

Raquel Alexandra Pinto Marques

ANÁLISE E OTIMIZAÇÃO DO PROCESSO DE LAVAGEM DE UMA CENTRAL DE ENGARRAFAMENTO DE BEBIDAS

Dissertação de Mestrado Integrado em Engenharia Química, especialização em Biosistemas, orientada pela Professora Doutora Luísa Maria Rocha Durães, pelo Professor Doutor António Alberto Torres Garcia Portugal e pela Enóloga Agostinha Marques e apresentada ao Departamento de Engenharia Química da Faculdade de Ciências e Tecnologia da Universidade de Coimbra.

Março, 2016



UNIVERSIDADE DE COIMBRA

Fotografia de capa: Vista da zona de engarrafamento da Goanvi – Central de Engarrafamento de Bebidas, tirada do auditório.

Raquel Alexandra Pinto Marques

ANÁLISE E OTIMIZAÇÃO DO PROCESSO DE LAVAGEM DE UMA CENTRAL DE ENGARRAFAMENTO DE BEBIDAS

Dissertação de Mestrado Integrado em Engenharia Química, especialização em Biosistemas, apresentada ao Departamento de Engenharia Química da Faculdade de Ciências e Tecnologia da Universidade de Coimbra.

Supervisores:

Professora Doutora Luísa Maria Rocha Durães

Professor Doutor António Alberto Torres Garcia Portugal

Enóloga Agostinha Marques

Instituições:

Departamento de Engenharia Química da Faculdade de Ciências e Tecnologia da Universidade de Coimbra

Goanvi — Central de Engarraamento de Bebidas

Coimbra, 2016



UNIVERSIDADE DE COIMBRA



GOANVI

BOTTLING

A autora agradece verdadeiramente à Goanvi – Central de Engarrafamento de Bebidas, pela concretização deste estágio curricular e agradece também toda a disponibilidade e colaboração das pessoas que o tornaram possível e contribuíram para a sua prossecução.

“Quanto maior a dificuldade, tanto maior é o mérito em superá-la” Henry Ward Beecher

Aos meus pais...

AGRADECIMENTOS

A todos aqueles que contribuíram para a realização deste trabalho, diretamente ou indiretamente, os meus mais sinceros agradecimentos.

Em primeiro lugar gostaria de manifestar o mais sincero agradecimento aos meus orientadores, Professora Doutora Luísa Maria Rocha Durães, Professor Doutor António Alberto Torres Garcia Portugal e Enóloga Agostinha Marques, por toda a orientação prestada, competência, transmissão de conhecimentos e disponibilidade que sempre apresentaram para me ajudar.

Quero agradecer ao Professor Doutor Licínio Ferreira pela disponibilidade prestada para esclarecimento de dúvidas na parte de permuta iónica. Um agradecimento especial ao Telmo Dias, Rute Neto, Rita Melo, Adriana Moura, Ângela Simão e operadores da Goanvi que disponibilizaram parte do seu tempo para explicar os procedimentos bem como para a recolha de amostras. Ao Senhor Paulo Pinto da Quimiserve por toda a ajuda facultada no entendimento dos agentes de limpeza utilizados nos processos de higienização da Goanvi, bem como as propostas facultadas para uma melhor aplicação dos mesmos.

Gostaria ainda de agradecer a todos os meus colegas de laboratório, pelos momentos de descontração e ajuda mútua. Ao Pedro Martins, que disponibilizou parte do seu tempo para me auxiliar na parte experimental de permuta iónica. À Daniela Gomes, que me ajudou na determinação dos sólidos presentes nas amostras. Ao João Carrageta por todos os conselhos e motivação dada.

Quero agradecer a todos os amigos que conheci nesta etapa académica, em especial à Marta Batista, Rita Isabel, Tânia Morgado e Pedro Miguel, pela enorme amizade e apoio, paciência, conselhos e pelos bons momentos que passámos ao longo de todo o meu percurso académico. À Rita, Inês, Margarida, Bruna, Sara e Diana, que mesmo longe sempre me apoiaram e deram força para conseguir concretizar esta etapa.

Finalmente, agradeço aos meus pais, os pilares da minha vida, pelo apoio fundamental e incansável ao longo de todos estes anos e por permitirem que eu chegasse onde cheguei. Quero agradecer ao meu irmão, pelo apoio e boa disposição que me dá, mesmo à distância. Quero agradecer em especial à minha avó paterna, que sempre me apoiou e educou com palavras de incentivo e com um carinho especial que sempre me foi transmitido. Um muito obrigado a toda a minha família, tias, tios e avó por todo o apoio e presença nos momentos

mais importantes desta etapa académica. Ao meu avô paterno, que estaria certamente muito orgulhoso por ver a sua neta concluir uma das etapas mais importantes da sua vida.

A todos, o meu sincero obrigado,

Raquel Alexandra Pinto Marques

RESUMO

No âmbito da unidade curricular Dissertação do Mestrado Integrado em Engenharia Química da Universidade de Coimbra surgiu a possibilidade de realizar esta tese na empresa Goanvi - Central de Engarraamento de Bebidas, tendo sido adotado o tema: “Análise e Otimização do Processo de Lavagem de uma Central de Engarraamento de Bebidas”. Mais concretamente, o trabalho envolveu o estudo da remoção da dureza da água através de processos de precipitação química e permuta iónica, bem como a análise económica referente ao consumo de produtos de higienização nesta empresa.

O estudo do processo de precipitação química envolveu a análise do efeito da quantidade de Ca(OH)_2 adicionado às amostras de água assim como o efeito da adição de coagulante. No processo de permuta iónica realizou-se um estudo de equilíbrio e da cinética do processo em *batch*, utilizando a resina catiónica *Amberlite IR-120 Na⁺*. A operação em leito fixo e a etapa de regeneração em *batch* foram também estudadas.

Os resultados experimentais indicaram que o método de precipitação química permite obter água com dureza de 100 mg L^{-1} de CaCO_3 e que a adição de coagulante não tem influência significativa neste processo na quantidade testada (1% mol da quantidade de $\text{Ca(HCO}_3)_2$). Quanto ao processo de permuta iónica, os resultados obtidos permitiram concluir que a razão líquido-sólido (v/m) ótima foi de 200. Os modelos de equilíbrio que representaram melhor o processo de permuta iónica foram o modelo de *Langmuir* para $T=20^\circ\text{C}$, obtendo-se uma capacidade total de permuta iónica de $416,67 \text{ mg g}^{-1}$ de resina seca, e o modelo de *Temkin* para $T=30^\circ\text{C}$. Relativamente aos modelos cinéticos, o que apresentou melhor ajuste aos dados experimentais foi o modelo de pseudo-primeira ordem. Assim, concluiu-se que a superfície da resina é homogénea e que o processo de permuta iónica é reversível, sendo a sua cinética diretamente proporcional à capacidade do sólido. O estudo da etapa de regeneração permitiu verificar que é possível reutilizar a resina estudada. No que diz respeito à operação em leito fixo, os resultados experimentais indicaram que o tempo estequiométrico foi atingido aos 153 minutos e que a resina ficou saturada aos 259 minutos, devendo o processo ser interrompido aos 65 minutos.

O amaciamento da água permitirá uma redução de custos em relação ao plano de higienização da Goanvi que é atualmente praticado. O reaproveitamento das águas de enxaguamento bem como do *Nifos 10* (descalcificante) presente nestas é uma mais-valia quer ao nível da redução de custos quer ao nível ambiental.

Face aos resultados alcançados, pode-se concluir que o processo de permuta iónica é o mais promissor ao nível de redução da dureza da água uma vez que dos processos estudados é o mais eficiente.

PALAVRAS-CHAVE: água, descalcificação, precipitação química, permuta iónica, indústria alimentar.

ABSTRACT

In the scope of the course Dissertation of the Master in Chemical Engineering of University of Coimbra, it became possible to accomplish this work in the Goanvi – Central de Engarraamento de Bebidas, adopting the theme "Analysis and Optimization of the Washing Process of a Beverage Bottling Plant". More specifically, this work involved the study of water softening by chemical precipitation and ion exchange as well as the economic analysis regarding the consumption of cleaning products.

In the study of the chemical precipitation process, the analysis of the effect of the amount of $\text{Ca}(\text{OH})_2$ added to the water sample and the effect of the addition of coagulant were studied. In the ion exchange process, the equilibrium and batch kinetics were also accessed using the cationic resin *Amberlite IR-120 Na⁺*. Fixed bed operation and batch regeneration process were also evaluated.

The experimental results indicated that it is possible to reduce the water hardness to a value of $100 \text{ mg L}^{-1} \text{ CaCO}_3$ by chemical precipitation and the addition of 1% mol (relatively to the amount of $\text{Ca}(\text{HCO}_3)_2$) coagulant has no significant influence in this process. Regarding the ion exchange process, the results allowed to obtain as optimum liquid-solid ratio (v/wt) of 200. The equilibrium models that best represent the ion exchange process were the Langmuir model, for $T = 20^\circ\text{C}$, where the total ion exchange capacity was 416.67 mg g^{-1} of dry resin, and the Temkin model for $T = 30^\circ\text{C}$. In the kinetic models, the best fit to the experimental data was the pseudo-first order model. Thus, it is concluded that the resin surface is homogeneous and the ion exchange process is reversible. Also, the kinetic is directly proportional to the solid capacity. The study of the regeneration step showed that it is possible to reuse the resin studied in this work. Considering the fixed bed operation, the experimental results herein obtained indicate that the stoichiometric time and the resin saturation are reached at 153 minutes and 259 minutes, respectively. Consequently, the process must be stopped at 65 minutes.

The water softening allows a cost reduction in the hygienization plan already used in Goanvi. The reuse of rinse water and *Nifos 10* therein present can be an important value in the terms of cost reduction and also at an environmental level.

Concerning all results obtained, it is possible to conclude that the ion exchange process is the most promising in terms of water hardness reduction, since it is the most efficient compared to the all studied processes.

KEYWORDS: water, softening, chemical precipitation, ion exchange, food industry.

ÍNDICE

CAPÍTULO 1.....	1
1 INTRODUÇÃO	1
1.1 Enquadramento do estágio e motivação	1
1.1.1 Central de Engarrafamento de Bebidas Goanvi	2
1.2 Objetivos da tese.....	4
1.3 Organização da tese	4
CAPÍTULO 2.....	6
2 ÁGUA: PARÂMETROS DE QUALIDADE, PROBLEMAS COM ÁGUAS DURAS E USO EM HIGIENIZAÇÃO INDUSTRIAL.....	6
2.1 A água e a indústria.....	6
2.2 Parâmetros de qualidade da água.....	6
2.2.1 Parâmetros microbiológicos	7
2.2.2 Parâmetros físicos.....	7
2.2.3 Parâmetros químicos	8
2.3 Legislação das águas de consumo	10
2.4 Fontes de água para consumo	11
2.4.1 Águas superficiais	11
2.4.2 Águas subterrâneas	12
2.5 Tratamento de água na indústria alimentar.....	12
2.5.1 Captação	13
2.5.2 Coagulação/Floculação.....	13
2.5.3 Sedimentação.....	13
2.5.4 Filtração.....	14
2.5.5 Desinfecção	14
2.6 Águas duras	14
2.6.1 Fonte de dureza da água	14
2.6.2 Dureza da água em Portugal Continental	14

2.6.3	Problemas gerais associados à dureza da água	15
2.6.4	Incrustações.....	15
2.6.5	Problemas nos equipamentos associados à presença de incrustações.....	18
2.7	Presença de metais no vinho	19
2.8	Higienização na indústria alimentar.....	20
2.8.1	Processos de limpeza: seleção e propriedades dos agentes de limpeza	22
2.8.2	Processos de desinfecção	24
CAPÍTULO 3		25
3	PROCESSOS DE DESCALCIFICAÇÃO	25
3.1	Precipitação Química	26
3.2	Permuta Iónica	28
3.2.1	Tipos de resinas de permuta iónica	28
3.2.2	Propriedades das resinas de permuta iónica.....	30
3.2.3	Equilíbrio de Permuta Iónica	31
3.2.4	Cinética de permuta iónica.....	33
3.2.5	Operação em leito fixo.....	35
3.2.6	Aplicação das resinas de permuta iónica no processo de descalcificação da água	37
CAPÍTULO 4		40
4	MATERIAIS E MÉTODOS.....	40
4.1	Materiais.....	40
4.2	Caracterização das amostras de água	40
4.2.1	pH.....	40
4.2.2	Condutividade Elétrica.....	41
4.2.3	Dureza total	41
4.2.4	Cromatografia iónica.....	43
4.2.5	Espectrofotometria de absorção atómica de chama	43
4.2.6	Sólidos Totais.....	43
4.2.7	Sólidos Dissolvidos Totais.....	44

4.2.8	Sólidos Suspensos Totais	44
4.3	Constituição das amostras de incrustações - difração de Raios-X	44
4.4	Métodos de descalcificação	45
4.4.1	Precipitação Química.....	45
4.4.2	Permuta Iónica.....	46
4.5	Determinação da eficácia dos produtos de higienização – Teste de espuma	49
4.6	Reaproveitamento de água e de produtos de higienização	50
4.7	Análise Económica	50
CAPÍTULO 5.....		52
5	APRESENTAÇÃO E DISCUSSÃO DOS RESULTADOS	52
5.1	Caracterização das amostras de água.....	52
5.2	Constituição das amostras de incrustações	55
5.3	Métodos de descalcificação	57
5.3.1	Precipitação química.....	57
5.3.2	Permuta iónica	61
	Determinação das características da resina	61
	Equilíbrio de permuta iónica	62
	Cinética de permuta iónica em <i>batch</i>	67
	Regeneração em <i>batch</i>	69
	Operação em leito fixo	70
5.4	Determinação da eficácia dos produtos de higienização	72
5.5	Análise económica.....	72
5.5.1	Procedimentos de higienização	73
5.5.2	Consumo de produtos de higienização e água.....	74
5.5.3	Reaproveitamento de água e de produtos de higienização	75
CAPÍTULO 6.....		78
6	CONCLUSÕES	78
6.1	Conclusão geral	78

6.2 Perspetivas futuras	80
REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	81
ANEXOS.....	87
Anexo A – Fluxograma de Processo das linhas 1 e 2	87
Anexo B – Fluxograma de Processo da linha 5	88
Anexo C – Legislação para águas de consumo humano	89
Anexo D – Propriedades do Carbonato de cálcio	91
Anexo E – Métodos de descalcificação menos comuns	92
Anexo F – Processos de separação por membranas.....	93
Anexo G – Segurança no uso dos produtos químicos do processo de precipitação química	96
Anexo H – Propriedades e Estruturas químicas dos principais reagentes utilizados.....	97
Anexo I – Norma 424 1966: Dureza total da água	98
Anexo J – Ficha técnica <i>Nifos 10</i>	100
Anexo K – pH e condutividade elétrica das amostras de água tratadas através de permuta iónica 102	
Anexo L – Orçamento para sistemas de descalcificação implementados pela Aquabios..	103
Anexo M – Produtos de Higienização	104
Anexo N - Consumo de água na Goanvi.....	106
Anexo O – Planos de higienização da Goanvi.....	107

ÍNDICE DE FIGURAS

	Pág.	
Figura 2.1	Esquema de uma ETA para águas subterrâneas (adaptado [48]).	13
Figura 2.2	Dureza da água em Portugal Continental (retirado [27]).	15
Figura 2.3	Solubilidade teórica da calcite, dolomite e calcite + dolomite, numa água pura a 25°C à pressão 1 bar, em função da pressão parcial de CO₂ e concentração de cálcio e magnésio na solução (adaptado [92]).	17
Figura 2.4	Efeito do pH e do nível de dureza no potencial de precipitação do Carbonato de Cálcio (retirado [18]).	17
Figura 3.1	Processo de precipitação química para remoção da dureza da água (adaptado [43]).	27
Figura 3.2	Representação gráfica de isotérmicas de adsorção/permuta típicas (adaptado [49]).	31
Figura 3.3	Mecanismos de transferência de massa envolvidos no processo de troca iónica (adaptado [93]).	33
Figura 3.4	Perfil típico de saturação de resinas em leito fixo (retirado [49]).	36
Figura 3.5	Polímero com grupos – SO₃⁻ Na⁺ (adaptado de [94]).	37
Figura 3.6	Etapas do processo de permuta iónica para abrandamento de água e regeneração da resina (adaptado [46]).	38
Figura 4.1	a) Estrutura do EDTA; b) Estrutura do complexo metal-EDTA (retirado de [67]).	41
Figura 4.2	Esquema do procedimento experimental para determinação da dureza da água (adaptado [95]).	42
Figura 4.3	Fotografia da unidade experimental do processo de permuta iónica.	47
Figura 4.4	Banho sob agitação.	48
Figura 4.5	Fotografia do efeito de espuma	49
Figura 5.1	Valores de: a) pH ($T=19^{\circ}\text{C}$) e b) condutividade elétrica ($T=20^{\circ}\text{C}$) para os pontos de recolha na ETA, permutador de calor e balneários ao longo do tempo.	53
Figura 5.2	Valores de dureza em função do tempo para os pontos de recolha na ETA, permutador de calor e balneários ($V=50\text{ mL}$; $T=20^{\circ}\text{C}$).	54
Figura 5.3	Difractograma da amostra de incrustação formada no permutador de calor.	56
Figura 5.4	Difractograma da amostra de incrustação formada no banho-maria.	57
Figura 5.5	Valores de dureza total para as amostras de água submetidas ao método de precipitação química ($C_0=388,00\text{ mg L}^{-1}$ de CaCO_3 ; $V=50\text{ mL}$; $T=20^{\circ}\text{C}$).	58
Figura 5.6	Valores de: a) condutividade elétrica ($T=20^{\circ}\text{C}$) e b) pH ($T=19^{\circ}\text{C}$) nas amostras de água com e sem adição de coagulante.	60

Figura 5.7	Efeito da massa de resina na quantidade de iões permutados por massa de resina húmida e na concentração em condições de equilíbrio ($C_0=395 \text{ mg L}^{-1}$ de CaCO_3 ; $V=25 \text{ mL}$ (dureza); $V=50 \text{ mL}$ (massa de resina húmida); $T=20^\circ\text{C}$).	62
Figura 5.8	Quantidade de iões permutados no equilíbrio em função da concentração de equilíbrio para $T=20^\circ\text{C}$ e $T=30^\circ\text{C}$ ($C_0=395 \text{ mg L}^{-1}$ de CaCO_3 ; $V=50 \text{ mL}$).	63
Figura 5.9	Linearização dos modelos de equilíbrio para $T=20^\circ\text{C}$: a) <i>Langmuir</i> , b) <i>Freundlich</i> e c) <i>Temkin</i> ($C_0=395 \text{ mg L}^{-1}$ de CaCO_3 ; $V=50 \text{ mL}$).	64
Figura 5.10	Linearização dos modelos de equilíbrio para $T=30^\circ\text{C}$: a) <i>Langmuir</i> , b) <i>Freundlich</i> e c) <i>Temkin</i> ($C_0=395 \text{ mg L}^{-1}$ de CaCO_3 ; $V=50 \text{ mL}$).	65
Figura 5.11	Valores de dureza em função do tempo para razões líquido-sólido de 200 e 400 ($C_0=395 \text{ mg L}^{-1}$ de CaCO_3 ; $V=25 \text{ mL}$; $T=20^\circ\text{C}$).	67
Figura 5.12	Ajuste das formas linearizadas dos modelos cinéticos aos dados: a) Pseudo-primeira ordem e pseudo segunda ordem e b) Difusão intraparticular, para razões líquido-sólido de 200 e 400 ($C_0=395 \text{ mg L}^{-1}$ de CaCO_3 ; $V=50 \text{ mL}$; $T=20^\circ\text{C}$).	68
Figura 5.13	Curva de saturação da resina em leito fixo e ajuste do modelo sigmoideal de três parâmetros.	71
Figura F.1	Processo de Osmose Inversa (adaptado de [96]).	94
Figura F.2	Processo de nanofiltração (adaptado de [96]).	95
Figura K.1	Valores de pH ($T=19^\circ\text{C}$) e condutividade elétrica ($T=20^\circ\text{C}$) das amostras de água tratadas pelo processo de permuta iónica em função da razão líquido-sólido (testes de equilíbrio), para $T=20^\circ\text{C}$ e $T=30^\circ\text{C}$.	102
Figura K.2	Valores de pH ($T=19^\circ\text{C}$) e condutividade elétrica ($T=20^\circ\text{C}$) das amostras tratadas pelo processo de permuta iónica em função do tempo (testes cinéticos), para razões líquido-sólido de 200 e 400.	102

