República n.º 181/1994 – I Série A. Ministério das Obras Públicas, Transportes e Comunicações. Lisboa.

Decreto-Lei n.º 75/2015 de 11 de maio. Diário da República n.º 90/2015 – I Série. Ministério do Ambiente, Ordenamento do Território e Energia. Lisboa

INDAQUA. *Regulamento dos serviços públicos municipais de abastecimento de água e de saneamento do concelho de Santa Maria da Feira*.

Câmara Municipal de Oliveira de Azeméis. (2007). *Regulamento geral de águas de abastecimento e águas residuais do município de Oliveira de Azeméis*.

### **Sites web**

Agência Portuguesa do Ambiente. (2014). *Sistema de Informação do Licenciamento de Operações de Gestão de Resíduos (SILOGR)*. Disponível em: [http://apambiente.pt/\\_zdata/Políticas/Resíduos/Licenciamento/FAQ\\_SILOGR\\_-\\_07-11-2014.pdf](http://apambiente.pt/_zdata/Políticas/Resíduos/Licenciamento/FAQ_SILOGR_-_07-11-2014.pdf). [Consult. 12 março 2016].

Ambiente Online. (2014). INDAQUA com concessão da água em Oliveira de Azeméis. Disponível em: <http://www.ambienteonline.pt/canal/detalhe/indaqua-com-concessao-da-agua-em-oliveira-de-azemeis>. [Consult. 15 fevereiro 2016].

Associação Portuguesa de Fundição. SLM – Schmidt Light Metal. Disponível em: <http://www.apf.com.pt/bi2013/001.html>. [Consult. 12 março 2016].

Best Water Technology. (2016). BWT - The company. Disponível em: <http://www.bwt-group.com/en/BWT/company/Pages/default.aspx>. [Consult. 7 maio 2016].

Câmara Municipal de Oliveira de Azeméis. (2013). Oliveira de Azeméis concessiona redes de água e saneamento à INDAQUA. Disponível em: [http://www.cm-oaz.pt/noticias.6/concelho.14/oliveira\\_de\\_azemeis\\_concessiona\\_redes\\_de\\_agua\\_e\\_saneamento\\_a\\_indaqua.a3090.html](http://www.cm-oaz.pt/noticias.6/concelho.14/oliveira_de_azemeis_concessiona_redes_de_agua_e_saneamento_a_indaqua.a3090.html). [Consult. 18 fevereiro 2016].

*Environmental sustainability.* Disponível em: <http://www.lboro.ac.uk/well/resources/Publications/guidance-manual/chapter-2-4.pdf>. [Consult. 5 dezembro 2015].

Friess GmbH. Oil skimmer. Disponível em: <http://www.friess-online.de/index.php?id=127>. [Consult. 18 junho 2016].

HUBEL Indústria da Água. HUBEL: Quem somos. Disponível em: <http://www.hubel.pt/hia/>. [Consult. 9 março 2016].

INDAQUA. Quem somos. Disponível em: <http://www.indaqua.pt/pt/>. [Consult. 14 novembro 2015].

Koch – Membrane Systems. Spiral Membranes. Disponível em: <http://www.kochmembrane.com/Learning-Center/Configurations/What-are-Spiral-Membranes.aspx>. [Consult. 20 março 2016].

Likuid Nanotek. Membranas cerâmicas. Disponível em: <http://www.likuidnanotek.com/pt/>. [Consult. 9 março 2016].

RealTech. Chemical Oxygen Demand (COD). Disponível em: <http://realtechwater.com/chemical-oxygen-demand/>. [Consult. 4 abril 2016].

Synder Filtration. Membrane technology. Disponível em: <http://synderfiltration.com/>. [Consult. 9 março 2016].

## Catálogos comerciais

Freund, J. *The smart alternative to disposal: process water recycling secures tomorrows earnings*. Germany.

H2O GmbH. Datasheet Vacudest WPV - Low temperature vacuum distillation units. Disponível em: <http://pdf.directindustry.com/pdf/h2o-gmbh-process-water-engineering/vacudest-wpv/24807-281585.html>. [Consult. 19 maio 2016].

H2O GmbH. (2013). Clearcat. State of the art technology guarantees oil-free distillate. Disponível em: [http://www.wastewater-evaporator-h2o.com/images/h2o/downloads/prospekte/Englisch/gb\\_ClearCat.pdf](http://www.wastewater-evaporator-h2o.com/images/h2o/downloads/prospekte/Englisch/gb_ClearCat.pdf). [Consult. 19 maio 2016].

H2O GmbH. (2014). VACUDEST: The effective distillation system. Germany. Disponível em: <http://www.vakuumverdampfer-h2o.de/images/h2o/downloads/prospekte/Englisch/GB-Vacudest.pdf>. [Consult. 19 maio 2016].

