



Inês Miguel Lourenço **Gestão da água numa unidade de produção de PVC**
Dantas da Rocha



**Inês Miguel Lourenço
Dantas da Rocha**

Gestão da água numa unidade de produção de PVC

Dissertação apresentada à Universidade de Aveiro para cumprimento dos requisitos necessários à obtenção do grau de Mestre em Engenharia Química, realizada sob a orientação científica da Doutora Maria Inês Purcell de Portugal Branco, professora auxiliar do Departamento de Química da Universidade de Aveiro e do Doutor Arnaldo José Carvalho Tomás, Engenheiro Químico e Diretor de Desenvolvimento da Companhia Industrial de Resinas Sintéticas, CIREs, Lda..

Dedico este trabalho à minha família que sempre me apoiou incondicionalmente.

O júri

Presidente

Prof. Doutor Carlos Manuel Santos Silva
Professor Associado do Departamento de Química da Universidade de Aveiro

Doutor António Augusto Areosa Martins
Investigador Pós-Doutoramento no Laboratório de Engenharia de Processos, Ambiente, Biotecnologia e Energia da Faculdade de Engenharia da Universidade do Porto

Doutor Arnaldo José Carvalho Tomás
Diretor de Desenvolvimento da Companhia Industrial de Resinas Sintéticas, CIRES, Lda.

Agradecimentos

Na realização da presente dissertação contei com o apoio, direto ou indireto, de múltiplas pessoas e instituições às quais estou profundamente grata. Correndo o risco de injustamente não mencionar algum dos contributos quero deixar expresso os meus agradecimentos:

Ao orientador desta dissertação o Doutor Arnaldo José Carvalho Tomás, pela orientação prestada, disponibilidade e constante apoio que sempre demonstrou.

À minha co-orientadora a Professora Doutora Maria Inês Purcell de Portugal Branco, pela orientação prestada, sua disponibilidade, pelo seu incentivo e igualmente pelo apoio na elaboração deste trabalho.

Ao Professor Doutor Pedro Jorge Marques de Carvalho, pelo seu contributo indispensável na proposta desta dissertação e pela disponibilidade e apoio que sempre demonstrou.

A todos os colaboradores da CIRES, Lda. que, sem hesitação, me integraram e de uma forma direta ou indireta, contribuíram, ou auxiliaram na elaboração do presente estudo.

A todos os meus amigos e colegas, pela paciência, atenção e força que prestaram em momentos menos fáceis.

Não poderia deixar de agradecer à minha família pelo apoio económico, pela força e pelo carinho que sempre me prestaram ao longo de toda a minha vida.

A todos o meu sincero e profundo Muito Obrigado!

Palavras-chave

Poli(cloreto de vinilo), produção de poli(cloreto de vinilo), redução do consumo de água, integração mássica, análise de cenários

Resumo

O setor industrial é atualmente um dos maiores consumidores de água a nível mundial. A recuperação e reutilização dessa utilidade é imperativa de modo a aumentar a eficiência global do processo e garantir a diminuição do volume de efluentes a tratar e as descargas para o meio ambiente. A presente dissertação foi elaborada no âmbito de um estágio protocolado com a empresa CIRES, Lda., cuja atividade industrial consiste na produção de poli(cloreto de vinilo), vulgo PVC, em suspensão e em emulsão, e teve por objetivo o estudo detalhado dos processos de produção de PVC visando a otimização do consumo de água nomeadamente através do aumento da taxa de reciclagem no processo recorrendo, se necessário, à introdução de etapas de tratamento de correntes a reutilizar/reciclar.

De modo a atingir os objetivos propostos, procedeu-se à compilação e sistematização de dados acumulados do ano de 2017, nomeadamente caudais, composições, temperaturas e demais informação necessária para a realização de balanços materiais. Estes valores (aliados à caracterização pontual de correntes pertinentes realizado *à priori* por uma empresa subcontratada) permitiu a análise detalhada da situação atual da empresa e a proposta de três cenários distintos de possível integração mássica, envolvendo ou não a introdução de etapas de tratamento intermédio. Em concreto, por ordem crescente de complexidade, o “cenário 0” que contempla a criação de uma nova utilidade pela combinação de correntes com carga salina considerável, mas carga orgânica reduzida, para posterior integração mássica direta em diferentes aplicações; o “cenário 1” que contempla a recolha e combinação de parte do efluente não tratado, já com carga orgânica e salina consideráveis, para posterior tratamento e integração; por fim, o “cenário 2” que contempla o tratamento e posterior integração mássica de todo o efluente aquoso produzido na instalação, efluente este com carga orgânica substancialmente mais elevada.

As opções de tratamento analisadas para os cenários 1 e 2 incluíram processos de decantação, filtração multimédia, oxidação, ultrafiltração, adsorção com carvão ativado e osmose inversa.

Em termos de potencial poupança anual, associado ao consumo de água fresca e ao tratamento de efluentes, concluiu-se que o cenário 0 traduz a menor poupança (aproximadamente 74.500€), seguido pelo cenário 1 (aproximadamente 250.000€) e por último o cenário 2 (aproximadamente 500.000€) relativamente ao cenário atual de produção. Todos os cenários propostos levam a uma redução do consumo de água fresca comparativamente à situação atual de consumo, mediante o aumento da taxa de reciclagem processual, verificando-se um aumento progressivo deste parâmetro entre cenários 0, 1 e 2, respetivamente.

Keywords

Poly(vinyl chloride), Poly(vinyl chloride production), water consumption reduction, mass integration, scenario analysis

Abstract

Currently, the industrial sector is one of the largest consumers of water in the world. The recovery and reuse of this utility is imperative to increase global process profitability as well as to ensure the decrease of the total volume of emissions to the environment. This dissertation was conducted at CIRES, Lda. whose industrial activity consists on the production of both suspension and emulsion poly(vinyl chloride), PVC, with the objective of performing a detailed study of the PVC production processes and, later, propose water consumption optimization methods targeting its reduction through higher reutilization and recycling rates.

In order to meet the set objectives, first some accumulated data for 2017, namely mass flows, compositions, temperatures and any other data deemed necessary, was compiled and organized to solve mass balances and ascertain mass flows of certain streams. These values, associated with the punctual characterization of streams by a sub-contracted firm, allowed for a detailed analysis of the company's current situation and the proposal of three separate scenarios of mass integration, both with and without previous treatment. A scenario 0, contemplates the establishment of a new utility, resulting from the blend of streams with considerable saline content but reduced organic content, for later direct integration in several different applications. A scenario 1, contemplates the recovery and blend of streams with considerable saline and organic content, for later treatment and integration. At last, a scenario 2 regards the treatment and later mass integration of all the aqueous effluent produced in the factory, with considerably higher organic content.

The selected treatment plan for scenarios 1 and 2, includes operations such as decantation, multimedia filtration, oxidation, ultrafiltration, adsorption with activated carbon and reverse osmosis. For demonstrative purposes, a pre-dimensioning of the treatment plan was conducted.

In terms of yearly potential savings, it was determined that scenario 0 translates into the smallest savings (approximately 74,500€), followed by scenario 1 (approximately 250,000€) and lastly scenario 2 (approximately 500,000€). All the proposed scenarios lead to a reduction in fresh water consumption in comparison with the current consumption situation, through an increase in the process recycling. This parameter's increase is evident from scenario 0 to scenario 1 to scenario 2, respectively,

Índice

Índice de figuras	x
Índice de tabelas	xi
Abreviaturas e acrónimos	xii
1. Introdução	1
1.1. Objetivo e organização da dissertação	1
1.2. Monómero de cloreto de vinilo e Poli(cloreto de vinilo)	2
1.2.1. Polimerização do VCM	4
1.2.2. Processamento e aplicações do PVC	7
1.3. A produção de PVC na CIRES, Lda. e sua política ambiental	10
1.4. Aspetos de saúde, de segurança e ambientais	11
2. Consumo mundial de água e importância da sua reutilização	13
2.1. Água no mundo	13
2.2. Utilização de água industrial	14
2.3. Reutilização, regeneração e reciclo de água	15
3. Processos industriais de produção de PVC	18
3.1. Processo industrial de produção de PVC em suspensão	18
3.2. Processo industrial de produção de PVC em emulsão	20
4. Balanços materiais	23
4.1. Descrição do circuito de águas da CIRES	23
4.2. Compilação e sistematização de dados	26
4.3. Balanços materiais intermédios	26
4.4. Balanço material global	33
4.5. Balanço material ao efluente da instalação	34
4.6. Proposta para instalação de caudalímetros na instalação	35
5. Cenários propostos para a gestão de água numa unidade de produção de PVC	37
5.1. Caracterização de efluentes industriais	38
5.2. Cenário 0: Recuperação de FW das CT e ROs para formação de FW2	40
5.2.1. Integração mássica da nova utilidade (FW2)	41
5.2.2. Estimativa de poupança	42
5.3.1. Cenário 1: Recuperação da EW das centrífugas e da produção de RDW	44
5.3.2. Cenário 2: Recuperação total de EW da instalação fabril	45
5.4. Tratamento de efluentes	46
5.5. Proposta de tratamento do efluente do Cenário 1	49
5.5.1. Estimativa de poupança	50

5.6.	Proposta de tratamento do efluente do Cenário 2.....	52
5.6.1.	Estimativa de poupança.....	53
5.7.	Indicadores de desempenho	54
6.	Conclusões e perspetivas de trabalho futuro	56
	Referências.....	59
	Apêndice A- Cloreto de vinilo: informação complementar	61
	Apêndice B- Diagramas auxiliares das unidades de produção de PVC na CIRES, Lda.	62
	Apêndice C- Compilação e sistematização de dados	64
C.1.	Produção anual de PVC para 2017.....	64
C.2.	Conteúdo de sólidos.....	65
C.3.	Caracterização de correntes aquosas conhecidas à priori	66
C.3.1.	Caudal mássico de correntes aquosas representadas no atual circuito de águas da CIRES, Lda. (figura 8).....	66
C.3.2.	Caudal mássico de correntes aquosas intermédias para efeito de balanços materiais	67
C.4.	Caudais mássicos de FW makeup alimentados mensalmente às CT em 2017	68
C.5.	Temperaturas e pressões de vapor verificadas na secagem em leito fluidizado	68
C.6.	Pluviosidade média mensal registada em Aveiro em 2017	69
C.7.	Estimativa bruta das diferentes utilizações de DW	70
	Apêndice D- Compilação da caracterização de correntes realizado à priori por uma expressa subcontratada.....	71
	Apêndice E- Lavagem de pavimento (Medições experimentais).....	72
	Apêndice F- Indicadores de desempenho.....	72

Índice de figuras

Figura 1- Representação genérica da formulação do PVC e alguns tipos de processamento final. ^{[10]7}	
Figura 2- Distribuição global das aplicações genéricas de S-PVC, % (m/m). ^[10]	8
Figura 3- Consumo mundial de água registado em 2014, por setor. ^[22]	13
Figura 4- Indústrias com um consumo de água mais intenso (2013). ^[20]	15
Figura 5- Representação esquemática dos diferentes métodos propostos para a minimização do consumo de água e geração de efluentes. ^[29]	17
Figura 6- Esquema simplificado do processo de produção de S-PVC em suspensão na CIRES, Lda. ^[10]	18
Figura 7- Representação esquemática do processo de produção de PVC em emulsão na CIRES, Lda. ^[10]	21
Figura 8- Atual circuito de águas na CIRES, Lda.	25
Figura 9- Representação esquemática das correntes do processo de geração de vapor.	26
Figura 10- Representação esquemática das correntes do circuito de águas nas torres de arrefecimento.	27
Figura 11- Representação esquemática do circuito de águas nas centrífugas das unidades de produção de S-PVC.....	28
Figura 12- Representação esquemática das correntes do processo de secagem de S-PVC.....	29
Figura 13- Representação esquemática das correntes do processo de secagem por atomização.	30
Figura 14- Cenário 0: Recuperação de FW das CT e ROs para formação de FW2	40
Figura 15- Cenário 1: Recuperação da EW das centrífugas e da produção de RDW.	44
Figura 16- Cenário 2: Recuperação total de EW da instalação fabril.	45
Figura 17- Tendência para o estudo de diferentes processos de separação no tratamento de águas residuais. ^[24]	47
Figura 18- Representação esquemática do tratamento proposto para o efluente do cenário 1.....	50
Figura 19- Representação esquemática do tratamento proposto para o efluente do cenário 2.....	52
Figura 20- Razão entre consumo de água e a produção anual de PVC (2010-2020).	54

Índice de tabelas

Tabela 1- Mecanismo genérico da reação de polimerização por adição de radicais livres. ^[7]	4
Tabela 2- Receita típica de polimerização de VCM em suspensão. ^[10]	6
Tabela 3- Receita típica de polimerização de VCM em emulsão. ^[10]	6
Tabela 4- Exemplos de processos de transformação de plastisois e produtos finais a estes associados. ^{[11], [12]}	9
Tabela 5- Limites de emissão de VCM de acordo com a ECVM. ^[22]	12
Tabela 6- Principais consumos de água em indústrias químicas e o nível de contaminação dos respetivos efluentes. ^[24]	14
Tabela 7- Princípios fundamentais para a utilização e regeneração de águas residuais industriais. ^{[28], [29]}	16
Tabela 8- Caracterização dos diferentes tipos de água utilizadas na instalação, em 2017.	24
Tabela 9- Caracterização das correntes de entrada e saída da instalação.	33
Tabela 10- Caracterização do efluente enviado diretamente para integração ou tratamento de cada cenário.	38
Tabela 11- Valores de emissão permitidos, pela União Europeia, associadas às melhores técnicas disponíveis (VEA-MTD). ^[32]	39
Tabela 12- Potenciais utilizações da nova utilidade FW2.	41
Tabela 13- Operações típicas de cada fase do tratamento de águas residuais. ^[24]	47
Tabela 14- Métodos mais utilizados para a remoção de diferentes tipos de possíveis poluentes em águas residuais industriais. ^{[24], [28]}	48

Abreviaturas e acrónimos

		Unidades
ADRA	Águas da Região de Aveiro	-
CBO ₅	Carência biológica de oxigénio medida ao fim de cinco dias	ppm
CT	Torres de arrefecimento (“ <i>Cooling towers</i> ”)	-
CQO	Carência química de oxigénio	ppm
DW	Água desionizada (“ <i>Deionized water</i> ”)	-
ECVM	Conselho Europeu de Produtores de Vinil (“ <i>European Council of Vinyl Manufacturer</i> ”s)	-
EPI	Equipamentos de proteção individual	-
E-PVC	PVC de emulsão	-
EW	Efluente contaminado com PVC	-
FW	Água filtrada (“ <i>Filtered water</i> ”)	-
FW2	Nova utilidade resultante da combinação da purga das torres de arrefecimento e do rejeitado da unidade de osmose inversa	-
KPI	Indicador de desempenho (“ <i>Key Performance Indicator</i> ”)	m ³ _{H₂O} /t _{PVC}
\dot{m}_i	Caudal mássico de uma corrente i	t/ano
NG	Número total de <i>grades</i> de PVC produzidos	-
PE	Unidade de produção de E-PVC	-
PS-1	Unidade de produção de S-PVC 1	-
PS-2	Unidade de produção de S-PVC 2	-
P _{vap}	Pressão de vapor	bar
PVC	Poli(cloreto de vinilo)	-
RO	Osmose inversa (“ <i>Reverse osmosis</i> ”)	-
SIMRIA	Saneamento Integrado dos Municípios da Ria, SA	-
S-PVC	PVC de suspensão	-
SST	Sólidos suspensos totais (“ <i>Total suspended solids</i> ”)	ppm
TDS	Sólidos dissolvidos totais (“ <i>Total dissolved solids</i> ”)	ppm
TR	Taxa de reciclagem	-
UE	União Europeia	-
UF	Ultrafiltração (“ <i>Ultrafiltration</i> ”)	-
VEA-MTD	Valores de emissão associadas às melhores técnicas disponíveis	ppm
VCM	Monómero de cloreto de vinilo (“ <i>Vinyl Chloride monomer</i> ”)	-
WWAP	Programa Mundial das Nações Unidas para a Avaliação dos Recursos Hídricos (“ <i>United Nations World Water Assessment Programme</i> ”)	-

1. Introdução

1.1. Objetivo e organização da dissertação

O presente trabalho foi realizado na empresa CIRES, Lda.. empresa do grupo Shin-Etsu, situada no complexo industrial de Estarreja, que tem como atividade industrial a produção de poli(cloreto de vinilo), vulgo PVC. Esta dissertação teve como objetivo o estudo do processo de produção de PVC e a apresentação de propostas de medidas de otimização do consumo de água, visando a sua redução, mediante o aumento da taxa de reciclagem no processo recorrendo, se necessário, à introdução de etapas de tratamento das correntes a reutilizar/reciclar.

Este trabalho estrutura-se em 6 capítulos sucintamente descritos no presente texto. No Capítulo 1, “Introdução”, apresentam-se sumariamente as propriedades físico-químicas do monómero e do polímero, uma breve descrição dos processos de polimerização em suspensão e emulsão, os principais métodos de transformação e as aplicações finais de PVC, e alguns aspetos importantes de segurança, saúde e ambiente relacionados com o processo produtivo. Neste capítulo faz-se também um enquadramento da CIRES, Lda. enquanto produtor mundial de PVC e a sua política ambiental. No Capítulo 2, “Consumo mundial de água e importância de sua reutilização”, é abordada a importância da redução do consumo de água, passando pelo tratamento, reciclo e reutilização deste recurso. No Capítulo 3, apresentam-se os processos industriais de produção de PVC em suspensão e emulsão na CIRES, Lda.. No capítulo 4, “Balanços materiais”, expõe-se o atual circuito de águas na CIRES, Lda. e procede-se à descrição dos balanços materiais realizados de modo a determinar os caudais mássicos de correntes processuais pertinentes, mediante uma prévia compilação e sistematização de dados. Neste capítulo faz-se uma proposta para a instalação de caudalímetros em locais chave na instalação. No capítulo 5, “Cenários propostos para a gestão de água numa unidade de produção de PVC”, propõem-se três opções de tratamento potencialmente aplicáveis para o tratamento de efluentes aquosos e sua posterior integração no processo industrial, tendo em vista a redução do consumo de água e poupança associada. Procede-se à apresentação e descrição de estratégias de tratamento ou integração mássica para cada cenário, passando por uma estimativa para a poupança e consumo associado. As três configurações consideradas refletem uma ordem evolutiva de complexidade, nomeadamente:

-Cenário 0, que contempla a criação de uma nova utilidade pela combinação de correntes com carga salina considerável, mas carga orgânica reduzida, para posterior integração mássica direta em diferentes aplicações, nomeadamente a corrente de rejeitado das unidades de osmose inversa e as correntes de purga das torres de arrefecimento (CT).

-O cenário 1, que contempla a recolha e combinação de parte do efluente das centrífugas e a corrente de purga do serviço auxiliar de produção de água reciclada, já com carga orgânica e salina considerável, para posterior tratamento e integração.

-Cenário 2, que contempla o tratamento e posterior integração mássica de todo o efluente aquoso produzido pela instalação, efluente este com carga orgânica substancialmente mais elevada.

Por fim, no Capítulo 6 são apresentadas as principais conclusões do estudo efetuado e propostas linhas orientadoras para trabalho futuro.

1.2. Monómero de cloreto de vinilo e Poli(cloreto de vinilo)

O cloreto de vinilo ($\text{CH}_2=\text{CHCl}$), com designação I.U.P.A.C. cloretoeno, e vulgarmente conhecido pela sigla VCM (“*Vinyl chloride Monomer*”), é um dos maiores produtos químicos intermediários a nível mundial em virtude do baixo custo de produção e vasta série de aplicações dos seus polímeros. Aproximadamente 95% da produção anual de cloreto de vinilo é utilizada para a produção de polímeros ou copolímeros, sendo a produção de poli(cloreto de vinilo), vulgo PVC, a significativamente mais volumosa. As principais utilizações não poliméricas de cloreto de vinilo consistem na produção de 1,1,1-tricloroetano, 1,1-dicloroetano e tri- e tetracloroetano, utilizados essencialmente como solventes.^{[1],[2]}

O VCM apresenta um baixo ponto de ebulição (259,75 K (-13,4°C)) e, apesar de se encontrar em estado gasoso às condições normais de pressão e temperatura, é tipicamente manipulado no estado líquido. O VCM é solúvel em hidrocarbonetos alifáticos e aromáticos, ésteres, álcoois e na maioria dos solventes orgânicos. É também ligeiramente solúvel em água (0,276 %(m/m) a 25°C) o que influencia, em particular, o processo de polimerização em suspensão e é importante para o sucesso do processo de polimerização em emulsão.^[2] Na tabela A1 (Apêndice A), apresentam-se algumas propriedades físico-químicas deste composto.

Contacto entre o VCM e certas impurezas pode levar a uma série de reações indesejadas, entre as quais se destacam: reações de substituição nucleofílica, reações de oxidação, reações de adição, reações fotoquímicas e pirólise. Este tipo de reações leva à polimerização indesejada do monómero ou mesmo à sua degradação parcial ou completa. Salienta-se, em particular a reação entre o VCM e o oxigénio, que potencialmente leva à formação de peróxidos de cloreto de vinilo que facilmente se decompõem promovendo a polimerização do monómero. De modo a evitar este tipo de reação produtores de VCM adicionam pequenas quantidades (2-10 ppm) de inibidor, normalmente fenol ou seus derivados, que previnem a peroxidação do monómero sobretudo em casos de armazenamento de longa duração. O VCM é armazenado sob pressão, garantindo o seu estado líquido e evitando a

entrada de ar no sistema.^{[2],[3],[4]} Na tabela A2 (Apêndice A) apresentam-se os níveis típicos de diferentes impurezas no VCM.