ÍNDICE DE TABELAS

	Pág.
Tabela 2.1	Classificação da dureza da água [18]. 10
Tabela 2.2	Alguns valores paramétricos indicadores estabelecidos pelo Decreto de Lei nº 306/2007 de 27 de Agosto (adaptado [19]). 11
Tabela 2.3	Etapas da Limpeza (L) e da Limpeza + Desinfecção (L+D) (adaptado [41]). 22
Tabela 2.4	Tipo e função agentes de limpeza (adaptado [41]). 23
Tabela 2.5	Fatores determinantes para a eficácia dos detergentes e seus valores típicos (adaptado [41]). 24
Tabela 3.1	Descrição/mecanismo e aplicação dos métodos mais comuns de descalcificação (adaptado [43]). 25
Tabela 3.2	Vantagens e desvantagens dos processos de remoção da dureza da água (adaptado [44-46]). 26
Tabela 3.3	Classificação de resinas de permuta iónica mais comuns (retirado [49]). 29
Tabela 3.4	Principais características das resinas catiónicas de ácido fraco e forte e das resinas aniónicas de base forte e fraca [52]. 29
Tabela 4.1	Caraterísticas da resina catiónica do tipo ácido forte e suas condições de operação (adaptado [74]). 46
Tabela 5.1	Valores obtidos através da técnica de absorção atómica. 52
Tabela 5.2	Valores obtidos através da técnica de cromatografia iónica. 53
Tabela 5.3	Valores de ST, SST e SDT para amostras de água do furo, ETA e do permutador de calor. 55
Tabela 5.4	Características da água a tratar. 57
Tabela 5.5	Valores de SST das amostras submetidas a precipitação química, com e sem adição de coagulante. 59
Tabela 5.6	Valores obtidos da análise das amostras de água tratadas por precipitação química. 61
Tabela 5.7	Parâmetros de equilíbrio obtidos do ajuste dos modelos de <i>Langmuir</i> , <i>Freundlich</i> e <i>Temkin</i> , para temperaturas de 20°C e 30°C. 66
Tabela 5.8	Parâmetros cinéticos obtidos a partir do ajuste da forma linearizada dos modelos cinéticos aos dados cinéticos. 68
Tabela 5.9	Valores de dureza, pH ($T=19^{\circ}\text{C}$) e condutividade eléctrica ($T=20^{\circ}\text{C}$) da água tratada, obtidos no processo de regeneração, para as razões líquido-sólido 200 e 400. 70
Tabela 5.10	Valores obtidos para o ponto de rutura, tempo estequiométrico, tempo de exaustão e massa de iões permutados. 71
Tabela 5.11	Valores de altura de espuma formada em função da concentração para os agentes de limpeza <i>Clorine</i> espuma e <i>QMT</i> espuma. 72
Tabela 5.12	Consumo de produtos de higienização na Goanvi (Outubro 2014 - Outubro 2015). 74

Tabela 5.13	Custos anuais do consumo de produtos de higienização segundo os vários planos de higienização bem como a sua poupança anual.	75
Tabela 5.14	Análise da concentração de <i>Nifos 10</i> nas águas de enxaguamento do permutador de calor e enchedora.	76
Tabela 5.15	Custos anuais tendo em conta o reaproveitamento do <i>Nifos 10</i> .	76
Tabela C.1	Valores paramétricos indicadores estabelecidos pelo Decreto de Lei nº 306/2007 de 27 de Agosto (adaptado de [19]).	89
Tabela C.2	Valores paramétricos químicos estabelecidos pelo Decreto de Lei nº 306/2007 de 27 de Agosto (adaptado de [12]).	90
Tabela C.3	Valores paramétricos microbiológicos estabelecidos pelo Decreto de Lei nº 306/2007 de 27 de Agosto (adaptado de [12]).	90
Tabela D.1	Principais propriedades do carbonato de cálcio (adaptado de [18,83]).	91
Tabela E.1	Métodos de descalcificação menos comuns (adaptado de [84]).	92
Tabela F.1	Processos de separação por membranas e suas principais características (adaptado de [85]).	93
Tabela H.1	Propriedades, fórmulas químicas, códigos R e S dos reagentes utilizados, obtidos a partir de fornecedores ou das fichas MSDS dos compostos.	97
Tabela L.1	Equipamentos necessários para permuta iónica e osmose inversa segundo Aquabios.	103
Tabela M.1	Propriedades e características dos principais produtos de higienização.	105
Tabela N.1	Consumo de água na Goanvi durante 10 meses.	106
Tabela O.1	Plano de higienização aplicado na Goanvi (atual).	107
Tabela O.2	Proposta da Quimiserve no processo de higienização da Goanvi mantendo a dureza da água.	108
Tabela O.3	Proposta da Quimiserve no processo de higienização da Goanvi reduzindo a dureza da água.	108

LISTA DE SÍMBOLOS E ABREVIATURAS

t	Tempo
T	Temperatura
L	Litros
L	Limpeza
D	Desinfecção
m_{RH}	Massa de resina húmida
m_{RS}	Massa de resina seca
$\rho_{sólido}$	Massa específica do sólido
$\rho_{aparente}$	Massa específica aparente da resina
V_S	Volume de sólido
V_P	Volume da partícula
ε_p	Porosidade da partícula
q_e	Quantidade de soluto permutado por unidade de massa de resina nas condições de equilíbrio
$q_{máx}$	Capacidade máxima de adsorção
C_e	Concentração no equilíbrio do soluto em solução
K_L	Constante do modelo de <i>Langmuir</i>
K_F	Constante do modelo de <i>Freundlich</i>
n	Constante do modelo de <i>Freundlich</i>
A	Constante do modelo de <i>Temkin</i>
B	Calor de adsorção
q	Quantidade de ião permutado no tempo t
k_1	Constante de velocidade de adsorção/permuta para o modelo de pseudo-primeira ordem
k_2	Constante de velocidade de segunda ordem
k_{id}	Constante de velocidade para o modelo de difusão intraparticular
t_{BP}	Ponto de rutura
t_E	Tempo de exaustão
t_{ST}	Tempo estequiométrico
C_C	Concentração à saída da coluna
C_0	Concentração inicial
Q	Caudal volumétrico
A	Área da secção reta da coluna de leito fixo
MM_{CaCO_3}	Massa molar de $CaCO_3$
$V_{gasto,EDTA}$	Volume de titulante EDTA gasto
$V_{amostra}$	Volume de amostra
f	Fator de diluição
m_{ST}	Massa de sólidos totais
m_{SST}	Massa de sólidos suspensos totais
m_{SDT}	Massa de sólidos dissolvidos totais
$V_{gasto,NaOH}$	Volume gasto de titulante NaOH
bib	<i>Bag-in-box</i>
DVB	Divinilbenzeno
CIEPQPF	Centro de Investigação em Engenharia dos Processos Químicos e Produtos da Floresta.
CE	Comissão Europeia
CBO	Carência Bioquímica de Oxigénio

CQO	Carência Química de Oxigênio
COT	Carbono Orgânico Total
CIP	<i>Cleaning in place</i>
ETA	Estação de Tratamento de Água
ETAR	Estação de Tratamento de Águas Residuais
EDTA	Ácido etilenodiaminotetracético
NF	Nanofiltração
NMP	Número Mais Provável
OI	Osmose Inversa
PVC	Policloroetano
SDT	Sólidos Dissolvidos Totais
SST	Sólidos Suspensos Totais
ST	Sólidos Totais
TCA	Tricloroanisol
UF	Ultrafiltração

CAPÍTULO 1

1 INTRODUÇÃO

1.1 Enquadramento do estágio e motivação

A água exerce um papel crucial no nosso quotidiano, sendo um recurso natural indispensável à vida no planeta. Com o desenvolvimento da sociedade, a água foi adquirindo cada vez mais uma importância acrescida, não só para o consumo imediato, mas também para utilização nos processos industriais.

Hoje em dia a água é utilizada numa série de processos industriais, nomeadamente nos de higienização, aquecimento ou arrefecimento de fluidos e até como matéria-prima. A água constitui assim um bem indispensável ao funcionamento de uma unidade industrial, tornando-se necessário fazer uso de água que reúna as qualidades necessárias ao bom funcionamento da mesma. É reconhecido que alguns parâmetros químicos da água, nomeadamente a dureza, podem ter efeitos nefastos no funcionamento de uma unidade industrial, uma vez que, com o decorrer do tempo, podem causar problemas como a diminuição da eficiência dos equipamentos, conduzindo a um aumento dos custos de produção.

Outra das vertentes a ter em linha de conta numa unidade industrial é a melhoria contínua dos seus processos. Por norma encontram-se sistemas que, embora estejam a funcionar de forma correta permitindo obter produtos finais com qualidade, não estão a funcionar em condições ótimas, sendo interessante fazer um estudo detalhado sobre o sistema por forma a identificar as suas potenciais falhas. Assim sendo, para o correto funcionamento do processo de uma unidade industrial, todas as etapas devem estar otimizadas, quer em termos temporais, quer de gastos ou outros.

No que concerne à indústria alimentar, mais propriamente à de bebidas, esta é tradicionalmente uma área com grandes exigências não só ao nível da lavagem e higienização como das tecnologias aplicadas nos seus processos.

Face ao exposto, este projeto de estágio visa o estudo e otimização do processo de lavagem realizado na central de engarrafamento de bebidas Goanvi. A seleção deste tema teve por base a junção de componentes que fossem interessantes sob o ponto de vista científico e, simultaneamente, uma mais-valia para a empresa. A motivação para a realização deste trabalho prende-se com a tentativa de uso mais eficiente de um recurso que tem participação em todos os processos operados na Goanvi, a água. Devido à quantidade de água gasta em

etapas de higienização e aos tempos de paragem que estas etapas implicam, a Goanvi expressa uma preocupação constante para melhoria dos processos, que envolvem este recurso.

De forma a facultar um melhor entendimento deste trabalho de estágio, apresenta-se na subsecção seguinte uma descrição sumária da empresa e do seu processo de engarrafamento de vinhos.

1.1.1 Central de Engarrafamento de Bebidas Goanvi

O presente trabalho de dissertação de mestrado foi desenvolvido na Goanvi - Central de Engarrafamento de Bebidas, que se dedica à prestação de serviços na área de vinhos e afins, desde o enchimento ao produto acabado. A empresa foi fundada a 22 de Março de 2005, por Luís Vieira, e desde então o volume de negócios tem vindo a crescer, sendo que em 2012 o volume de exportações superou o volume de vendas a nível nacional. Atualmente, a empresa é considerada uma das maiores unidades de negócio do setor em que opera no mercado português e tem como objetivo transformar-se numa referência industrial do setor de engarrafamento de vinho a nível Europeu. Esta empresa localiza-se no centro de Portugal, na cidade de Alcobaca, tendo como vantagem a boa acessibilidade a vários pontos do país.

A Goanvi tem a possibilidade de engarrafar vários tipos de vinhos com diversos formatos de embalagem e com capacidades que variam entre 0,25 e 20 Litros, sendo eles, gaseificados ou pasteurizados. Para tal faz uso de três linhas de engarrafamento, sendo elas:

- Linha 1: linha de alto débito, com cadência até 6000 unid/hora, que se destina ao enchimento automatizado de garrafas de vidro com capacidades de 0.25 e 0.75L.

- Linha 2: linha de baixo débito, com cadência até 2500 unid/hora, que se destina ao enchimento automatizado de garrafas com capacidades de 0.375, 0.75, 1 e 1.5L.

- Linha 5: destina-se ao enchimento automatizado de *bag-in-box* (bib) com capacidades de 3, 5, 10 e 20L, fazendo uso de duas máquinas de enchimento, uma para as embalagens menores e outra para as maiores.

O fluxograma de processo das linhas 1 e 2 e da linha 5 encontra-se nos Anexos A e B, respetivamente.

Processo de engarrafamento do vinho

O vinho é uma bebida alcoólica resultado da fermentação do sumo de uvas *Vitis Vinifera*, em contacto ou não com as películas das mesmas. Após a fermentação considera-se obtido o vinho, que depois irá passar por vários processos dependendo do pretendido, podendo ser colagem, filtração, estágio. No caso da Goanvi, o vinho é rececionado em vários estados, podendo ou não seguir os processos anteriores. Este processo tem início com a

despaletização das garrafas, onde se dá o desmantelamento, manual ou automático, das paletes de garrafas enviadas pelo fornecedor e introdução das mesmas na linha de engarrafamento. Através de um tapete rolante, as garrafas chegam à enxaguadora, onde ocorre a lavagem interior das mesmas. Esta lavagem tem como finalidade a eliminação de poeiras, pequenos fragmentos de vidro, resíduos de tratamento de superfície, bolores, água de condensação e insetos.

As garrafas limpas seguem para a enchedora a fim de serem cheias, de forma automática, com o produto pretendido. As enchedoras utilizadas na Goanvi são de nível constante, ou seja, asseguram um nível constante de vinho no gargalo da garrafa, que pode ser regulado no início da operação de enchimento. De seguida, dá-se o rolhamento das garrafas, onde é introduzida a rolha no gargalo da garrafa, de forma automática, com o objetivo de evitar a fuga do vinho e a entrada de ar. Após o enchimento, as garrafas seguem para uma lavadora, onde se dá a lavagem exterior das mesmas, sofrendo, de seguida, uma secagem na secadora.

Depois da secagem, as garrafas são capsuladas de forma automática e rotuladas. A rotulagem consiste na colagem automática de um rótulo e contra-rótulo podendo ser feita com rótulos auto-adesivos ou cola a frio-autocolante. Para seguirem para o mercado, as garrafas são embaladas em caixas, que podem ser de 6 ou 12 unidades, numa engradadora. Por fim, as caixas são colocadas de forma automática em paletes (paletização), envolvidas por um filme elástico, de forma a conservar as embalagens e garrafas, etiquetadas com o número da paleta e do lote, e seguem então para o armazém, para posterior comercialização [1].

Processos de higienização

A higiene é um requisito e uma obrigatoriedade da indústria alimentar. O Decreto Lei 67/98 estabelece os requisitos relativos à limpeza e desinfeção de empresas do setor alimentar. Assim, tratando-se a Goanvi de uma indústria alimentar é obrigação da mesma cumprir com os requisitos mencionados no Decreto de Lei 67/98 [2], [3].

Em todas as etapas do processamento do vinho devem ser cumpridos rigorosos procedimentos de higiene para garantir que não existe contaminação nem degradação do produto. Os processos de higienização usados na Goanvi são aplicados sempre que se pretenda alterar o produto a engarrafar ou sempre que existam paragens prolongadas, de modo a manter a qualidade do produto. Todos os equipamentos que entrem em contacto direto com o produto, principalmente o permutador de calor (pasteurizador), os filtros (tangencial, placas e cartuchos) e a enchedora, têm de ser alvo de um processo de lavagem mais rigoroso. Este processo de lavagem, comumente, tem início com a limpeza que consiste numa detergência

alcalina, seguindo-se a desinfecção. Quinzenalmente, ou sempre que necessário, realiza-se também a destartarização e descalcificação (remoção de sujidades inorgânicas) dos equipamentos.

Devido ao rigoroso plano de higienização implementado na Goanvi, elevadas quantidades de água são consumidas para a sua execução, sendo o consumo máximo diário da ordem dos 70 m³.

1.2 Objetivos da tese

O objetivo global deste trabalho é o estudo da possibilidade de melhorar a qualidade da água utilizada na empresa Goanvi, bem como otimizar o processo de higienização aplicado até ao momento, de forma a reduzir tempos, custos e o impacte ambiental provocado. Assim, o desenvolvimento do trabalho em causa envolveu as seguintes etapas:

- Caracterização física e química da água utilizada na Goanvi;
- Estudo da viabilidade do processo de precipitação química bem como de permuta iónica para a redução da dureza da água utilizada;
- Caracterização física e química das águas após aplicação dos métodos propostos;
- Otimização do processo de lavagem, em termos de redução da quantidade de água, produtos de higienização e tempos de lavagem, e sua análise económica.

1.3 Organização da tese

Esta dissertação encontra-se organizada em seis capítulos principais. O **Capítulo 1** refere-se ao enquadramento do tema do trabalho, no qual se faz referência à importância da qualidade da água e à necessidade de otimizar os processos nas indústrias alimentares, nomeadamente da Goanvi. Apresenta-se também a motivação e objetivos inerentes a este trabalho. De forma a entender a função e o funcionamento da Goanvi, faz-se ainda uma pequena apresentação da empresa, dando-se a conhecer o seu processo de engarrafamento e higienização.

No **Capítulo 2** descrevem-se, de forma pormenorizada, os conceitos principais e necessários ao entendimento do trabalho, incluindo os parâmetros de qualidade da água, problemas associados à elevada dureza das águas e, por último, processos de higienização industrial.

No **Capítulo 3** apresentam-se os vários processos de descalcificação existentes, descrevendo-se em detalhe os métodos de precipitação química e permuta iónica, métodos escolhidos para avaliar a eficácia de remoção/redução da dureza da água da Goanvi.

No **Capítulo 4** começa-se por listar os materiais utilizados e por descrever os métodos usados para caracterização das amostras de água, e para determinação da eficácia e reaproveitamento dos produtos de higienização. Em seguida, apresentaram-se os procedimentos experimentais dos processos de descalcificação estudados.

No **Capítulo 5** apresentam-se todos os resultados obtidos e sua discussão.

No **Capítulo 6** sistematizam-se as conclusões gerais de todo o trabalho experimental e reflete-se sobre as limitações encontradas, procurando alternativas e soluções para as mesmas. Finalmente, face aos resultados obtidos apresentam-se algumas recomendações do trabalho e linhas/estratégias a desenvolver no futuro.

CAPÍTULO 2

2 ÁGUA: PARÂMETROS DE QUALIDADE, PROBLEMAS COM ÁGUAS DURAS E USO EM HIGIENIZAÇÃO INDUSTRIAL

2.1 A água e a indústria

A qualidade da água exigida numa unidade industrial depende do uso pretendido, tendo como principais aplicações [4]:

- Consumo Humano: água utilizada em casas de banho, cozinhas e refeitórios, equipamentos de segurança e quaisquer outras atividades domésticas com contacto humano direto.

- Fluido térmico: utilização da água como fluido para troca de energia calorífica, quer se trate de aquecimento ou de arrefecimento (exemplo: torres de arrefecimento).

- Fluido auxiliar: utilização da água na preparação de suspensões e soluções químicas, compostos intermediários, reagentes químicos e ainda em operações de lavagem.

- Matéria-prima: quando ocorre incorporação de água no produto final ou quando a água é utilizada para obtenção de outros produtos.

- Geração de energia: transformação de energia cinética, potencial ou térmica, existente na água, em energia mecânica, para posteriormente ser transformada em energia elétrica.

- Outros usos: utilização da água para rega, combate a incêndios ou incorporação em subprodutos gerados nos processos industriais.

Na indústria alimentar, este recurso desempenha um papel de extrema importância, uma vez que participa tanto de forma direta no processamento dos produtos (matéria-prima), como indiretamente através do seu uso em processos de higienização (fluido auxiliar), utilização em caldeiras (fluido térmico/geração de energia), entre outros.

2.2 Parâmetros de qualidade da água

A avaliação da qualidade da água, quer ao nível industrial, quer ao nível da água de consumo, é geralmente baseada na medição de parâmetros físico-químicos e microbiológicos [5].

2.2.1 Parâmetros microbiológicos

Existem diversos tipos de microrganismos que podem ou não ser nocivos para a saúde pública, sendo que, de uma forma geral, sempre que existe condições para o desenvolvimento e sobrevivência dos mesmos, eles estão presentes. Assim, a avaliação microbiológica é um parâmetro essencial na qualidade de uma água.

Presença de grupos indicadores de contaminação - Este parâmetro tem como finalidade avaliar a presença de coliformes totais, coliformes fecais (inclui a espécie *Escherichia Coli* que é indicativa de contaminação fecal e portanto da possível presença de organismos patogênicos) e “*Streptococcus*” fecais (inclui os estreptococos que indicam a qualidade sanitária da água) [6].

Determinação do número mais provável (NMP) – Este método permite estimar a densidade de microrganismos presentes numa amostra de água, utilizando tabelas de probabilidade [6].

2.2.2 Parâmetros físicos

Cor – Responsável pela coloração da água. Em condições normais a água apresenta-se sem coloração, e a presença de cor significa que existem substâncias orgânicas e/ou minerais nela dissolvidos [7].

Turvação – Este parâmetro reflete o grau de atenuação que um feixe de luz sofre ao atravessar a água. As principais causas da turvação de uma água são a presença de partículas coloidais e/ou em suspensão, matérias orgânicas e inorgânicas e outros organismos microscópicos [8].

Sabor e Odor – Estas propriedades organoléticas encontram-se presentes numa água quando esta apresenta sólidos em suspensão e sólidos/gases dissolvidos. A água pura não possui odor ou sabor [9].

Temperatura – Este parâmetro influencia a solubilidade dos gases, a taxa de crescimento dos microrganismos, a velocidade das reações químicas, o pH das águas e ainda o comportamento dos coagulantes [7].

Condutividade elétrica – Representa a capacidade da água conduzir corrente elétrica, dependendo esta da concentração de iões e da temperatura da amostra. Assim este parâmetro é utilizado para avaliar a concentração de sólidos dissolvidos que se encontram ionizados na água [10].