HUBEL Indústria da Água. (2012). Tratamento de água: catálogo de soluções e produtos. Disponível em: [http://www.hubel.pt/fotos/editor2/hia\\_solucoes\\_tratamentoagua\\_pt.pdf](http://www.hubel.pt/fotos/editor2/hia_solucoes_tratamentoagua_pt.pdf). [Consult. 3 março 2016].



## Anexos

### Anexo A – Valores limite

**APÊNDICES**

**Valores Máximos Admissíveis de Parâmetros Característicos de Águas Residuais Industriais a serem verificados à entrada das redes públicas de colecta de águas residuais.**

**APÊNDICE 1**

Não podem afluir às Redes públicas de colecta de águas residuais, águas residuais cujas concentrações à entrada, relativas aos parâmetros seguidamente listados, excedam os correspondentes valores máximos admissíveis (VMA), indicados:

Parâmetro	Expressão de resultados	VMA
CBOS (20)	mg/l O <sub>2</sub>	500
CQO	mg/l O <sub>2</sub>	1000
SST	mg/l	1000
Condutividade	mS/cm	2000
Cloretos Totais	mg/l Cl	150
Óleos e gorduras	mg/l	100
Arsénio total	mg/l As	1.0
Chumbo total	mg/l Pb	1.0
Cianetos totais	mg/l CN	0.5
Cobre total	mg/l Cu	1.0
Crómio		
hexavalente	mg/l Cr VI	0.1
total	mg/l Cr	2.0
Cádmio total	mg/l Cd	0.2
Níquel total	mg/l Ni	2.0
Estanho total	mg/l Sn	1.0
Zinco total	mg/l Zn	2.0
Metais pesados (total)	mg/l	10
Hidrocarbonetos totais	mg/l	50
Cloro residual		
disponível total	mg/l Cl <sub>2</sub>	1.0
Fenóis	mg/l C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> OH	20
Sulfuretos	mg/l S	1.0
Mercurio	mg/l Hg	0.05
Sulfatos	mg/l SO <sub>4</sub>	1000
Detergentes	mg/l	50
Temperatura	°C	35

A Entidade Gestora poderá, a seu critério, mas exclusivamente para os parâmetros relativos às matérias oxidáveis, isto é, CBOS(20) e CQO, e aos SST, admitir, a título transitório ou permanente, valores superiores aos indicados no número precedente, nos casos em que as capacidades das Estações de Tratamento Municipais o permitam e os interesses de todos os Utilizadores, industriais e não industriais, o justifiquem.

Esta lista poderá ser ampliada e os valores máximos admissíveis alterados, no caso de alteração da legislação em vigor ou de não ser possível com aqueles valores assegurar as condições adequadas de exploração e gestão de cada Estação de Tratamento Municipal.

Figura A1 – Valores máximos admissíveis de parâmetros característicos de águas residuais industriais a serem verificados à entrada das redes públicas de coleta de águas residuais para o município de Santa Maria da Feira.

## Anexo B – Análise estatística de resultados

- Teste de Chauvenet

O Teste de Chauvenet baseia-se na identificação do maior desvio da amostra, o que implica o cálculo do desvio  $d_i$  de cada evento relativamente à média:  $d_i = x_i - x$  em que  $x$  é a média. De seguida é necessário calcular  $d_i/\sigma$ , onde  $\sigma$  é o desvio-padrão, e o critério de eliminação vai depender do valor de  $d_{max}/\sigma$  onde  $d_{max}$  é o maior desvio e  $\sigma$  é o desvio padrão da amostra. Assim, um valor é rejeitado quando  $d_i/\sigma > d_{max}/\sigma$  (Schneider, 2007). (Holman, 2011)

Os valores de  $d_{max}/\sigma$  estão relacionados com o número de amostragens e encontram-se já definidos (Tabela B1). Neste caso existiam 52 amostras e por isso foi extrapolado o valor de  $d_{max}/\sigma$  sendo este 2,58. Este valor corresponde ao máximo desvio para uma amostra de 52 medidas.

Tabela B1 – Critério de rejeição de Chauvenet (Schneider, 2007).

Número de leituras n	$\frac{d_{max}}{\sigma}$	Número de leituras n	$\frac{d_{max}}{\sigma}$
2	1,15	20	2,24
3	1,38	25	2,33
4	1,54	30	2,39
5	1,65	40	2,49
6	1,73	50	2,57
7	1,80	100	2,81
8	1,86	300	3,14
9	1,92	500	3,29
10	1,96	1000	3,48
15	2,13		

- Intervalos de confiança para a média de uma amostra com distribuição normal

Para a determinação do intervalo de confiança de 95% foi necessário calcular inicialmente o valor de k através da equação B1.

$$k = c\sigma/\sqrt{n} \qquad \text{Equação B1}$$

O valor de c é retirado da Tabela B2.