O PVC, produto da polimerização do VCM, ocupa a segunda posição no mercado global de polímeros termoplásticos. Na liderança deste mercado encontra-se atualmente o poli(propileno) (PP), considerando que o poli(etileno) (PE) se divide em diferentes tipos de polímeros como PE de alta densidade (“*High Density PolyEthylene*”), PE de baixa densidade (“*Low Density PolyEthylene*”), PE reticulado (“*Cross-linked PolyEthylene*”), entre outros.^[4]

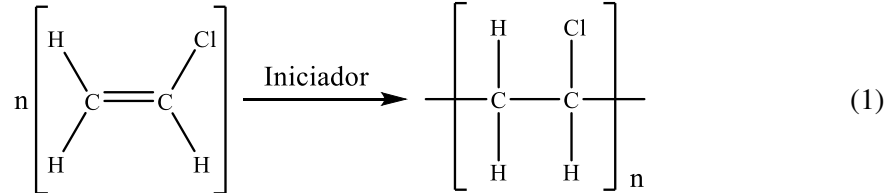
Dentro da gama de materiais poliméricos produzidos, o PVC é único devido a várias propriedades chave. Trata-se de um material cuja resistência à abrasão, baixo peso e boas propriedades mecânicas são vantagens técnicas para a sua utilização na construção civil. O PVC é facilmente cortado, moldado, soldado e, como tal, facilmente instalado. É um material duradouro, devido à sua resistência à corrosão química, ao choque, à abrasão e como tal o material indicado para aplicações de longa duração e para produtos de exterior. É um produto extremamente competitivo em termos de custo, especialmente aliado às suas propriedades físicas e técnicas.^[5]

Em termos de impacto ambiental, a excelente capacidade do PVC para o isolamento térmico de janelas e numerosas aplicações de revestimento e cobertura aumentam significativamente a eficiência energética de edifícios. Produtos de PVC requerem menos energia para a sua produção e transformação do que outros materiais utilizados para a mesma aplicação. É um material mais leve que betão, ferro ou aço levando a uma menor emissão de gases nocivos ao longo do seu transporte e instalação. Produtos de PVC são bastante duradouros diminuindo a necessidade da sua substituição e, como polímeros termoplásticos, no final da sua utilização, podem ser reciclados para outras aplicações. Caso não seja reciclado, uma forma de recuperar energia do PVC é a sua incineração.^[5]

O PVC é um polímero inerte não tóxico e um recurso socialmente valioso utilizado há mais de meio século. Trata-se do plástico mais estudado e rigorosamente testado a nível mundial pois, devido à natureza tóxica do VCM, a utilização de PVC requer o cumprimento de todas as normas internacionais de segurança e saúde impostas às suas aplicações.^[5]

1.2.1. Polimerização do VCM

Comercialmente, o PVC é produzido por polimerização radicalar livre do VCM, de acordo com a reação (1),



onde $625 < n < 2700$.^[4]

A reação é possível pela utilização de um iniciador, substância capaz de formar radicais livres. Os iniciadores tipicamente utilizados na síntese de PVC são peróxidos orgânicos (ROOR'), cuja decomposição é provocada pela quebra da ligação O-O. Tratam-se de substâncias sólidas instáveis, decompondo-se a gamas de temperaturas relativamente baixas, cuja manipulação e armazenamento deverá seguir precauções específicas e rigorosas. Suspensões e emulsões aquosas de peróxidos orgânicos são significativamente mais seguras de manusear e mais facilmente aplicadas no passo de reação.^[6]

Atualmente existem três métodos para a produção de PVC, nomeadamente, polimerização em suspensão, polimerização em emulsão ou polimerização em massa. Apesar dos três processos serem distintos no tipo e complexidade dos equipamentos, condições de operação, propriedades e aplicações finais dos produtos, a nível reacional, o mecanismo de polimerização por adição de radicais livres é idêntico. Na tabela 1 apresenta-se o mecanismo reacional genérico da polimerização radicalar.^{[1],[7]}

Tabela 1- Mecanismo genérico da reação de polimerização por adição de radicais livres.^[7]

	Reação	Expressão cinética
Iniciação	$I \longrightarrow 2I^{\cdot}$ (2)	$k_d[I]$
	$I^{\cdot} + M \longrightarrow R^{\cdot}$ (3)	$k_i[I^{\cdot}] \cdot [M]$
Propagação	$R_n^{\cdot} + M \longrightarrow R_{n+1}^{\cdot}$ (4)	$k_p[R_n^{\cdot}] \cdot [M]$
Terminação por combinação	$P_n^{\cdot} + P_m^{\cdot} \longrightarrow P_{n+m}$ (5)	$k_{tc}[P_n^{\cdot}] \cdot [P_m^{\cdot}]$
Terminação por dismutação	$P_n^{\cdot} + P_m^{\cdot} \longrightarrow P_n + P_m$ (6)	$k_{td}[P_n^{\cdot}] \cdot [P_m^{\cdot}]$

A iniciação (equações (2) e (3)), ocorre em duas etapas. Inicialmente, geralmente por processos oxirredutivos ou decomposição térmica, ocorre a dissociação de uma molécula de iniciador, I, em

dois radicais livres. Estas espécies, instáveis e extremamente reativas, atacam a ligação dupla de um monómero, estabelecendo ligações com a molécula formando, assim, nova espécie radicalar, $R\cdot$.^[7]

Seguidamente, a propagação da polimerização (equação (4)) ocorre através de uma reação repetitiva em que a ligação dupla de sucessivos monómeros é quebrada, à medida que estes reagem com a cadeia polimérica reativa, $R_n\cdot$. Esta reação ocorre continuamente uma vez que a energia no sistema químico diminui à medida que a cadeia cresce, dado que as ligações simples na cadeia polimérica são mais estáveis do que as ligações duplas dos monómeros.^[7]

Por fim, a polimerização poderá terminar de dois modos. Na terminação por combinação (equação (5)), os centros ativos de duas cadeias poliméricas com terminações diferentes, $P_n\cdot$ e $P_m\cdot$, reagem de modo a formar um polímero final, P_{n+m} . No segundo caso, terminação por dismutação (equação (6)), inicialmente é transferido um eletrão entre cadeias poliméricas levando à terminação de uma das cadeias, P_n . Já a outra cadeia, agora com dois centros ativos, forma uma ligação dupla levando à sua terminação, P_m .^[7]

Como já referido, podem-se distinguir três métodos fundamentais para a obtenção de PVC, nomeadamente: polimerização em suspensão, polimerização em emulsão ou polimerização em massa. No entanto, tendo em atenção os objetivos da dissertação e o contexto em que está inserida, serão apenas descritos os processos de suspensão e emulsão que, conjuntamente, representam aproximadamente 92 % da produção mundial de PVC.^[8]

A polimerização em suspensão, representa uma fração predominante da produção de PVC, com cerca de 80 % da produção mundial.^[7] O PVC em suspensão (S-PVC) é produzido a nível industrial usando água como fase contínua, sendo o VCM, quando adicionado, disperso em pequenas gotículas sob a ação de forte agitação. A água desempenha um papel determinante na transferência do calor da reação na mistura reacional, assim como, no controlo da viscosidade da suspensão. São simultaneamente utilizados agentes tensoativos não iónicos, vulgarmente denominados por agentes de suspensão, para o controlo da distribuição granulométrica e morfologia das partículas. Estes agentes podem ser primários, controlando a distribuição de tamanhos de partícula, ou secundários, alterando a tipologia da superfície das partículas em formação, por controlo da porosidade dos grãos de PVC, de modo a garantir uma boa remoção do monómero residual e permitir a absorção de aditivos. São também utilizados iniciadores solúveis na fase orgânica (VCM) de modo a garantir a sua migração para o interior das gotículas para que estas se comportem como mini-reatores de polimerização. O produto final é constituído por partículas sólidas com um diâmetro médio variável entre 100-200 μm .^{[6],[9]}

Os vários itens que intervêm na polimerização de VCM em suspensão, como o tipo e quantidade de matérias primas, as condições de operação (temperatura, velocidade de agitação) e conversão final

requerida são sistematizados no protocolo de polimerização, vulgarmente denominado “Receita de Polimerização”.^[7] Na tabela 2 apresenta-se uma receita típica de polimerização de VCM em suspensão.^[10]

Dependendo da utilização final e, portanto, das propriedades microscópicas e macroscópicas do produto, poderão ser usados outros aditivos na receita de polimerização, nomeadamente: agentes de transferência de cadeia, controladores/corretores de pH, antioxidantes, inibidores de reação, etc.^[1]

Tabela 2- Receita típica de polimerização de VCM em suspensão.^[10]

Item	Quantidade (relativamente ao VCM) %(m/m)
VCM	100
Água (Desionizada)	100-120
Agentes de suspensão	0,05-0,10
Iniciadores	0,03-0,16
Temperatura de reação	45-75°C
Conversão final (VCM/PVC)	85-95%

A polimerização em emulsão representa uma fração menos predominante da produção de PVC, com apenas 12 % da produção mundial.^[8] Esta técnica industrial de síntese de polímeros de base VCM é a mais antiga, sendo largamente utilizada para a produção de PVC de emulsão (E-PVC). Este método é bastante semelhante à polimerização em suspensão, já descrita em detalhe e, deste modo, seguidamente apresentam-se apenas as diferenças mais significativas entre os dois processos.^[11]

Tal como na técnica de polimerização em suspensão, a água é utilizada como meio dispersante. No entanto, neste caso, são usados tensioativos iónicos, vulgarmente denominados emulsionantes, que garantem a estabilização coloidal das partículas de polímero e definem a distribuição de tamanhos de partícula e as propriedades finais do produto. São utilizados iniciadores hidrossolúveis que desencadeiam o passo de iniciação na fase aquosa e posterior migração de radicais para o interior de micelas onde ocorre a polimerização. No final da reação é obtida uma dispersão coloidal de partículas de PVC, em água, com um diâmetro variável entre 0,1 e 3 µm, vulgarmente denominada látex.^{[10],[11]} Na tabela 3, encontra-se sistematizada uma receita típica de polimerização de VCM em emulsão.

Tabela 3- Receita típica de polimerização de VCM em emulsão.^[10]

Item	Quantidade (relativamente ao VCM) %(m/m)
VCM	100
Água (Desionizada)	110-140
Emulsionante(s)	0,1-1,0
Iniciadores	0,1-0,2
Temperatura de reação	40-60°C
Conversão final (PVC/VCM)	85-95%

De modo a permitir o seu processamento e futuras aplicações, o PVC poderá ser combinado com estabilizadores térmicos, lubrificantes, plasticizantes, cargas (“*fillers*”) entre outros aditivos. Note-se que todos estes aditivos influenciam as propriedades físicas e mecânicas do produto final. O contínuo desenvolvimento de técnicas de processamento e aditivção do PVC, presta um papel fundamental para a crescente utilização global deste polímero nas mais diversas utilizações.^{[5],[12]}

1.2.2. Processamento e aplicações do PVC

A possibilidade de aditivção do PVC com outros compostos químicos, acabou por levar a uma enorme gama de produtos finais. Tal, aliado ao seu relativamente baixo preço de mercado e ao bom desempenho nas aplicações finais, acabam por justificar o sucesso comercial deste polímero. O processo de aditivção e mistura de outros compostos é usualmente designado por formulação e o polímero formulado é habitualmente designado por composição. Na figura 1, apresenta-se uma representação genérica das etapas de formulação do PVC e alguns tipos de processamento final.^[10]

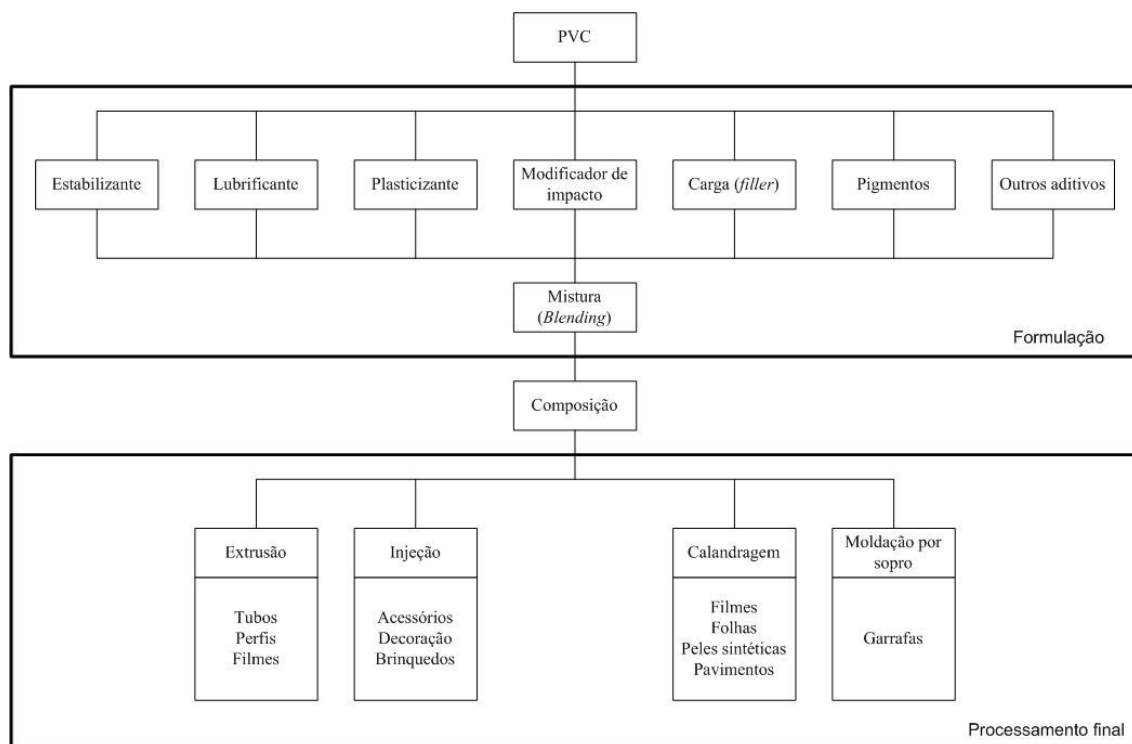


Figura 1- Representação genérica da formulação do PVC e alguns tipos de processamento final.^[10]

Numa formulação típica, tem-se como componente base o PVC selecionado de acordo com o processo de fabrico (suspensão, emulsão, massa, ...) e com o respetivo valor K. Este parâmetro é uma estimativa da massa molecular estatística de um polímero, tendo por base a viscosidade de uma amostra. Normalmente, valores K na ordem de 57-60, são usados em aplicações rígidas recorrendo a processos de injeção. Já valores de K iguais ou superior a 70 são utilizados em aplicações flexíveis

com processos de extrusão. Valores K médios, na ordem de 66-68, são também dedicados a aplicações rígidas por extrusão.^{[11],[10]} Frequentemente, compostos como lubrificantes, plasticizantes, modificadores de impacto, cargas (“*fillers*”), estabilizantes, entre outros aditivos são utilizados em formulações típicas de base PVC.^{[13],[14],[15],[16]}

A fase de transformação da composição (polímero e aditivos) no produto final envolve, de modo geral, a aplicação de calor e tensão de corte num processo designado por gelificação, no qual os aglomerados de partículas são desintegrados até à sua estrutura elementar (partículas primárias). Deste modo, forma-se um gel homogêneo onde a interação inter-partícula é praticamente inexistente. Seguidamente, sob a aplicação contínua de calor e tensão de corte, a temperaturas entre 180-210 °C, as partículas primárias são também destruídas, originando uma fase contínua razoavelmente homogênea. A partir deste ponto, verifica-se uma elevada interação intermolecular que resulta num fluxo de características viscoelásticas permitindo, assim, a moldagem no artigo final.^{[10],[13]}

O PVC produzido pelo processo em suspensão, com maior volume produzido, acaba por ter maior representação no global das aplicações finais. Na figura 2, apresenta-se a distribuição mundial das aplicações genéricas de PVC de suspensão.^[10]

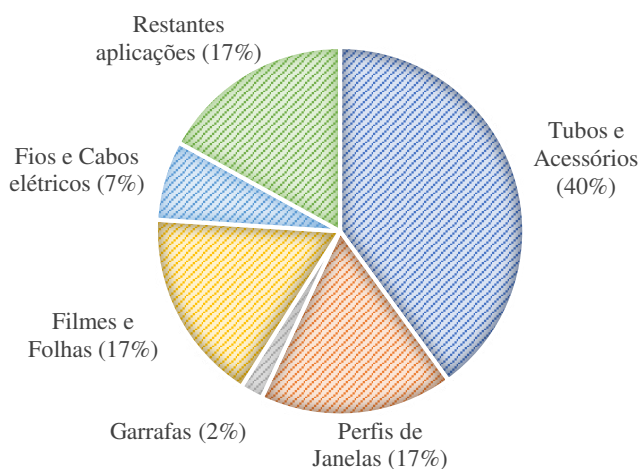


Figura 2- Distribuição global das aplicações genéricas de S-PVC, % (m/m).^[10]

Pela análise dos resultados da figura 2 é possível concluir que, a nível mundial, 60 % das aplicações finais são constituídas por canalização, juntamente com perfis, tubagens, filmes e folhas. Articulado esta informação com os dados apresentados na figura 1, é possível afirmar que o processo de extrusão é a técnica de processamento mais predominante.

Já o PVC de emulsão é geralmente processado na forma de uma dispersão, vulgo pasta ou plastisol, resultante da sua combinação com um ou vários plasticizantes.^[15] Dependendo da aplicação final, a pasta poderá conter outros aditivos. O plastisol produzido é frequentemente aplicado sobre papel,

tecido ou molde, sendo posteriormente aquecido num forno até se verificar a gelificação e fusão do polímero. Na fase final do processamento, o produto é moldado e arrefecido dando origem ao artigo final.^[10] Dos processos de aplicação de plastisol destacam-se, na indústria, a endução ou “espalhamento” (“*spread coating*”) por faca ou cilindro, a moldagem rotacional, a imersão (“*dipping*”), a moldagem de espuma (“*foam molding*”) e o revestimento por spray (“*spray coating*”).^{[11],[12]} Na tabela 4, apresentam-se alguns destes processos e exemplos dos artigos finais a estes associados.

Tabela 4- Exemplos de processos de transformação de plastisois e produtos finais a estes associados.^{[11],[12]}

Processo de transformação	Artigos finais
Endução	Tapetes Capotas de automóveis
Moldagem rotacional	Brinquedos Bolas insufláveis
Moldagem espuma	Coletes salva-vidas Vedantes
Imersão	Luvas Acabamentos automóvel
Revestimento spray	Proteção anticorrosiva

Em termos percentuais, o setor da construção civil é o maior consumidor de PVC utilizando cerca de 50 % da produção mundial. Esta percentagem tem tendência a aumentar nos próximos anos, com a crescente procura de produtos de PVC para substituição dos materiais típicos de construção como madeira, betão ou argila. Este comportamento de mercado ocorre uma vez que as propriedades finais deste polímero, como por exemplo, flexibilidade, rigidez e/ou a sua opacidade ou transparência, poderão ser definidas em função da aplicação final pretendida. Dos materiais em PVC usados mais frequentemente na construção, salientam-se as conexões e tubos para os sistemas de canalização e esgotos, os perfis para janelas e o isolamento de fios e cabos elétricos.^{[5],[17]}

Na área médico hospitalar, o PVC é frequentemente usado em aplicações como cateteres, sacos flexíveis para o armazenamento de sangue e de soro e *blisters* para comprimidos.^[5]

Já no caso de setor da indústria alimentar, são exemplos de aplicação de PVC uma variedade de embalagens de líquidos e alimentos. Uma vez que estes últimos produtos intervêm no domínio da saúde humana, devem conter no máximo 1 ppm de VCM residual.^[5]

1.3. A produção de PVC na CIRES, Lda. e sua política ambiental

A CIRES, Lda. é uma empresa especializada na produção de polímeros de cloreto de vinilo. Pioneira na produção de polímeros termoplásticos em Portugal, a CIRES distingue-se pela sua exigência de qualidade e performance dos produtos que comercializa. Uma política empresarial que visa o aumento da competitividade dos diferentes processos de produção, o reforço e rigorosa implementação dos vários protocolos de segurança e o aperfeiçoamento da eficiência energética e ambiental do processo, contribuem para a crescente competitividade industrial e comercial da empresa.^[18]

O cuidado da empresa com a proteção ambiental e preservação do ecossistema, aquando da sua construção, significou uma atitude pioneira, em Portugal, e em particular na região de Aveiro, já que até então não existia uma política ambiental e a legislação ambiental era praticamente inexistente. A CIRES, Lda. procurou sempre conciliar práticas que visam a proteção do ambiente, a atividade económica em geral e a indústria em particular, não dissociando a preservação do meio ambiente do lucro económico e dos processos produtivos como fator de progresso e de desenvolvimento.^[19]

No âmbito do Sistema Português da Qualidade a CIRES, Lda. detém, desde 1993, o estatuto de Empresa Certificada, relativamente ao sistema de qualidade implementado na produção e comercialização de PVC, de acordo com a norma NP EN ISO 9002. Em Dezembro de 1999, tendo concluído a extensão às atividades de desenvolvimento de produtos, passa a estar certificada com a norma NP EN ISO 9001:2000. Em 20 de Dezembro de 2002, a CIRES obteve a certificação do seu sistema de gestão ambiental implementando o desenvolvimento, produção e comercialização de resinas de PVC, com posterior transição para a norma NP EN ISO 14001:2004 obtida a 6 de Janeiro de 2006.^[19]

A presente dissertação enquadra-se nesta esta ótica empresarial, sendo estudados possíveis cenários processuais de reutilização e reciclo de efluente contaminado, com conseqüente redução do consumo de água fresca e efluente enviado para tratamento pelo Saneamento Integrado dos Municípios da Ria, SA. (SIMRIA).

1.4. Aspetos de saúde, de segurança e ambientais

Até 1960 os principais problemas de saúde ocupacional nas instalações com VCM eram apenas devidos ao elevado efeito anestésico do monómero, para concentrações superiores a 2000 ppm, e casos esporádicos de acroosteólise, doença geralmente curável. Em meados de 1970 o VCM é classificado como agente cancerígeno de categoria 1 responsável por manifestações angioneuróticas dos dedos, lesões osteolíticas das mãos, angiossarcomas do fígado, anemia, asma brônquica entre outras manifestações clínicas associadas à exposição ao VCM, quer por via respiratória quer por absorção dérmica.^{[20],[21]}

Este novo estatuto obrigou a mudanças drásticas nas tecnologias envolvidas na produção de VCM no sentido da proteção dos trabalhadores. Atualmente, na União Europeia o limite máximo legalmente imposto é de 3 ppm durante um período de exposição de 8 horas. De forma análoga, nos E.U.A a média anual de VCM no ambiente industrial não deverá exceder 1 ppm durante um período de 8 horas e 5 ppm durante 15 minutos.^[21] Deste modo, para sua segurança todos os trabalhadores potencialmente expostos a VCM são obrigados a utilizar equipamentos de proteção individual (EPI) adequados. São igualmente realizadas monitorizações rigorosas e sistemáticas à atmosfera industrial cujos resultados são reportados às autoridades pertinentes.^[2]

Por outro lado, sendo o VCM um composto extremamente inflamável obriga a uma cuidadosa manutenção, operação e monitorização dos equipamentos por onde este circula de modo a evitar potenciais fugas, sobretudo em equipamentos sobre pressão. Tem-se observado um crescente esforço para a redução de emissões de monómero, quer por tratamento dos efluentes líquidos e gasosos finais, quer por diminuição da quantidade de VCM residual no produto final.^[22]

O *European Council of Vinyl Manufacturers* (ECVM), de acordo com o seu compromisso para a redução do impacto ambiental deste monómero, estabeleceu metas para as emissões máximas de VCM residual nos efluentes e polímero, bem como rácios globais de monómero por tonelada de PVC produzido, mediante a instalação das melhores tecnologias disponíveis.^{[22],[23]} Estes valores são apresentados na tabela 5.

A CIRES, Lda. utiliza vários equipamentos para tratamento de efluentes dos processos de polimerização de VCM cumprindo assim a legislação em vigor e as metas de emissões estabelecidas. Do equipamento utilizado destacam-se as colunas de desabsorção para o tratamento de correntes de efluente líquido provenientes dos processos de polimerização em suspensão e emulsão, lavadores de gases para o tratamento de correntes gasosas provenientes das secagens e, por fim, compressores e condensadores para a recuperação do VCM não reagido.