Presença de sólidos – Considera-se como sólidos todos os materiais presentes na água, podendo estes estar sob a forma dissolvida - sólidos dissolvidos totais (SDT), ou em suspensão - sólidos suspensos totais (SST). A presença de sólidos em águas de consumo, principalmente sólidos dissolvidos, tem como desvantagens a alteração do sabor da água bem como a intensificação dos problemas associados à corrosão [11].

2.2.3 Parâmetros químicos

Neste tópico apenas serão listados os parâmetros químicos mais relevantes/comuns, e será dado maior destaque à dureza por ser um parâmetro que se veio a concluir ser muito relevante para este trabalho de estágio.

pH – Representa a concentração de íons hidrogênio (H^+) presentes na água, dando uma indicação sobre a condição de acidez ($0 < pH < 7$), neutralidade ($pH = 7$) ou alcalinidade ($7 < pH < 14$) da água. Na indústria alimentar o pH deve ser neutro ou pouco alcalino (7-8,3), uma vez que condições ácidas ou muito alcalinas podem provocar a corrosão/danificação de equipamentos, enquanto o pH neutro ou pouco alcalino aumenta a eficiência dos agentes de limpeza e desinfecção [12]. A acidez de uma água corresponde à presença de dióxido de carbono, de ácidos minerais e de sais de ácidos fortes e de bases fracas. Contudo, considera-se que a acidez é unicamente provocada pela presença de dióxido de carbono. A alcalinidade de uma água revela a capacidade de uma água em neutralizar ácidos. São várias as substâncias que podem contribuir para a alcalinidade de uma água, sendo que a maior parte desta característica nas águas naturais é devida aos bicarbonatos (HCO_3^-), carbonatos (CO_3^{2-}) e hidróxidos (OH^-) [13].

Ferro – Este elemento provém de minerais escuros portadores de ferro, como por exemplo, magnetite, biotite e pirite e está presente em quase todas as águas. O ferro na sua forma elementar raramente se encontra na natureza, uma vez que os íons Fe^{2+} e Fe^{3+} se combinam rapidamente com compostos de oxigénio e enxofre, entre outros, formando óxidos, hidróxidos, carbonatos e sulfuretos, sendo que, o hidróxido de ferro(III), como é insolúvel, ao precipitar dá uma coloração à água. A existência de ferro nas águas também promove o crescimento de ferrobactérias, levando à formação de um biofilme (camada viscosa) nos sistemas de distribuição de água [14].

Manganês – Este elemento oxida na presença de ar, dando origem a precipitados negros [10].

Cloretos – Os cloretos estão presentes, normalmente, nas águas naturais em quantidades

muito variáveis. Estes podem ser provenientes do próprio solo, através da dissolução do sal-gema, ou das descargas de águas residuais urbanas e industriais. A presença de sais de cloreto, muito solúveis, propicia a corrosão [15].

Azoto – A presença deste elemento é essencial para os sistemas biológicos uma vez que permite o desenvolvimento de microrganismos [7].

Fósforo – A sua elevada quantidade juntamente com o excesso de azoto pode causar a eutrofização das águas (aumento dos nutrientes), ou seja, formação de uma camada espessa de algas que impossibilita a entrada de luz e a consequente realização da fotossíntese pelas plantas presentes nas camadas mais profundas. Tal situação pode causar a morte das algas, a proliferação de bactérias decompositoras e o aumento do consumo de oxigénio por estes organismos [16].

Concentração de oxigénio dissolvido - Este parâmetro tem extrema importância nas reações biológicas e a sua determinação permite controlar o nível de poluição dos recursos hídricos. No que concerne a águas tratadas (provenientes das ETA's) estas não devem ter elevados níveis de oxigénio dissolvido, pois o oxigénio é altamente corrosivo para os metais [7].

Carência de oxigénio – Este parâmetro pode ser avaliado por dois métodos, sendo eles: Carência Química de Oxigénio (CQO) e Carência Bioquímica de Oxigénio (CBO). O primeiro método permite medir a concentração de substâncias orgânicas oxidáveis em soluções aquosas por via química, enquanto o segundo método baseia-se na medição do oxigénio consumido por microrganismo na degradação da matéria orgânica em solução [7].

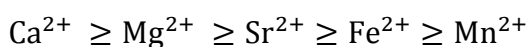
Dureza – A dureza da água deve-se à presença de catiões metálicos bivalentes, os quais reagem com certos aniões tais como carbonato e sulfato formando um precipitado. Desta forma, a dureza da água indica a concentração de catiões multivalentes presentes nas águas, sendo que os mais frequentemente associados a este parâmetro são os de cálcio (Ca^{2+}) e magnésio (Mg^{2+}) e em menor escala os de ferro (Fe^{2+}), manganês (Mn^{2+}), estrôncio (Sr^{2+}) e alumínio (Al^{3+}). Assim sendo, a dureza total da água é usualmente definida como o somatório da dureza de cálcio e de magnésio, expressando-se em miligramas por litro de CaCO_3 . A dureza total da água pode também ser diferenciada em dureza carbonatada ou temporária e dureza não-carbonatada ou permanente. A dureza carbonatada constitui a porção da dureza total presente sob a forma de sais de bicarbonatos [$\text{Ca}(\text{HCO}_3)_2$ e $\text{Mg}(\text{HCO}_3)_2$] e compostos carbonatados (CaCO_3 e MgCO_3). A dureza não-carbonatada é devida aos sulfatos, cloretos e nitratos de cálcio e magnésio. É de notar que a dureza temporária pode ser

eliminada através de precipitação ou ebulição, processos que provocam a precipitação do carbonato de cálcio (calcário) [17]. Este parâmetro pode ser classificado consoante a concentração em carbonato de cálcio (CaCO_3) de acordo com a Tabela 2.1.

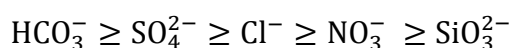
Tabela 2.1 - Classificação da dureza da água [18].

Concentração (mg L^{-1} de CaCO_3)	Grau de dureza
0-50	Macia
50-100	Moderadamente Macia
100-150	Suavemente Dura
150-250	Moderadamente Dura
250-350	Dura
350+	Muito Dura

Os catiões que originam a dureza, por ordem decrescente, são:



Por outro lado, os aniões mais importantes associados à dureza, por ordem decrescente, são:



2.3 Legislação das águas de consumo

Toda a água utilizada na indústria alimentar como matéria-prima para fabrico, transformação, conservação ou comercialização de produtos tem de ser considerada própria para o consumo humano. Também aquela que se destina aos processos de higienização deverá preencher este importante requisito, exceto quando a utilização dessa água não afeta a salubridade do género alimentício na sua forma acabada. Segundo o Decreto-Lei n.º 306/2007, de 27 de Agosto, os valores paramétricos estabelecidos para controlo da qualidade da água destinada ao consumo humano ou utilizada numa indústria alimentar são os que se indicam nas Tabelas C.1, C.2 e C.3 do Anexo C [19]. Na Tabela 2.2 são mostrados alguns dos valores paramétricos indicadores estabelecidos por este Decreto de Lei.

Tabela 2.2 – Alguns valores paramétricos indicadores estabelecidos pelo Decreto de Lei nº 306/2007 de 27 de Agosto (adaptado de [19]).

Parâmetro	Valor máximo	Unidade	Parâmetro	Valor máximo	Unidade
Condutividade	2500	$\mu\text{S cm}^{-1}$ a 20°C	Manganês	50	$\mu\text{g L}^{-1}$ Mn
Dureza total	-----	mg L^{-1} CaCO ₃	Amónio	0,50	mg L^{-1} de NH ₄ ⁺
pH	6.50 a 9	Unidades de pH	Cor	20	mg L^{-1} PtCo
Ferro	200	$\mu\text{g L}^{-1}$ Fe	Turvação	4	UNT
Magnésio	-----	mg L^{-1} Mg	Cheiro, a 25°C	3	Fator de diluição ^{a)}
Sulfato	250	mg L^{-1} SO ₄ ²⁻	Sabor, a 25°C	3	Fator de diluição ^{a)}
Sódio	200	mg L^{-1} Na	Oxidabilidade	5	mg L^{-1} O ₂
Cálcio	-----	mg L^{-1} Ca	Bactérias coliformes	0	N/ 100 ml ^{b)}
Cloretos	250	mg L^{-1} Cl ⁻	Carbono orgânico total (COT)	Sem alteração anormal	mg L^{-1} de C
Alumínio	200	$\mu\text{g L}^{-1}$ Al	Desinfetante residual	-----	mg L^{-1}

^{a)} Fator de diluição – significa que é efetuada uma diluição, neste caso, 1:3 e que nesta diluição não apresenta cheiro ou sabor (consoante o parâmetro a ser avaliado); ^{b)} N – Representa o número mais provável de coliformes/número de colónias por mL de amostra;

Assim, verifica-se que para uma água ser consumível é necessário ter em consideração uma grande variedade de parâmetros. Existem parâmetros que são prejudiciais ou até mesmo fatais à saúde humana, como por exemplo, a presença de bactérias coliformes, sendo por isso a sua presença na água para consumo humano proibida. Quanto à dureza total da água não existe um valor paramétrico a cumprir; no entanto, segundo o Decreto de Lei referido anteriormente é aconselhável que a dureza total em carbonato de cálcio esteja compreendida entre 150 mg e 500 mg L⁻¹ de CaCO₃. Também a presença de cálcio e magnésio numa água para consumo humano não está limitada, contudo não é desejável que a concentração de magnésio e cálcio, respetivamente, seja superior a 50 mg L⁻¹ de Mg²⁺ e 100 mg L⁻¹ de Ca²⁺ [19].

2.4 Fontes de água para consumo

As águas para consumo humano são classificadas consoante a sua proveniência em águas superficiais e subterrâneas.

2.4.1 Águas superficiais

As águas superficiais são captadas em rios, lagos e albufeiras. Caracterizam-se por serem águas com elevadas quantidades de material em suspensão, elevada carga orgânica e baixo teor de sais dissolvidos [5].

2.4.2 Águas subterrâneas

Uma das reservas mais importantes e de melhor qualidade de água que o homem pode utilizar são as fontes de água subterrânea, uma vez que se encontram protegidas pela formação geológica que atravessam. Estas águas resultam da infiltração da água que provém da precipitação e da alimentação direta dos rios e lagos.

As características das águas subterrâneas variam em função do tipo de solo com o qual contactam. De uma maneira geral, estas águas caracterizam-se por serem águas duras quando se encontram em contacto com solos calcários ou águas ácidas caso os solos sejam graníticos. Estas águas são também caracterizadas por possuírem temperatura constante e pela sua limpidez, uma vez que são filtradas pelas camadas terrestres, ou seja, possuem um baixo índice de cor, pouca turvação e baixa contaminação microbiana. No entanto podem conter alguns elementos químicos dissolvidos, que podem ser mais ou menos nocivos [20],[21]. Logo, este tipo de águas apenas necessita de passar por um processo de desinfecção. Contudo, se possuir quantidades elevadas de ferro e manganês, é necessário uma etapa de pré-oxidação seguida de arejamento.

Devido aos volumes requeridos, a maioria das indústrias de bebidas utiliza sistemas de abastecimento de água próprios, através de poços profundos ou furos. A água captada passa por diferentes tipos de tratamento, que são determinados após análise dos parâmetros de água bruta e de acordo com a finalidade de uso dentro da unidade industrial.

2.5 Tratamento de água na indústria alimentar

O processo de tratamento de água na indústria alimentar envolve várias etapas, sendo as mais comuns, captação, coagulação/floculação, sedimentação, filtração e, por último desinfecção (Figura 2.1)

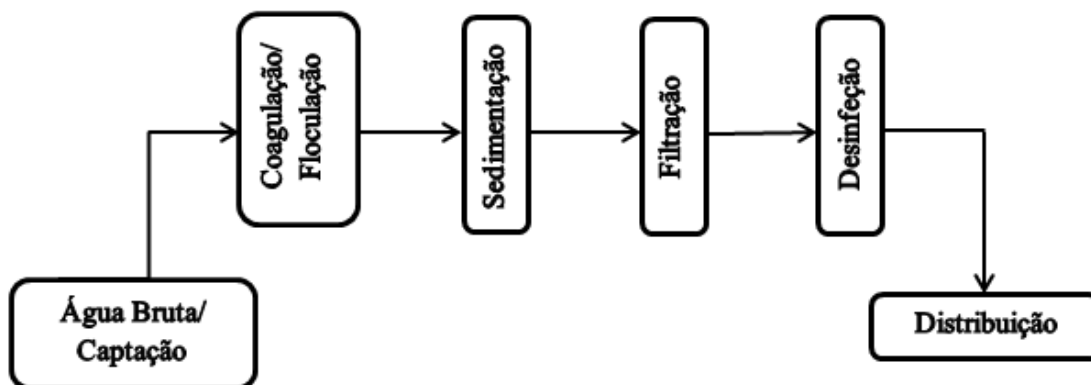


Figura 2.1- Esquema de uma ETA para águas subterrâneas (adaptado de [48]).

2.5.1 Captação

A captação de água bruta é a primeira etapa, sendo depois a água bombeada para a Estação de Tratamento de Água (ETA), onde receberá tratamento. A captação pode ser efetuada num poço ou furo.

2.5.2 Coagulação/Floculação

O processo de coagulação tem como objetivo transformar as impurezas que se encontram em suspensões finas, em estado coloidal, em partículas que possam ser removidas por sedimentação e filtração. O produto químico mais usado para a coagulação é o sulfato de alumínio, no entanto também pode ser utilizado cloreto de ferro(III) [22], [10].

Esta etapa é influenciada por diversos fatores, sendo eles: tipo e quantidade adicionada de coagulante; características químicas da água; pH; tempos de mistura; temperatura, sendo que a coagulação é favorecida pelo aumento de temperatura e velocidade de agitação [23].

No processo de floculação a água é sujeita a agitação, possibilitando que os sólidos se agreguem em flocos, ganhando peso, volume e consistência [24].

2.5.3 Sedimentação

A sedimentação consiste na remoção de partículas sólidas em suspensão, por ação da gravidade, tendo como objetivo obter uma fase líquida límpida (com o mínimo de sólidos possível) [24].

2.5.4 Filtração

A filtração da água é um processo de separação que consiste na passagem da água através de um material poroso (filtro), capaz de reter ou remover algumas das suas impurezas, tais como partículas coloidais suspensas e microrganismos. Como meio poroso normalmente emprega-se a areia, sustentada por camadas de seixos, sob os quais existe um sistema de drenos [25].

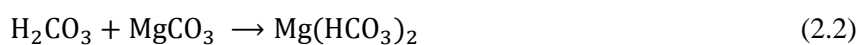
2.5.5 Desinfeção

A desinfeção da água na ETA é uma das etapas mais importantes, tendo como objetivo a eliminação de microrganismos patogénicos à saúde humana. Esta é feita, normalmente, através da adição de hipoclorito de sódio [26].

2.6 Águas duras

2.6.1 Fonte de dureza da água

A dureza da água está relacionada com a composição dos solos de onde é extraída. Deste modo, a principal fonte de dureza da água são as rochas de calcário ou dolomita, formadas essencialmente por carbonato de cálcio. A mineralização ocorre quando a água, ao atravessar os solos e em contacto com estes, dissolve alguns dos constituintes da rocha calcária pelo dióxido de carbono presente na água, de acordo com as duas reações que se seguem [13]:



Desta forma, as águas subterrâneas apresentam, geralmente, dureza mais elevada do que as águas superficiais

2.6.2 Dureza da água em Portugal Continental

Em Portugal Continental a dureza da água varia de região para região, sendo que, de uma forma geral, as águas do Norte do país são menos duras que as do Sul, como se pode verificar na Figura 2.2. Tal facto deve-se à composição dos solos, uma vez que os solos no Sul de Portugal são calcários ou dolomíticos, ao invés dos solos do Norte de Portugal que são

graníticos. A região central de Portugal Continental, onde se localiza Alcobça, é ocupada por solos constituídos principalmente por rochas calcárias pertencentes ao Maciço Calcário Estremenho, sendo por este motivo uma região onde predominam águas de dureza elevada [27].

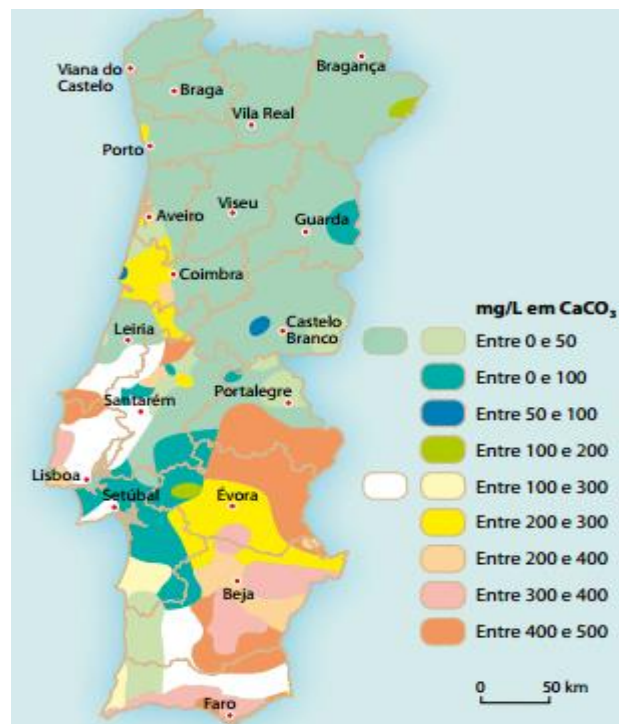


Figura 2.2- Dureza da água em Portugal Continental (retirado de [27]).

2.6.3 Problemas gerais associados à dureza da água

A utilização de água com elevada dureza pode trazer diversos problemas tanto para o uso industrial como para o uso doméstico.

A eficiência de limpeza dos detergentes e sabões é afetada pela elevada dureza de uma água, exigindo o seu consumo excessivo tanto em lavagens domésticas como industriais. No que concerne ao abastecimento industrial, a elevada dureza da água pode ainda causar entupimentos nos sistemas de água quente, tais como caldeiras e permutadores de calor, exigindo uma maior manutenção e levando a perdas de eficiência [18].

2.6.4 Incrustações

As incrustações inorgânicas, conhecidas também pelo termo *scale* em inglês, são formações de depósitos de sais inorgânicos. Estas são formadas por sais de baixa solubilidade em água, que quando sofrem precipitação têm a possibilidade de se aglomerar nas superfícies [28].

O processo de formação de incrustações inicia-se com a sobresaturação, seguindo-se a nucleação e finalizando-se com o crescimento do cristal. A sobresaturação é atingida quando a concentração de soluto na solução é superior à concentração de saturação (limite de solubilidade), sendo esta condição a *driving force* para a cristalização. De seguida dá-se a nucleação, que consiste no início do processo de precipitação. Nesta fase dá-se a formação de um pequeno cristal, conhecido como núcleo. Na última fase do processo é necessário que haja um tempo de contacto entre a solução e os núcleos formados para que ocorra o crescimento do cristal e para que a incrustação se forme. É de notar que a velocidade de circulação, o grau de sobresaturação, a temperatura, *etc.* são parâmetros operatórios que condicionam a velocidade de crescimento do cristal [28].

Os tipos de incrustação mais comuns são os carbonatos de cálcio e magnésio e os sulfatos de bário e estrôncio. Os precipitados de carbonatos devem-se a alterações na saturação, sendo estas muito sensíveis a mudanças na temperatura, pressão e pH [28].

Incrustações de carbonato de cálcio

De todos os depósitos minerais conhecidos, as incrustações de carbonato de cálcio, cujas principais características se encontram mencionadas no Anexo D, são, provavelmente, as que existem em maiores quantidades e as mais difíceis e caras de tratar. Como referido anteriormente, este tipo de incrustações afeta uma vasta gama de equipamentos desde aparelhos domésticos, incluindo máquinas de café e máquinas de lavar, até equipamentos industriais, onde a água entra em contacto com as superfícies, tais como permutadores de calor, caldeiras, sistemas de arrefecimento, entre outros [18].

O carbonato de cálcio é um mineral inorgânico quimicamente inerte com características alcalinas. Na natureza, o carbonato de cálcio, pode ser encontrado em minerais em três estruturas distintas, sendo elas a calcite, aragonite e vaterite, sendo a calcite a forma mais estável do carbonato de cálcio [29].

Como referido anteriormente, a formação de incrustações de carbonato de cálcio é favorecida por mudanças de temperatura, pH (principalmente devido à perda de CO₂ da solução) e pressão. Tal facto deve-se à variação da sua solubilidade uma vez que esta diminui com o aumento do pH e temperatura e aumenta com o aumento da pressão parcial do dióxido de carbono [18]. Esta variação de pressão provoca uma maior dissolução do carbonato de cálcio, como representado na Figura 2.3.