Tabela B2 – Valor de c correspondente ao intervalo de confiança pretendido (Kreyszig, 1970)

<b>Intervalo de confiança</b>	<b>0,90</b>	<b>0,95</b>	<b>0,99</b>	<b>0,999</b>
<b>c</b>	1,645	1,960	2,576	3,291

O intervalo de confiança inferior e superior é calculado, respetivamente, subtraindo ou somando o valor de k ao valor da média.

- Teste Q de Dixon

Neste teste, o valor absoluto da diferença entre o valor suspeito,  $X_q$ , e o valor mais próximo,  $X_p$ , é dividido pela amplitude  $f$  do conjunto inteiro (Bichinho, n.d.)

$$Q = \frac{|X_q - X_p|}{f}$$

Depois de obtido o valor de Q compara-se este com o valor de  $Q_{crít}$  apresentado na Tabela B3, sendo o resultado duvidoso rejeitado se  $Q > Q_{crít}$ , com o grau de confiança indicado.

Tabela B3 – Valores críticos para o teste Q de Dixon (Raschka, 2014).

<b>Nº de amostras</b>	<b>IC=90%</b>	<b>IC=95%</b>	<b>IC=99%</b>
<b>3</b>	0,941	0,970	0,994
<b>4</b>	0,765	0,829	0,926
<b>5</b>	0,642	0,710	0,821
<b>6</b>	0,560	0,625	0,740
<b>7</b>	0,507	0,568	0,680
<b>8</b>	0,468	0,526	0,634
<b>9</b>	0,437	0,493	0,598
<b>10</b>	0,412	0,466	0,568

## Anexo C – Caudais medidos

Anexo C1 – Valores das medições de caudais nas Naves 1 e 2 (valores com \* correspondem a valores rejeitados pelo Teste de Chauvenet).

<b>Dia</b>	<b>Hora</b>	<b>Nave 1</b>	<b>Hora</b>	<b>Nave 2</b>
<b>02-mar</b>	12:00	239	12:10	879
	16:30	281	16:15	626
<b>03-mar</b>	12:20	287	12:35	534
	15:20	304	15:05	693
<b>04-mar</b>	08:45	231	09:00	836
	16:10	235	16:00	2322*
<b>08-mar</b>	08:50	215	09:10	839
	15:25	292	15:10	779
<b>09-mar</b>	08:35	189	08:50	379
	15:05	232	14:50	405
<b>10-mar</b>	08:55	201	09:05	518
	16:05	258	15:50	706
<b>11-mar</b>	09:05	204	09:20	754
	16:00	223	15:45	646
<b>14-mar</b>	08:30	491	09:05	317
	17:00	215	16:45	527
<b>15-mar</b>	08:50	284	09:05	752
	16:40	405	16:30	546
<b>16-mar</b>	08:45	396	08:55	537
	16:30	323	16:25	500
<b>17-mar</b>	08:45	359	09:00	472
	16:45	156	16:30	397
<b>18-mar</b>	09:30	190	09:45	402
	16:45	269	16:30	629
<b>22-mar</b>	14:00	259	16:10	419
	16:50	335	16:40	310
<b>23-mar</b>	08:50	283	09:00	542
	16:40	1294*	16:30	373
<b>24-mar</b>	08:50	230	09:00	928
	17:05	239	16:50	436
<b>28-mar</b>	08:55	164	09:05	1028
	16:30	312	16:15	370
<b>29-mar</b>	09:30	284	09:45	736
	14:50	414	14:40	747
<b>31-mar</b>	08:45	241	09:00	776
	16:50	240	16:40	762
<b>01-abr</b>	08:30	271	08:45	777
	16:30	244	16:30	636

---

<b>05-abr</b>	16:15	271	16:35	472
<b>06-abr</b>	16:20	328	16:10	503
<b>07-abr</b>	08:50	202	09:05	628
<b>08-abr</b>	09:00	244	08:45	636
	16:30	255	16:45	594
<b>11-abr</b>	09:00	299	08:50	572
	16:45	387	17:00	525
<b>12-abr</b>	09:00	516	08:50	315
	16:35	325	16:45	664
<b>13-abr</b>	09:05	714	08:55	590
	16:45	223	17:00	256
<b>14-abr</b>	09:00	261	08:45	454
	16:30	865*	16:45	415
<b>18-abr</b>	09:00	792	08:45	273