Tabela 5- Limites de emissão de VCM de acordo com a ECVM.^[22]

Tipo de emissão	Quantidade permitida
Emissão total de VCM na polimerização	<100 g/t de S-PVC <1000 g/t de E-PVC
Concentração de VCM nos efluentes líquidos (S-PVC e E-PVC)	<1 g/m ³ de efluente
Concentração de VCM nos efluentes gasosos	<5 mg/Nm ³ de efluente
Concentração de VCM no produto final	<5 g/t de S-PVC (utilizações gerais) <1 g/t de E-PVC e S-PVC (utilizações médicas/alimentares)

2. Consumo mundial de água e importância da sua reutilização

2.1. Água no mundo

A água é um recurso precioso outrora utilizado a custo praticamente zero. Atualmente, no entanto, observam-se custos crescentes desta utilidade tanto para uso doméstico como para uso industrial. Para este último setor em particular, o custo da água atingiu níveis tais que é equiparada a qualquer outro fator de produção.^{[24],[25]}

Na figura 3 apresenta-se o consumo mundial de água registado em 2014, por setor. Pela análise dos resultados da figura 3, pode-se concluir que, a nível mundial, o maior consumidor de água é o setor agrícola, com 69 % do consumo total, seguido pelos setores industrial e doméstico com 19 % e 12 % do consumo mundial, respetivamente. Para o continente europeu, constituído por países ditos “desenvolvidos”, verifica-se um maior consumo por parte do setor industrial. Por outro lado, para o continente Africano, constituído predominantemente por países em vias de desenvolvimento, verifica-se um maior consumo por parte do setor agrícola. Consta-se então, uma relação direta entre o nível de desenvolvimento de um país e o perfil de consumo de água registado.^[26]

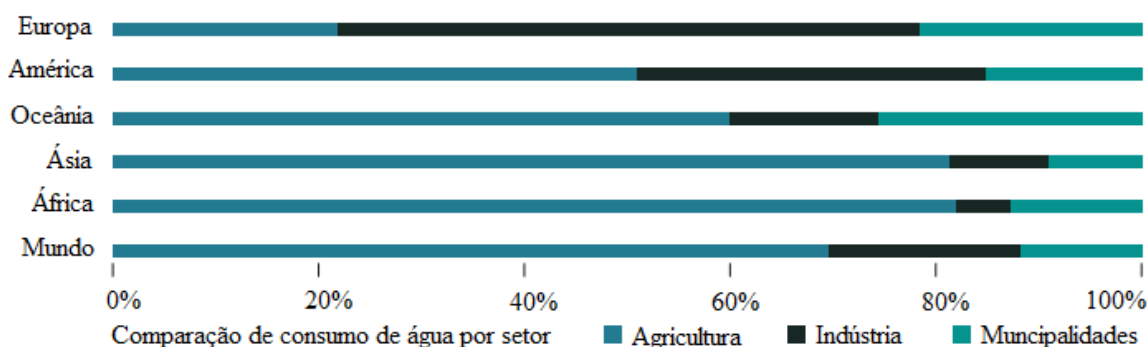


Figura 3- Consumo mundial de água registado em 2014, por setor.^[26]

A qualidade do tratamento de águas residuais municipais e industriais de um país é geralmente um reflexo do seu nível de rendimento. Países desenvolvidos tratam, em média, 70% das águas residuais municipais e industriais que geram de modo a manter a qualidade ambiental ou gerar uma fonte de água alternativa para evitar ou atenuar episódios de escassez de água. Este rácio desce para 38% em países em vias de desenvolvimento e países não desenvolvidos tratam apenas 8% dos seus efluentes aquosos, quer devido a falta de infraestrutura adequada, diminuta capacidade técnica ou institucional ou falta de financiamento. Estas estimativas indicam que aproximadamente 80% da totalidade de águas residuais geradas são descartadas sem qualquer tratamento.^[27]

A escassez de água pode ser física, onde a sua disponibilidade é limitada e a procura não é satisfeita, ou económica, onde não existem meios ou infraestruturas necessários para disponibilizar água de qualidade em quantidades necessárias. No que diz respeito ao cenário global deste recurso pode dizer-se que não existe escassez de água, no entanto certas partes do mundo acabam por ser deficitárias, uma vez que a distribuição de água pelo globo não é uniforme. A origem da escassez de água pode ser natural devido a reduzida pluviosidade ou alterações climáticas. Contudo, o fator humano é a causa mais agravante deste problema devido ao contínuo desperdício de água, à poluição de fontes frescas, a uma gestão imprópria desta utilidade e ao aumento do consumo de água aliado a um exponencial crescimento populacional. ^{[24],[25]}

2.2. Utilização de água industrial

Praticamente toda a água utilizada na indústria é transformada em efluente industrial cujo envio para o meio-ambiente leva a um impacto ambiental substancial, especialmente no caso de indústrias químicas e afins. Deste modo é imperativo que sejam feitos todos os esforços possíveis para reduzir o consumo de água e aumentar o volume de efluente tratado de modo a produzir água reutilizável ou, no pior dos casos, assegurar descargas mais seguras para o meio-ambiente. ^[24]

Processos químicos usam água extensivamente, podendo ser classificados como “indústrias de intenso consumo de água”. Na tabela 6, apresentam-se os principais consumos de água em indústrias químicas e o nível de contaminação dos respetivos efluentes. ^[24]

Tabela 6- Principais consumos de água em indústrias químicas e o nível de contaminação dos respetivos efluentes. ^[24]

Utilização	Volume de água consumida	Nível de contaminação de efluentes
Reagente	Baixo	Alto
Solvente	Baixo	Alto
Agente de limpeza/ <i>stripping</i>	Médio	Médio
Água para arrefecimento	Alto	Baixo
Água para aquecimento	Alto	Baixo

As diferentes utilizações apresentadas na tabela 6, são satisfeitas recorrendo a fontes de água como águas superficiais (rios, lagos,...), lençóis freáticos, água salobra ou água reciclada, proveniente quer de instalações industriais quer da rede de saneamento urbana. ^[24]

Quanto maior a quantidade de efluente aquoso produzido numa determinada indústria, mais rigoroso deverá ser o controlo dos níveis de poluição ambiental resultante. Na figura 4, encontram-se representadas as indústrias com um consumo intenso de água e, conseqüentemente, maiores contribuidoras para a geração de efluentes industriais. Estas indústrias representam setores industriais

onde uma estratégia eficiente para o tratamento, reciclo e reutilização de efluentes, é imprescindível.^[24]

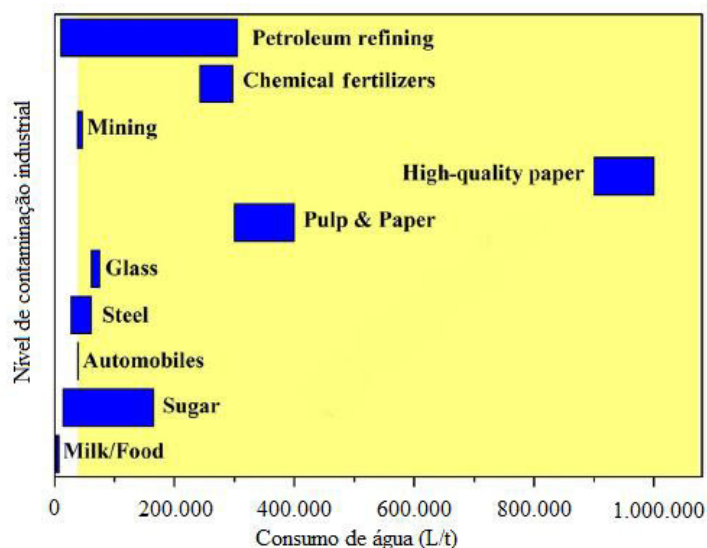


Figura 4- Indústrias com um consumo de água mais intenso (2013).^[20]

Por análise da figura 4, e considerando que aproximadamente toda a água consumida gera efluente aquoso, pode-se afirmar que as indústrias produtoras de papel e pasta, de fertilizantes químicos e as refinarias de petróleo são as que geram maior quantidade de efluente por tonelada de produto gerado. Por outro lado, é de notar que apesar de produzirem significativamente menor quantidade de águas residuais, as indústrias mineiras e siderúrgicas produzem efluentes com contaminantes muito mais perigosos.

Assim sendo, é claro que a disponibilidade de água de qualidade, tanto à superfície como em lençóis freáticos, está a diminuir e as indústrias são progressivamente direcionadas para a reutilização, tratamento e reciclo de efluentes.^{[24],[25]}

2.3. Reutilização, regeneração e reciclo de água

O tratamento e reutilização segura de águas residuais domésticas e industriais são conceitos chave para o desenvolvimento sustentável, nomeadamente, medidas que vão ao encontro das necessidades de populações atuais sem para isso comprometer a capacidade de gerações futuras satisfazerem as suas. Este conceito passa obrigatoriamente por uma gestão consciente e ponderada de recursos hídricos.^[25]

Uma diminuição substancial do consumo de água fresca bem como da emissão de efluentes é obtida pela reutilização e regeneração de águas residuais. Deste modo, aconselha-se a otimização do

fornecimento de água fresca, do seu consumo e de sistemas de tratamento. Na tabela 7, apresentam-se os princípios fundamentais para a utilização e tratamento de águas residuais industriais.^{[28],[29]}

Tabela 7- Princípios fundamentais para a utilização e regeneração de águas residuais industriais.^{[28],[29]}

Princípios fundamentais	Particularidades
Reutilização máxima de correntes	Deve ser favorecido o consumo de água em circuito fechado e não em circuito linear.
Utilização de opções de tratamento que requeiram baixas quantidades de químicos e baixo consumo energético	Opções de tratamento que requeiram grandes quantidades de químicos e energia são frequentemente recomendados por consultores e fornecedores de modo a aumentar o seu lucro.
Evitar utilização de água sempre que possível	Princípio amplamente utilizado na maioria das empresas, deve ser extensamente aplicado.
Segregar correntes de efluentes com diferentes características	De modo a evitar o aumento da carga de contaminantes que dificulta tratamentos a jusante.
Dimensionar as unidades processuais de modo a garantir processos sustentáveis	
Investir em recursos humanos	Trabalhadores impropriamente treinados e sem conhecimentos chave, tanto na indústria como em agências reguladoras, podem levar à degradação ambiental.

De modo a minimizar o consumo de água, sem que para tal sejam necessárias extensas modificações no processo, e/ou reduzir a geração de efluentes líquidos propõem-se três métodos gerais:

- Reutilização, no qual o efluente é utilizado noutra operação sem qualquer tratamento prévio, desde que o nível de contaminantes não prejudique o processo nessa operação. Esta operação leva à diminuição do consumo de água fresca e ao aumento da carga de contaminantes no efluente final.^[29]
- Regeneração com reutilização, no qual o efluente de uma ou mais operações passa por um tratamento para a remoção parcial de contaminantes, visando possibilitar a sua utilização noutra operação. Com esta operação ocorre uma diminuição do volume de água fresca consumida, do volume de efluente gerado e na carga de contaminantes em função da regeneração.^[29]
- Regeneração com reciclo, no qual o efluente sofre tratamento para parcial remoção de contaminantes e, neste caso, pode ser reutilizado no mesmo processo que o gerou. Novamente verifica-se uma diminuição do volume de água fresca consumida, do volume de efluente gerado e da sua carga de contaminantes.^[29]

Na figura 5, apresenta-se uma representação esquemática para os diferentes métodos propostos e detalhados para a minimização do consumo de água e geração de efluentes. [29]

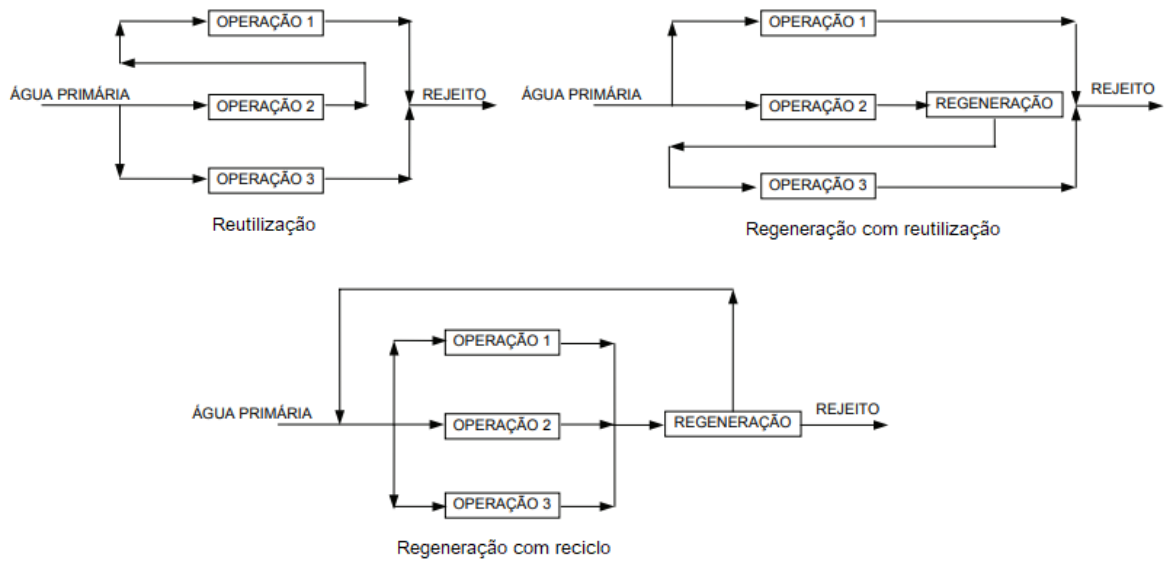


Figura 5- Representação esquemática dos diferentes métodos propostos para a minimização do consumo de água e geração de efluentes. [29]

3. Processos industriais de produção de PVC

3.1. Processo industrial de produção de PVC em suspensão

Atualmente a CIRES, Lda. não produz o monómero para a produção de PVC, sendo este importado e transportado por via marítima, até ao porto de Aveiro onde é descarregado e armazenado em tanques esféricos, nas Instalações Portuárias de Receção (IPR), situadas no Terminal Químico do Porto de Aveiro. O VCM é então transportado até à instalação fabril, localizada em Estarreja, através de um *pipeline*.^[10]

A atual instalação da CIRES, Lda. possui duas unidades de produção de poli(cloreto de vinilo) em suspensão, ambas com o mesmo esquema de operações, designadas PS-1 e PS-2. Na figura 6, apresenta-se um diagrama exemplificativo do processo industrial de produção de PVC em suspensão na CIRES, Lda.^[10]

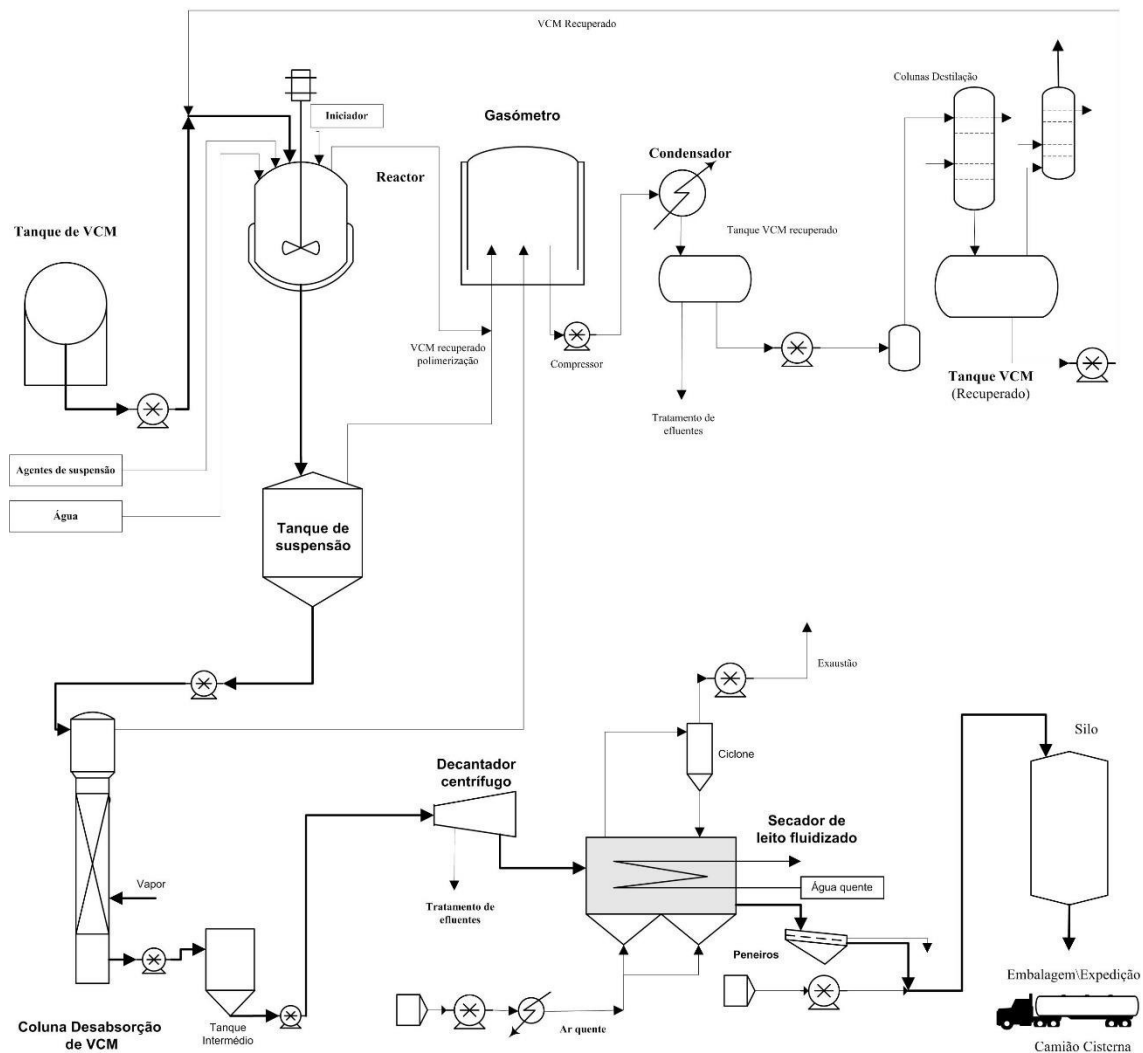


Figura 6- Esquema simplificado do processo de produção de S-PVC em suspensão na CIRES, Lda..^[10]

O reator de polimerização, devidamente polido e revestido com inibidor de modo a evitar focos de polimerização nas respectivas paredes, é carregado na ausência de ar atmosférico, conforme a receita escolhida.^[6] Uma receita típica de polimerização em suspensão é apresentada no capítulo 1.2.1.. Posteriormente, o reator é aquecido até à temperatura de reação. A dissociação dos iniciadores e consequente reação de iniciação e propagação, provoca a libertação de calor reacional, removido através de vários equipamentos de transferência de calor existentes no reator para o efeito. Ao controlar a temperatura da mistura reacional, a reação de polimerização ocorre em condições isotérmicas e isobáricas até que se atinja aproximadamente 80% de conversão do VCM em PVC, vulgarmente denominada “conversão crítica”. Nessa situação, a pressão interna do reator diminui devido ao consumo quase total do monómero existente na fase líquida e, em condições de subsaturação, da consequente transferência de VCM da fase gasosa para a fase de polímero. Esta queda de pressão assinala o final da reação.^{[6],[10]}

Terminada a polimerização, processa-se a etapa de recuperação do VCM não reagido. O VCM recuperado nesta etapa e, posteriormente, na etapa de desabsorção é enviado para um gasómetro onde é purificado através de condensadores e compressores sucessivos de modo ser utilizado em posteriores ciclos de produção. Removido o monómero não reagido, a suspensão é descarregada para um tanque de suspensão e procede-se à limpeza e preparação do reator para uma nova sequência de reação. O direcionamento da suspensão para um tanque intermédio permite que as seguintes etapas do processo possam ser operadas de forma contínua. Do tanque de suspensão, o produto segue para uma coluna de desabsorção (“*stripping*”), para a remoção do VCM presente na suspensão. A operação da coluna efetua-se em contracorrente, com a suspensão a entrar no topo da coluna e vapor de água saturado a entrar pela sua base. O vapor de água aumenta a temperatura da suspensão levando a um aumento da pressão de vapor do VCM e, consequentemente, a um aumento da sua velocidade de difusão. Tal aliado à relativamente elevada porosidade das partículas de PVC leva à remoção do VCM do seu interior. É de referir que esta coluna opera numa gama de temperaturas entre os 80-120 °C, com tempos de residência na ordem dos 5-10 minutos, consoante a dificuldade (dependente da porosidade do polímero) na remoção do VCM da suspensão.^[5] No topo da coluna, encontra-se um lavador de anel perfurado de modo a evitar a aderência de PVC às paredes deste equipamento durante a operação. A fração de vapor de água que não condensa no aquecimento da suspensão sai pelo topo da coluna misturada com o VCM removido. Posteriormente, o VCM é separado por condensação do vapor de água e enviado para o gasómetro. A suspensão, removida do fundo da coluna com valores de residuais de VCM nunca superiores a 0,001 % (m/m), segue para um tanque de balanço, assegurando a operação contínua das unidades processuais posteriores e minimizando o efeito de perturbações resultantes de oscilações de caudal.^{[3],[6],[10]}

Segue-se o arrefecimento da suspensão a uma temperatura inferior à temperatura de transição vítrea do PVC (82 °C) de modo a evitar a degradação térmica do polímero^[6], seguida de centrifugação para remoção da água presente na suspensão. Obtém-se assim um bolo com um teor de água inferior a 20 % que é seco num secador de leito fluidizado de ar em contracorrente, com fluxo ascendente. A corrente gasosa resultante, além de água removida transporta também, inevitavelmente, quantidades mínimas de PVC pelo que, antes de ser libertada para a atmosfera, passa por uma bateria de lavadores de gases (“scrubbers”). À saída do secador obtêm-se grãos de PVC com uma percentagem mássica de água inferior a 0,1 %, posteriormente peneirados de modo a remover possíveis aglomerados. O produto final é então transportado para a área de armazenagem, embalagem e expedição, tendo em vista a sua venda.^[10]

Os efluentes contaminados com VCM, resultantes essencialmente da lavagem dos reatores de polimerização, sofrem ainda um processo de *stripping* secundário de modo a garantir que os parâmetros do efluente que segue para a SIMRIA se encontram dentro dos limites legais.^[10]

É importante salientar que PVC é uma denominação genérica. Cada produtor produz uma gama de polímeros de PVC (“grades”) cujas propriedades variam em função do peso molecular obtendo-se polímeros com características distintas. Ao longo do tempo, este tipo de organização levou à instituição de propriedades standardizadas no mercado e comuns na maioria dos produtores. Deste modo, face a uma determinada aplicação, o produtor detém o conhecimento técnico adequado para indicar o tipo de polímero com as características mais adequadas.^{[5],[10]}

Na figura B1 (Apêndice B) encontra-se uma representação esquemática das unidades de produção de S-PVC, na CIRES, Lda.

3.2. Processo industrial de produção de PVC em emulsão

O processo de polimerização em emulsão é muito semelhante ao processo de polimerização em suspensão pelo que seguidamente se apresentam apenas as diferenças mais significativas.