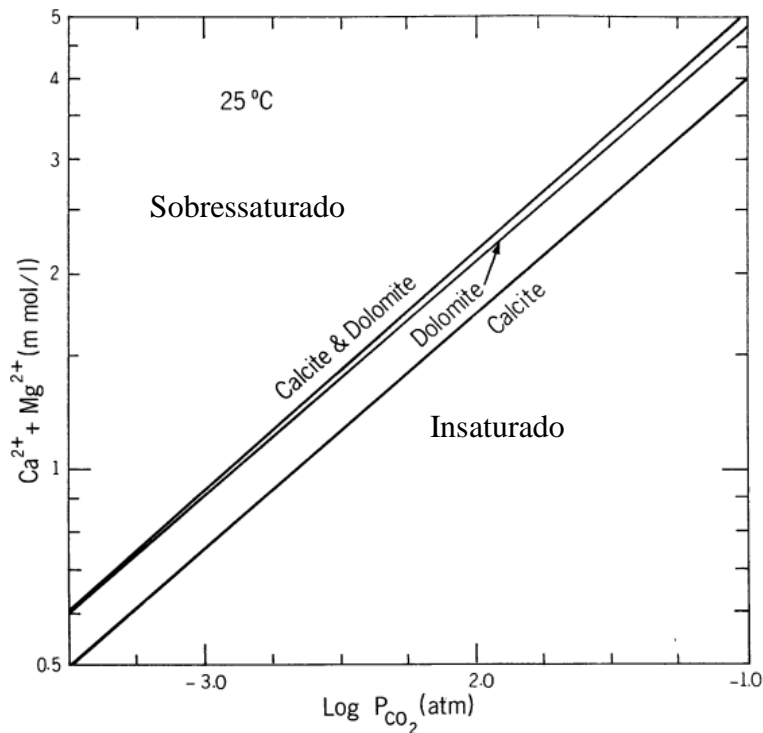


Figura 2.3 - Solubilidade teórica da calcite, dolomite e calcite + dolomite, numa água pura a 25°C à pressão 1 bar, em função da pressão parcial de CO₂ e concentração de cálcio e magnésio na solução (adaptado de [92]).

A Figura 2.4 mostra a influência do pH no potencial de precipitação do CaCO₃, ou seja, na formação de incrustações. Assim, observa-se que um aumento do pH conduz a um aumento do potencial de precipitação do CaCO₃. Esta figura mostra ainda que quanto maior é a dureza de uma água maior, é a sua tendência para formar precipitados de carbonato de cálcio. O potencial de precipitação química do carbonato de cálcio é determinado através do índice de saturação (SI). Este índice indica a tendência ou não de precipitação do carbonato de cálcio em água e a conseqüente formação de incrustações nos equipamentos ou tubagens.

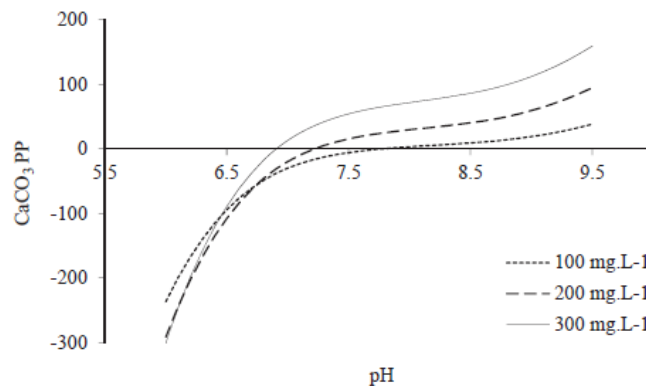
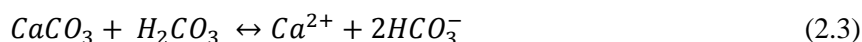


Figura 2.4 - Efeito do pH e do nível de dureza no potencial de precipitação do Carbonato de Cálcio (retirado [18]).

A dissolução do carbonato de cálcio (calcite) pode ser representada pela seguinte equação geral [30]:



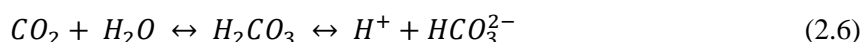
Numa primeira etapa, o carbonato de cálcio sofre dissociação, originando na solução iões cálcio e iões carbonato [10], [31]:



Numa segunda etapa, os iões carbonato em solução reagem com iões hidrogénio existentes na água, formando hidrogenocarbonato [31]:

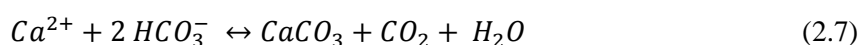


Posteriormente, o dióxido de carbono, que existe naturalmente dissolvido na água, reage com esta formando ácido carbónico, que se dissocia em iões hidrogénio e hidrogenocarbonato [31]:



Por último, os iões hidrogénio formados e livres na solução podem reagir com os iões carbonato formados na primeira etapa (Equação 2.4), originando mais hidrogenocarbonato, segundo a reação expressa na segunda etapa (Equação 2.5).

A precipitação do carbonato de cálcio é o processo inverso à dissolução, e pode ser representado pela seguinte equação geral [28],[31]:



A redução da formação de incrustações de $CaCO_3$ pode ser conseguida por meio dos seguintes métodos: acidificação de forma a reduzir o pH; redução da concentração de cálcio através de permuta iónica ou de precipitação química (*lime softening*) e adição de inibidores químicos (anti-incrustantes) para aumentar a solubilidade aparente do $CaCO_3$ na corrente líquida.

2.6.5 Problemas nos equipamentos associados à presença de incrustações

Tal como referido anteriormente, as incrustações afetam a maioria dos equipamentos presentes numa unidade industrial tendo efeitos negativos sobre os mesmos.

Permutadores de calor

Um dos equipamentos mais afetados pelas incrustações calcárias são os permutadores de calor. São várias as condições que propiciam o aparecimento das mesmas: temperatura de operação, presença de ar, regime de escoamento dos fluidos, características da superfície de troca térmica, composição da água de aquecimento e, ainda, o uso de produtos químicos durante a higienização do equipamento em causa. É conhecido que a incrustação aumenta com o aumento da temperatura e com a diminuição da velocidade.

As incrustações afetam o rendimento dos equipamentos em questão uma vez que aumentam a resistência à transferência de calor bem como a perda de carga sobre o regime de escoamento. Isto conduz a perdas de energia devidas à falta de eficiência térmica, ao aumento dos custos associados à limpeza dos permutadores de calor e, também, à perda de produção durante os processos de paragem para higienização [32].

Caldeiras

A água de alimentação das caldeiras não deve possuir compostos incrustantes nem causadores de corrosão, uma vez que estes equipamentos são bastante dispendiosos e exigentes, requerendo assim, um controlo redobrado. Deste modo, é necessário realizar um tratamento externo à água, através de métodos de purificação, tendo como objetivo melhorar a qualidade da água antes do ponto de utilização, bem como um tratamento interno que consiste na aplicação de um tratamento químico à água no local do processo [33].

As incrustações que ocorrem nas superfícies internas das caldeiras provocam a elevação da temperatura da superfície dos metais por sobreaquecimento, eventuais ruturas da estrutura e a redução de transferência de calor, aumentando o consumo de combustível [33].

Filtros

A água com elevada dureza tende a formar incrustações calcárias no meio filtrante, sendo responsável pelo mau desempenho deste equipamento. As incrustações originam obstruções no filtro e conseqüentemente existe formação de canais preferenciais no meio filtrante por onde a água se escoia sem atravessar o filtro. Tal facto pode obrigar à substituição das areias do filtro [34].

2.7 Presença de metais no vinho

Na indústria alimentar, muitas das vezes, a água entra em contacto com o vinho (processos de higienização), sendo por isso, interessante conhecer o efeito que diferentes metais possam ter neste mesmo produto.

O enriquecimento do vinho com alguns metais pode alterar a qualidade do mesmo, causando turbidez, precipitações ou até mesmo oxidações, alterando assim as propriedades organolépticas do vinho. Para além disso, e dependendo da concentração do elemento, pode causar problemas da ordem toxicológica e legal. Deste modo, elementos como K, Ca, Fe e Cu podem originar fenómenos de instabilidade físico-química dos vinhos.

No que concerne ao ferro, o vinho contém normalmente cerca de 2 a 20 mg L⁻¹ deste elemento. Contudo, quando em teores de 10 a 20 mg L⁻¹ pode provocar casse férica originando turbidez ou alterações da cor do vinho. Em vinhos conservados ao abrigo do ar, o Fe encontra-se sob a forma Fe(II), solúvel, sendo oxidado a Fe(III) quando ocorre arejamento. O Fe(III) é capaz de precipitar a matéria corante dos vinhos tintos ou o ácido fosfórico, presente essencialmente nos vinhos brancos [35]. A presença de iões hidróxido no vinho pode provocar uma oxidação precoce do mesmo, uma vez que este anião, ao reagir com outros elementos químicos, faz com que haja uma libertação de oxigénio. Também a presença de cloreto no produto em causa pode ter consequências negativas, visto que ao entrar em contacto com uma substância que contenha fenol, origina clorofenóis, que são os principais precursores do TCA (2,4,6 tricloroanisol), levando assim à formação de TCA [36]. Segundo a portaria n.º 334/94, de 31 de Maio, o limite para a presença de cloretos no vinho é inferior ou igual a 1 g/L (expresso como cloreto de sódio) [37]. Outro inconveniente é a presença de valores elevados de cálcio nesta bebida, pois pode levar à formação de precipitados tartáricos, nomeadamente tartaratos de cálcio, no vinho [38]. De acordo com a Reg. (CE) n.º. 606/2009, Anexo I A-30, o limite para o tartarato de cálcio tem de ser inferior ou igual 200 g hl⁻¹ [37].

2.8 Higienização na indústria alimentar

Em qualquer tipo de indústria alimentar a manutenção de condições de higiene constitui um requisito essencial. Consequentemente, todas as unidades industriais deste ramo devem implementar um processo de higienização que tem como objetivo a utilização de um conjunto de práticas, que permite a manutenção das condições de higiene de todos os manipuladores, equipamentos, utensílios, superfícies das instalações e alimentos [39]. Um processo de higienização correto e eficiente envolve uma avaliação do tipo de sujidades, tipo de limpeza, tipo de superfícies e equipamentos envolvidos, da qualidade da água a usar, bem como o conhecimento do detergente e quais as quantidades a aplicar.

Relativamente à natureza e composição química da sujidade esta é classificada em três grupos: orgânica, inorgânica e mista. Como sujidade orgânica entende-se resíduos de

alimentos, resíduos de petróleo, matéria viva, entre outros. Exemplos de sujidade inorgânica são resíduos de água dura, metálicos e alcalinos [40]).

A água utilizada na dissolução dos produtos de limpeza constitui um elemento de importância elevada no que diz respeito às operações de limpeza, uma vez que na maioria das situações os produtos são fornecidos na forma de uma solução concentrada, necessitando posteriormente de sofrer um processo de diluição para que possam ser aplicados nas indústrias alimentares. Similarmente, a eficiência dos produtos de limpeza pode ser afetada por este fluido, uma vez que este apresenta determinadas espécies iónicas que podem reagir com as espécies químicas ativas dos produtos de limpeza, através de reações de complexação, reduzindo assim, a capacidade de limpeza dos mesmos [2].

Os tipos de limpeza a aplicar nos métodos de higienização podem ser realizados através de métodos físicos, como calor, ação mecânica, fluxo turbulento, limpeza a vácuo, entre outros, e/ou químicos, os quais fazem uso de detergentes ácidos, alcalinos ou enzimáticos [2].

Um dos outros elementos a ter em consideração em operações de limpeza é o tipo de superfície a higienizar. Uma das características que se deve ter em consideração é a rugosidade das superfícies, uma vez que um valor elevado desta facilita a deposição de matéria orgânica e inorgânica [2].

O conhecimento do detergente assim como as quantidades a aplicar é imprescindível para o correto funcionamento dos processos de higienização, visto que cada detergente possui as suas próprias características, sendo indicado para um certo tipo de sujidade. Em relação às quantidades a empregar, é necessário existir um estudo prévio para que o processo de limpeza seja eficiente e para que não exista um consumo desnecessário do agente de limpeza.

O processo de higienização pode compreender dois tipos de ação, sendo eles, limpeza e desinfecção. A escolha apropriada do tipo de ação a aplicar depende de vários fatores, tais como do processo de fabrico, do tipo de produto, do tipo de superfícies e do nível de higiene requerida [41].

As etapas do processo de higienização encontram-se resumidas na Tabela 2.3.

Tabela 2.3 - Etapas da Limpeza (L) e da Limpeza + Desinfecção (L+D) (adaptado de [41]).

Etapa	Funções principais
Pré-Enxaguamento	Remoção das sujidades maiores com utilização de água.
Limpeza	Remoção de sujidades com a utilização de detergente.
Enxaguamento	Remoção do detergente com água corrente.
Desinfecção (L+D)	Destruição de bactérias pela aplicação de desinfetante ou calor.
Enxaguamento (L+D)	Remoção de desinfetante com água corrente.
Secagem	Remoção do excesso de água.

2.8.1 Processos de limpeza: seleção e propriedades dos agentes de limpeza

São diversos os fatores a ter em conta na seleção do agente de limpeza, entre os quais, se podem destacar [2]:

- Autorização para o uso do produto em causa, pois tratando-se de indústrias alimentares não podem colocar em risco a saúde pública;

- Tipo de superfícies a limpar, dado que certos agentes de limpeza são incompatíveis com determinadas superfícies não realizando a sua função;

- O tipo e nível de sujidade presente na superfície são outro critério a ter em conta, visto que existem diversos tipos de agentes de limpeza (alcalinos, ácidos, *etc.*) que são específicos para determinadas sujidades. A quantidade/concentração do agente de limpeza é dependente do nível de sujidade existente.

- Tempo disponível para as operações de limpeza, pois cada agente de limpeza tem o seu tempo de atuação, sendo que o mais indicado é aplicação de um agente de limpeza que possua um tempo de atuação reduzido e ao mesmo tempo eficaz para que o tempo necessário à lavagem seja o mais reduzido possível.

- Dureza da água utilizada nos processos de limpeza, uma vez que águas muito duras levam a um consumo acrescido de detergente enquanto águas macias têm tendência a originar formação intensa de espuma nas lavagens;

- Equipamento utilizado nos processos de limpeza dado que determinados equipamentos são incompatíveis com certos detergentes.

- Acesso das superfícies a limpar, pois o uso inadequado dos agentes de limpeza pode provocar danos irreversíveis nos equipamentos.

- Tipo de limpeza efetuada, bem como a formação e experiência de quem a realiza, uma vez que a incorreta aplicação/manipulação dos agentes de limpeza pode ter consequências

desastrosas quer no produto final quer para quem a realiza, dado que há agentes de limpeza que exigem manuseamento cuidadoso devido à sua perigosidade.

Um detergente para ser considerado ideal deve apresentar as seguintes características [39]:

- Capacidade de remover a dureza da água;
- Não ser corrosivo;
- Solubilidade rápida e completa no meio de diluição;
- Boa capacidade molhante e de penetração;
- Ação emulsionante;
- Ação de dissolver resíduos sólidos;
- Ação dispersante e de suspensão;
- Ação enxaguante;
- Atóxico;
- Económico;
- Estável durante o armazenamento.

Consoante o tipo de sujidade a remover, os agentes de limpeza podem ser de vários tipos, possuindo características distintas. Assim sendo, são vários os agentes de limpeza utilizados no processo de higienização de uma indústria alimentar, tal como se pode observar na Tabela 2.4.

Tabela 2.4 – Tipo e função agentes de limpeza (adaptado de [41]).

Tipo de agente de limpeza	Funções principais
Alcalinos (básicos)	Tratamento de superfícies sujas com resíduos de carácter orgânico. Deslocamento de resíduos por emulsificação, saponificação e peptização.
Ácidos	Controlo de depósitos minerais; abrandamento de água.
Tensioativos ou surfatantes	Ação umectante e penetrante; ação dispersante; evita redeposição de resíduos.
Agentes quelantes ou sequestrantes	Abrandamento de água; controlo de depósitos minerais.

A eficácia dos detergentes depende essencialmente de quatro fatores: tempo de contacto, a sua concentração de uso, a temperatura e a ação mecânica requerida - Tabela 2.5 [42].

Tabela 2.5 - Fatores determinantes para a eficácia dos detergentes e seus valores típicos (adaptado de [42]).

Fatores	Valores típicos	Efeito/Descrição
Tempo de contacto (min)	15 – 20	É função dos outros parâmetros, em particular do tipo e quantidade de sujidade. O tempo de contacto deve ser suficiente para que o produto seja eficaz.
Concentração (% v/v)	0,10 a 7	É função do produto utilizado e da dureza da água. Existe uma concentração específica que corresponde à máxima eficácia da ação química.
Temperatura (°C)	20 a 60	Afeta a velocidade de difusão (transferência de massa) e as características do fluido. Maior temperatura conduz a maior eficácia do detergente.
Ação mecânica (kg cm ⁻²)	Não definido	Fundamental para retirar as sujidades das superfícies e dispersá-las na solução de limpeza. Quanto maior a ação mecânica, maior o efeito de limpeza.

2.8.2 Processos de desinfeção

Após a fase de limpeza, segue-se o processo de desinfeção das superfícies, o qual consiste em reduzir o número de microrganismos viáveis e prevenir o crescimento dos mesmos durante o período de produção. Este pode ser alcançado mediante agentes químicos e/ou métodos físicos (calor e irradiação), sendo que a desinfeção química é a mais aplicada nas indústrias alimentares. Os principais fatores que condicionam a ação dos desinfetantes são: tempo de contacto, concentração, pH, temperatura, limpeza prévia e dureza da água.

CAPÍTULO 3

3 PROCESSOS DE DESCALCIFICAÇÃO

São vários os métodos aplicados para redução/remoção da dureza da água, combatendo assim a deposição de incrustações de cálcio.

De todos os métodos existentes a precipitação química, permuta iónica e os processos de separação por membranas, nomeadamente osmose inversa e nanofiltração são os mais vulgarmente utilizados, sendo a sua aplicação e descrição listada na Tabela 3.1.

Tabela 3.1 – Descrição/mecanismo e aplicação dos métodos mais comuns de descalcificação (adaptado de [43]).

Método	Descrição/Mecanismo	Aplicação
Precipitação química <i>Lime softening</i>	Altera a solubilidade do carbonato de cálcio	Aplicável para águas duras e muito duras. Historicamente é o método mais comum para remoção da dureza da água.
Permuta iónica	Processo no qual há troca de iões do mesmo sinal, entre uma solução e um corpo sólido altamente insolúvel que está em contacto com ela.	Vulgarmente utilizado em instalações pequenas.
Osmose inversa/Nanofiltração	Processo de membranas que separa os solutos dissolvidos na água por diferença na solubilidade ou na difusividade através do material de membrana.	Aplicável para águas duras e muito duras.

Existem outros métodos de descalcificação, apresentados no Anexo E, no entanto são utilizados em menor escala.

Com o intuito de selecionar qual o melhor processo a aplicar para a redução da dureza da água nas indústrias alimentares, torna-se necessário saber quais as suas vantagens e desvantagens, encontrando-se estas listadas na Tabela 3.2.

Tabela 3.2 - Vantagens e desvantagens dos processos de remoção da dureza da água (adaptado de [44],[45], [46]).

	Vantagens	Desvantagens
Precipitação química	Indicado para águas de dureza elevada; Possibilita a remoção de contaminantes.	Produção de lodo químico; Necessidade de ajuste final; Uso de produtos químicos.
Permuta iónica	Elevada eficiência; Ecológico; Baixo custo de manutenção e operação; Possibilidade de regenerar a resina; Não produz lodo químico; Necessária baixa energia; Baixo custo de produtos químicos regenerantes; Elevada durabilidade, caso os leitos das resinas sejam bem conservados.	Requer desinfecção prévia da água; Tratamento do efluente da regeneração; Contaminação por matéria orgânica e ferro;
Osmose inversa	Elevada eficiência; Qualidade constante da água produzida.	Incrustações nas membranas; Manutenção das membranas – uso de produtos químicos para limpeza; Elevado consumo energético; Custo elevado.

Os processos de separação por membranas não serão alvo de estudo no presente projeto, uma vez que são técnicas com custos de investimento e operação bastante elevados, com difícil retorno pela redução de custos associada ao amaciamento da água. Assim sendo, apenas os processos de descalcificação por precipitação química e de permuta iónica serão estudados neste trabalho. No primeiro processo, apenas se aplicará o método de precipitação química conhecido por *lime softening*, devido à sua simplicidade e pelo facto de provocar menos alterações nas características químicas da água. Desta forma, o método de precipitação química e permuta iónica serão abordados com mais pormenor nas secções 3.1 e 3.2, respetivamente. Os métodos de separação por membranas (osmose inversa e nanofiltração) encontram-se descritos mais sumariamente no Anexo F.