Na figura 7, apresenta-se um diagrama exemplificativo do processo industrial de produção de PVC em emulsão na CIRES, Lda..^[10]

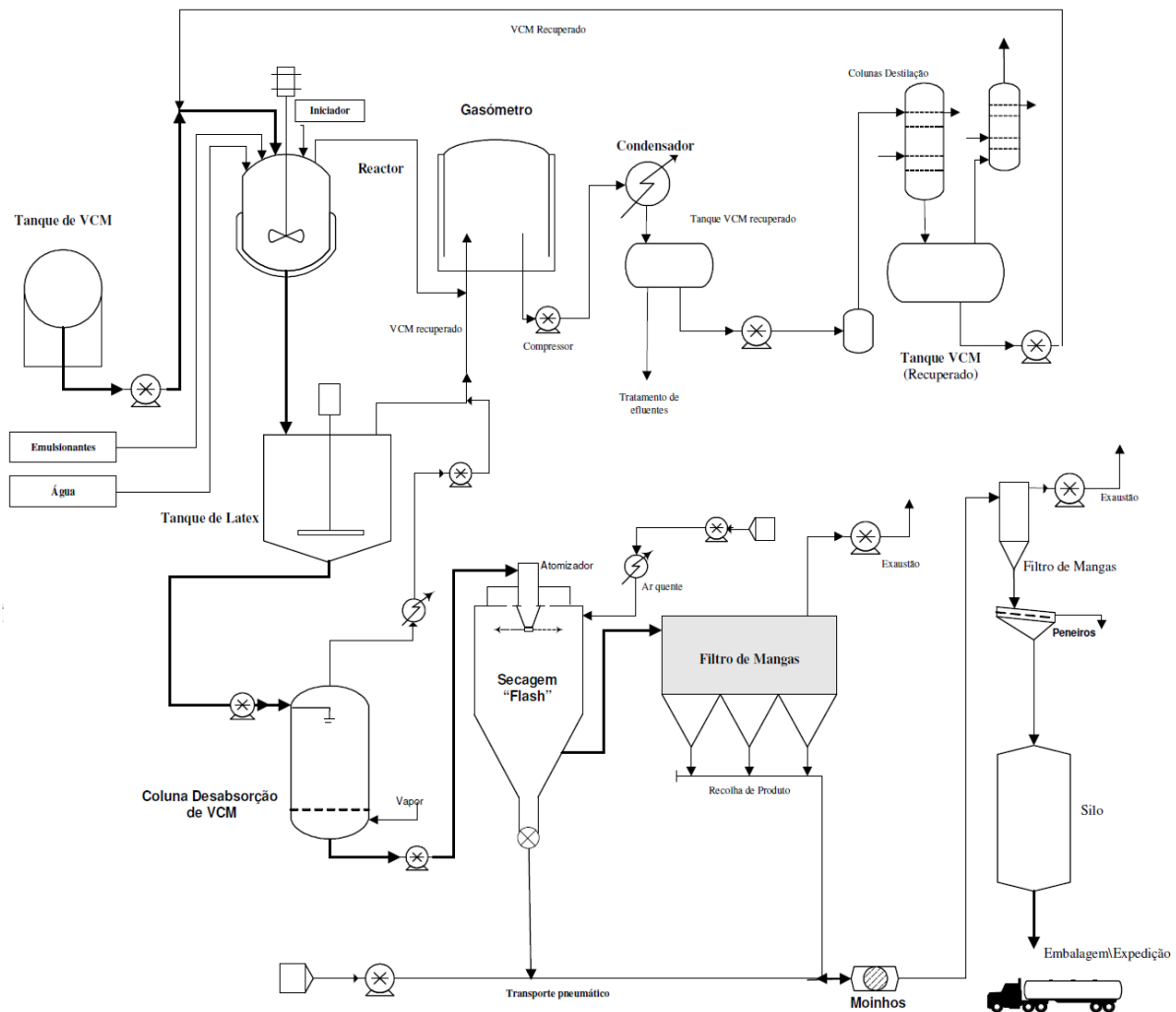


Figura 7- Representação esquemática do processo de produção de PVC em emulsão na CIRES, Lda..^[10]

A fase de carga do reator é semelhante à do processo em suspensão. Terminada a polimerização, o polímero disperso em água e estabilizado com emulsionante, o látex, é descarregado para um tanque passando previamente por um moinho mecânico para desintegração de aglomerados. Deste tanque de descarga o látex é enviado à instalação de desabsorção para redução do teor de VCM não reagido.^[10]

Ao contrário do que se verifica no processo de suspensão, o processo de secagem de látex é bastante complexo e atua diretamente na qualidade do produto final. A eliminação de água ocorre numa secagem tipo *flash*, na qual o produto é introduzido inicialmente num atomizador para a formação de pequenas gotículas dispersas que posteriormente entram em contacto com ar atmosférico aquecido a temperaturas superiores a 150 °C. Para a separação da mistura ar-PVC, utiliza-se, a jusante da câmara de secagem, um filtro de mangas. De modo a regularizar a distribuição granulométrica do

PVC seco, pela destruição de alguns aglomerados, são usados moinhos. Após esta fase do processo, segue-se o envio por transporte pneumático para os silos da embalagem.^[10]

Devido à menor expressão de E-PVC no mercado, as instalações industriais são geralmente de pequena dimensão, com reatores com capacidades na ordem dos 20-50 m³. Uma particularidade desta técnica consiste na utilização de baixas velocidades de agitação de modo a manter a estabilidade do látex. Como consequência, a eficiência de remoção de calor pela camisa de arrefecimento acaba por ser altamente penalizada, devido a coeficientes globais de transferência de calor mais reduzidos.^[11]

Na figura B2 (Apêndice B) encontra-se uma representação esquemática das unidades de produção de E-PVC, na CIRES, Lda.

4. Balanços materiais

4.1. Descrição do circuito de águas da CIRES

A atual instalação da CIRES, Lda. possui duas unidades de produção de PVC em suspensão, designadas PS-1 e PS-2, e uma unidade de produção de PVC em emulsão, designada PE. Na figura 8, apresenta-se o atual circuito de águas entre as diferentes unidades de produção de PVC e os serviços auxiliares de produção de água desionizada (DW), de vapor e de água reciclada (RDW).

Água potável para utilização industrial, proveniente da empresa Águas da Região de Aveiro (ADRA) entra na instalação pela corrente 1, dividindo-se prontamente entre as correntes 2 e 3. A corrente 2 segue para o processo para ser utilizada em diferentes aplicações sendo as mais predominantes, como fluido de aquecimento/refrigeração para permutadores de calor e lavagens. Já a corrente 3 segue para uma unidade de ultrafiltração e osmose inversa para produção de água desionizada. Da unidade de produção de DW saem as correntes 6 e 7 que consistem, respetivamente, em lavagens e purgas deste processo de purificação. A combinação dessas correntes é enviada, pela corrente 8, para um decantador de lamas férricas, sem tratamento prévio. Parte da água desionizada produzida segue, pela corrente 4, para as unidades de produção de PVC sendo utilizada essencialmente como meio contínuo nas reações de polimerização e para lavagens. A restante água desionizada segue, pela corrente 5, para ser usada como *makeup* na produção de vapor. Complementa assim os condensados recolhidos dos processos de síntese, reciclados para esta unidade pela corrente 56. O vapor gerado, corrente 60, é alimentado ao processo e será utilizado essencialmente, em permutadores de calor, para o aquecimento de diversas correntes, e nas colunas de desabsorção para remoção de VCM. A geração de vapor, como qualquer outro processo, não é totalmente eficiente e como tal verifica-se uma perda de vapor, representada no diagrama pela corrente 61.

Em todos os processos de polimerização verificam-se perdas potencialmente recuperáveis (purgas das torres de arrefecimento, por exemplo), correntes 21, 25 e 29, e perdas não recuperáveis de água (por exemplo, água de lavagens), correntes 23, 27 e 31, e perdas por evaporação (em especial nas torres de arrefecimento e nos *scrubbers*), correntes 22, 26 e 30. Por outro lado, parte da água da chuva que cai na área da instalação fabril é incorporada em todas as unidades de produção, em canais de escoamento de efluente contaminado, pelas correntes 24, 28 e 32.

Nos processos de polimerização em suspensão, a separação por centrifugação, os *scrubbers* do efluente gasoso, o *stripping* de efluentes e lavagens ao longo do processo produzem correntes contaminadas com polímero (EW), correntes 33, 34, 35, 37 e 39, 40, 41 e 43. Já o processo de polimerização em emulsão gera EW apenas pela coluna de *stripping* de efluentes e lavagens,

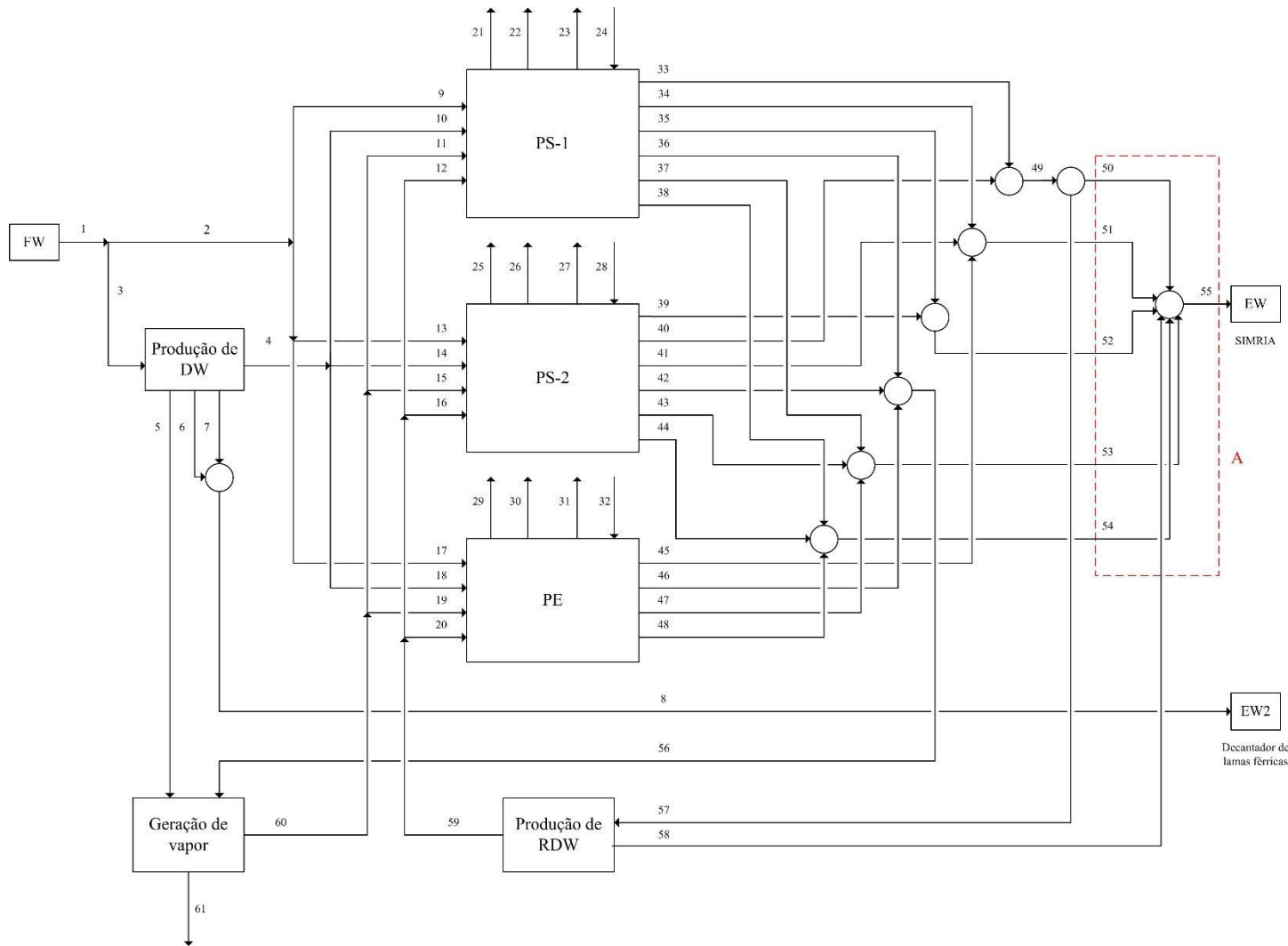
correntes 45 e 47. A água da chuva que entra nas diferentes unidades processuais produz as correntes de efluente contaminado 38, 44 e 48.

Parte do efluente contaminado das centrífugas, corrente 57, segue para uma unidade de tratamento de modo a produzir água reciclada que será posteriormente alimentada ao processo, pela corrente 59. A corrente de perda deste processo, 58, é combinada com a restante EW recolhida ao longo das unidades de produção e enviada para a SIMRIA, para tratamento, pela corrente 55.

Ao longo do processo utilizam-se três tipos de água nas mais diferentes aplicações. A água filtrada e potável, proveniente da ADRA, é designada por FW. A água desionizada, obtida por purificação da FW, é designada por DW. Por fim, água reciclada, produzida no serviço auxiliar de tratamento de efluentes, é designada por RDW. Na tabela 8, apresenta-se a caracterização dos diferentes tipos de água disponíveis na instalação.

Tabela 8- Caracterização dos diferentes tipos de água utilizadas na instalação, em 2017.

	FW	DW	RDW
Caudal anual (t/ano)	939.337	515.763	134.275
Caudal horário (t/h)	111,8	61,4	15,7
CBO ₅ (ppm)	-	0	78,1
CQO (ppm)	-	<10	162,3
Carga salina (ppm)	28,6	0	6,3
Sólidos dissolvidos, 105°C (ppm)	68,0	0	-
Sólidos em suspensão, 105°C (ppm)	2,4	0	244,8
Condutividade, 25°C (µS/cm)	103	-	125,4
pH	8	5,5	6,8



Legenda da figura 8:

1-	Entrada de FW da ADRA	32-	Água da chuva incorporada no PE
2-	FW total a enviar para o processo	33-	EW das centrífugas do PS-1
3-	FW enviada para produção de DW	34-	EW das colunas de <i>stripping</i> de efluentes do PS-1
4-	DW total a enviar para o processo	35-	EW proveniente dos lavadores de gases do PS-1
5-	DW utilizada para a geração de vapor	36-	Condensados recolhidos no PS-1
6-	Lavagens das ROs	37-	Água de lavagens contaminada com PVC (EW) do PS-1
7-	Rejeitado das ROs	38-	Água da chuva contaminada com PVC (EW) do PS-1
8-	Combinação das correntes de lavagem e rejeitado das ROs	39-	EW dos lavadores de gases do PS-2
9-	FW utilizada no PS-1	40-	EW das centrífugas do PS-2
10-	DW utilizada no PS-1	41-	EW das colunas de <i>stripping</i> de efluentes do PS-2
11-	Vapor utilizado no PS-1	42-	Condensados recolhidos no PS-2
12-	RDW utilizada no PS-1	43-	Água de lavagens contaminada com PVC (EW) do PS-2
13-	FW utilizada no PS-2	44-	Água da chuva contaminada com PVC (EW) do PS-2
14-	DW utilizada no PS-2	45-	EW das colunas de <i>stripping</i> de efluentes do PE
15-	Vapor utilizado no PS-2	46-	Condensados recolhidos no PE
16-	RDW utilizada no PS-2	47-	Água de lavagens contaminada com PVC (EW) do PE
17-	FW utilizada no PE	48-	Água da chuva contaminada com PVC (EW) do PSE
18-	DW utilizada no PE	49-	EW total recolhido das centrífugas
19-	Vapor utilizado no PE	50-	EW das centrífugas enviado para a SIMRIA
20-	RDW utilizada no PE	51-	EW total recolhido das colunas de <i>stripping</i>
21-	Perdas de água recuperáveis no PS-1	52-	EW total recolhidos dos lavadores de gases
22-	Perdas de vapor não recuperáveis no PS-1	53-	Água de lavagens total contaminada com PVC (EW)
23-	Perdas de água não recuperáveis no PS-1	54-	Água da chuva total contaminada com PVC (EW)
24-	Água da chuva incorporada no PS-1	55-	EW total a enviar para a SIMRIA
25-	Perdas de água recuperáveis no PS-2	56-	Total de condensados recolhidos
26-	Perdas de vapor não recuperáveis no PS-2	57-	EW recolhido das centrífugas para produção de RDW
27-	Perdas de água não recuperáveis no PS-2	58-	Perdas na produção de RDW
28-	Água da chuva incorporada no PS-2	59-	RDW total a enviar para o processo
29-	Perdas de água recuperáveis no PE	60-	Vapor total produzido a enviar para o processo
30-	Perdas de vapor não recuperáveis no PE	61-	Perdas de vapor na geração de vapor
31-	Perdas de água não recuperáveis no PE	A-	Fronteira do balanço material ao efluente contaminado da instalação

Figura 8- Atual circuito de águas na CIRES, Lda.

4.2. Compilação e sistematização de dados

De acordo com o objetivo proposto para a presente dissertação, e de modo a que as propostas de medidas de otimização de consumo de água apresentadas sejam as mais corretas possíveis, é necessária a determinação dos caudais mássicos de todas as correntes aquosas envolvidas no processo. As unidades de produção de PVC e serviços auxiliares de produção de água desionizada, de água reciclada e de vapor tratam-se de processos que requerem um controlo e monitorização de variáveis chave exigente pelo que, ao longo da instalação, se encontram contadores e instrumentos de medida, em particular caudalímetros, cujos dados acumulados para o ano de 2017 foram o ponto de partida para os balanços materiais. Na tabela C5 (Apêndice C.3.1), encontra-se uma sistematização dos dados inicialmente recolhidos.

4.3. Balanços materiais intermédios

De modo a determinar os caudais das correntes aquosas do atual circuito de águas da instalação, figura 8, é necessária a realização de uma série de balanços materiais intermediários aos diferentes processos que constituem os as unidades de produção de PVC, representados em detalhe nas figuras 6 e 7, bem como aos serviços auxiliares à produção. Os caudais mássicos de todas as correntes mencionadas nestes balanços, encontram-se representados nas tabelas C5 (Apêndice C.3.1.) e C6 (Apêndice C.3.2.).

- Geração de vapor

A geração do vapor necessária para a realização da atividade industrial da CIRES, Lda. é efetuada por uma empresa externa, nomeadamente, a BAMISO, Produção e Serviços Energéticos, SA. Na figura 9, apresenta-se uma representação esquemática das correntes envolvidas no processo de geração de vapor.

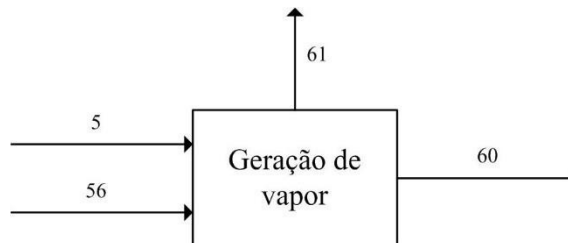


Figura 9- Representação esquemática das correntes do processo de geração de vapor.

Conhecendo o caudal de *makeup* de água desionizada alimentada ao processo (\dot{m}_{C5}), o caudal de condensados recolhidos e reciclados (\dot{m}_{C56}) e a quantidade de vapor gerado ao longo do ano de 2017

(\dot{m}_{C60}), pelo balanço material descrito na equação (7), determinaram-se as perdas de vapor neste processo (\dot{m}_{C61}).

$$\dot{m}_{C61} = \dot{m}_{C5} + \dot{m}_{C56} - \dot{m}_{C60} \quad (7)$$

- Torres de arrefecimento

Parte da água filtrada que entra nas diferentes unidades de produção é direcionada para torres de arrefecimento para ser posteriormente aplicada numa extensa rede de permutadores de calor (PC). Na CIRES, Lda. existem dois conjuntos de torres de arrefecimento, um que alimenta exclusivamente o PS-2 e outro que alimenta tanto o PS-1 como o PE. Note-se, no entanto, que o funcionamento deste tipo de equipamento é idêntico em ambos os casos.

Água filtrada arrefecida, proveniente de torres de arrefecimento, é distribuída pelas instalações num circuito semi-fechado de permutadores de calor. Evaporação constante nas torres concentra a água em circulação em sais pelo que é realizada uma constante monitorização desta utilidade. Quando se atinge o valor limite de condutividade ($\approx 800 \mu\text{S/cm}$) aciona-se uma purga e inicia-se nova alimentação de FW às torres garantindo assim a qualidade da água e evitando incrustações e corrosão nas torres e equipamentos a jusante. É importante salientar que se verificam, também, pequenas perdas por derrames. Na figura 10, apresenta-se uma representação esquemática das correntes envolvidas nas torres de arrefecimento do processo.

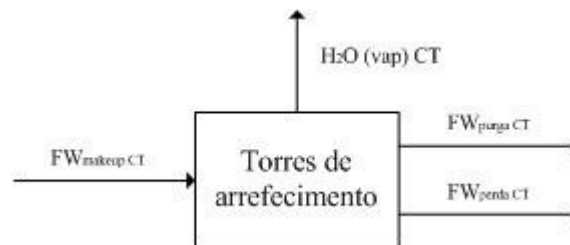


Figura 10- Representação esquemática das correntes do circuito de águas nas torres de arrefecimento.

Os caudais de água filtrada alimentados às torres de arrefecimento ($\dot{m}_{FW_{makeup CT}}$) são contabilizados por caudalímetros e registados periodicamente. Os caudais mássicos mensais registados nas CT ao longo do ano de 2017 são apresentados na tabela C7 (Apêndice C.4) de modo a evidenciar as variações sazonais do consumo de água.

O aumento da concentração de sais na água em circulação pode ser expressa em número de “ciclos de concentração”, conceito traduzido pela equação (8).

$$n_{\text{ciclos}} = \frac{\Lambda_{\text{FW}_{\text{makeup}}}}{\Lambda_{\text{CT}_{\text{purgas}}}} = \frac{\dot{m}_{\text{FW}_{\text{makeup CT}}}}{\dot{m}_{\text{FW}_{\text{purga CT}}}} \quad (8)$$

Sabendo que a condutividade de água filtrada é aproximadamente 100 $\mu\text{S}/\text{cm}$ (tabela 8) e que a condutividade limite é, conseqüentemente, a condutividade das correntes de purga é 800 $\mu\text{S}/\text{cm}$ conclui-se que as torres de arrefecimento purgam a cada 8 ciclos de concentração. Sendo assim, pela equação (8), determinou-se o caudal mássico das purgas das CT para 2017 ($\dot{m}_{\text{FW}_{\text{purga CT}}}$).

Por último, devido à impossibilidade de contabilização das perdas por derrame ($\dot{m}_{\text{FW}_{\text{perda CT}}}$), considerou-se que estas perfazem 10 % do *makeup* de água alimentado. Através de um balanço global ao equipamento (equação (9)) determina-se o caudal de perda de vapor por evaporação nesta unidade processual ($\dot{m}_{\text{H}_2\text{O}(\text{vap}) \text{CT}}$).

$$\dot{m}_{\text{H}_2\text{O}(\text{vap}) \text{CT}} = \dot{m}_{\text{FW}_{\text{makeup CT}}} - \dot{m}_{\text{FW}_{\text{purga CT}}} - \dot{m}_{\text{FW}_{\text{perda CT}}} \quad (9)$$

- Centrífugas

A suspensão, com baixo teor de VCM, parte da coluna de *stripping* para uma centrifugação de modo a remover grande parte da água que contém. Na figura 11, apresenta-se uma representação esquemática das correntes envolvidas nas centrífugas do processo.

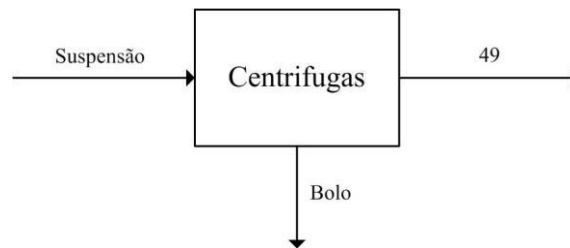


Figura 11- Representação esquemática do circuito de águas nas centrífugas das unidades de produção de S-PVC.

Sabendo a produção anual de cada *grade* de PVC produzido na CIRES, Lda. (\dot{m}_{grade_i}), tabela C1 (Apêndice C.1.), e respetivo conteúdo de sólidos à entrada e à saída deste equipamento ($x_{\text{sol In}}$ e $x_{\text{sol Out}}$), tabela C3 (Apêndice C.2.), considerando que o produto final contém no máximo 0,1 % de água ($x_{\text{H}_2\text{O PVC seco}}$), pela da equação (10), determinou-se o caudal mássico total de efluente aquoso resultante da centrifugação (\dot{m}_{C49}). Note-se que NG representa o número total de *grades* de PVC produzidos.

Seguidamente, pela equação (11), determinou-se o caudal mássico de água no bolo produzido pelas centrífugas das unidades de produção de PVC em suspensão ($\dot{m}_{\text{H}_2\text{O}(\text{liq.}) \text{bolo}}$) e, pela equação (12), determinou-se o caudal mássico de água alimentado a este processo ($\dot{m}_{\text{H}_2\text{O}(\text{liq.}) \text{suspensão}}$).

$$\dot{m}_{C49} = \sum_{i=1}^{NG} \dot{m}_{grade_i} \cdot \left(\frac{1}{x_{Sol In}} - \frac{1}{x_{Sol Out}} \right) \cdot (1 - x_{H_2O PVC seco}) \quad (10)$$

$$\dot{m}_{H_2O (liq.) bolo} = \sum_{i=1}^{NG} \dot{m}_{grade_i} \cdot \left(\frac{1}{x_{Sol Out}} \right) \cdot (1 - x_{H_2O PVC seco}) \quad (11)$$

$$\dot{m}_{H_2O (liq.) suspensão} = \dot{m}_{C49} + \dot{m}_{H_2O (liq.) bolo} \quad (12)$$

Por fim, conhecendo o caudal mássico total de efluente aquoso resultante da centrifugação (\dot{m}_{C49}) e o caudal de efluente aquoso resultante da centrifugação que alimenta o serviço auxiliar de produção de RDW (\dot{m}_{C57}), pela equação (13) determinou-se o caudal de efluente aquoso das centrifugas enviado para a SIMRIA (\dot{m}_{C50}).

$$\dot{m}_{50} = \dot{m}_{49} - \dot{m}_{57} \quad (13)$$

- Secagem em leito fluidizado e lavadores de gases

O bolo resultante da centrifugação ($\dot{m}_{H_2O (liq.) bolo}$) segue para secagens em leito fluidizado das quais se obtém o produto final seco (\dot{m}_{S-PVC}). Ademais, de modo a minimizar a quantidade de partículas de PVC no ar da secagem emitido para a atmosfera, este é posteriormente alimentado a lavadores de gases. Na figura 12, apresenta-se um esquema das correntes envolvidas no processo de secagem.