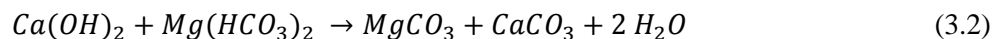
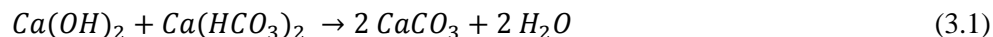
3.1 Precipitação Química

A precipitação química é uma das técnicas mais utilizadas para a remoção de metais de soluções aquosas. Este processo tem como objetivo converter os metais dissolvidos na solução numa fase sólida insolúvel, através do uso de agentes precipitantes tais como hidróxido de cálcio e carbonato de sódio.

Lime softening

Este processo tem como objetivo remover a dureza carbonatada, também conhecida como dureza temporária, atribuída aos iões cálcio e magnésio. A dureza não-carbonatada

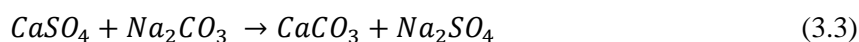
(dureza permanente) não é afetada. Assim sendo, adicionando hidróxido de cálcio à água, as reações químicas envolvidas neste processo são as seguintes [47]:



Processo “Cal-Sodada”

No processo conhecido por “cal-sodada”, juntam-se quantidades calculadas de hidróxido de cálcio (cal hidratada) e de carbonato de sódio à água dura. A cal permite remover a dureza temporária precipitando carbonatos insolúveis, como se pode verificar através das equações 3.1 e 3.2.

Por outro lado, o carbonato de sódio permite eliminar a dureza permanente, por exemplo [30]:



Normalmente, faz-se uso de um coagulante (cloreto de ferro(III) ou sulfato de alumínio) de forma a flocular o precipitado que se encontra finamente dissolvido [22].

Tal como o nome indica, este método de precipitação química leva à formação de um precipitado, sendo necessário a remoção do mesmo, através de filtração. Uma das formas de avaliar a quantidade de precipitado formado é através da determinação de sólidos suspensos totais (SST) (ver secção 4.2.8). O processo de precipitação química para remoção da dureza da água encontra-se esquematizado na Figura 3.1.

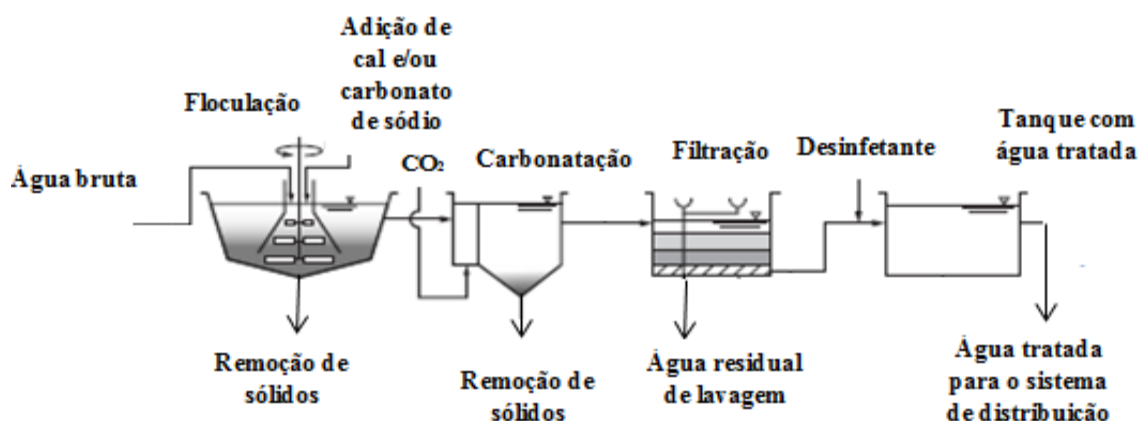


Figura 3.1 - Processo de precipitação química para remoção da dureza da água (adaptado de [43]).

Este processo tem a capacidade de reduzir a dureza da água até cerca de 70 mg L^{-1} de $CaCO_3$, e é adequado à maior parte das aplicações [48].

O procedimento de segurança no uso dos produtos químicos necessários à aplicação deste método encontra-se no Anexo G.

3.2 Permuta Iónica

A permuta iónica é um dos processos mais eficientes utilizados na remoção dos cations metálicos que contribuem para a dureza da água. O princípio de funcionamento consiste numa troca entre cations ou anions de uma fase líquida e cations ou anions de um adsorvente sólido (resina), mantendo o balanço de cargas. Uma característica importante deste processo é a sua reversibilidade, permitindo assim uma utilização prolongada da resina antes da sua substituição [49].

A nível industrial este processo faz uso de duas colunas cilíndricas, pois enquanto uma está a ser saturada, a outra está a ser regenerada. Estas colunas são cheias com partículas esféricas de resina ocorrendo através das mesmas a passagem do fluido a tratar. Durante a etapa de saturação, o fluido a tratar atravessa a coluna e os solutos nele contidos são retidos pela resina. Após esta etapa, a resina encontra-se saturada sendo necessário proceder à sua regeneração através de um eletrólito forte. Após isso, a resina está apta a ser reutilizada [50].

3.2.1 Tipos de resinas de permuta iónica

As resinas de permuta iónica são resinas sintéticas formadas por uma matriz polimérica à qual são fixados grupos funcionais. Este tipo de resinas, são nada mais nada menos que polímeros reticulados, que possuem, geralmente, uma matriz de poliestireno. Os grupos funcionais são constituídos por iões fixos, que estão ligados à matriz e por iões móveis, designados por contra-íões. O ácido sulfónico, o grupo amino quaternário e os quelantes são alguns exemplos destes grupos funcionais. Dependendo do tipo do grupo funcional as resinas podem ser classificadas como sendo do tipo ácido (resinas cationicas) ou do tipo básico (resinas anionicas), fortes ou fracas [49],[51].

Os tipos de resinas de permuta iónica que correntemente são utilizados numa variedade de aplicações industriais encontram-se descritos na Tabela 3.3.

Tabela 3.3 - Classificação de resinas de permuta iónica mais comuns (retirado de [50]).

Tipo de resina	Grupo funcional
Catiónica do tipo ácido forte	Sulfónico: R-SO ₃ H
Catiónica do tipo ácido fraco	Carboxílico: R-COOH
Aniónica do tipo I base forte	Amino: R-N ⁺ (CH ₃) ₃ Cl ⁻
Aniónica do tipo II base forte	R-N ⁺ (CH ₃) ₂ (CH ₂) ₂ OH Cl
Aniónica do tipo base fraca	R-N ⁺ (CH ₃) ₂
	R-SH
Complexantes	R-CH ₂ N(CH ₂ COOH) ₂ R-CH ₂ NHCH ₂ CH ₂ PO ₃ H

As resinas catiónicas são polímeros reticulados de alto peso molecular, que contêm grupos sulfónicos, carboxílicos, fenólicos *etc.*, como parte integral da resina e uma quantidade equivalente de catiões. Ao contrário, as resinas aniónicas são polímeros que possuem grupos amina como parte integral do retículo do polímero [49]. No que concerne às resinas complexantes, estas são de permuta iónica onde vários grupos complexantes são introduzidos e presos à sua matriz. Estas resinas possuem uma maior seletividade para iões metálicos do que as resinas aniónicas e catiónicas de permuta iónica [49]. Na Tabela 3.4 encontram-se listadas as principais características das resinas catiónicas de ácido forte e fraco e das resinas aniónicas de base forte e fraca.

Tabela 3.4 - Principais características das resinas catiónicas de ácido fraco e forte e das resinas aniónicas de base forte e fraca [52].

Resinas catiónicas	
Ácido forte	Ácido fraco
<ul style="list-style-type: none"> - Utilização numa gama de pH alargado; - Difícil regeneração (necessita de uma grande quantidade de regenerante); - Praticamente não apresentam <i>swelling</i>; - Relativamente estável a elevadas temperaturas. 	<ul style="list-style-type: none"> - Utilização numa gama de pH limitada (dissocia-se apenas parcialmente); - Fácil regeneração e mais económica (não precisa de uma quantidade elevada de regenerante); - Sofrem aumento de volume ao passarem da forma H⁺ para outra forma.
Resinas aniónicas	
Base forte	Base fraca
<ul style="list-style-type: none"> - Eficiência independente do pH; - Difícil regeneração. 	<ul style="list-style-type: none"> - Eficiência condicionada pelo pH (grupos amina dissociam-se); - Facilmente regenerada; - Baixa capacidade de permuta iónica com ácidos fracos.

3.2.2 Propriedades das resinas de permuta iónica

Humidade

Define-se por teor de humidade a razão entre a massa total de água presente nos poros da resina e a massa total da resina húmida [51]:

$$\text{Teor de Humidade (\%)} = \frac{m_{RH} - m_{RS}}{m_{RH}} \times 100 \quad (3.4)$$

onde, m_{RH} e m_{RS} correspondem à massa de resina húmida e a massa de resina seca, respetivamente.

Reticulação da matriz

A reticulação (*crosslinking*) da matriz é conferida pela quantidade de agente reticulante presente no polímero, sendo o divinilbenzeno (DVB) o mais comum. As resinas altamente reticuladas são, geralmente, mais quebradiças, mais duras e mais impermeáveis (impedindo que o polímero inche demasiado) do que as de baixa reticulação [49].

Massa específica e Porosidade

A massa específica de uma partícula porosa pode ser definida de diferentes formas, massa específica do sólido e da partícula (aparente), respetivamente [51]:

$$\rho_{\text{sólido}} = \frac{m_{RS}}{V_S} \quad (3.5)$$

$$\rho_{\text{aparente}} = \frac{m_{RS}}{V_P} \quad (3.6)$$

onde, $\rho_{\text{sólido}}$ é a massa específica do sólido (g sólido cm^{-3} sólido), ρ_{aparente} corresponde à massa específica aparente da resina (g sólido cm^{-3} da partícula), m_{RS} é a massa de resina seca (g de resina seca), V_S é o volume de sólido (cm^3 de sólido) e, por último, V_P corresponde ao volume de partícula (volume de sólido + volume de poros) (cm^3 de partícula).

Relativamente à porosidade, a estrutura das resinas pode ser microporosa (na forma de gel) ou macroporosa. As resinas do tipo gel são caracterizadas por possuírem elevada capacidade de permuta iónica e melhor eficiência de regeneração do que as resinas macroporosas, sendo normalmente utilizadas em tratamentos de referência de água. As resinas macroporosas, como são bastante reticuladas, ou seja, possuem uma grande quantidade de

ligações cruzadas na sua estrutura, são utilizadas em meios mais agressivos (com grande poder corrosivo) [53],[54].

A porosidade de uma partícula porosa relaciona-se com a massa específica do sólido e massa específica aparente da seguinte forma [51]:

$$\varepsilon_p = 1 - \frac{\rho_{\text{aparente}}}{\rho_{\text{sólido}}} \quad (3.7)$$

Capacidade de permuta iónica

Por definição, a capacidade total de permuta iónica de uma resina representa o número de sítios ativos disponíveis. Assim esta propriedade está relacionada com a natureza da resina, pois são os grupos funcionais que conferem à resina a sua capacidade de permuta iónica [51].

3.2.3 Equilíbrio de Permuta Iónica

De forma a descrever o equilíbrio no sistema de permuta iónica, normalmente faz-se uso das isotérmicas de permuta iónica, as quais traduzem o equilíbrio entre os iões presentes na fase sólida e em solução.

A representação gráfica de algumas isotérmicas típicas encontra-se na Figura 3.2.

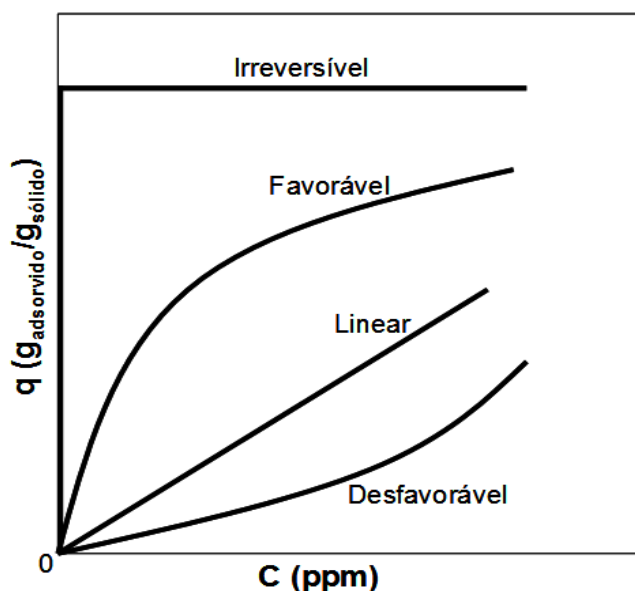


Figura 3.2 - Representação gráfica de isotérmicas de adsorção/permuta típicas (adaptado de [50]).

Na isotérmica linear a quantidade permutada/adsorvida é proporcional à concentração na solução, sendo uma característica de superfícies bastante homogêneas. A isotérmica

favorável é caracterizada por possuir uma elevada permuta/adsorção na resina quando as concentrações na solução são baixas. Nas isotérmicas desfavoráveis verifica-se uma permuta/adsorção relativamente baixa. Relativamente à isotérmica irreversível, esta caracteriza-se por possuir um aumento inicial muito abrupto, traduzindo uma elevada afinidade da resina para o soluto. Por observação do gráfico, verifica-se também que, no caso da isotérmica irreversível, a quantidade permutada/adsorvida é independente da concentração na solução [50].

Dado que a permuta iónica pode ser considerada um caso particular de adsorção, vários autores descrevem o equilíbrio de permuta iónica utilizando as isotérmicas de adsorção. Assim sendo, os modelos mais utilizados para representar o equilíbrio de permuta iónica são os modelos de *Langmuir*, *Freundlich* e *Temkin*.

Modelo de *Langmuir*

O modelo de *Langmuir* baseia-se em dois pressupostos: a) as superfícies das partículas (resinas) são homogéneas, isto é, todos os sítios ativos têm igual afinidade pelo soluto e não ocorrem interações entre os iões permutados; b) forma-se uma monocamada que cobre a superfície da resina e a permuta iónica é um fenómeno reversível [55]. A isotérmica de *Langmuir* e a sua forma linearizada pode ser expressa por [55],[56]:

$$q_e = \frac{q_{\text{máx}} K_L C_e}{1 + K_L C_e} \rightarrow \frac{C_e}{q_e} = \frac{1}{(q_{\text{máx}} K_L)} + \left(\frac{1}{q_{\text{máx}}} \times C_e \right) \quad (3.8)$$

onde, q_e representa a quantidade de soluto permutado por unidade de massa de resina nas condições de equilíbrio (mg g^{-1}), C_e corresponde à concentração no equilíbrio do soluto em solução (mg L^{-1}); $q_{\text{máx}}$ representa a capacidade de máxima de adsorção (mg g^{-1}) e, por último, K_L é uma constante relacionada com a energia de adsorção e depende da temperatura (L mg^{-1}).

Modelo de *Freundlich*

O modelo de *Freundlich* é uma relação empírica adequada para descrever a adsorção/permuta em superfícies heterogéneas, isto é, os sítios ativos possuem diferentes afinidades para o ião. A isotérmica de Freundlich e a sua forma linearizada é representada pela Equação 3.9 [56]:

$$q_e = K_F C_e^{\frac{1}{n}} \rightarrow \ln q_e = \ln K_F + \frac{1}{n} \ln C_e \quad (3.9)$$

onde, K_F e n são constantes, sendo que o valor de n reflete o grau de heterogeneidade da superfície ($n > 1$ quando a isotérmica é favorável e $n < 1$ no caso de isotérmica desfavorável).

Modelo de *Temkin*

Este modelo assume que a energia de adsorção é uma função linear da cobertura da superfície. Assim a isotérmica *Temkin* é dada pela Equação 3.10 [57]:

$$q_e = B \ln(A) + B \ln(C_e) \quad (3.10)$$

onde, A é a constante do modelo *Temkin* ($L g^{-1}$), B o calor de adsorção ($J mol^{-1}$), q_e a quantidade de iões permutados no equilíbrio ($mg g^{-1}$) e C_e a concentração nas condições de equilíbrio ($mg L^{-1}$ de $CaCO_3$).

3.2.4 Cinética de permuta iónica

Um dos aspetos a ter igualmente em consideração no estudo de permuta iónica é a cinética do processo. Os estudos cinéticos permitem estudar o comportamento do processo de permuta iónica em regime transiente (condições de não-equilíbrio). O processo de transferência de massa num processo de permuta iónica envolve os seguintes mecanismos (Figura 3.3) [58]:

1. Difusão de iões do seio da solução para o filme ao redor da partícula de permuta iónica (difusão no filme ou difusão externa);

2. Difusão de iões através da estrutura porosa da resina para os sítios específicos de permuta iónica (difusão interna);

3. Mecanismo de permuta iónica sobre a superfície interna intraparticular (iões trocam de posição nos sítios específicos de permuta iónica);

4. Difusão de iões através dos poros das partículas da resina;

5. Difusão dos iões da superfície da partícula para o seio da solução (difusão no filme ou difusão externa).

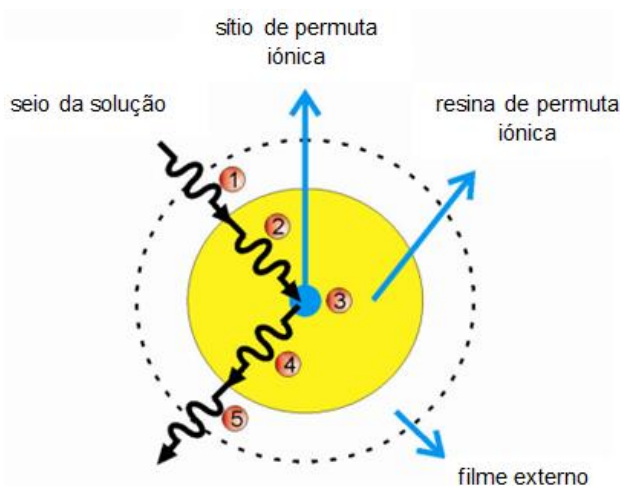


Figura 3.3 - Mecanismos de transferência de massa envolvidos no processo de troca iónica (adaptado de [93]).

A cinética de permuta iónica depende de vários fatores, entre os quais se podem destacar a velocidade de agitação do sistema, o pH, a quantidade de resina, temperatura e a concentração inicial da solução [59].

A determinação dos parâmetros de transferência de massa, nomeadamente, coeficiente de transferência de massa e coeficientes de difusão intra-particular, é essencial em estudos cinéticos. Existem vários modelos matemáticos que se podem ajustar aos dados experimentais obtidos. Assim sendo, no presente trabalho serão alvo de estudo os seguintes modelos de transferência de massa: pseudo-primeira ordem, pseudo-segunda ordem e, por último, difusão intra-particular, uma vez que estes são geralmente os mais utilizados para descrever a cinética de permuta iónica.

Modelo de pseudo-primeira ordem

O modelo de pseudo-primeira ordem baseia-se nos seguintes pressupostos: i) a superfície da resina/adsorvente é homogénea; e ii) a cinética de adsorção/permuta iónica é diretamente proporcional à capacidade do sólido [60]. A cinética de adsorção/permuta de pseudo-primeira ordem é dada pela Equação 3.11 [61]:

$$\frac{dq}{dt} = k_1(q_e - q) \quad (3.11)$$

Integrando a equação anterior com os seguintes limites de integração, (1) $t = 0, q = 0$ e (2) $t = t$ e $q = q$, obtém-se:

$$\ln\left(\frac{q_e - q}{q_e}\right) = -k_1 t \quad (3.12)$$

Linearizando a Equação 3.12, obtém-se:

$$\ln(q_e - q) = -k_1 t + \ln(q_e) \quad (3.13)$$

onde, q_e e q representam as quantidades de ião permutado (mg g^{-1}), no equilíbrio e no tempo t , e k_1 é a constante de velocidade de adsorção/permuta para o modelo de pseudo-primeira ordem (min^{-1}).

Modelo de pseudo-segunda ordem

Este modelo assume que o mecanismo que controla a velocidade de adsorção/permuta iónica é a adsorção química e que a ordem da cinética é dois. Assim, a sua cinética de adsorção/permuta é dada pela Equação 3.14 [61]:

$$\frac{dq}{dt} = k_2(q_e - q)^2 \quad (3.14)$$

Integrando a equação anterior para os limites de integração, (1) $t = 0, q = 0$ e (2) $t = t$ e $q = q$, obtém-se:

$$\frac{1}{(q_e - q)} - \frac{1}{q_e} = -k_2 t \quad (3.15)$$

Linearizando a equação anterior, obtém-se:

$$\frac{t}{q} = \frac{1}{q_e} t + \frac{1}{k_2 q_e^2} \quad (3.16)$$

onde, q_e representa a quantidade de ião permutado no equilíbrio por unidade de resina (mg g^{-1}), q é a quantidade permutada em qualquer instante t e k_2 é a constante de velocidade do modelo pseudo-segunda ordem ($\text{g mg}^{-1} \text{min}^{-1}$).