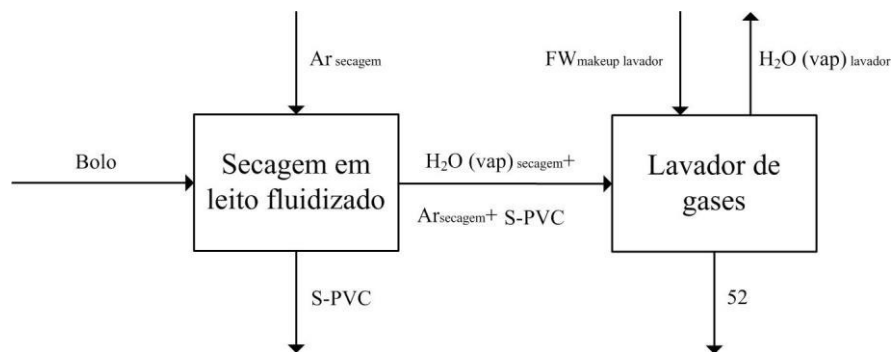


Figura 12- Representação esquemática das correntes do processo de secagem de S-PVC.

Inicialmente, sabendo a produção anual de cada *grade* de S-PVC produzido na CIRES, Lda. (\dot{m}_{grade_i}) e respetivo conteúdo de sólidos da corrente de entrada da secagem e saída das centrífugas ($x_{Sol Out}$), através da equação (14), calculou-se o caudal mássico de água emitido pelas secagens ($\dot{m}_{H_2O (vap.)secagem}$).

$$\dot{m}_{\text{H}_2\text{O (vap.)secagem}} = \sum_{i=1}^{NG} \dot{m}_{grade_i} \cdot \left(\frac{1}{x_{\text{Sol Out}}} \right) \cdot (1 - x_{\text{H}_2\text{O PVC seco}}) - \dot{m}_{grade_i} \cdot (1 - x_{\text{H}_2\text{O PVC seco}}) \quad (14)$$

Seguidamente, sabendo o caudal de ar aquecido alimentado a cada secagem ($\dot{m}_{\text{Ar secagem}}$), considerando que o ar emitido pelos lavadores de gases se encontra saturado de água, pelas equações (15)-(17), determinou-se o caudal mássico de água vaporizada nos lavadores ($\dot{m}_{\text{H}_2\text{O (vap) lavador}}$). Na tabela C8 (Apêndice C.5.) encontram-se as temperaturas de cada secagem ($T_{\text{secagem}} (^{\circ}\text{C})$) bem como a pressão de vapor associada ($P_{\text{vap}} (\text{bar})$), calculada pela equação de Antoine (equação (15)).^[30]

$$P_{\text{vap}} (\text{bar}) = 10^{\frac{8,10765 - \frac{1750,286}{235 + T_{\text{secagem}} (^{\circ}\text{C})}}{750,062}} \quad (15)$$

$$x_{\text{H}_2\text{O no ar saturado dos lavadores}} = \frac{18,02}{28,97} \cdot \frac{P_{\text{vap}} (\text{bar})}{1,01325 - P_{\text{vap}} (\text{bar})} \quad (16)$$

$$\dot{m}_{\text{H}_2\text{O (vap) lavador}} = \dot{m}_{\text{Ar secagem}} \cdot x_{\text{H}_2\text{O no ar saturado dos scrubbers}} \quad (17)$$

Por último, sabendo o caudal de *makeup* de água alimentado aos lavadores ($\dot{m}_{\text{FW}_{\text{makeup lavador}}}$), pela equação (18), determinou-se o caudal mássico total de efluente contaminado resultante (\dot{m}_{C52}).

$$\dot{m}_{\text{C52}} = \dot{m}_{\text{H}_2\text{O (vap) secagem}} + \dot{m}_{\text{FW}_{\text{makeup lavador}}} - \dot{m}_{\text{H}_2\text{O (vap) lavador}} \quad (18)$$

- Atomizadores

No caso do processo de polimerização em emulsão, o efluente é inicialmente disperso por um atomizador (“*Spray Dryer*”) e posteriormente seco através de ar quente. Na figura 13, apresenta-se um esquema das correntes envolvidas no processo de secagem por atomização.

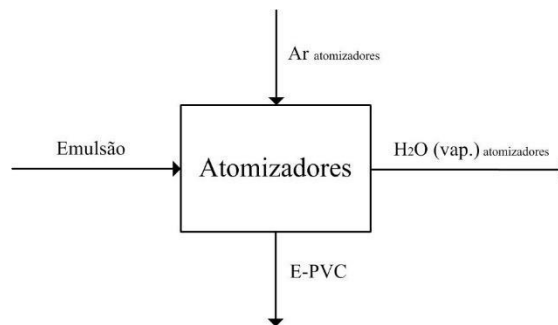


Figura 13- Representação esquemática das correntes do processo de secagem por atomização.

No processo de secagem por atomização, 99,9% a água contida na suspensão alimentada ao atomizador é vaporizada. Assim, sabendo a produção anual de cada *grade* de E-PVC produzido na CIRES, Lda. (\dot{m}_{grade_i}), tabela C2 (Apêndice C.1.) e o conteúdo de sólidos à saída deste equipamento ($x_{sol\ Out}$), tabela C4 (Apêndice C.2.), através da equação (19), calculou-se o caudal mássico de água vaporizada na secagem por atomização ($\dot{m}_{H_2O\ (vap)\ atomizadores}$).

$$\dot{m}_{H_2O\ (vap)\ atomizadores} = \sum_{i=1}^{NG} \dot{m}_{grade_i} \cdot \left(\frac{1}{x_{sol\ Out}} \right) \cdot (1 - x_{H_2O\ PVC\ seco}) - \dot{m}_{grade_i} \cdot (1 - x_{H_2O\ PVC\ seco}) \quad (19)$$

Conhecendo a produção anual de E-PVC para 2017 (\dot{m}_{E-PVC}), para um conteúdo limite de 0,1% de água no polímero seco ($x_{H_2O\ PVC\ seco}$), pela equação (20) determina-se o caudal mássico de água no total de E-PVC produzido em 2017 ($\dot{m}_{H_2O\ (liq.)\ E-PVC}$). Por fim, pela equação (21) determinou-se o caudal mássico de água na emulsão alimentada ao atomizador ($\dot{m}_{H_2O\ (liq.)\ emulsão}$).

$$\dot{m}_{H_2O\ (liq.)\ E-PVC} = \dot{m}_{E-PVC} \cdot x_{H_2O\ PVC\ seco} \quad (20)$$

$$\dot{m}_{H_2O\ (liq.)\ emulsão} = \dot{m}_{H_2O\ (vap.)\ atomizadores} + \dot{m}_{H_2O\ (liq.)\ E-PVC} \quad (21)$$

- Perdas de vapor processuais

Ao longo do processo ocorrem várias perdas de água sob a forma de vapor, algumas das quais já determinadas ($\dot{m}_{H_2O\ (vap)CT}$, $\dot{m}_{H_2O\ (vap.)\ atomizadores}$, $\dot{m}_{H_2O\ (vap.)\ lavadores}$) às quais se somam o vapor perdido por evaporação *flash* (M_v). Estas perdas são calculadas através da equação (22), em que M consiste no caudal de condensados, h_{f_2} é a entalpia do fluido líquido antes da evaporação a uma pressão de 3 bar (2676,0 kJ/kg), h_{f_4} é a entalpia do fluido líquido após a evaporação à pressão atmosférica (604,70 kJ/kg) e h_{v_4} é a entalpia do fluido vaporizado à pressão de atmosférica (419,10 kJ/kg).

$$M_v = M \cdot \frac{(h_{f_2} - h_{f_4})}{h_{v_4}} \quad (22)$$

Para um caudal de condensados de 10.690 kg/h em 2017, obtém-se 6.228 toneladas de vapor *flash* evaporadas. Deste modo, conclui-se que o caudal cumulativo das correntes 22, 26 e 30 foi de 229.650 toneladas.

Note-se que as perdas de vapor referidas se tratam apenas de perdas verificadas nas unidades de produção de PVC e, como tal, perdas de vapor verificadas na geração de vapor são contabilizadas individualmente.

- Perdas de água não recuperáveis

Ao longo de toda a instalação existem canais de escoamento para águas não contaminadas com polímero, vulgo águas pluviais. Estas águas são direcionadas para um tanque de sedimentação isolado e posteriormente enviadas para uma vala hidráulica e removidas da fábrica. Por vezes, parte do efluente aquoso, maioritariamente condensados não recuperados, é erroneamente enviado para estes canais e não contabilizado.

De modo a estimar o caudal mássico de efluente tratado como águas pluviais, considera-se a diferença entre as perdas reais e conhecidas de condensados e as perdas ideais de condensados considerando que os as colunas de desabsorção de efluentes como único consumidor de vapor. Assim, sabendo que o consumo de vapor nas colunas de desabsorção foi de 50.584 toneladas e que as perdas reais de condensados (que coincidem com o *makeup* de água alimentado à caldeira para a geração de vapor) foram de 71.227 toneladas, estima-se 32.532 toneladas de perdas totais de condensados quer por *flash* quer para águas pluviais. Subtraindo a este valor o caudal de perdas de vapor por *flash*, já estimado, conclui-se que, houve uma perda de 26.304 toneladas de água para canais pluviais, em 2017. Esta perda, aliada à perda de água nas torres de arrefecimento e à perda de água no produto final leva a uma perda total de água não recuperável de 30.984 toneladas, perfazendo o caudal cumulativo das correntes 23, 27 e 31.

- Perdas de água recuperáveis

Como já referido, certas correntes, nomeadamente as correntes de purga das torres de arrefecimento das unidades de produção, podem ser recuperadas. Essas correntes, 21,25 e 29, já caracterizadas por balanços materiais intermédios, perfazem um volume total de 19.127 de toneladas, em 2017.

- Água da chuva

Ao longo da instalação existem canais de escoamento para efluente aquoso, contaminado com polímero, para posterior integração com o restante efluente processual em tanques de sedimentação garantindo assim a recuperação de parte do produto. Esses canais encontram-se expostos ao meio ambiente e, em caso de queda de chuva, canalizam essa água de modo idêntico. Esta entrada de água no processo é indesejada uma vez que aumenta o volume total de efluente a enviar para a SIMRIA, e respetivos custos de tratamento.

Sabendo que o valor da pluviosidade média registada para o ano de 2017 foi de 0,72 m³/m², tabela C9 (Apêndice C.6.)^[31], e que a área total de canais de escoamento é aproximadamente 1.907 m², estima-se que para esse ano 1.432 toneladas de água da chuva foram incorporadas no processo pelas correntes 24, 28 e 32. Considerando que toda a água da chuva incorporada no processo gera efluente contaminado na mesma medida então conclui-se que o caudal de água da chuva contaminada (\dot{m}_{C54}) foi igualmente 1.432 toneladas para 2017.

4.4. Balanço material global

Efetuada os balanços materiais intermédios às diferentes unidades processuais da instalação, procedeu-se à realização do balanço material global à instalação (equação (23)) de modo a determinar o caudal da corrente total de efluente enviado para a SIMRIA, em 2017 (\dot{m}_{C55} calculado por BM). Deste modo determinou-se um caudal total de efluente de 498.709 toneladas. Na tabela 9, apresenta-se uma breve sistematização dos caudais mássicos das correntes de entrada e saída da instalação.

$$\begin{aligned} \dot{m}_{C55 \text{ calculado por BM}} = & \dot{m}_{C1} + \dot{m}_{C24} + \dot{m}_{C28} + \dot{m}_{C32} - \dot{m}_{C8} - \dot{m}_{C21} \\ & - \dot{m}_{C22} - \dot{m}_{C23} - \dot{m}_{C25} - \dot{m}_{C26} - \dot{m}_{C27} - \dot{m}_{C29} - \dot{m}_{C30} - \dot{m}_{C31} - \dot{m}_{C61} \end{aligned} \quad (23)$$

Tabela 9- Caracterização das correntes de entrada e saída da instalação.

	Corrente	Caudal mássico (t/ ano 2017)
Entradas	1	939.337
	24+28+32	1.432
Saídas	8	155.577
	21+25+29	19.127
	22+26+30	229.650
	23+27+31	30.984
	55	498.709
	61	6.724

Por fim, sabendo que o caudal mássico total de efluente aquoso efetivamente enviado para a SIMRIA em 2017 e contabilizado pela CIRES, Lda. (\dot{m}_{C55} contabilizado) foi de 514.748 toneladas, pela equação (24), determina-se um desvio de 3,1% associado ao resultado do balanço material global.

$$\text{Desvio (\%)} = \frac{\dot{m}_{C55 \text{ contabilizado}} - \dot{m}_{C55 \text{ calculado por BM}}}{\dot{m}_{C55 \text{ contabilizado}}} \quad (24)$$

Trata-se um desvio teórico bastante reduzido, pelo que indica que os caudais mássicos calculados são válidos e que as estimativas e aproximações realizadas ao longo do cálculo dos balanços materiais estão corretas.

4.5. Balanço material ao efluente da instalação

O balanço material ao circuito de águas da instalação foi resolvido de modo a calcular caudais mássicos não medidos e validar o resultado. Procede-se agora à realização do balanço material ao efluente contaminado com PVC, cujos limites se encontram representados pela caixa A da figura 8, de modo a validar as estimativas de caudais mássicos de EW gerado. Parte dos balanços materiais intermédios necessários para esta etapa já foram resolvidos e os caudais mássicos necessários encontram-se nas tabelas C5 (Apêndice C.3.1.) e C6 (Apêndice C.3.2.).

As únicas unidades processuais que geram efluente aquoso são as centrífugas (\dot{m}_{C50}), os lavadores de gases (\dot{m}_{C52}), o stripping de efluentes (\dot{m}_{C51}) e o serviço auxiliar de produção de RDW (\dot{m}_{C58}), caudais estes conhecidos. A queda de chuva na instalação gera efluente contaminado, cujo caudal (\dot{m}_{C54}) também já foi determinado. Deste modo, as únicas correntes de EW não contabilizadas são as correntes de FW e DW utilizadas ao longo do processo essencialmente para lavagens. Mais uma vez realizam-se balanços intermédios de modo a determinar caudais de correntes chave.

- FW utilizada em lavagens

Considerando que toda a FW utilizada para lavagens no processo é o excedente da quantidade total de FW enviada às unidades de produção (\dot{m}_{C2}), mas não utilizada nas únicas aplicações quantificadas de FW, nomeadamente como *makeup* das torres de arrefecimento ($\dot{m}_{FW_{makeup\ CT}}$) e dos lavadores de gases ($\dot{m}_{FW_{makeup\ lavador}}$), pela equação (25) determina-se o caudal de FW utilizado para lavagens ($\dot{m}_{FW_{lavagens}}$).

$$\dot{m}_{FW_{lavagens}} = \dot{m}_{C2} - \dot{m}_{FW_{makeup\ CT}} - \dot{m}_{FW_{makeup\ lavador}} \quad (25)$$

- DW utilizada em lavagens

De modo a determinar qual o volume de DW gasto em lavagens ao longo do ano de 2017, recorreu-se a uma estimativa bruta das diferentes utilizações de DW por parte do departamento de produção da empresa. Essas estimativas encontram-se na tabela C10 (Apêndice C.7.).

Assumindo que todas as "outras utilizações" referidas são lavagens com DW, a soma destes valores consiste no caudal de DW utilizado em lavagens ($\dot{m}_{DW_{lavagens}}$), perfazendo um volume total de 74.376 toneladas.

Deste modo, o caudal mássico de efluente contaminado produzido em lavagens ao longo da instalação fabril (\dot{m}_{C53}) resulta da soma dos caudais de FW e DW utilizados para este fim, perfazendo um volume de 130.154 toneladas em 2017.

- Balanço material ao efluente aquoso

Pela equação (26), determina-se o caudal mássico de efluente aquoso gerado em 2017 na CIRES, Lda..

$$\dot{m}_{C55 \text{ calculado por BM ao efluente}} = \dot{m}_{C50} + \dot{m}_{C51} + \dot{m}_{C52} + \dot{m}_{53} + \dot{m}_{C54} + \dot{m}_{C58} \quad (26)$$

Deste modo determinou-se um caudal total de efluente de 447.224 toneladas. Mais uma vez, sabendo que o caudal mássico total de efluente aquoso efetivamente enviado para a SIMRIA em 2017 e contabilizado pela CIRES, Lda. ($\dot{m}_{C55 \text{ contabilizado}}$) foi de 514.748 toneladas, pela equação (27), determina-se um desvio de 13,1% associado ao resultado do balanço material global ao efluente aquoso.

$$\text{Desvio (\%)} = \frac{\dot{m}_{C55 \text{ contabilizado}} - \dot{m}_{C55 \text{ calculado por BM ao efluente}}}{\dot{m}_{C55 \text{ contabilizado}}} \quad (27)$$

Trata-se um desvio considerável o que indica erros nas aproximações feitas, mais certamente na estimativa do caudal DW utilizado em lavagens. De modo a minimizar este desvio, no subcapítulo 4.6. propõe-se a instalação de caudalímetros em pontos chave da instalação bem como uma metodologia para a sua implementação.

4.6. Proposta para instalação de caudalímetros na instalação

De modo a conseguir uma monitorização mais eficiente do consumo de água ao longo da instalação fabril, uma gestão mais eficiente desta utilidade e possivelmente minimizar o desvio observado nos cálculos do balanço material ao efluente da instalação propõe-se, neste capítulo, a instalação de caudalímetros em pontos chave do processo. Note-se que as propostas são apresentadas por ordem prioritária.

- 1) Instalação de caudalímetros à entrada de cada uma das unidades de produção de PVC, para correntes de FW e DW: Um dado fulcral para os balanços materiais é o volume de água que entra na instalação fabril. Apesar deste caudal total anual ser conhecido e registado, a sua posterior divisão entre as três unidades processuais é estimada pelo departamento de produção da CIRES, Lda. baseado nas necessidades dos três processos de produção de PVC. Este valor é crítico uma vez que caudais ao longo de todo o processo dependem deste.

- 2) Instalação de um caudalímetro a montante da rede de combate a incêndios: Ao longo do ano, são pontualmente realizados simulacros de combate a incêndio e a quantidade de água gasta é considerável e não contabilizada. Na sua totalidade a água gasta para este fim constitui um dos maiores consumidores de água e, como tal, a sua contabilização permitirá uma gestão mais eficiente da água no processo.
- 3) Instalação de caudalímetros nas correntes de entrada de água de lavagem nos reatores: Os reatores são lavados no final de cada polimerização para preparar o equipamento para um novo ciclo de produção. São lavados durante um intervalo de tempo estipulado, mas o caudal não é medido. Uma vez que se trata de uma das utilizações de água mais volumosa, a sua monitorização é indispensável.
- 4) Instalação de caudalímetros nas correntes de entrada de água de lavagem nas secagens em leito fluidizado: Os secadores são lavados mensalmente, mais uma vez durante um intervalo de tempo estipulado, levando a um gasto considerável de água. A sua contabilização é essencial para uma boa gestão desta utilidade.
- 5) Instalação de caudalímetros nas correntes de *makeup* dos lavadores de gases: O caudal de água de *makeup* consumida nos lavadores de gases é monitorizado através de contadores. Este tipo de equipamentos contabiliza continuamente o caudal de água alimentado, mas a sua leitura tem de ser feita diretamente junto ao equipamento. Assim sendo, propõe-se a substituição do contador por um caudalímetro, cuja consulta pode ser realizada na plataforma informática da CIRES, Lda., para melhor gestão de consumo neste equipamento.
- 6) Instalação de um caudalímetro na corrente de efluente total das centrífugas: Atualmente o caudal total de efluente das centrífugas é estimado, com um determinado erro associado. A instalação de um caudalímetro nesta corrente permite determinar rigorosamente este caudal e, associado ao caudalímetro já instalado na corrente de entrada do serviço auxiliar de produção de RDW, permite determinar, por diferença, o caudal de efluente das centrífugas a enviar para a SIMRIA (ver figura 8).

5. Cenários propostos para a gestão de água numa unidade de produção de PVC

Em conformidade com o objetivo da presente dissertação e baseado na compilação de dados apresentada no apêndice C, propõem-se três possíveis cenários que visam a redução do consumo de água da instalação, a geração de efluente da instalação e o aumento da poupança associada através de estratégias de reutilização, tratamento, reciclo e integração mássica de água atualmente descartada. Os cenários considerados são seguidamente apresentados por ordem crescente de complexidade.

Inicialmente propõe-se um cenário 0, figura 14, que consiste na integração mássica direta de correntes com elevada carga salina mas com reduzida carga orgânica, nomeadamente, a combinação das correntes de purga das torres de arrefecimento e do rejeitado da unidade de osmose inversa e ultrafiltração. Esta nova utilidade, FW2, poderá ser posteriormente utilizada em detrimento de FW fresca em aplicações como: FW_{makeup} nos *scrubbers*, para a rega de jardins, em diversos tipos de lavagens ou para integração direta no tanque de receção de FW até uma condutividade limite de 200 $\mu\text{S}/\text{cm}$.

Já num cenário 1, figura 15, propõe-se o tratamento parcial do efluente contaminado das centrífugas e das correntes de perda do serviço auxiliar de produção de RDW, para posterior integração com FW fresca. Trata-se, neste caso, da combinação de correntes com uma carga orgânica e salina substanciais mas bastante inferiores às verificadas no efluente total enviado atualmente para a SIMRIA e, como tal, com um tratamento associado menos exigente.

Por fim, propõe-se um cenário 2, em que todo o efluente contaminado recuperado é tratado para posterior reciclo e integração direta com a FW fresca. Neste caso, trata-se de uma corrente bastante contaminada com PVC, com uma carga orgânica e salina considerável e consequentemente com um tratamento associado exigente.

Na tabela 10, apresenta-se a caracterização das correntes de efluente enviadas diretamente para integração ou tratamento em cada cenário. A negrito destacam-se os valores mais importantes para a consequente proposta de integração e/ou tratamento para os diferentes cenários.

Tabela 10- Caracterização do efluente enviado diretamente para integração ou tratamento de cada cenário.

	Cenário 0 (FW2)	Cenário 1	Cenário 2
Caudal anual (t/ano)	140.580	206.195	498.709
Caudal horário (m ³ /h)	16,2	24,1	58,2
CBO ₅ (ppm)	1	78	118
CQO (ppm)	4	162	485
Carga salina (ppm)	199	6	-
Sólidos dissolvidos (ppm)	516	-	-
Sólidos em suspensão (ppm)	5	204	225
Condutividade, 25°C (µS/cm)	603	207	-
pH	9	7	8
Óleos e gorduras (ppm)	-	-	5
Hidrocarbonetos (ppm)	-	-	3

5.1. Caracterização de efluentes industriais

Considerando águas residuais não tóxicas, o que é o caso dos efluentes em questão, existem parâmetros distintos utilizados para a sua caracterização. Embora desejável, uma completa caracterização de efluentes nem sempre é necessária ou possível. Deste modo, parâmetros como a carência química de oxigênio (CQO), a carência bioquímica de oxigênio (CBO₅) e o conteúdo de sólidos suspensos total (SST) são frequentemente suficientes.^[24]

A presença de compostos orgânicos em efluentes é convencionalmente traduzida em termos de CBO₅ e/ou CQO. O CBO₅, é um parâmetro representativo da quantidade de oxigênio necessária para a oxidação bioquímica da matéria orgânica (conversão em CO₂) em cinco dias e, deste modo, um indicador da concentração mássica de compostos orgânicos biodegradáveis.^[32] Todavia, uma vez que nem todos os compostos químicos são biodegradáveis, é necessário avaliar o CQO, parâmetro representativo da quantidade de oxigênio necessária para a oxidação total da matéria orgânica. Este é um indicador da concentração mássica de compostos orgânicos, claramente, sempre superior ao valor de CBO₅ presente numa mesma amostra.^[32] Deste modo, a carência química de oxigênio é destacada como o parâmetro mais eficaz para melhor precisão na avaliação da qualidade de águas residuais. Note-se no entanto, que certos compostos como benzeno e seus derivados, sendo substâncias de difícil oxidação completa, tornam o valor de CQO por vezes incompleto e impreciso. Ademais, compostos inorgânicos tais como sulfitos e ferro (II) também sofrem oxidação química pelo que a sua concentração é incorporada no valor de CQO. Deste modo, o valor de CQO em alguns casos não é verdadeiramente representativo da presença de compostos orgânicos em águas residuais.^{[24],[28]}

Regra geral, quanto maior o valor de CQO em água residuais, mais difícil o tratamento associado. Contudo, a medição do CBO₅ pode auxiliar na decisão entre tratamentos químicos, bioquímicos ou uma combinação de ambos. Tal é determinado pela proporção entre CBO e CQO, a qual varia com a utilização de processos de biodegradação e conseqüente diminuição do CBO presente.^[24]

Os sólidos suspensos totais correspondem a matéria em suspensão presente em águas naturais, de processo ou residuais, como colóides ou devido ao movimento das águas. É um bom indicador da contaminação de águas residuais na medida em que poluentes e substâncias patogênicas podem aderir à superfície destas partículas. Quanto menor o tamanho das partículas, maior a correspondente área superficial por massa de sólidos e geralmente maior será a carga de poluentes.^[24]

Uma vez que no processo em estudo não se verifica a presença de compostos orgânicos voláteis (COV) ou substâncias prioritárias, que apresentam um risco significativo para o ambiente aquático ou por seu intermédio^[32], os parâmetros mais relevantes para seleção de metodologias tratamento de águas residuais industriais no processo de produção de PVC são precisamente o CBO₅, o CQO e os SST.^[24]

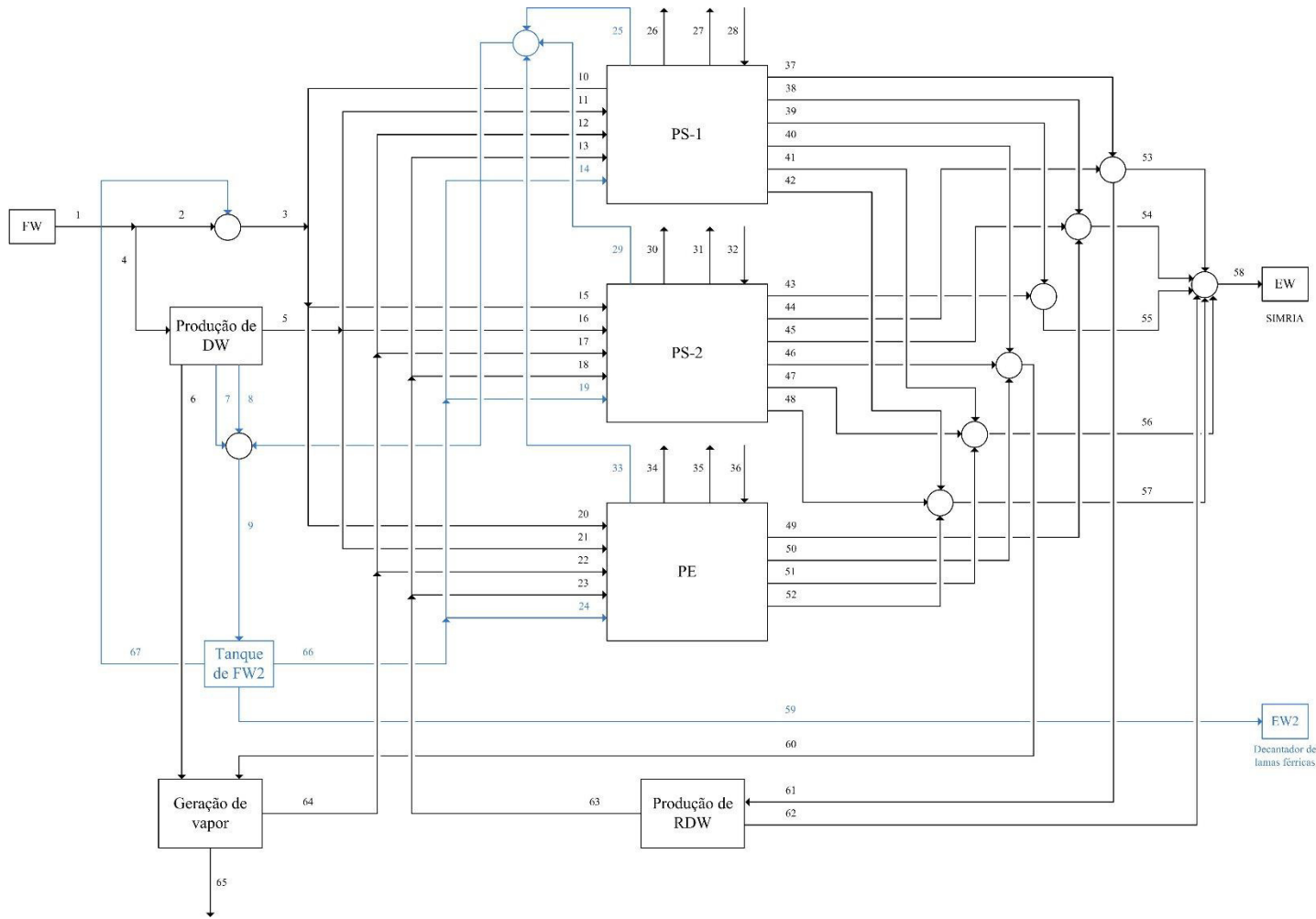
Na tabela 11, apresentam-se os valores de emissão associadas às melhores técnicas disponíveis (VEA-MTD) aplicáveis a emissões diretas de CQO, CBO₅ e SST para o meio recetor, permitidos por lei na União Europeia.^[32]

Tabela 11-Valores de emissão permitidos, pela União Europeia, associadas às melhores técnicas disponíveis (VEA-MTD).^[32]

Parâmetro	VEA-MTD (média anual)
Carência química de oxigênio (CQO)	30-100 mg/L
Carência bioquímica de oxigênio (CBO)	≤20 mg/L
Sólidos suspensos totais (SST)	5,0-35 mg/L

Deste modo, o volume total de água residual industrial a tratar bem como uma análise química detalhada é essencial de modo a conceptualizar planos de tratamento, reciclagem e reutilização.

5.2. Cenário 0: Recuperação de FW das CT e ROs para formação de FW2



Legenda da figura 14:

1-	Entrada de FW da ADRA	35-	Perdas de água não recuperáveis no PE
2-	FW fresca a enviar para as unidades de produção	36-	Água da chuva incorporada no PE
3-	Combinação de FW fresca com FW2 a enviar para as unidades de produção	37-	EW das centrifugas do PS-1
4-	FW enviada para produção de DW	38-	EW das colunas de <i>stripping</i> de efluentes do PS-1
5-	DW total a enviar para as unidades de produção	39-	EW proveniente dos lavadores de gases do PS-1
6-	DW utilizada para a geração de vapor	40-	Condensados recolhidos no PS-1
7-	Lavagens das ROs	41-	Água de lavagens contaminada com PVC (EW) do PS-1
8-	Rejeitado das ROs	42-	Água da chuva contaminada com PVC (EW) do PS-1
9-	Combinação das correntes de lavagem e rejeitado das ROs	43-	EW dos lavadores de gases do PS-2
10-	FW utilizada no PS-1	44-	EW das centrifugas do PS-2
11-	DW utilizada no PS-1	45-	EW das colunas de <i>stripping</i> de efluentes do PS-2
12-	Vapor utilizado no PS-1	46-	Condensados recolhidos no PS-2
13-	RDW utilizada no PS-1	47-	Água de lavagens contaminada com PVC (EW) do PS-2
14-	FW2 utilizada no PS-1	48-	Água da chuva contaminada com PVC (EW) do PS-2
15-	FW utilizada no PS-2	49-	EW das colunas de <i>stripping</i> de efluentes do PE
16-	DW utilizada no PS-2	50-	Condensados recolhidos no PE
17-	Vapor utilizado no PS-2	51-	Água de lavagens contaminada com PVC (EW) do PE
18-	RDW utilizada no PS-2	52-	Água da chuva contaminada com PVC (EW) do PE
19-	FW2 utilizada no PS-2	53-	EW das centrifugas enviado para a SIMRIA
20-	FW utilizada no PE	54-	EW total recolhido das colunas de <i>stripping</i>
21-	DW utilizada no PE	55-	EW total recolhido dos lavadores de gases
22-	Vapor utilizado no PE	56-	Água de lavagens total contaminada com PVC (EW)
23-	RDW utilizada no PE	57-	Água da chuva total contaminada com PVC (EW)
24-	FW2 utilizada no PE	58-	EW total a enviar para a SIMRIA
25-	Perdas de água recuperáveis no PS-1	59-	Perda de FW2
26-	Perdas de vapor não recuperáveis no PS-1	60-	Total de condensados recolhidos
27-	Perdas de água não recuperáveis no PS-1	61-	EW recolhido das centrifugas para produção de RDW
28-	Água da chuva incorporada no PS-1	62-	Perdas na produção de RDW
29-	Perdas de água recuperáveis no PS-2	63-	RDW total a enviar para as unidades de produção
30-	Perdas de vapor não recuperáveis no PS-2	64-	Vapor total produzido a enviar para as unidades de produção
31-	Perdas de água não recuperáveis no PS-2	65-	Perdas de vapor na geração de vapor
32-	Água da chuva incorporada no PS-2	66-	FW2 total a enviar para o processo
33-	Perdas de água recuperáveis no PE	67-	FW2 a integrar com FW fresca
34-	Perdas de vapor não recuperáveis no PE		

Figura 14- Cenário 0: Recuperação de FW das CT e ROs para formação de FW2

5.2.1. Integração mássica da nova utilidade (FW2)

Como já referido, o cenário 0, figura 14, consiste na integração mássica direta de correntes com elevada carga salina, mas com diminuta carga orgânica, nomeadamente, a combinação das correntes de purga das torres de arrefecimento e do rejeitado da unidade de osmose inversa e ultrafiltração. Esta nova utilidade, FW2, poderá ser posteriormente utilizada em detrimento de FW fresca em diversas aplicações. Na tabela 12, encontram-se as potenciais utilizações da nova utilidade bem como uma estimativa do respetivo consumo.

Tabela 12- Potenciais utilizações da nova utilidade FW2.

Aplicações de FW2	Caudal anual (t/ano)	Caudal horário (m ³ /h)
Saneamento	660	0,08
Jardins	3.683	0,42
<i>Scrubbers</i> PS-1	17.414	2,06
<i>Scrubbers</i> PS-2	41.793	4,95
Lavagem da torre de recuperação CL-2301	2.177	0,25
Lavagem da torre de recuperação CL-1301	1.088	0,13
Lavagem das Secagens	593	0,07
Lavagem de Pavimento	106	0,01
Tanque FW	64.428	7,43
Total	131.942	15,40

Para aplicações como água de *makeup* nos *scrubbers*, lavagem das torres de arrefecimento ou lavagem das secagens, o caudal de água utilizado é regularmente monitorizado e registado pelo que, para fins de integração mássica de FW2, foi considerado idêntico. Por outro lado, para as restantes aplicações, menos nobres, tal não acontece. Neste caso, o caudal mássico anual de água associado foi estimado.

Para utilizações em instalações sanitárias, nomeadamente para saneamento, considerando 10 L por descarga e 2,6 descargas diárias^{[34],[35]} por trabalhador, sabendo que operam diariamente 70 trabalhadores na instalação ou infraestrutura circundante ao longo de 350 dias por ano, estima-se um caudal anual de 660 toneladas.

Quanto ao caudal de rega dos jardins da fábrica, sabendo que a instalação tem 1.692 m² de área relvada e considerando que o caudal médio de rega diário cumpre as necessidades hídricas da planta para a região centro (6 mm de água/dia)^[36], pela equação (28) estima-se um caudal anual de 3.683 toneladas.

$$\dot{m}_{\text{rega}} = 6 \cdot 1.692 \cdot 350 \cdot \rho_{\text{água}} \cdot 10^{-6} \quad (28)$$

De modo a estimar o caudal médio gasto a cada lavagem na instalação (pavimento e exterior de equipamento, especialmente) realizaram-se medições experimentais para estimar o caudal médio de uma mangueira da instalação. Os valores experimentais registados encontram-se na tabela E1 (Apêndice E). Assim sendo, para um caudal médio de 0,04 t/min, considerando que se realizam 5 lavagens semanais, com uma duração média de 10 minutos, conclui-se que se gastam 106 toneladas de água por ano neste tipo de utilização.

Por fim, uma vez que a carga orgânica de FW2 é bastante baixa propõe-se a integração direta de FW2 no tanque de receção da FW até uma condutividade limite de 200 $\mu\text{S/cm}$ (valor médio de condutividade registado para a água que alimentava o processo até 2016, proveniente do rio Antuã). Sabendo que a utilidade apresenta uma condutividade de 603 $\mu\text{S/cm}$ (tabela 10) e que 939.337 toneladas de água fresca alimentada apresentam uma condutividade de 103 $\mu\text{S/cm}$ (tabela 8) pela equação (29) determina-se o caudal de FW2 que é possível integrar sem ultrapassar o limite de condutividade imposto ($\dot{m}_{\text{Tanque FW}}$).

$$\frac{939.337 \cdot 103 + \dot{m}_{\text{Tanque FW}} \cdot 604}{939.337 + \dot{m}_{\text{Tanque FW}}} \leq 200 \mu\text{S/cm} \quad (29)$$

5.2.2. Estimativa de poupança

Para este cenário verifica-se uma poupança associada à diminuição consumo de água fresca mediante a integração de FW2. No entanto, uma vez que as correntes que constituem FW2 são descartadas pelo decantador de lamas férricas, sem custo adicionado, não se verifica uma redução dos custos de tratamento.

Dos 16,2 m^3/h de FW2 disponíveis apenas 15,40 m^3/h são necessários para utilizações previstas e descritas em 5.2.1.. Deste modo, a FW2 não é esgotada e 0,80 m^3/h continuam a ser descartados para o decantador de lamas férricas, sem qualquer custo associado. Sabendo que a FW tem um custo de 0,585 €/m³ e que a utilização de FW2 em detrimento de FW conduz à poupança de 131.942 t/ano de FW então esta hipótese tem uma poupança associada de 74.466 €/ano. Verifica-se uma redução do consumo de água da rede para 807.395 t/ano, correspondente a uma redução de 14% do consumo de água fresca.

Este cenário trata-se do caso mais simples em estudo. Apesar dos valores apresentados não refletirem os custos de investimento ou operação da instalação, cuja determinação rigorosa passaria obrigatoriamente pela realização de ensaios experimentais e cuja realização se encontra fora do

âmbito desta dissertação, devido à baixa exigência tecnológica do cenário 0, em princípio esses custos não seriam tão substanciais.

Atualmente a taxa de reciclagem do processo relativamente à produção anual de PVC ($TR_{PVC,circuito\ atual}$) é de 0,71 e a taxa de reciclagem relativamente ao efluente total enviado para a SIMRIA ($TR_{EW,circuito\ atual}$) é de 0,21, calculadas respetivamente pelas equações (30) e (31).

$$TR_{PVC,circuito\ atual} = \frac{\dot{m}_{reciclo\ de\ RDW}}{\dot{m}_{S-PVC} + \dot{m}_{E-PVC}} \quad (30)$$

$$TR_{EW,circuito\ atual} = \frac{\dot{m}_{reciclo\ de\ RDW}}{\dot{m}_{EW\ SIMRIA}} \quad (31)$$

A implementação do cenário 0 conduz a um aumento das taxas de reciclagem. A nova taxa de reciclagem é 1,05 relativamente à produção anual de PVC (equação (32)) e 0,28 relativamente ao efluente total enviado para a SIMRIA, (equação (33)).

$$TR_{PVC,cenário\ 0} = \frac{\dot{m}_{reciclo\ de\ RDW} + \dot{m}_{reciclo\ de\ FW2}}{\dot{m}_{S-PVC} + \dot{m}_{E-PVC}} \quad (32)$$

$$TR_{EW,cenário\ 0} = \frac{\dot{m}_{reciclo\ de\ RDW} + \dot{m}_{reciclo\ de\ FW2}}{\dot{m}_{EW\ SIMRIA}} \quad (33)$$

Note-se que a corrente de reciclo de FW2 coincide com a utilidade integrada diretamente no tanque de FW.

O aumento das taxas de reciclagem no cenário 0, relativamente às taxas de reciclagem calculadas para o circuito atual de águas na CIRES, Lda., reflete uma maior eficiência na gestão do consumo de água na instalação fabril no cenário 0.

5.3.1. Cenário 1: Recuperação da EW das centrífugas e da produção de RDW

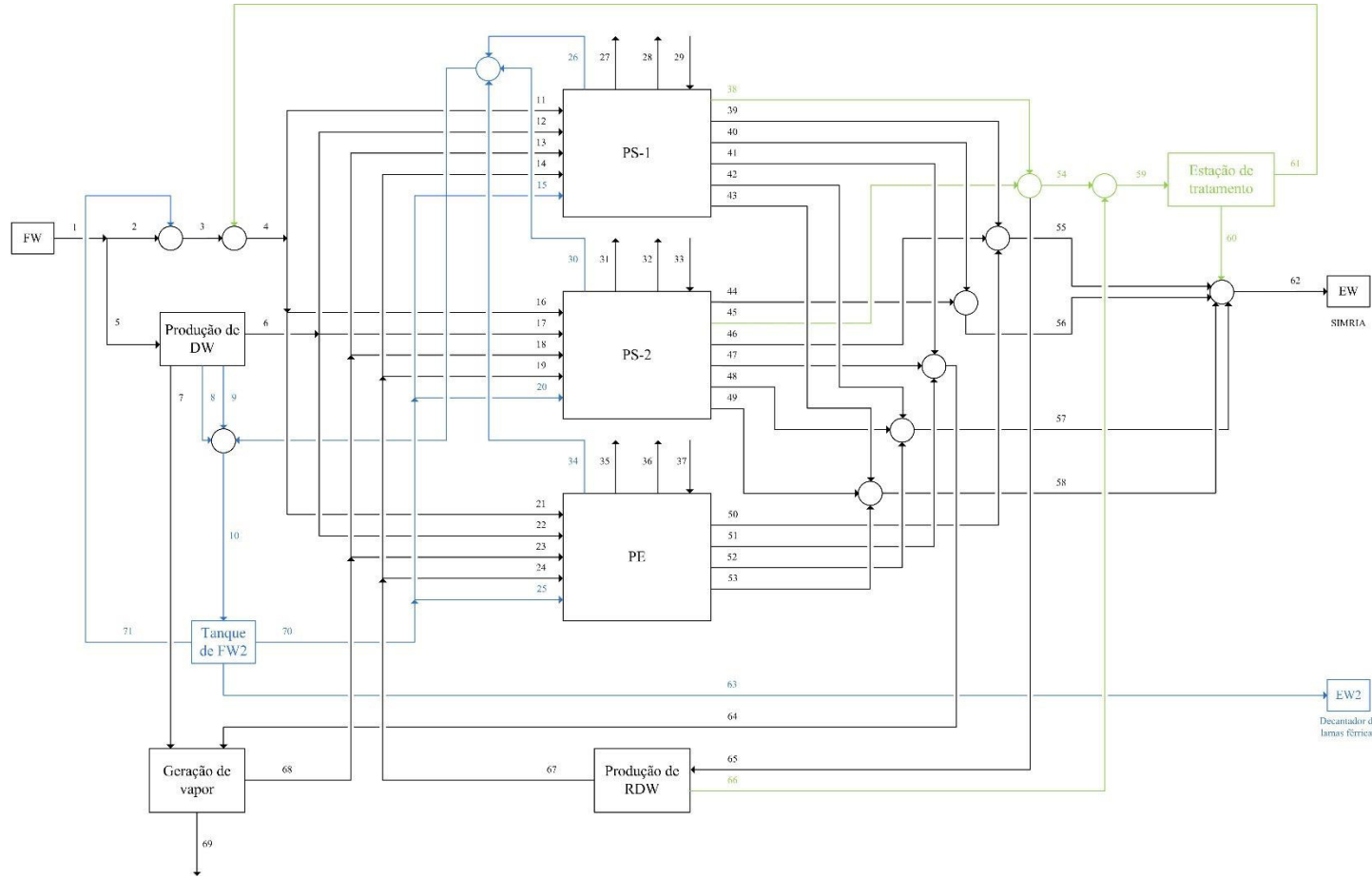


Figura 15- Cenário 1: Recuperação da EW das centrífugas e da produção de RDW.