Modelo de difusão intraparticular

Este modelo assume que a difusão intraparticular é a etapa que controla o processo de permuta iónica [62]. Assim, a cinética de permuta/adsorção deste modelo é a seguinte [63]:

$$q = k_{id} t^{1/2} \quad (3.17)$$

Sendo a sua forma linearizada dada por,

$$\ln q = \ln k_{id} + \frac{1}{2} \ln t \quad (3.18)$$

3.2.5 Operação em leito fixo

A permuta iónica é usualmente desenvolvida em colunas de leito fixo através do qual flui a solução. O estudo da operação em leito fixo baseia-se na curva de saturação da resina, cujo perfil típico pode ser visualizada na Figura 3.4.

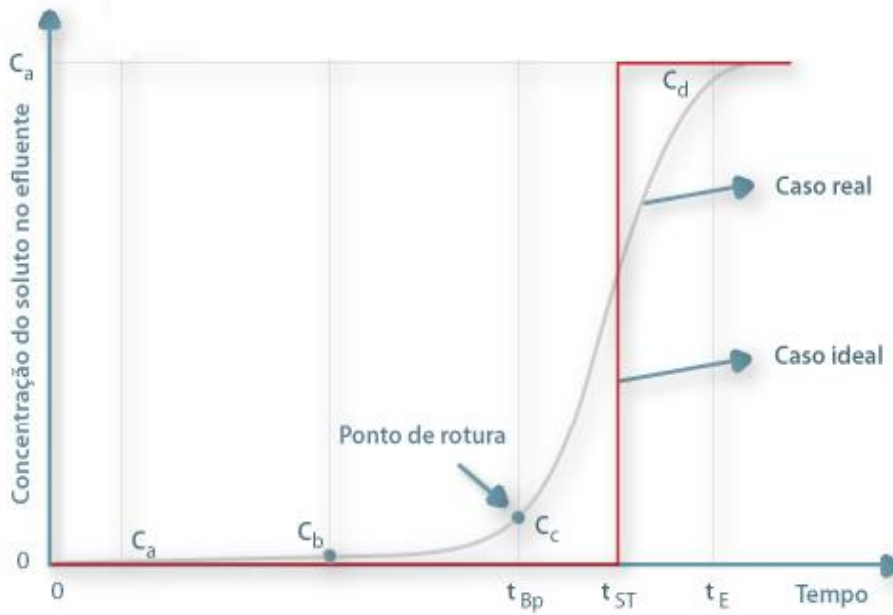


Figura 3.4 - Perfil típico de saturação de resinas em leito fixo (retirado de [50]).

O ponto de rutura, t_{BP} , ou seja o tempo em que se deve parar o processo, é definido como o momento em que o soluto é detetado à saída da coluna ($C_C = 5\% C_0$) [50]. O tempo de exaustão, t_E , ocorre quando a concentração C_d corresponde a 95% da concentração inicial. Em condições ideais, ou seja, sem resistências à transferência de massa e considerando a hidrodinâmica do escoamento, a curva de saturação da resina teria a forma de um degrau posicionado em $t=t_{ST}$, conforme ilustrado na Figura 3.8 [50].

De forma a estimar o tempo estequiométrico, t_{ST} , numa fase inicial, recorreu-se à Equação 3.19 [50]:

$$t_{ST} = \tau (1 + \xi) \quad (3.19)$$

onde τ e ξ são, respetivamente, o tempo de passagem (s) e o fator de capacidade de massa da coluna, definidos por [50]:

$$\tau = \frac{\varepsilon L}{Q/A} \quad (3.20)$$

$$\xi = \frac{(1 - \varepsilon)}{\varepsilon} \times \frac{q_e}{C_e} \quad (3.21)$$

onde Q é o caudal volumétrico ($m^3 s^{-1}$), q_e é a concentração no sólido em equilíbrio ($mg L^{-1}$), C_e corresponde à concentração do soluto em solução no equilíbrio ($mg L^{-1}$), L é o

comprimento do leito (m), ε a porosidade do leito (*bulk*), A a área da secção reta da coluna (m^2). Quanto à porosidade da partícula, normalmente, assume-se o valor de 0,4 ou 0,5 [64].

Por outro lado, a determinação do tempo estequiométrico tendo por base os resultados obtidos, é dada pela Equação 3.22:

$$t_{ST} = \int_0^{t_F} \left(1 - \frac{C}{C_{\text{inicial}}}\right) dt \quad (3.22)$$

onde C_{inicial} é a concentração inicial da solução de alimentação (mg L^{-1} de CaCO_3), C é a concentração à saída da coluna (mg L^{-1} de CaCO_3) e t_F é o tempo final de operação do ensaio (min).

A massa de iões permutados é dada pela Equação 3.23:

$$\text{Massa de iões permutados} = Q \times C_{\text{inicial}} \times t_F - Q \int_0^{t_F} C dt \quad (3.23)$$

sendo, Q o caudal volumétrico (L min^{-1}), C_{inicial} a concentração inicial da solução de alimentação (mg L^{-1} de CaCO_3), C a concentração à saída da coluna (mg L^{-1} de CaCO_3) e t_F o tempo final de operação do ensaio (min).

3.2.6 Aplicação das resinas de permuta iónica no processo de descalcificação da água

No que concerne ao amaciamento de água (redução da dureza da água), são utilizadas normalmente resinas catiónicas de ácido forte na forma de sódio (Figura 3.5).

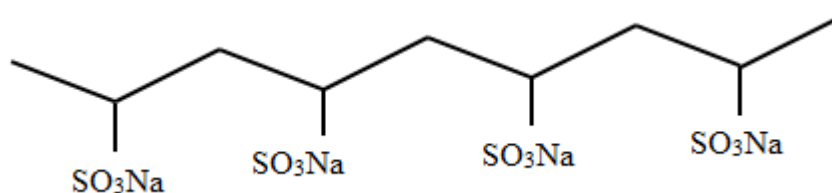
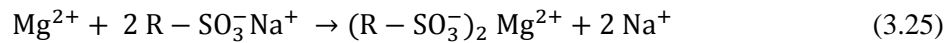
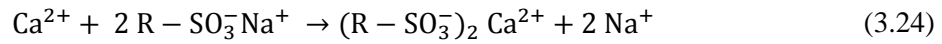
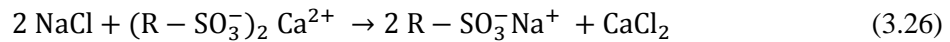


Figura 3.5 – Polímero com grupos $-\text{SO}_3^- \text{Na}^+$ (retirado de [94]).

A aplicação destas resinas tem como finalidade a remoção de iões metálicos da água, tais como cálcio e magnésio, juntamente com vestígios problemáticos de ferro e manganês, caso estejam presentes. Estes iões são substituídos por uma quantidade equivalente de iões sódio, como descrito nas Equações 3.24 e 3.25, que não prejudicam os equipamentos do processo produtivo, e de modo a que o conteúdo de sólidos totais dissolvidos na água permaneça inalterado, assim como o pH [45].



Quando a resina atinge a exaustão é necessário proceder à sua regeneração, que consiste na passagem descendente de uma solução regenerante, usualmente uma solução forte de cloreto de sódio, através da resina para substituir os iões que se ligaram à mesma [45]. A etapa de regeneração da resina pode então, ser descrita pela seguinte equação:



A regeneração da resina envolve quatro fases, sendo elas: *backwash*; regeneração; lavagem lenta e lavagem rápida. *Backwash* é uma operação que ocorre no sentido inverso ao fluxo comum de lavagem tendo como finalidade a remoção de material acumulado na resina. A regeneração, como referido anteriormente, serve para substituir os iões cálcio e magnésio por iões sódio, levando a resina à sua forma inicial. A lavagem lenta é realizada com o intuito de garantir que o processo de regeneração é completo, deslocando o regenerante através do leito e garantido um contacto direto entre o regenerante e o fundo do leito da resina. Por último, a lavagem rápida tem como objetivo remover a solução regenerante remanescente [45],[30]. Na Figura 3.6 encontram-se esquematizadas as etapas constituintes do processo de permuta iónica para abrandamento de água, bem como os passos de regeneração em corrente.

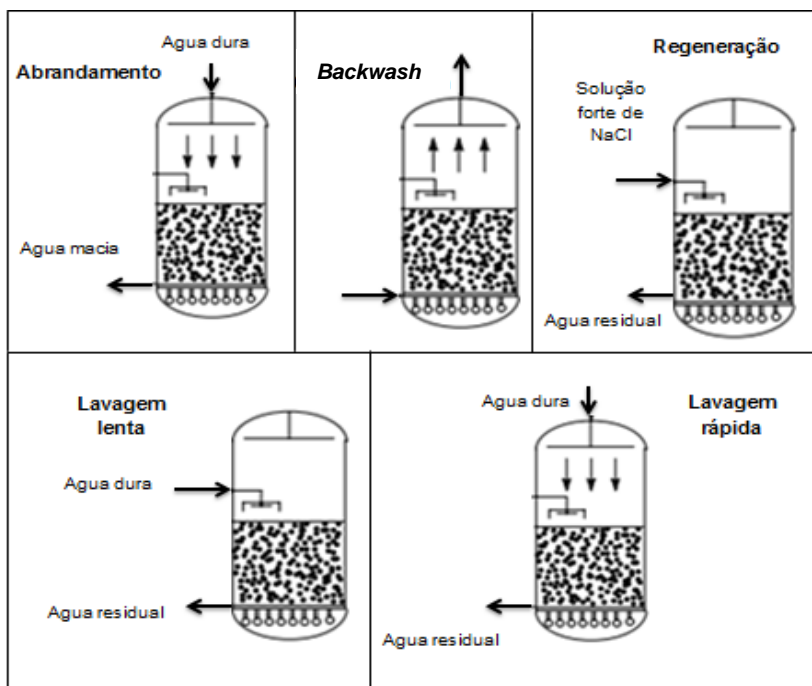


Figura 3.6 - Etapas do processo de permuta iónica para abrandamento de água e regeneração da resina (adaptado de [46]).

A etapa de regeneração pode ser realizada em co-corrente, onde a resina é regenerada na mesma direção do fluxo de serviço (de cima para baixo) (Figura 3.6) ou em contracorrente, onde o regenerante é aplicado na direção oposta ao fluxo de serviço (de baixo para cima). Os sistemas de regeneração em contracorrente têm a vantagem de proporcionar uma melhor qualidade da água, maior eficiência química e, ainda, reduzem o volume de resíduos formados [45].

Fatores que influenciam a permuta iônica

O funcionamento do processo de permuta iônica é afetado por diversos fatores tais como: composição e natureza dos sais minerais presentes na água a tratar, profundidade do leito da resina, tipo de regeneração (co-corrente ou contracorrente); tipo, concentração e quantidade de regenerante e temperatura do regenerante [65].

Também o tempo de vida das resinas depende de vários fatores, entre os quais se podem destacar o tipo de processo, a presença de sólidos suspensos, a temperatura, a frequência de regeneração, o ataque oxidativo e ainda a ocorrência de incrustações. Segundo a *DOW Chemical Company*, no que respeita ao tratamento de águas, as resinas aniônicas têm menor tempo de vida (4 a 8 anos) do que as resinas catiónicas (10 a 15 anos) [66].

CAPÍTULO 4

4 MATERIAIS E MÉTODOS

4.1 Materiais

Os reagentes utilizados para a determinação da dureza das amostras de água foram os seguintes: EDTA di-hidratado fornecido pela *BDH Chemicals Ltd*; indicador negro de Eriocromo T facultado pelo Departamento de Química da Universidade de Coimbra; cloreto de amónia ($\geq 99,5\%$) adquirido à *Sigma Aldrich*; hidróxido de amónia (25%) fornecido pela *Fluka*.

Nos ensaios de precipitação química foram utilizados os seguintes reagentes: hidróxido de cálcio (98%), fornecido pela *Acros Organics*, e o coagulante cloreto de ferro(III) hexahidratado (97%) da *Sigma Aldrich*.

No método de permuta iónica, os reagentes utilizados foram: resina *Amberlite IR-120* na forma Na^+ adquirida à *Sigma Aldrich*; hidróxido de sódio ($\geq 98\%$) fornecido pela *Fluka*; ácido clorídrico ($\geq 37\%$) e cloreto de sódio ($\geq 99\%$) fornecidos pela *Sigma Aldrich*.

No Anexo H apresenta-se informação sobre os principais reagentes utilizados, incluindo as respetivas fórmulas químicas, propriedades, riscos/perigos associados e procedimentos de segurança para o seu manuseamento.

4.2 Caracterização das amostras de água

Como referido no Capítulo 1, a garantia de uma água dentro dos parâmetros legais para consumo humano numa indústria alimentar é uma condição necessária, pelo que se torna pertinente caracterizar as amostras de água, química e fisicamente. As técnicas analíticas utilizadas para caracterizar a água, antes e depois da aplicação dos processos de descalcificação, encontram-se descritas a seguir.

4.2.1 pH

Determinou-se o pH das amostras com o medidor de pH *Crison micro pH 2002*, tendo este sido calibrado com as soluções tampão de pH 4.0 e 7.0. Terminada cada medição, o eletrodo foi lavado e mergulhado numa solução de KCl (3M) até à próxima utilização.

4.2.2 Condutividade Elétrica

A determinação da condutividade elétrica das soluções efetuou-se por condutimetria, através da utilização do condutímetro *Consort C863 multi-parameter analyser* que faz uso do eletrodo *SK10B*.

4.2.3 Dureza total

A dureza total das amostras de água determinou-se experimentalmente através de titulações complexométricas com EDTA, segundo a norma portuguesa NP-424 de 1966 (ver Anexo I).

A titulação complexométrica consiste na formação de um complexo metal-ligando através de uma reação entre um ião metálico e um agente químico (neste caso EDTA), como representado na figura 4.1 b). O EDTA, ácido etilenodiaminotetracético, é um ácido que atua como ligante hexadentado, ou seja, tem a capacidade de complexar o ião metálico através de seis posições de coordenação. O sítio de ligação tem na vizinhança quatro átomos de oxigénio provenientes dos grupos carboxílicos e dois átomos de azoto, como ilustrado na Figura 4.1 a). O EDTA forma complexos com os iões metálicos numa estequiometria 1:1[67].

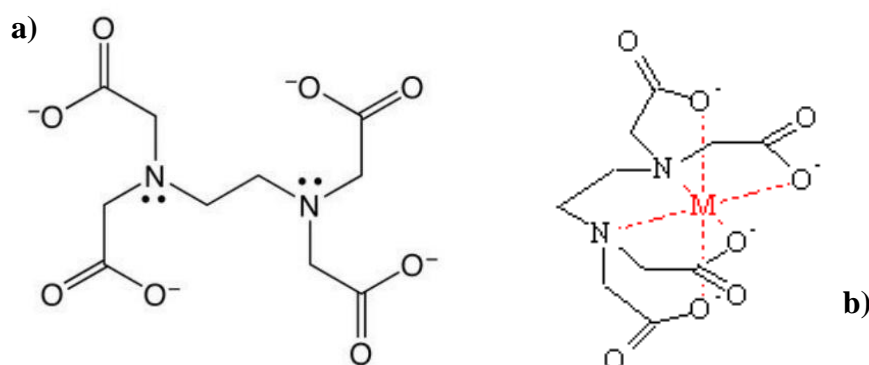


Figura 4.1 – a) Estrutura do EDTA; b) Estrutura do complexo metal-EDTA (retirado de [67]).

Em titulações complexométricas, o indicador mais utilizado é o Preto de Eriocromo T, que apresenta viragem de cor púrpura para azul quando a reação de complexação se completa (pH: 7.0 a 11.0) [68].

Inicialmente, colocou-se o ácido etilenodiaminotetracético dissódico di-hidratado na estufa a 70°C, durante cerca de 2 h, para remover a sua humidade. De seguida, prepararam-se as soluções necessárias para a determinação da dureza (Anexo I), sendo elas, EDTA 0,01 M, solução tampão composta por cloreto de amónia e amónia concentrada e, por último, solução de Negro de Eriocromo T.

Preparadas as soluções necessárias, pipetaram-se 50 mL da amostra de água a analisar, em triplicado, para *erlenmeyers* com capacidade de 250 mL. Posteriormente, diluiu-se cada amostra de água com 50 mL de água ultra pura e, seguidamente, foram adicionados 4 mL de solução tampão de forma a tamponar o pH das amostras a 10. Após confirmado o valor de pH, adicionou-se uma gota de indicador Preto de Eriocromo T à solução, adquirindo esta a cor púrpura. Por último, realizou-se a titulação, sob agitação magnética contínua, com a solução de EDTA 0,01 M, até a solução mudar para a cor azul, devendo esta cor persistir por alguns minutos. Na Figura 4.2 encontram-se esquematizados os principais passos para determinação deste parâmetro

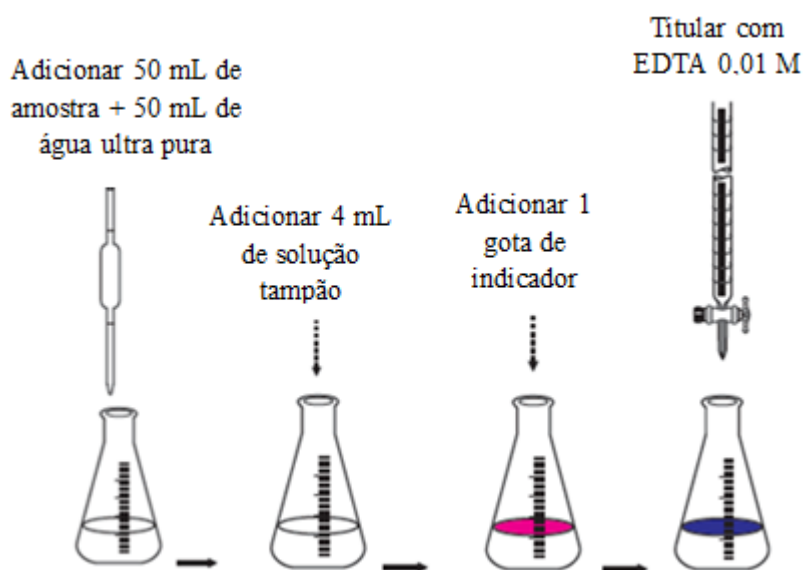


Figura 4.2 – Esquema do procedimento experimental para determinação da dureza da água (adaptado de [95]).

O valor da dureza vem expresso em mg L^{-1} de CaCO_3 , e pode ser calculado pela Equação 4.1:

$$\text{Dureza Total (mg L}^{-1}\text{)} = \frac{[\text{EDTA}](\text{mol L}^{-1}) \cdot V_{\text{gasto,EDTA}}(\text{mL}) \cdot MM_{\text{CaCO}_3}(\text{g mol}^{-1})}{V_{\text{amostra}}(\text{mL})} \times f \times 1000(\text{mg g}^{-1}) \quad (4.1)$$

onde $[\text{EDTA}]$ representa a concentração de EDTA (0,01 M), $V_{\text{gasto,EDTA}}$ é o volume de titulante (EDTA) gasto (mL), MM_{CaCO_3} é a massa molar de CaCO_3 (g mol^{-1}), V_{amostra} corresponde ao volume de amostra (mL), sendo o fator de diluição da amostra de água igual a f .

Como referido anteriormente, é necessário que a cor azul da solução persista durante alguns minutos para se ter a certeza que o ponto de viragem foi atingido. Assim, tornou-se necessário estabelecer um critério de paragem de 15 minutos por forma a manter a viragem de cor sob agitação, tornando assim, este método bastante moroso.

4.2.4 Cromatografia iónica

A determinação da concentração de iões inorgânicos presentes nas amostras recolhidas, nomeadamente, cloretos, sulfatos, fluoretos, nitritos e nitratos efetuou-se por cromatografia iónica. A técnica de cromatografia iónica faz uso de resinas de permuta iónica para separar iões atómicos ou moleculares com base na sua interação com a resina. Esta separação iónica é conseguida por aplicação de gradiente de concentração ou de forma isocrática. Esta técnica permite a determinação simultânea de várias espécies iónicas [69]. O equipamento utilizado para quantificar os iões pretendidos foi o *Water Action Analyser* da *Millipore*. Esta análise foi realizada pela técnica do CIEPQPF.

4.2.5 Espectrofotometria de absorção atómica de chama

A determinação de metais em solução, nomeadamente, cálcio, magnésio e sódio, efetuou-se por espectrofotometria de absorção atómica. O princípio de funcionamento desta técnica baseia-se na absorção de radiação, com comprimento de onda específico, por parte dos átomos livres em estado estável, sendo a quantidade de radiação absorvida uma medida quantitativa da concentração do elemento que se está a analisar [70]. O espectrofotómetro utilizado foi o *PerkinElmer3300*. Esta análise foi realizada pela técnica do CIEPQPF.