Legenda da figura 15:

1-	Entrada de FW da ADRA	37-	Água da chuva incorporada no PE
2-	FW fresca a enviar para as unidades de produção	38-	EW das centrífugas do PS-1
3-	Combinação de FW fresca com FW2	39-	EW das colunas de <i>stripping</i> de efluentes do PS-1
4-	Combinação de FW fresca e FW2 disponível após integração com EW tratada a enviar para as unidades de produção	40-	EW proveniente dos lavadores de gases do PS-1
5-	FW enviada para produção de DW	41-	Condensados recolhidos no PS-1
6-	DW total a enviar para as unidades de produção	42-	Água de lavagens contaminada com PVC (EW) do PS-1
7-	DW utilizada para a geração de vapor	43-	Água da chuva contaminada com PVC (EW) do PS-1
8-	Lavagens das ROs	44-	EW dos lavadores de gases do PS-2
9-	Rejeitado das ROs	45-	EW das centrífugas do PS-2
10-	Combinação das correntes de lavagem e rejeitado das ROs	46-	EW das colunas de <i>stripping</i> de efluentes do PS-2
11-	FW utilizada no PS-1	47-	Condensados recolhidos no PS-2
12-	DW utilizada no PS-1	48-	Água de lavagens contaminada com PVC (EW) do PS-2
13-	Vapor utilizado no PS-1	49-	Água da chuva contaminada com PVC (EW) do PS-2
14-	RDW utilizada no PS-1	50-	EW das colunas de <i>stripping</i> de efluentes do PE
15-	FW2 utilizada no PS-1	51-	Condensados recolhidos no PE
16-	FW utilizada no PS-2	52-	Água de lavagens contaminada com PVC (EW) do PE
17-	DW utilizada no PS-2	53-	Água da chuva contaminada com PVC (EW) do PE
18-	Vapor utilizado no PS-2	54-	EW das centrífugas enviado para tratamento
19-	RDW utilizada no PS-2	55-	EW total recolhido das colunas de <i>stripping</i>
20-	FW2 utilizada no PS-2	56-	EW total recolhido dos lavadores de gases
21-	FW utilizada no PE	57-	Água de lavagens total contaminada com PVC (EW)
22-	DW utilizada no PE	58-	Água da chuva total contaminada com PVC (EW)
23-	Vapor utilizado no PE	59-	Efluente total enviado para tratamento
24-	RDW utilizada no PE	60-	Perda no tratamento do efluente
25-	FW2 utilizada no PE	61-	EW tratado a integrar com FW fresca
26-	Perdas de água recuperáveis no PS-1	62-	EW total a enviar para a SIMRIA
27-	Perdas de vapor não recuperáveis no PS-1	63-	Perda de FW2
28-	Perdas de água não recuperáveis no PS-1	64-	Total de condensados recolhidos
29-	Água da chuva incorporada no PS-1	65-	EW recolhido das centrífugas para produção de RDW
30-	Perdas de água recuperáveis no PS-2	66-	Perdas na produção de RDW enviado para tratamento
31-	Perdas de vapor não recuperáveis no PS-2	67-	RDW total a enviar para as unidades de produção
32-	Perdas de água não recuperáveis no PS-2	68-	Vapor total produzido a enviar para as unidades de produção
33-	Água da chuva incorporada no PS-2	69-	Perdas de vapor na geração de vapor
34-	Perdas de água recuperáveis no PE	70-	FW2 total a enviar para o processo
35-	Perdas de vapor não recuperáveis no PE	71-	FW2 a integrar com FW fresca
36-	Perdas de água não recuperáveis no PE		

5.3.2. Cenário 2: Recuperação total de EW da instalação fabril

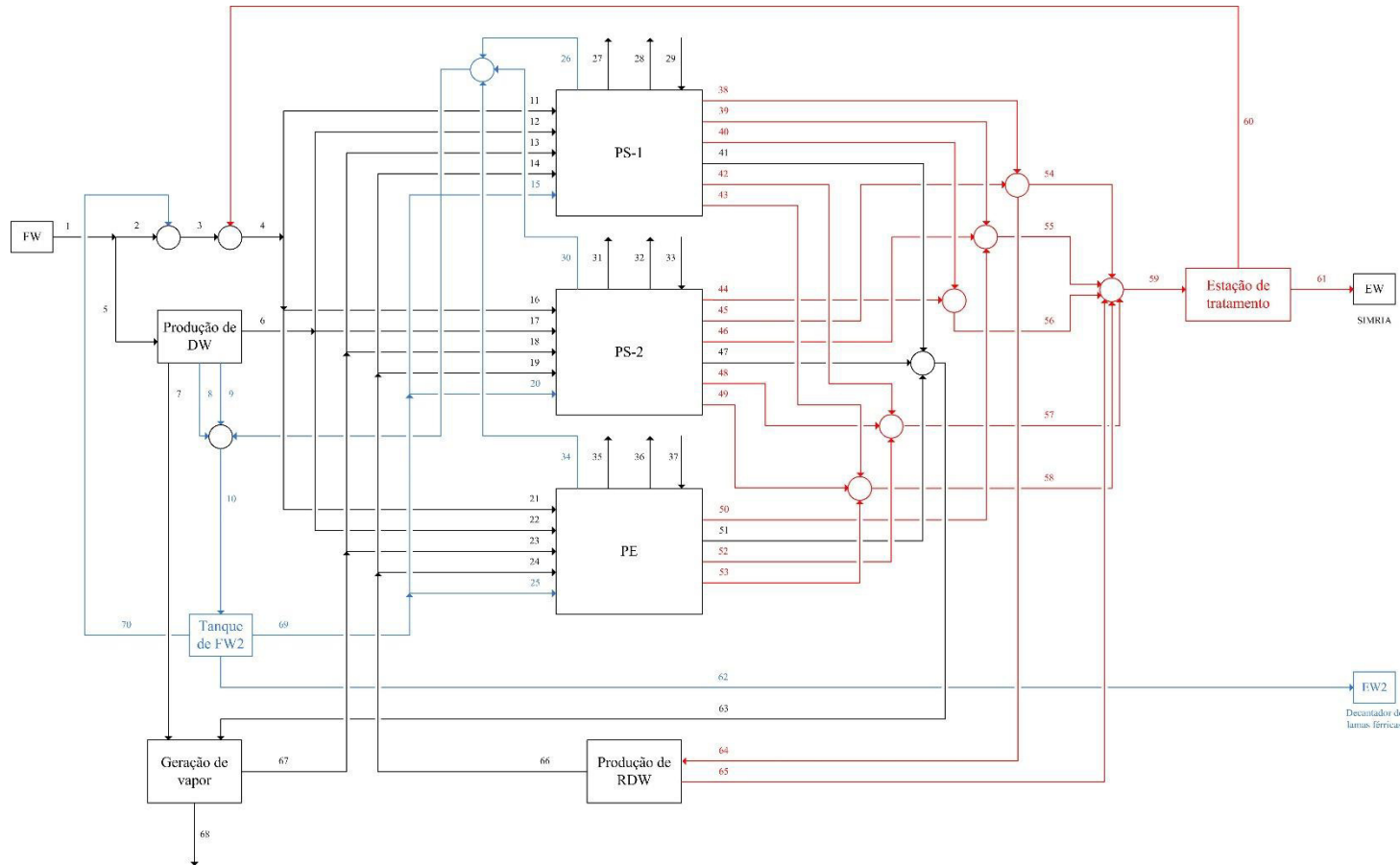


Figura 16- Cenário 2: Recuperação total de EW da instalação fabril.

Legenda da figura 16:

1-	Entrada de FW da ADRA	36-	Perdas de água não recuperáveis no PE
2-	FW fresca a enviar para as unidades de produção	37-	Água da chuva incorporada no PE
3-	Combinação de FW fresca com FW2	38-	EW das centrífugas do PS-1
4-	Combinação de FW fresca e FW2 disponível após integração com EW tratada a enviar para as unidades de produção	39-	EW das colunas de <i>stripping</i> de efluentes do PS-1
5-	FW enviada para produção de DW	40-	EW proveniente dos lavadores de gases do PS-1
6-	DW total a enviar para as unidades de produção	41-	Condensados recolhidos no PS-1
7-	DW utilizada para a geração de vapor	42-	Água de lavagens contaminada com PVC (EW) do PS-1
8-	Lavagens das ROs	43-	Água da chuva contaminada com PVC (EW) do PS-1
9-	Rejeitado das ROs	44-	EW dos lavadores de gases do PS-2
10-	Combinação das correntes de lavagem e rejeitado das ROs	45-	EW das centrífugas do PS-2
11-	FW utilizada no PS-1	46-	EW das colunas de <i>stripping</i> de efluentes do PS-2
12-	DW utilizada no PS-1	47-	Condensados recolhidos no PS-2
13-	Vapor utilizado no PS-1	48-	Água de lavagens contaminada com PVC (EW) do PS-2
14-	RDW utilizada no PS-1	49-	Água da chuva contaminada com PVC (EW) do PS-2
15-	FW2 utilizada no PS-1	50-	EW das colunas de <i>stripping</i> de efluentes do PE
16-	FW utilizada no PS-2	51-	Condensados recolhidos no PE
17-	DW utilizada no PS-2	52-	Água de lavagens contaminada com PVC (EW) do PE
18-	Vapor utilizado no PS-2	53-	Água da chuva contaminada com PVC (EW) do PE
19-	RDW utilizada no PS-2	54-	EW total recolhido das centrífugas
20-	FW2 utilizada no PS-2	55-	EW total recolhido das colunas de <i>stripping</i>
21-	FW utilizada no PE	56-	EW total recolhido dos lavadores de gases
22-	DW utilizada no PE	57-	Água de lavagens total contaminada com PVC (EW)
23-	Vapor utilizado no PE	58-	Água da chuva total contaminada com PVC (EW)
24-	RDW utilizada no PE	59-	Efluente total enviado para tratamento
25-	FW2 utilizada no PE	60-	EW tratado a integrar com FW fresca
26-	Perdas de água recuperáveis no PS-1	61-	Perda no tratamento do efluente a enviar para a SIMRIA
27-	Perdas de vapor não recuperáveis no PS-1	62-	Perda de FW2
28-	Perdas de água não recuperáveis no PS-1	63-	Total de condensados recolhidos
29-	Água da chuva incorporada no PS-1	64-	EW recolhido das centrífugas para produção de RDW
30-	Perdas de água recuperáveis no PS-2	65-	Perdas na produção de RDW enviado para tratamento
31-	Perdas de vapor não recuperáveis no PS-2	66-	RDW total a enviar para as unidades de produção
32-	Perdas de água não recuperáveis no PS-2	67-	Vapor total produzido a enviar para as unidades de produção
33-	Água da chuva incorporada no PS-2	68-	Perdas de vapor na geração de vapor
34-	Perdas de água recuperáveis no PE	69-	FW2 total a enviar para as unidades de produção
35-	Perdas de vapor não recuperáveis no PE	70-	FW2 a integrar com FW fresca

5.4. Tratamento de efluentes

Na área de tratamento de efluentes aquosos, as operações são tipicamente classificadas como primárias, secundárias ou terciárias dependendo da natureza dos processos de separação selecionados e do resultado do processo. Em regra, o tratamento primário consiste em separações físicas desencadeadas essencialmente pelas diferentes dimensões das partículas em suspensão numa mistura. Já o tratamento secundário envolve métodos físico-químicos e/ou biológicos capazes de remover 85-95 % do CBO₅, CQO e SST da água residual a tratar. Por fim, o tratamento terciário leva ao polimento final do efluente garantindo a remoção de impurezas até 99 % do valor inicial.^{[24],[28]}

Uma vez que o principal objetivo de processos primários consiste na produção de efluente de qualidade adequada para posteriores tratamentos secundário e terciário, o efluente de processos primários não cumpre os requisitos mínimos para que possa ser descartado, reciclado ou reutilizado. Deste modo, estes tipos de processos têm como alvo primário a proteção de processos, materiais e equipamentos a jusante. Este tratamento inicial tem como operações características processos de separação desencadeadas essencialmente pela diferença de tamanho entre partículas entre os quais se distinguem-se operações como sedimentação, filtração, precipitação, centrifugação, entre outras.^[28]

Tratamentos secundários e terciários, processos de separação mais avançados, apresentam grande variedade de processo e equipamento. Entre estes processos, distinguem-se a destilação, a evaporação, a pervaporação, a micro-, ultra- e nanofiltração, a osmose inversa e a eletrodialise. Tratam-se de processos bem estudados e frequentemente utilizados nesta fase de tratamento.^[24]

Processos de separação físico-químicos desempenham um papel crucial nesta etapa de tratamento de águas residuais. Estes processos tiram partido tanto de reações químicas como de interações físicas de modo a efetuar a separação desejada. Podem citar-se processos tais como coagulação/floculação, extrações, separações reativas, oxidações ou cavitação.^[24]

Dependendo da natureza do efluente a tratar, um ou mais processos de separação são utilizados de modo a garantir a qualidade desejada de efluente final a descartar, reciclar ou reutilizar. Na tabela 13, apresenta-se um conjunto de operações típicas para cada fase do tratamento de efluentes aquosos.^[24]

Tabela 13- Operações típicas de cada fase do tratamento de águas residuais.^[24]

Fase de tratamento	Operações
Tratamento primário	Filtração
	Peneiração
	Sedimentação
Tratamento secundário	Neutralização/estabilização
	Coagulação/clarificação
	Tratamento biológico (aeróbico/anaeróbico)
	Processos físico-químicas
	Separações híbridas
Tratamento terciário	Adsorção
	Permuta iónica
	Separações membranares
	Separações híbridas
	Separações híbridas

Na figura 17 apresenta-se a tendência para o estudo de diferentes processos de separação no tratamento de águas residuais.^[24] Pela análise da figura 17, é evidente a preocupação da comunidade científica com este problema, refletido no crescente número de publicações realizadas na área ao longo das últimas quatro décadas. Verifica-se, de igual modo, que o tratamento biológico é o processo de separação mais estudado, seguido por tratamentos físico-químicos tais como adsorção, oxidação e separação com membranas.

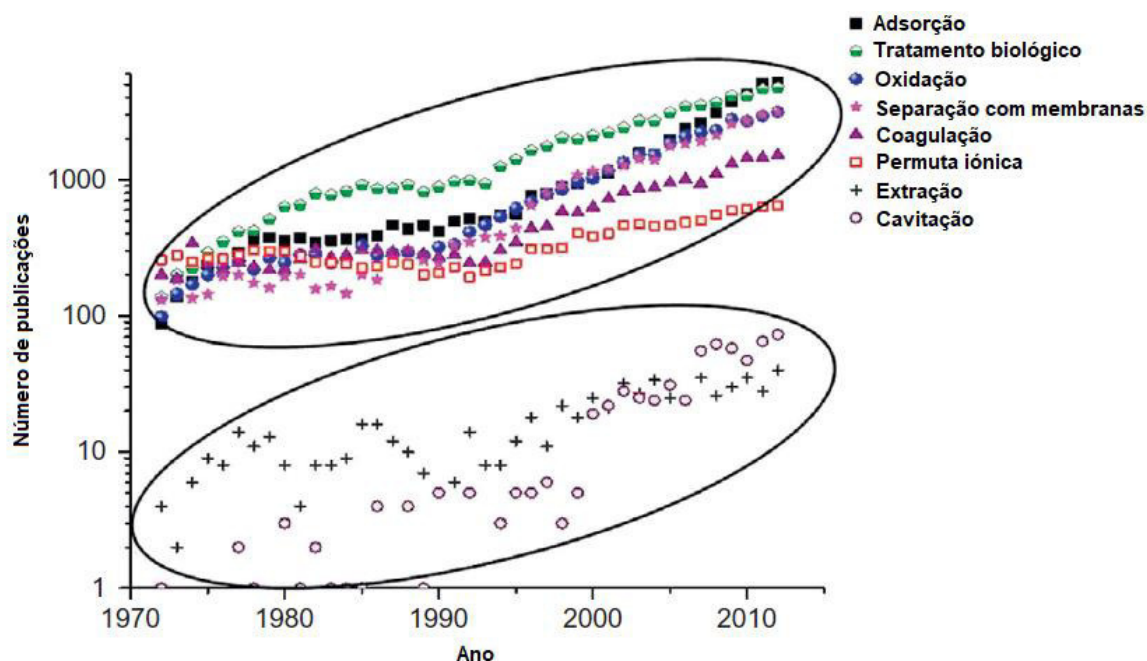


Figura 17- Tendência para o estudo de diferentes processos de separação no tratamento de águas residuais.^[24]

Na tabela 14, apresentam-se os métodos mais utilizados para a remoção de diferentes tipos de possíveis poluentes em águas residuais industriais.^{[24],[28]}

Tabela 14- Métodos mais utilizados para a remoção de diferentes tipos de possíveis poluentes em águas residuais industriais.^{[24],[28]}

Poluente	Processo de separação
Sólidos suspensos (SST)	Sedimentação
	Filtração
	Microfiltração
	Coagulação
Colóides	Filtração multimédia
	Coagulação
	Ultrafiltração
Sólidos dissolvidos (TDS)	Adsorção
	Permuta iónica
	Precipitação química
	Nanofiltração
	Osiose inversa
	Eletrodialise
Carga orgânica (CBO/CQO)	Oxidação química
	Adsorção/ Permuta iónica
	Precipitação química
	Processos membranares (UF, NF e RO)
	Processos biológicos

5.5. Proposta de tratamento do efluente do Cenário 1

O tratamento de efluentes industriais trata-se, em geral, do tratamento de soluções diluídas em que a concentração dos poluentes em solução se encontra na ordem de partes por milhão (ppm). Águas residuais podem ainda ser divididas em subclasses consoante requerem a remoção de espécies iónicas, nomeadamente sais ou materiais inorgânicos como iões metálicos, ou a remoção de compostos orgânicos, de correntes aquosas.^[24]

O efluente a tratar do cenário 1, ver tabela 10, apresenta concentrações significativas de carga orgânica, com valores de CBO₅ e CQO de 78 ppm e 162 ppm, respetivamente. Contudo, tem uma concentração de carga salina, inferior à verificada na água fresca de qualidade FW. Da carga orgânica presente no efluente do cenário 1, destaca-se o PVC como o maior contribuinte. No entanto, em solução encontram-se também poluentes como álcoois de poli(acetato de vinilo) parcialmente hidrolisados, peróxidos orgânicos (iniciadores), agentes de suspensão e estabilizadores.

Inicialmente, de modo a remover sólidos suspensos no efluente propõe-se uma decantação seguida de uma filtração multimédia com areia de dois estágios em série: um com coagulante e outro com floculante. Deste modo, garante-se inicialmente a remoção essencialmente de PVC sólido em suspensão (maior contribuidor de SST) e posteriormente a remoção de partículas de menores dimensões e densidades, conseguindo assim uma diminuição significativa tanto de SST como de CQO e turbidez da mistura.

Seguidamente, para degradar qualquer material orgânico ainda em solução, propõe-se uma oxidação do efluente resultante com dióxido de cloro seguido de uma filtração multimédia com apenas um estágio para remover a maior parte do material oxidado. De modo a garantir a completa remoção deste material, sugere-se uma ultrafiltração seguida de uma adsorção com carvão ativado. Por fim, para garantir a produção contínua de água de qualidade FW e a sua segura integração com FW fresca, recomenda-se o tratamento do efluente resultante da adsorção com uma unidade osmose inversa.

Na figura 18, encontra-se uma representação esquemática do tratamento proposto para o efluente do cenário 1.

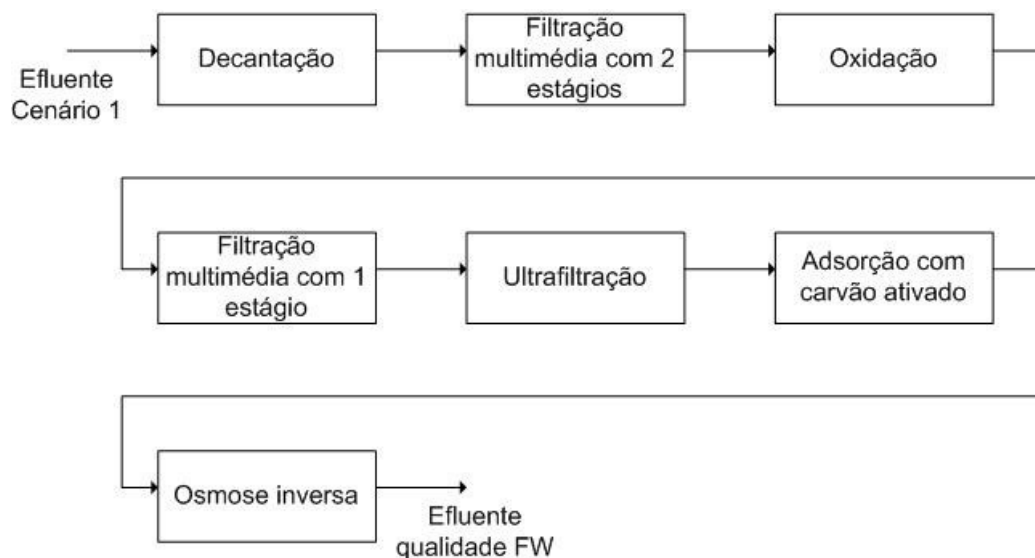


Figura 18- Representação esquemática do tratamento proposto para o efluente do cenário 1.

5.5.1. Estimativa de poupança

Para o cenário 1 verifica-se uma dupla poupança associada à diminuição da quantidade de água fresca a alimentar à instalação e, por outro lado, à redução do caudal de efluente a enviar para a SIMRIA e respetivo custo de tratamento.

Considerando um valor conservador de 75% de eficiência de tratamento^[37] de acordo com cálculos efetuados para o cenário 1, são alimentados 24,1 m³/h à estação de tratamento produzindo-se 18,0 m³/h de água de qualidade FW para posterior integração com FW fresca. Sabendo que a FW fresca tem um custo associado de 0,585 €/m³ e considerando um custo de tratamento de 0,30 €/m³^[37] obtém-se uma poupança anual de 41.824 €.

Por outro lado, sabendo que sem qualquer tratamento se produzem 58,2 m³/h de efluente contaminado (EW) face aos 41,1 m³/h de EW produzido pelo cenário 1, com um custo de envio para a SIMRIA de 0,89 €/m³, verifica-se uma poupança de 134.852 €. Note-se que este cenário 1 surge no seguimento do cenário 0 já detalhado e, como tal, acarreta uma poupança de 74.466 € daí derivada. Deste modo este cenário conduz a uma poupança total de 251.142 €, verificando-se uma redução do consumo de água da rede de 31 % para 652.749 t/ano.

O cenário 1 conduz a uma poupança substancial, no entanto é de notar que estes valores refletem apenas o resultado de uma avaliação económica preliminar a utilidades envolvidas em unidades de produção de PVC, nomeadamente água, para o cenário 1, proposto. Estes valores não refletem custos de investimento ou operação da instalação cuja determinação rigorosa passaria obrigatoriamente pela realização de ensaios experimentais e cuja realização se encontra fora do âmbito desta dissertação.

Devido à exigência tecnológica deste cenário o custo de investimento será avultado e como tal só depois de uma avaliação económica detalhada poderíamos tirar conclusões mais exatas.

Verifica-se, de igual modo, um aumento da taxa de reciclagem do processo relativamente às taxas de reciclagem do atual circuito de águas, quer relativamente à produção anual de PVC (equação (34)), de 1,87, ou relativamente ao efluente total enviado para a SIMRIA (equação (35)), de 0,51.

$$TR_{PVC} = \frac{\dot{m}_{\text{reciclo de RDW}} + \dot{m}_{\text{reciclo de FW2}} + \dot{m}_{EW \text{ tratada}}}{\dot{m}_{S-PVC} + \dot{m}_{E-PVC}} \quad (34)$$

$$TR_{EW} = \frac{\dot{m}_{\text{reciclo de RDW}} + \dot{m}_{\text{reciclo de FW2}} + \dot{m}_{EW \text{ tratada}}}{\dot{m}_{EW \text{ SIMRIA}}} \quad (35)$$

O aumento das taxas de reciclagem no cenário 1, relativamente às taxas calculadas quer para o circuito atual de águas da CIRES, Lda. quer para o cenário 0, reflete uma maior eficiência na gestão do consumo de água, na instalação fabril, no cenário 1.

5.6. Proposta de tratamento do efluente do Cenário 2

Como já referido, o Cenário 2 difere do Cenário 1 apenas pela adição do efluente da polimerização em emulsão ao efluente já estudado em detalhe no capítulo anterior. Como tal o tipo de poluentes esperado para este efluente será semelhante com a agravante de um aumento considerável de carga orgânica presente. Tal é evidente na tabela 10, onde o efluente do cenário 2 a tratar ostenta concentrações significativas de carga orgânica, com valores de CBO₅ e CQO de 118 ppm e 485 ppm, respetivamente. Mais uma vez, da carga orgânica presente no efluente do cenário 2, destaca-se o PVC como o maior contribuinte. No entanto, em solução encontram-se também poluentes como álcoois de poli(acetato de vinilo) parcialmente hidrolisados, peróxidos orgânicos (iniciadores), agentes de suspensão, emulsionantes e estabilizadores, provenientes da polimerização.

Devido à semelhança entre os efluentes dos cenários 1 e 2 o esquema de tratamento proposto para o cenário 2 será semelhante ao já detalhado para o cenário 1. No entanto, o efluente final contém agora colóides extremamente estáveis provenientes da polimerização em emulsão e, como tal, propõe-se que a montante do esquema de tratamento já proposto se adicione uma unidade de coagulação e sedimentação de modo a garantir uma redução da carga orgânica para valores semelhantes aos verificados no caso anterior (i.e. cenário 1). Na figura 19, encontra-se uma representação esquemática do tratamento proposto para o efluente do cenário 2.

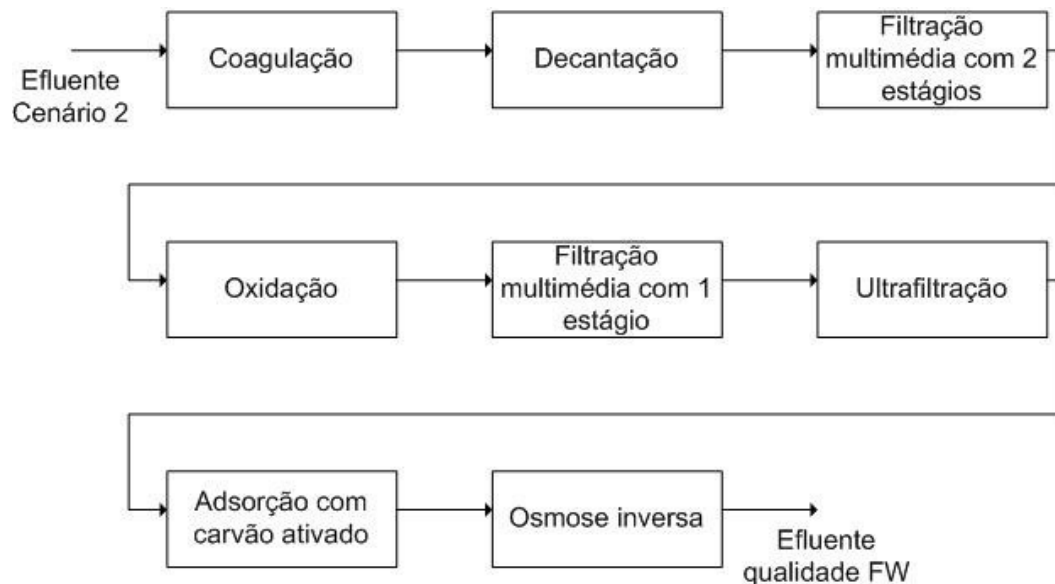


Figura 19- Representação esquemática do tratamento proposto para o efluente do cenário 2.

5.6.1. Estimativa de poupança

Para o cenário 2 verifica-se uma poupança devido à diminuição da quantidade de água fresca a alimentar à instalação e à redução de custos de tratamento do efluente enviado à SIMRIA.

Considerando, de igual modo, um valor conservador de 75% de eficiência de tratamento^[37], de acordo com os cálculos efetuados para o cenário 2, são alimentados 58,2 m³/h de efluente à estação de tratamento, produzindo-se 43,6 m³/h de água de qualidade FW para posterior integração com FW fresca. Sabendo que a última tem um custo associado de 0,585 €/m³ e considerando um custo de tratamento de 0,30 €/m³ ^[37] obtém-se uma poupança de 98.888 €. Por outro lado, sabendo que sem qualquer tratamento se produzem 58,2 m³/h de efluente contaminado (EW), face aos 14,5 m³/h de EW produzido pelo cenário 2, com base no custo de envio para a SIMRIA de 0,890 €/m³, calcula-se uma poupança anual de 326.156 €. Note-se que este cenário 2 surge no seguimento do cenário 0 já detalhado e, como tal, acarreta uma poupança de 74.466 € daí derivada. Deste modo este cenário conduz a uma poupança total de 499.510 €/ano, verificando-se uma redução de 54 % do consumo de água da rede para 433.364 t/ano.

O cenário 2 leva a uma poupança substancialmente superior aos cenários 0 e 1. Com os dados disponíveis conclui-se que o cenário 2, em termos de poupança estimada, é o cenário mais apelativo. No entanto é de notar, mais uma vez, que estes valores refletem apenas o resultado de uma avaliação económica preliminar a utilidades envolvidas em unidades de produção de PVC, nomeadamente água, para o cenário 2 proposto. Estes valores não refletem custos de investimento ou operação da instalação cuja determinação rigorosa passaria obrigatoriamente pela realização de ensaios experimentais, à escala laboratorial e à escala piloto, e cuja realização se encontra fora do âmbito desta dissertação. Reitera-se mais uma vez que o cenário 2 é o caso mais complexo estudado e certamente terá o maior custo de investimento associado.

Verifica-se de igual modo um aumento da taxa de reciclagem do processo, quer relativamente à produção anual de PVC, equação (36), de 3,03, ou relativamente ao efluente total enviado para a SIMRIA, equação (37), de 0,82.

$$TR_{PVC} = \frac{\dot{m}_{\text{reciclo de RDW}} + \dot{m}_{\text{reciclo de FW2}} + \dot{m}_{\text{EW tratada}}}{\dot{m}_{S-PVC} + \dot{m}_{E-PVC}} \quad (36)$$

$$TR_{EW} = \frac{\dot{m}_{\text{reciclo de RDW}} + \dot{m}_{\text{reciclo de FW2}} + \dot{m}_{\text{EW tratada}}}{\dot{m}_{\text{EW SIMRIA}}} \quad (37)$$

O aumento das taxas de reciclagem no cenário 2, relativamente às taxas calculadas quer para o circuito atual de águas da CIRES, Lda. quer para o cenário 0 quer para o cenário 1, reflete uma maior eficiência na gestão do consumo de água, na instalação fabril, no cenário 2.

5.7. Indicadores de desempenho

De modo a avaliar a viabilidade de cada um dos três cenários para a gestão de água numa unidade de produção de PVC, adaptou-se como indicador de desempenho, vulgo KPI (“*Key Performance Indicator*”), o consumo de água por produção anual de PVC.

Considerando que os cenários analisados seriam aplicados ao longo dos próximos dois anos, os indicadores foram calculados considerando a produção esperada para 2020 (183.502 toneladas de PVC) e os valores de consumo estimados com base na produção de 2017 e já apresentados. Devido à sua simplicidade e conseqüente inferior custo de investimento, primeiro executar-se-ia o cenário 0 e só a partir daí se executam os cenários 1 e 2. Na figura 20, apresentam-se os indicadores de desempenho em estudo ao longo da última década e os valores estimados para cada um dos cenários em análise. Os valores exatos das razões encontram-se na tabela F1 (Apêndice F).

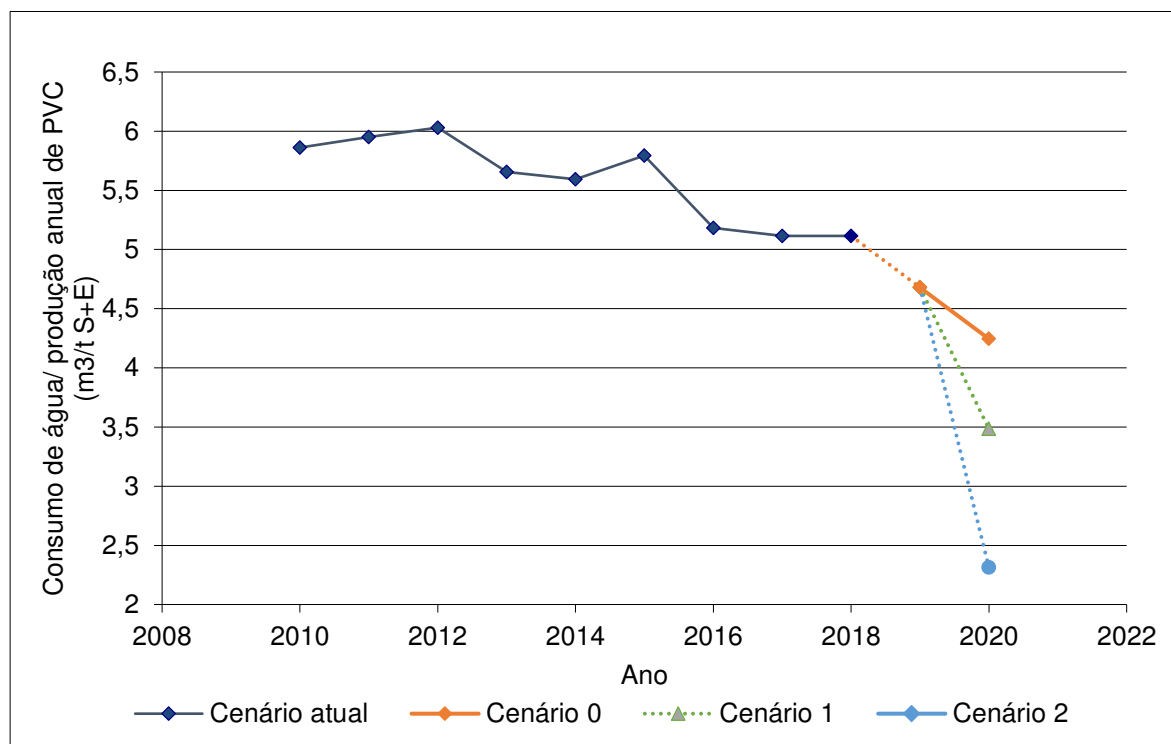


Figura 20- Razão entre consumo de água e a produção anual de PVC (2010-2020).

A razão entre consumo de água e produção de polímero será tão mais baixa quanto maior as taxas de reciclagem associadas a um determinado cenário. Deste modo pode concluir-se que quanto menor o consumo água fresca e geração de efluentes, menor o KPI associado e mais apelativo será o cenário em estudo.

Todos os cenários estudados levam a uma diminuição do consumo de água e geração de efluentes mediante o aumento de taxas de reciclagem, no entanto, por análise da figura 20, verifica-se que o menor valor do KPI é associado ao cenário 2 (2,31), seguido pelos cenários 1 (3,49) e 0 (4,24), sucessivamente. Deste modo conclui-se que o cenário 2 é o mais favorável de todos em termos deste indicador de desempenho.

6. Conclusões e perspectivas de trabalho futuro

A presente dissertação foi elaborada no âmbito de um estágio protocolado com a empresa CIRES, Lda. e teve por objetivo o estudo detalhado dos processos de produção de PVC visando a otimização do consumo de água, nomeadamente, através do aumento da taxa de reciclagem no processo recorrendo, se necessário, à introdução de novas tecnologias de etapas de tratamento das correntes a reutilizar/reciclar.

De modo a atingir os objetivos propostos, procedeu-se à compilação e sistematização de dados acumulados no ano de 2017 e à realização de balanços materiais de modo a quantificar o caudal mássico de correntes aquosas pertinentes que intervêm nas unidades de produção de PVC. O balanço material global à instalação fabril foi determinado com um desvio associado de 3,1 % pelo que se conclui que as estimativas e aproximações realizadas nos balanços materiais intermédios são válidas e os caudais determinados estão corretos. Realizou-se, também, um balanço material ao efluente contaminado com PVC de modo a avaliar a estimativa de caudal de água utilizado em lavagens. Com um desvio de 13,1 % associado conclui-se que existe um erro considerável nas estimativas realizadas, em particular no volume de DW utilizado para lavagens em 2017.

De modo a conseguir uma monitorização mais eficiente do consumo de água ao longo da instalação fabril, gestão mais eficiente desse valor e possivelmente minimizar o desvio calculado para o balanço material ao efluente da instalação propôs-se a instalação de caudalímetros em pontos chave do processo, nomeadamente, à entrada das unidades de produção de PVC, a montante da rede de combate a incêndios, nas correntes de entrada de água de lavagem nos reatores, nas correntes de entrada de água de lavagem nas secagens em leito fluidizado, nas correntes de *makeup* dos lavadores de gases e na corrente de efluente total das centrífugas.

Baseado na compilação de dados e caudais mássicos calculados por balanço material, bem como nalguns dados da caracterização de contaminantes de correntes realizado por uma empresa subcontratada, propuseram-se três possíveis cenários que visam a redução do consumo de água da instalação, a diminuição da geração de efluente da instalação e o aumento da poupança associada através de estratégias de reutilização, tratamento, reciclo e integração mássica de água atualmente descartada.

- O cenário 0, que consiste na integração mássica direta de correntes com elevada carga salina mas com reduzida carga orgânica, nomeadamente, a combinação das correntes de purga das torres de arrefecimento e do rejeitado da unidade de osmose inversa e ultrafiltração. Esta nova utilidade, FW2, poderá ser posteriormente utilizada em detrimento de FW fresca em aplicações como: FW_{makeup} nos

scrubbers, para a rega de jardins, em diversos tipos de lavagens ou para integração direta no tanque de recepção de FW até uma condutividade limite de 200 $\mu\text{S}/\text{cm}$.

-O cenário 1, onde se propôs o tratamento parcial do efluente contaminado das centrífugas e das correntes de perda do serviço auxiliar de produção de RDW, para posterior integração com FW fresca. Trata-se, neste caso, da combinação de correntes com uma carga orgânica e salina substanciais mas bastante inferiores às verificadas no efluente total enviado atualmente para a SIMRIA e, como tal, com um tratamento associado menos exigente.

-Um cenário 2, em que todo o efluente contaminado recuperado é tratado para posterior reciclo e integração direta com a FW fresca. Neste caso, trata-se de uma corrente bastante contaminada com PVC, com uma carga orgânica e salina consideráveis e, conseqüentemente, com um tratamento associado exigente.

Para o cenário 0, propuseram-se diferentes utilizações da nova utilidade FW2 considerando a substituição integral de água pela nova utilidade. Uma estimativa de poupança permitiu concluir que este cenário conduz a uma poupança total de 74.466 €/ano, verificando-se um consumo de água de 652.749 t/ano, correspondente a uma redução de consumo de 14,0 %. Verificou-se um aumento da taxa de reciclagem do processo, quer relativamente à produção anual de PVC, de 1,05, quer relativamente ao efluente total enviado para a SIMRIA, de 0,28.

Relativamente ao cenário 1, inicialmente propôs-se um plano de tratamento que garanta a produção de um efluente de qualidade FW para posterior integração no tanque de FW. Este esquema de tratamento passa por uma decantação, uma filtração multimédia com dois estágios, uma oxidação, uma filtração multimédia com apenas um estágio, uma ultrafiltração, uma adsorção com carvão ativado e, por fim, uma osmose inversa. Considerando uma eficiência de tratamento de 75 % e um custo associado de 0,30 €/m³, concluiu-se que este cenário conduz a uma poupança total de 251.142 €/ano, verificando-se um consumo de água de 652.749 t/ano, correspondente a uma redução de consumo de 30,5 %. Verificou-se um aumento da taxa de reciclagem do processo, quer relativamente à produção anual de PVC, de 1,87, quer relativamente ao efluente total enviado para a SIMRIA, de 0,51.

Devido à semelhança entre os efluentes dos cenários 1 e 2 o esquema de tratamento proposto para o cenário 2 é semelhante ao já detalhado para o cenário 1. No entanto, o efluente final contém agora colóides extremamente estáveis provenientes da polimerização em emulsão e, como tal, propõe-se a adição de uma unidade de coagulação e sedimentação, a montante do esquema de tratamento já proposto. Considerando uma eficiência de tratamento de 75 % e um custo associado de 0,30 €/m³, concluiu-se que este cenário conduz a uma poupança total de 499.510 €/ano, verificando-se um

consumo de água de 433.364 t/ano, correspondente a uma redução de consumo de 53,9 %. Verificou-se um aumento da taxa de reciclagem do processo, quer relativamente à produção anual de PVC, de 3,03, quer relativamente ao efluente total enviado para a SIMRIA, de 0,82.

Por fim, de modo a avaliar a viabilidade de cada um dos três cenários para a gestão de água numa unidade de produção de PVC, adotou-se como indicador de desempenho o consumo de água por tonelada de PVC produzido. Considerando que os cenários analisados seriam implementados ao longo dos próximos dois anos, os indicadores foram calculados considerando a produção esperada para 2020 e os valores de consumo estimados com base na produção de 2017. Verificou-se que a razão entre consumo de água e produção de polímero será inferior para o cenário 2, seguido pelos cenários 1 e 0, sucessivamente. Concluiu-se, também, que todos os cenários em estudo levam a uma diminuição de consumo de água fresca e ao aumento do reciclo e da poupança sendo o cenário 2 o mais favorável de todos.

Apesar deste estudo providenciar uma orientação sobre qual o melhor cenário a ser implementado com vista à otimização do consumo de água, antes da implementação de qualquer cenário será necessária uma avaliação económica detalhada que vise custos subjacentes à implementação tecnológica das soluções propostas, nomeadamente, custos de investimento e de operação.

É de considerar que, para os cenários 1 e 2, será necessária a montagem de uma instalação piloto de modo a garantir experimentalmente a produção de efluente de qualidade desejada e posteriormente o dimensionamento do equipamento da instalação de tratamento.

Um cenário que merece atenção é o caso da água da chuva. Atualmente esta água é canalizada, por canais de escoamento ao longo da instalação fabril, juntamente com o restante efluente contaminado com PVC. Será posteriormente enviada para a SIMRIA para tratamento, com custo associado. Propõe-se a recolha dessa água.

Finalmente, é de considerar a implementação da proposta de instalação de caudalímetros.

Referências

- [1] Alsopp, M.W., "Poly(vinyl chloride)". In *Encyclopedia Polymer Science and Technology*, 3rd ed, vol 8, pp. 432–434, Mark, H.F (Ed.), John Wiley & Sons, Inc., Hoboken, New Jersey, EUA, 2003;
- [2] Cowfer, J.A., "2. Vinyl Chloride Monomer". In *PVC Handbook*, C. E. Wilkes, J. W. Summers, C. Daniels (Ed.), Hanser Gardner Publications, Inc., Cincinnati, Ohio, 2005, EUA; pp. 1-121.
- [3] Titow, W. V., "PVC Technology", 4^a Ed., Elsevier Science Publishers, Nova York, EUA, 1986.
- [4] Summers, J.W., "1.1. Introduction: Chemistry and Physical Structure". In *PVC Handbook*, C. E. Wilkes, J. W. Summers, C. Daniels (Ed.), Hanser Gardner Publications, Inc., Cincinnati, Ohio, EUA, 2005; pp. 1-6.
- [5] Berard, M.T., "17. PVC Applications, their Standards and Regulation, and Starting Formulations". In *PVC Handbook*, C. E. Wilkes, J. W. Summers, C. Daniels (Ed.), Hanser Gardner Publications, Inc., Cincinnati, Ohio, EUA, 2005; pp. 619-639.
- [6] Burgess, R.H., "Suspension Polymerization of Vinyl Chloride". In *Manufacture and Processing of PVC*, Burgess, R.H. (Ed.), Applied Science Publishers, Ltd., Londres, Reino Unido, 1982.
- [7] Ravey, M., Waterman, J.A., Shorr, L.M., "Mechanism of Vinyl Chloride Polymerization", *Journal of polymer Science, Polymer Chemistry Edition*, Vol. 12, pp. 2821-2843, 1974.
- [8] Emura, T., Saeki, Y., "Technical progresses for PVC production", *Progress in Polymer Science*, Vol. 27, pp. 2055-2131, 2002.
- [9] Witenhafer, D.E., Poledna, D.J., "3. Polymerization". In *PVC Handbook*, C. E. Wilkes, J. W. Summers, C. Daniels (Ed.), Hanser Gardner Publications, Inc., Cincinnati, Ohio, EUA, 2005; pp. 57-83.
- [10] Tomás, A., "Polimerização de Cloreto de Vinilo em fase dispersa: Desenvolvimento e caracterização de novos produtos e otimização do processo", Coimbra, Portugal, 2009.
- [11] Burgess, R.H., "The manufacture of PVC paste and emulsion polymers". In *Manufacture and Processing of PVC*, Burgess, R.H. (Ed.), Applied Science Publishers, Ltd., Londres, Reino Unido, 1982.
- [12] Cruz-Ramos, C.A., Patterson, J.R., "6. Processing Aids and Impact Modifiers". In *PVC Handbook*, C. E. Wilkes, J. W. Summers, C. Daniels (Ed.), Hanser Gardner Publications, Inc., Cincinnati, Ohio, EUA, 2005; pp. 201-235.
- [13] Sarvetnick, H.A., "Plastisols and Organosols", Van Nostrand Reinhold Company, New York, EUA, 1972.
- [14] Jennings, T., Starnes, W.H Jr., "4. PVC Stabilizers and Lubricants". In *PVC Handbook*, C. E. Wilkes, J. W. Summers, C. Daniels (Ed.), Hanser Gardner Publications, Inc., Cincinnati, Ohio, EUA, 2005; pp. 95-166.
- [15] Krauskopf, L.G, Godwin, A., "5. Plasticizers". In *PVC Handbook*, C. E. Wilkes, J. W. Summers, C. Daniels (Ed.), Hanser Gardner Publications, Inc., Cincinnati, Ohio, EUA, 2005; pp. 173-197
- [16] Zazyczny, J.M., Matuana, L.M., "7. Fillers and Reinforcing Agents". In *PVC Handbook*, C. E. Wilkes, J. W. Summers, C. Daniels (Ed.), Hanser Gardner Publications, Inc., Cincinnati, Ohio, EUA, 2005; pp. 235-277.
- [17] Martins, J. N., Freire, E., "Applications and market of PVC for piping industry", *Polímeros*, Vol.19, pp. 58-62.

- [18] CIREs, Lda., “Sobre a CIREs” , <http://www.cires.pt/pt/sobre/> (15/03/2018)
- [19] Callapez, M.E., “Capítulo III CIREs- A empresa pioneira na produção de policloreto de vinilo (PVC) em Portugal”. In *História do PVC me Portugal: CIREs- Um Caso de Sucesso*, Escolar Editora, Lisboa, Portugal, 2010; pp. 71-127.
- [20] Ministério do Trabalho e da Solidariedade, “Decreto de lei nº301/2000”, Diário da República: I Série A, Nº267, Portugal, 18 de Nov. 2000; pp.6588-6593.
- [21] Direção Geral da Saúde, “Vigilância da Saúde dos trabalhadores expostos a agentes químicos cancerígenos, mutagénicos ou tóxicos para a reprodução- Guia Técnico nº2/ Programa Nacional de Saúde Ocupacional (PNSOC):2ºCiclo-2013/2017”, Ministério da Saúde, Lisboa, Portugal, 2017; pp. 1-68.
- [22] The European Council of Vinyl Manufacturers (ECVM), “Eco-profiles and Environmental Product Declarations of the European Plastics Manufacturers”, Bruxelas, Bélgica, Bruxelas, Bélgica, Maio, 2015; pp. 1-48.
- [23] The European Council of Vinyl Manufacturers (ECVM), “Charter for the production of VCM and PVC”, <http://www.pvc.org/en/p/european-council-of-vinyl-manufacturers-ecvm-charters> (03/03/2018)
- [24] Ranade, V.V., Bhandari, V.M., “Industrial Wastewater treatment, Recycling and Reuse: An Overview”, Butterworth-Heinemann, Pune, India, 2014; pp. 1-80.
- [25] World Water Assessment Programme (WWAP), “The United Nations World Water Development Report 2018: Nature-Based Solutions for Water”, Perugia, Italy, 2018.
- [26] Food and Agriculture Organization of the United Nations (FAO), “Water Withdrawal”, Perugia, Italy, 2014.
- [27] World Water Assessment Programme (WWAP), “The United Nations World Water Development Report 2017: Executive Summary”, Perugia, Italy, 2017.
- [28] Tchobanoglous, G., Burton, F.L., Stensel, H.D., “Wastewater Engineering: Treatment and Reuse”, McGraw-Hill Higher Education., 4ª ed., Nova York, EUA, 2003.
- [29] Pessoa, F., Queiroz, E., “Integração de Processos: Uma Ferramenta para Minimizar o Consumo Energético e o Impacto Ambiental”. In *Fronteiras da Engenharia Química*, E-paper Serviços Editoriais Ltda., 1ª ed, Rio de Janeiro, Brasil, 2005; pp. 8-19.
- [30] Yaws, C., “Chemical properties handbook: physical, thermodynamic, environmental, transport, safety, and health related properties for organic and inorganic chemicals”, McGraw-Hill, 2ª ed., Nova York, EUA, 2006.
- [31] Comissão da União Europeia (EU), “Decisão de Execução 2016/902”, Jornal Oficial da União Europeia, Bruxelas, Bélgica, 2016.
- [32] Parlamento europeu e o conselho de 23 de Outubro de 2000, “Diretiva 2000/60/CE”, Jornal Oficial das Comunidades Europeias, Bruxelas, Bélgica, 2000.
- [33] Alliance for Water Efficiency, “Commercial Restroom Water Audits”, http://www.allianceforwaterefficiency.org/commercial_restroom_audit.aspx (10/03/2018)
- [34] United States Environmental Protection Agency (EPA), “Commercial Toilets”, <https://www.epa.gov/watersense/commercial-toilets> (10/03/2018)
- [35] Cudell, G., “2. Necessidades Hídricas das plantas”, *Manual de instalação de regulação*, Espaços Verdes, 2000.
- [36] Informação fornecida pela consultora Enkrott, Gestão e Tratamento de Água, S.A.
- [37] Grupo de Meteorologia e Climatologia da Universidade de Aveiro, <http://climetua.fis.ua.pt/climetua> (20/03/2018)