4.2.6 Sólidos Totais

Com o objetivo de determinar os Sólidos Totais existentes nas amostras de água, colocaram-se dois cadinhos durante 1 h na estufa a 105°C, para remover alguma humidade existente. Posteriormente procedeu-se à pesagem dos cadinhos e pipetou-se 50 mL de amostra em cada um, voltando estes à estufa a 105°C, durante 24 h. Após evaporação de toda a fase líquida, arrefeceram-se os cadinhos durante 1 h no exsiccador e pesaram-se novamente [71]. Os Sólidos Totais podem ser calculados através da Equação 4.2:

$$ST \text{ (mg L}^{-1}\text{)} = \frac{m_{ST}}{V_{amostra}} \quad (4.2)$$

onde m_{ST} e $V_{amostra}$ correspondem à massa de Sólidos Totais (ST), ou seja, à diferença entre a massa do cadinho após secagem da amostra e vazio, e ao volume de amostra de água colocado no cadinho, respetivamente.

4.2.7 Sólidos Dissolvidos Totais

Entende-se por Sólidos Dissolvidos Totais (SDT) todas as substâncias orgânicas e inorgânicas com tamanho inferior a 0,45 μm que estão dissolvidas na amostra. A determinação dos Sólidos Dissolvidos Totais inicia-se com a lavagem prévia do filtro de 0,45 μm com água destilada, seguida da sua secagem a 105°C e, finalmente, pesagem. Seguidamente, filtra-se 50 mL da solução a analisar com o filtro anterior e coloca-se o filtrado num cadinho previamente seco e pesado. Posteriormente leva-se o cadinho à estufa a 105°C até peso constante [71]. A concentração de Sólidos Dissolvidos Totais é calculada através da expressão 4.3:

$$\text{SDT (mg L}^{-1}\text{)} = \frac{m_{\text{SDT}}}{V_{\text{amostra}}} \quad (4.3)$$

onde m_{SDT} corresponde à massa de Sólidos Dissolvidos Totais, ou seja, à diferença entre a massa do cadinho após secagem da amostra e vazio, e V_{amostra} ao volume de amostra de água filtrada colocado no cadinho (50 mL).

4.2.8 Sólidos Suspensos Totais

Tal como o nome indica, os Sólidos Suspensos Totais (SST) correspondem à matéria em suspensão com tamanho superior a 0,45 μm presente nas amostras. Assim, leva-se à estufa a 105°C, o filtro com os sólidos retidos na filtração realizada para determinação dos Sólidos Dissolvidos Totais, até peso constante [72]. Os SST, expressos em mg L^{-1} , são calculados através da Expressão 4.4:

$$\text{SST (mg L}^{-1}\text{)} = \frac{m_{\text{SST}}}{V_{\text{amostra}}} \quad (4.4)$$

onde, m_{SST} corresponde à massa de Sólidos Suspensos Totais (SST), ou seja, à diferença entre a massa do cadinho após secagem da amostra e vazio, e V_{amostra} ao volume de amostra de água filtrado.

4.3 Constituição das amostras de incrustações - difração de Raios-X

Com o objetivo de avaliar qual a composição das amostras de incrustações recolhidas no permutador de calor e no recipiente onde era realizado banho-maria, recorreu-se à técnica de difração de raios-X.

A técnica de difração de raios-X permite determinar as fases cristalinas presentes nas amostras. O seu princípio de funcionamento baseia-se no fenómeno de difração de radiação X

monocromática, quando esta incide numa amostra, na forma de pó sobre um suporte. A intensidade dos raios-X difratados aumenta em determinados ângulos, para um dado material, de acordo com a lei de *Bragg* (difração coerente).

A análise realizou-se em geometria de *Bragg-Brentano*, com recurso ao difratómetro *Philips X'Pert – MPD* com ânodo de cobalto com $K\alpha_1=1,78897 \text{ \AA}$. O passo utilizado foi de 0.025° e o tempo de aquisição por passo foi de 1 s. A análise realizada teve por base as normas ISO 13925-1:2003 (secção 7.2) e ISO 13925-2:2003 (exceto 6.3 e 6.6).

4.4 Métodos de descalcificação

4.4.1 Precipitação Química

A aplicação do método de precipitação química teve como finalidade avaliar o potencial desta técnica relativamente à redução da dureza total de uma água. Como referido no Capítulo 3, apenas o método de precipitação química conhecido por *lime softening* foi estudado. No estudo deste processo de descalcificação avaliou-se não só o efeito da concentração de hidróxido de cálcio, mas também o da adição de coagulante (cloreto de ferro(III)) na precipitação de carbonato de cálcio. Optou-se por usar como coagulante o cloreto de ferro(III), uma vez que este é vulgarmente utilizado no tratamento de águas para consumo humano e na purificação de águas residuais [73].

O estudo deste método iniciou-se com a determinação da dureza total da amostra de água a tratar, recolhida no dia 17.11.15 na ETA, mais precisamente entre o filtro de areias e os filtros de cartuchos, sendo esta de 388 mg L^{-1} de CaCO_3 . Determinada a dureza da água prepararam-se quatro soluções de 500 mL com as seguintes concentrações: 88,70; 66,52; 44,35; 22,16 mg L^{-1} de Ca(OH)_2 . De seguida, pipetou-se 100 mL de cada solução para *erlenmeyers* com 250 mL de capacidade e adicionou-se 50 mL de água a tratar, obtendo-se assim quatro soluções cujas razões molares (Ca(OH)_2 : $\text{Ca(HCO}_3)_2$) são respetivamente 1:1, 0,75:1, 0,50:1 e 0,25:1. Posteriormente, as soluções foram filtradas de forma a remover o precipitado de carbonato de cálcio formado. Os precipitados formados foram caracterizados pela técnica dos SST e os filtrados obtidos foram caracterizados quanto à sua dureza, pH e condutividade elétrica. Estudou-se também o efeito da adição do coagulante na precipitação do carbonato de cálcio. À semelhança do ensaio anterior, começou-se por pipetar 100 mL de cada solução de Ca(OH)_2 para quatro *erlenmeyers* com 250 mL de capacidade e, de seguida, pipetou-se 50 mL da amostra de água a tratar para esses *erlenmeyers*. Seguidamente adicionou-se cerca de 0,31 mg de cloreto ferro(III) a cada solução, agitou-se e filtrou-se. Tal

como anteriormente, as amostras foram filtradas de forma a remover o precipitado formado, que foi avaliado pela técnica dos SST, e os filtrados foram também caracterizados.

4.4.2 Permuta Iónica

Segundo a indicação de fornecedores da Goanvi especialistas nesta área, é apropriado o uso de resinas catiónicas de ácido forte para processos de amaciamento/descalcificação de água. Assim, a resina utilizada no estudo do processo de permuta iónica foi a resina *Amberlite IR-120*, saturada com iões Na^+ . Esta resina é constituída por uma matriz polimérica composta por estireno reticulado com 8% de divinilbenzeno (DVB) e grupos funcionais do tipo ácido, ($-\text{SO}_3^-$). As características (de forma mais detalhada) e as condições de operação para o tratamento de águas da resina *Amberlite IR-120* na forma iónica Na^+ são apresentadas na Tabelas 4.1.

Tabela 4.1 - Características da resina catiónica do tipo ácido forte e suas condições de operação (adaptado [74]).

Cor e Forma física	Esferas amarelo-torradas
Grupo funcional	Sulfônico (R-SO_3^-)
Matriz	Estireno-divinilbenzeno (gel)
Forma iónica de entrega	Na^+
Tamanho médio das partículas	0,600 – 0,800 mm
Capacidade total de permuta (eq/L)	≥ 2
Teor de humidade (%)	45 - 50
Peso específico (g L^{-1})	840
Temperatura de Operação Máxima	135°C
Profundidade mínima da coluna	700 mm
Caudal de serviço	5 a 40 BV ^{a)} /h
Fabricante	<i>Sigma-Aldrich</i> ^{b)}
Regeneração	
Regenerante	NaCl
Nível (g L^{-1})	80 - 250
Concentração (%)	10
Tempo de contacto mínimo (min)	30
Lavagem Lenta (BV ^{a)})	2 para regeneração
Lavagem Rápida (BV ^{a)})	3-4 para serviço

^{a)} 1 BV = 1 m³ de solução por m³ de resina; ^{b)} Amberlite é uma marca registada da Rohm Haas Co.

O estudo do processo de permuta iónica iniciou-se com a determinação da dureza da água a tratar, através da técnica de complexometria com EDTA. O ponto de recolha foi na

ETA da Goanvi, pois segundo um estudo efetuado por fornecedores, este seria o lugar mais adequado para a implementação deste processo.

Com o objetivo de remover qualquer impureza (orgânica ou inorgânica) que a resina pudesse eventualmente conter, esta foi lavada, três vezes, com uma solução de HCl (1M), seguida de água destilada, e posteriormente uma solução de Na(OH) (1M). Por fim, passou-se novamente água destilada de forma a remover os excedentes de solução. Esta etapa realizou-se numa coluna de permuta iónica da marca *Kontes Chromaflex*, com 29,5 cm de altura de leito e 2,5 cm de diâmetro interno, e com recurso a uma bomba peristáltica, conforme a Figura 4.3.



Figura 4.3 - Fotografia da unidade experimental do processo de permuta iónica.

De seguida determinou-se o teor de humidade da resina. Para isso, introduziu-se aproximadamente 1 g de resina húmida, previamente filtrada, em três cadinhos. Posteriormente, os cadinhos foram levados à estufa a 105°C, durante 24 h, até peso constante, sendo pesados novamente. O teor de humidade da resina foi calculado segundo a Equação 3.4 presente na secção 3.2.2.

Após a lavagem e determinação das propriedades físicas da resina foram realizados diversos ensaios com o intuito de entender o comportamento da resina, nomeadamente de equilíbrio e cinética da permuta iónica em regime *batch*, regeneração da resina em modo descontínuo, e, por último, permuta iónica em coluna em leito fixo. Em todos os ensaios realizados, a água a tratar foi recolhida da ETA no dia 4/01/2016 (entre o filtro de areias e o filtro de cartuchos), apresentando dureza de 395 mg L⁻¹ de CaCO₃.

Equilíbrio de permuta iónica

O estudo de equilíbrio de permuta iónica iniciou-se com a introdução de 50 mL de água e a quantidade de resina desejada (0,04; 0,05; 0,06; 0,08; 0,13; 0,25; 0,5; 1; 2,50 e 5 g) em

erlenmeyers com capacidades de 100 mL. Seguidamente colocaram-se os *erlenmeyers* num banho sob agitação (50 rpm) durante 24 h a $20 \pm 1^\circ\text{C}$. Separou-se a resina do filtrado e analisou-se o filtrado por titulação de complexométrica com EDTA, de forma a determinar a sua dureza. Também foi estudado o efeito da temperatura, repetindo-se o mesmo procedimento para uma temperatura de $30 \pm 1^\circ\text{C}$. O pH e a condutividade elétrica das amostras foram medidos após a conclusão dos ensaios. Ambos os ensaios foram realizados em duplicado.

Cinética de permuta iónica em *batch*

No estudo da cinética de permuta iónica realizaram-se ensaios em duplicado com recolha de amostras nos tempos: 2,5; 5; 10; 20; 40; 80; 160; 320 e 640 minutos para razões líquido-sólido de 200 e 400. O procedimento assemelha-se ao anterior. Assim, numa primeira etapa, colocaram-se 50 mL da amostra a tratar em



Figura 4.4 – Banho sob agitação.

erlenmeyers juntamente com a quantidade de

resina pretendida. De seguida colocou-se os *erlenmeyers* num banho a $20 \pm 1^\circ\text{C}$ sob agitação (50 rpm), como ilustrado na Figura 4.4, sendo as amostras retiradas ao longo do tempo. Por último, filtrou-se a solução e mediu-se a dureza, pH e condutividade elétrica do filtrado.

Regeneração em *batch*

A etapa de regeneração realizou-se em *batch*, para uma razão líquido-sólido de 400 e de 200, ou seja, para uma massa de resina de 0,12 g e 0,25 g, respetivamente. Primeiro procedeu-se ao teste de equilíbrio, em triplicado, durante 24 h, com agitação de 50 rpm e temperatura de 20°C , com o objetivo de saturação da resina. De seguida colocou-se a resina, previamente filtrada, em contacto com a solução regenerante de NaCl (10% m/v) durante cerca de 30 minutos. Posteriormente separou-se a resina do filtrado e colocou-se a quantidade desejada em *erlenmeyers* com capacidades de 100 mL. Colocaram-se os *erlenmeyers* num banho à temperatura de $20 \pm 1^\circ\text{C}$, durante 24h e sob agitação (50 rpm). Por último, filtrou-se a resina, sendo o filtrado analisado quanto à sua dureza, pH e condutividade elétrica.

Operação em leito fixo

O estudo da operação em leito fixo realizou-se numa coluna de permuta iónica da marca *Omnifit labware* com 10 cm de altura e 1,5 cm de diâmetro interno, contendo um leito de resina com 2,5 cm de altura. Este ensaio iniciou-se com a alimentação da solução a tratar à coluna, com um caudal de aproximadamente 10 mL min^{-1} e com o auxílio de uma bomba peristáltica. A duração do ensaio foi cerca de 4 h, onde durante a primeira hora foram retiradas amostras de 15 em 15 min, sendo as restantes amostras retiradas de 5 em 5 min. Finalizado o estudo, procedeu-se à determinação da dureza da água através da técnica de titulação complexométrica com EDTA. Apesar de no Capítulo 3 ser referido que o processo de descalcificação é normalmente executado em fluxo descendente, esta etapa realizou-se em fluxo ascendente, pois este tipo de fluxo leva a uma menor formação de caminhos preferenciais por parte da resina devido ao contra-balanço de forças existente.

4.5 Determinação da eficácia dos produtos de higienização – Teste de espuma

A eficácia dos produtos de higienização nos processos de lavagem é dependente do tipo de água utilizada. Um dos testes mais conhecidos para testar esta eficácia é o teste de espuma.

Este teste baseia-se na medição da altura de espuma formada aquando da adição de um agente de limpeza com uma determinada concentração, como ilustrado na Figura 4.5.

Com o intuito de estudar o efeito da concentração do agente de limpeza na formação de espuma em águas macias e muito duras, com durezas de 0 e 388 mg L^{-1} de CaCO_3 , respetivamente, estudou-se as seguintes concentrações de agente de limpeza: 0,5; 1 e 3% (v/v). Esta gama foi proposta pelos fornecedores da Quimiserve, sendo a concentração de 0,5% indicada para águas macias e a de 1,0% para águas muito duras. Primeiro, colocou-se a quantidade pretendida de detergente num tubo de ensaio e de seguida a amostra a analisar de forma a perfazer 10 mL. Posteriormente, agitou-se a solução durante cerca de 40 segundos e mediu-se, com auxílio de uma régua, a quantidade de espuma formada. Estudaram-se apenas os produtos de higienização *Clorine Espuma* e *QMT espuma*, uma vez que todos os outros agentes de limpeza são anti-espumantes.



Figura 4.5 –
Fotografia do
efeito de
espuma

4.6 Reaproveitamento de água e de produtos de higienização

Após o processo de lavagem dos equipamentos, torna-se necessário remover qualquer vestígio dos agentes de limpeza utilizados para esse fim. Desse modo, grandes quantidades de água são consumidas no enxaguamento, pelo que o seu reaproveitamento possibilita uma redução no consumo de água bem como nos produtos de higienização. Por conseguinte, avaliou-se a concentração do agente de limpeza *Nifos 10* nas águas de enxaguamento provenientes da lavagem da enchedora e permutador de calor/pasteurizador com o objetivo de reaproveitar o *Nifos 10* e a água. A concentração de *Nifos 10* nas águas foi determinada por titulação, tal como mencionado na ficha técnica referente ao produto (Anexo J), sendo aquela calculada pela Equação 4.5:

$$\text{Concentração de Nifos 10 (\%)} = V_{\text{gasto,NaOH}} \times 0,11 \quad (4.5)$$

onde, $V_{\text{gasto,NaOH}}$ é o volume gasto de titulante (mL) e 0,11 é um fator que corresponde ao declive da reta de ajuste aos pontos C (%) vs $V_{\text{titulante}}$ (mL).

Apenas foi estudado o reaproveitamento do *Nifos 10* uma vez que este é o produto indicado para a remoção de sujidades inorgânicas (incrustações).

4.7 Análise Económica

Um dos objetivos deste trabalho é a redução da dureza da água Goanvi, tal como referido no Capítulo 1. Caso este parâmetro seja reduzido, através do método de precipitação química ou de permuta iónica, os custos inerentes aos processos de higienização serão menores. Desse modo, com o intuito não só de verificar essa redução mas também de avaliar a poupança anual em termos de processos de higienização, avaliou-se a possível redução de custos associada à otimização destes processos. Esta análise foi feita tendo em conta o plano de higienização em vigor na Goanvi, a proposta de alteração da Quimiserve e, ainda, a proposta da Quimiserve caso a dureza da água da unidade industrial fosse reduzida para cerca de 100 mg L^{-1} de CaCO_3 . Apenas as áreas mais sensíveis da unidade industrial, permutador de calor, enchedora, filtro de cartuchos, filtro de placas e interior das cubas, foram alvo de análise. As considerações adotadas encontram-se descritas de seguida:

- Período de operação da Goanvi: 23 dias por mês e 12 meses por ano (assumindo que não existem quaisquer paragens no processo para facilitar a análise efetuada);

- Número de equipamentos higienizados por dia: dois (assumindo que se produzem dois tipos de vinhos por dia, o que leva a ter que se higienizar os equipamentos duas vezes ao dia);

com a exceção do filtro de cartuchos em que foi considerado seis (porque para cada tipo de vinho passa por uma sequência de três filtros);

- Frequência de aplicação: duas vezes por dia com a exceção do *Nifos 10* e *QMT 22* para enchedora e permutador de calor, pois estes seguem a periodicidade de aplicação descrita nos vários planos (Tabela O.1, O.2 e O.3);

- Concentração do agente de limpeza: % (v/v) para um volume de solução de 300 L.

As concentrações aplicadas encontram-se no Anexo O.

CAPÍTULO 5

5 APRESENTAÇÃO E DISCUSSÃO DOS RESULTADOS

5.1 Caracterização das amostras de água

A caracterização da água utilizada na Goanvi teve por base a determinação da ordem de grandeza das espécies químicas nela presentes, bem como a dureza total, pH, condutividade elétrica e ainda a presença de sólidos (ST, SST e SDT).

Absorção atômica e Cromatografia iónica

A determinação das espécies químicas presentes na água foi realizada segundo as técnicas descritas no Capítulo 4 (secção 4.2.4 e 4.2.5). Este estudo teve como objetivo avaliar a influência do ponto de recolha na quantidade de metais e iões presentes na água, bem como verificar se estavam dentro dos parâmetros legais para consumo humano. Os resultados obtidos encontram-se nas Tabelas 5.1 e 5.2.

Tabela 5.1 - Valores obtidos através da técnica de absorção atômica.

Elemento	Laboratório Universidade de Coimbra			Laboratório Tomaz	Valor Máximo ^{b)}
	Amostra ^{a)}				
	3 (mg L ⁻¹)	4 (mg L ⁻¹)	5 (mg L ⁻¹)	6 (mg L ⁻¹)	
Ca	66	68	74	110	100
Mg	22	21	22	20	50
Na	30	26	32	100	200
Mn	0,030	0,022	0,009	0,008	0,050
Fe	0,015	0	0,011	< 0,020	0,200
Cu	0,006	0,005	0,010	0	2
Cr	0,003	0,002	0	< 0,005	0,050
Cd	0	0	0	< 0,001	0,005
Pb	0	0	0	< 0,005	0,010
Ni	0	0	0	< 0,005	0,020
As	0	0	0	0	0,001

^{a)}Amostras 3, 4 e 5 correspondem, respetivamente, à ETA, balneários e permutador de calor e foram recolhidas no dia 6/10/15. A Amostra 6 foi recolhida em 16/06/15 no balneário e analisada pelo Laboratório Tomaz; ^{b)}Valor estabelecido pelo Decreto de Lei nº 306/2007 de 27 de Agosto.

Tabela 5.2 - Valores obtidos através da técnica de cromatografia iónica.

Elemento	Laboratório				Valor máximo ^{b)}
	Laboratório da Universidade Coimbra			Tomaz	
	Amostra ^{a)}				
	3 (mg L ⁻¹)	4 (mg L ⁻¹)	5 (mg L ⁻¹)	6 (mg L ⁻¹)	
Cloretos	176	181	190	140	250
Fluoretos	nd	nd	nd	0,30	1,50
Nitritos	nd	nd	nd	<0,01	0,50
Nitratos	nd	nd	17	4	50
Sulfatos	46	48	49	46	250

^{a)} Amostras 3, 4 e 5 correspondem, respetivamente, à ETA, balneários e permutador de calor e foram recolhidas no dia 6/10/15. A amostra 6 foi recolhida em 16/06/15 no balneário e analisada pelo Laboratório Tomaz; ^{b)} Valor estabelecido pelo Decreto de Lei n.º 306/2007 de 27 de Agosto; nd – não definido.

Os resultados obtidos indicam que a água utilizada na Goanvi está de acordo com o Decreto-Lei n.º 306/2007 no que respeita à presença de metais e iões na água. No que concerne à presença de metais, verifica-se que os mais abundantes são, por ordem decrescente, cálcio, sódio e magnésio, sendo que os valores elevados de cálcio e magnésio levam a uma elevada dureza da água. A variação entre as amostras avaliadas pelo Laboratório Tomaz e pelo Laboratório da Universidade de Coimbra deve-se principalmente à diferença entre os dias de recolha. Através das Tabelas 5.1 e 5.2 observa-se também que os valores de concentração de metais e iões ao longo dos vários pontos de recolha não sofrem alterações significativas.

pH e condutividade elétrica

Na Figura 5.1 apresentam-se os valores de pH e condutividade elétrica das amostras recolhidas na ETA, permutador de calor e balneários em função do tempo.

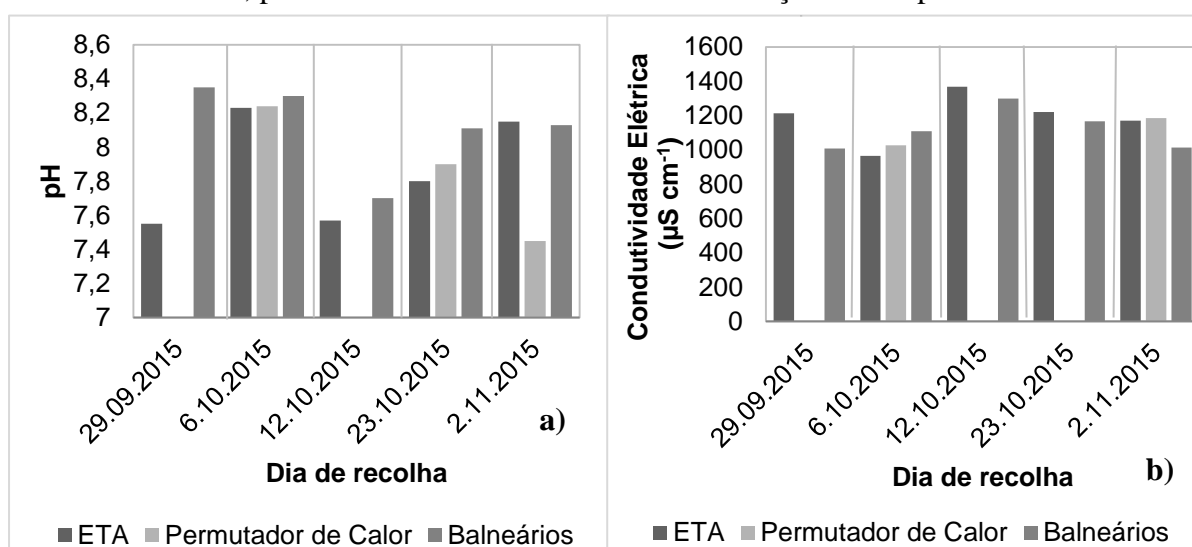


Figura 5.1- Valores de: a) pH ($T=19^{\circ}\text{C}$) e b) condutividade elétrica ($T=20^{\circ}\text{C}$) para os pontos de recolha na ETA, permutador de calor e balneários ao longo do tempo.

Como se pode verificar e tal como esperado, a água utilizada na Goanvi é alcalina, possuindo valores de pH entre 7,4 e 8,4. Tal como referido anteriormente (Capítulo 2), águas com pH elevado propiciam a deposição de incrustações de carbonato de cálcio quando apresentam elevadas concentrações de Ca^{2+} e Mg^{2+} . Quanto à condutividade elétrica, observa-se valores relativamente elevados, indicando a grande quantidade de iões dissolvidos na água. Ambos os parâmetros estão dentro dos parâmetros legais para consumo humano.

Observando a variação dos valores, verifica-se que a alteração destes se deve maioritariamente aos diferentes momentos de recolha e não ao ponto de recolha.

Dureza total

O sucesso deste trabalho passa pela redução da dureza da água. Assim, de forma a avaliar a sua ordem de grandeza, analisou-se a dureza da água ao longo de vários dias, e os resultados obtidos são apresentados na Figura 5.2.

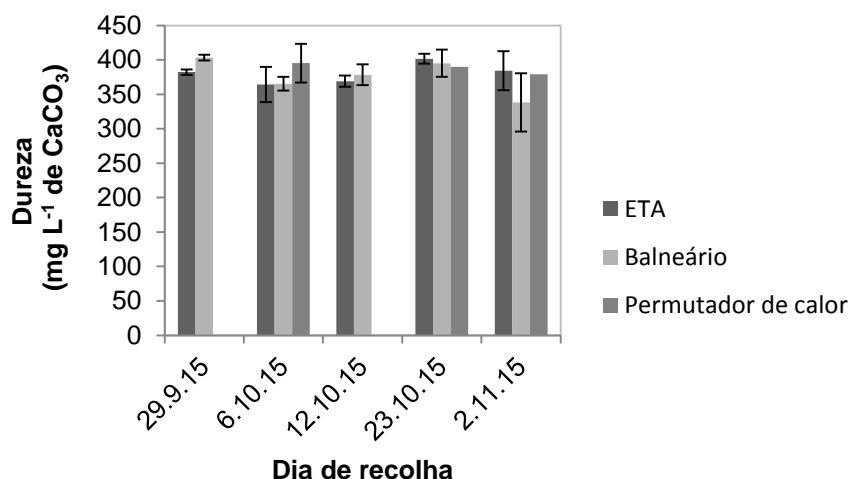


Figura 5.2 - Valores de dureza em função do tempo para os pontos de recolha na ETA, permutador de calor e balneários ($V=50$ mL; $T=20^{\circ}\text{C}$).

Os resultados revelam que a água da Goanvi tem uma dureza da ordem dos 380 mg L^{-1} de CaCO_3 , podendo atingir os 400 mg L^{-1} de CaCO_3 . Assim, esta água, de acordo com a Tabela 2.1, é classificada como sendo muito dura. Observando a Figura 5.2 verifica-se que este parâmetro varia ligeiramente consoante o dia de recolha, o que poderá ser explicado pelas condições climáticas que se fizeram sentir nesses dias. Em dias de chuva a diluição dos sais tende a aumentar diminuindo assim a dureza das águas, enquanto em períodos de seca, o volume de águas subterrâneas normalmente diminui, aumentando a concentração de sais e consequentemente a dureza das águas. Analisando o efeito do ponto de recolha na dureza da água, verifica-se, de um modo geral, que este não tem grande influência, uma vez que a diferença entre valores não é significativa.

Presença de sólidos

Como referido no Capítulo 2, os sólidos presentes na água dividem-se em SST e SDT. Este ensaio pretendeu assim avaliar a quantidade de sólidos presentes nas amostras de água recolhidas do furo (zona de captação da água), da ETA e do permutador de calor. Os resultados obtidos são apresentados na Tabela 5.3. Desde já se realça o elevado erro associado a estes métodos de determinação de sólidos, como se pode observar pelos valores de desvio padrão apresentados. Os valores de erro obtidos podem resultar das diferenças de homogeneidade de amostra para amostra.

Tabela 5.3 – Valores de ST, SST e SDT para amostras de água do furo, ETA e do permutador de calor.

	Furo	ETA	Permutador de Calor
Sólidos Totais (mg L⁻¹)	710,50±6,90	752,1	803
Sólidos Suspensos Totais (mg L⁻¹)	2,80±1,10	0,20	0,47
Sólidos Dissolvidos Totais (mg L⁻¹)	719,30±8,70	749,10	747,80

De acordo com os resultados apresentados na Tabela 5.3, observa-se uma diminuição de SST entre a zona de captação e a ETA, confirmando-se o correto funcionamento do filtro de areias presente na ETA. Por outro lado, verifica-se um aumento de SST da ETA para o permutador de calor, o que é explicado pela presença de incrustações nas tubagens e equipamentos. Também o efeito da temperatura pode ser avaliado através dos resultados obtidos nesta tabela, verificando-se que um aumento de temperatura leva à formação de maiores quantidades de SST. Tal facto comprova o que foi referido no Capítulo 2, isto é, o aumento da temperatura favorece a formação das incrustações de carbonato de cálcio. Os valores muito elevados obtidos para os SDT confirmam a elevada condutividade elétrica e dureza da água.

5.2 Constituição das amostras de incrustações

A técnica de difração de Raios-X, tal como referido no Capítulo 4 (secção 4.3), permitiu identificar a constituição das amostras de incrustações presentes no permutador de calor e no banho-maria.

Nas Figuras 5.3 e 5.4 apresentam-se os difractogramas das amostras de incrustações correspondentes ao permutador de calor e banho-maria, respetivamente.

No difractograma correspondente ao permutador de calor (Figura 5.3) verificou-se que a amostra de incrustação é maioritariamente constituída por carbonato de cálcio, o que leva a crer que uma temperatura elevada leva a uma forma cristalina mais estável de CaCO_3 . Esta amostra foi retirada da zona de saída do permutador de calor, onde o fluxo é turbulento e muda de direção e onde existe mudança de pressão. Assim o aparecimento da incrustação é explicado pela queda de pressão que se faz sentir naquela zona, uma vez que a queda de pressão favorece a formação e deposição de incrustações de carbonato de cálcio.

Analisando a Figura 5.4 verifica-se que a amostra correspondente ao banho-maria apresenta na sua constituição aragonite e calcite, sendo a aragonite mais solúvel em água e mais instável que a calcite. A presença de incrustações no recipiente onde foi realizado o banho-maria deve-se principalmente à elevada temperatura a que o banho se encontrava, pois o aumento de temperatura favorece a deposição dos cristais de cálcio

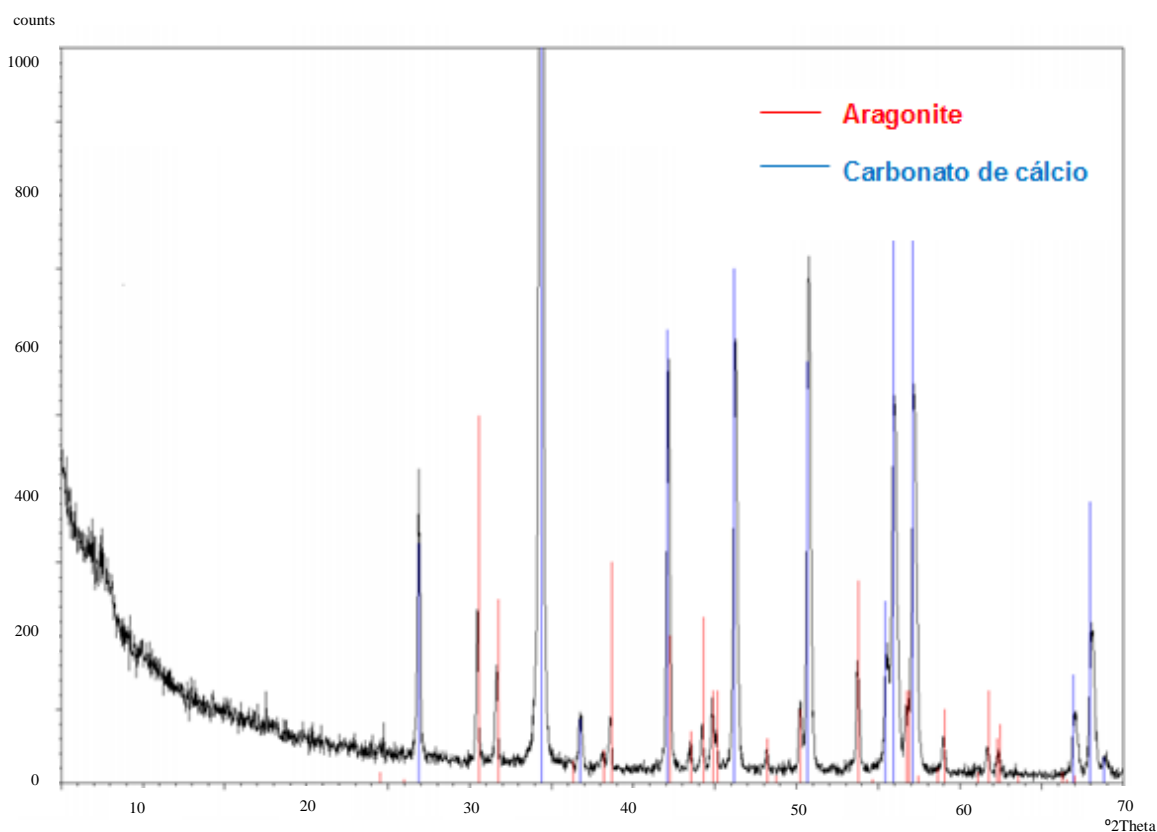


Figura 5.3 - Difractograma da amostra de incrustação formada no permutador de calor.

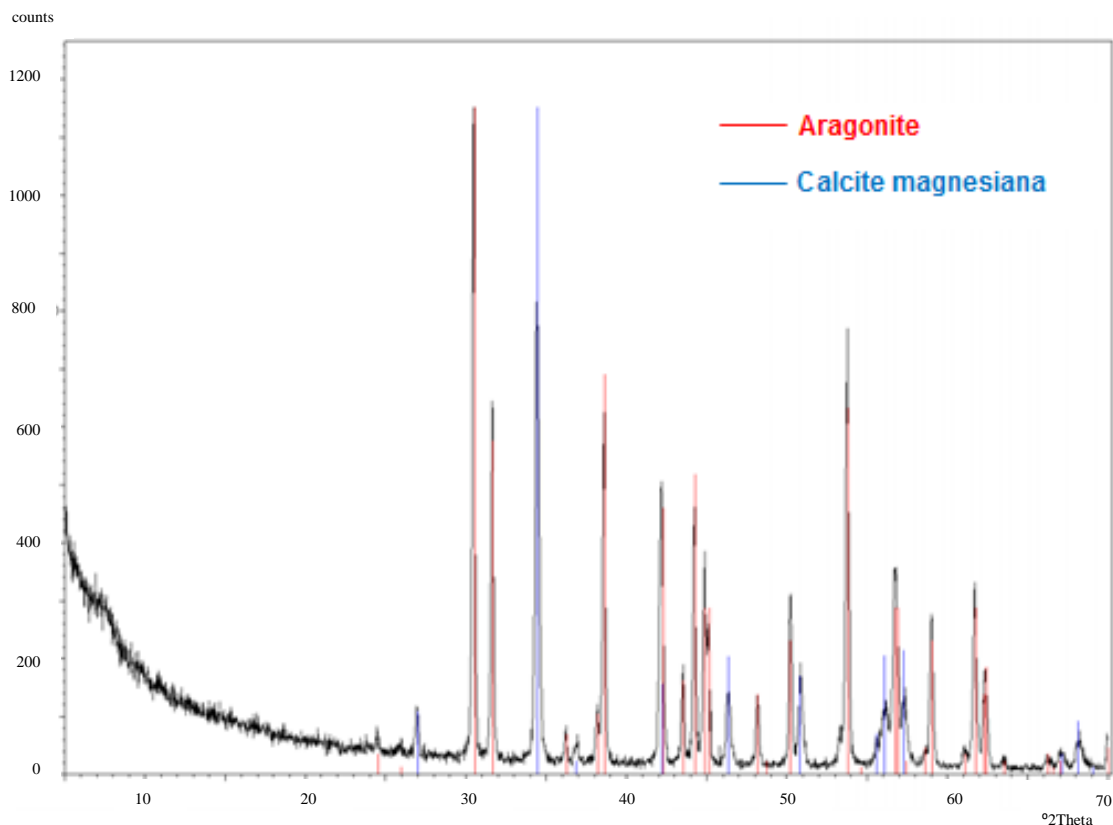


Figura 5.4 - Diffractograma da amostra de incrustação formada no banho-maria.

5.3 Métodos de descalcificação

5.3.1 Precipitação química

A água utilizada neste método foi recolhida na ETA, encontrando-se as suas principais características na Tabela 5.4.

Tabela 5.4 - Características da água a tratar.

Parâmetro	Valor
Dureza total (mg L ⁻¹ de CaCO ₃)	388
pH a 16°C	7,7
Condutividade Elétrica a 20°C (μS cm ⁻¹)	1304

Afere-se que a água possui dureza elevada, elevada condutividade elétrica e pH ligeiramente alcalino.

Dureza total

Na Figura 5.5 mostram-se os resultados obtidos para este parâmetro químico após aplicação do método em causa.

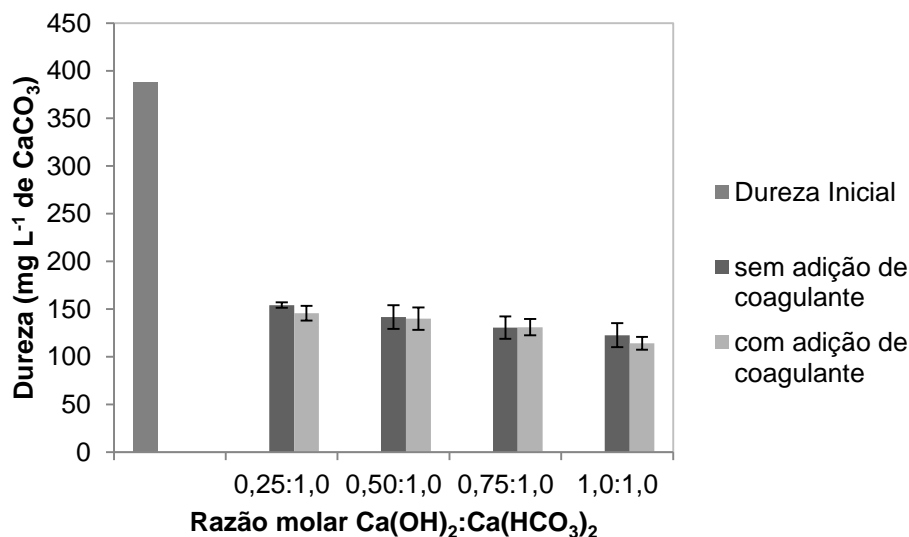


Figura 5.5 - Valores de dureza total para as amostras de água submetidas ao método de precipitação química ($C_0=388,00 \text{ mg L}^{-1}$ de CaCO_3 ; $V=50 \text{ mL}$; $T=20^\circ\text{C}$).

Os resultados obtidos sugerem que a aplicação deste método permite uma redução significativa na dureza das amostras de água analisadas, permitindo obter durezas da ordem dos 100 mg L^{-1} de CaCO_3 . As razões molares $\text{Ca(OH)}_2:\text{Ca(HCO}_3)_2$ 0,25:1 e 1:1 são as que apresentam, respetivamente, menor (154 mg L^{-1} de CaCO_3) e maior redução de dureza (118 mg L^{-1} de CaCO_3). Assim observa-se que uma pequena quantidade de Ca(OH)_2 adicionado razão $\text{Ca(OH)}_2:\text{Ca(HCO}_3)_2$ de 0,25:1 tem um grande efeito na redução da dureza, mas o seu aumento não se traduz numa redução muito significativa deste parâmetro. No que respeita ao efeito do coagulante verifica-se que a sua adição favorece a redução da dureza da água. No entanto, esta redução não é significativa o que indica que a adição de 1% em mol da quantidade de $\text{Ca(HCO}_3)_2$ presente na água de coagulante não influencia significativamente o processo de precipitação química.

Sólidos Suspensos Totais

O precipitado formado através deste método foi avaliado pela técnica SST, encontrando-se os resultados na Tabela 5.5.

Tabela 5.5 - Valores de SST das amostras submetidas a precipitação química, com e sem adição de coagulante.

Razão molar $\text{Ca}(\text{OH})_2:\text{Ca}(\text{HCO}_3)_2$	SST (mg L^{-1})	
	Sem coagulante	Com coagulante
0,25:1	4	35,10
0,50:1	7,30	58,20
0,75:1	73,80	60,40
1:1	52,90	43,31

Tal como mencionado anteriormente, é de referir que estes métodos de determinação de sólidos têm um valor de erro associado significativo. Face aos resultados obtidos verifica-se, de uma forma geral, que quanto maior a quantidade de hidróxido de cálcio adicionado maior é a quantidade de precipitado formado. No entanto, para a proporção estequiométrica $\text{Ca}(\text{OH})_2:\text{Ca}(\text{HCO}_3)_2$ igual a 1:1 observa-se uma diminuição de SST face à proporção sub estequiométrica $\text{Ca}(\text{OH})_2:\text{Ca}(\text{HCO}_3)_2$ igual a 0,75:1, o que poderá ser explicado pela adição de $\text{Ca}(\text{OH})_2$ em excesso, tornando o cálcio solúvel e levando à formação de menos precipitado [75].

Em relação ao efeito da adição do coagulante verifica-se, de uma forma geral, que a sua adição conduz a uma tendência de maior quantidade de SST. Tal facto está de acordo com o referido no Capítulo 2, pois o objetivo da etapa de coagulação é facilitar a remoção de impurezas dissolvidas na água. Contudo observa-se que para as razões molares $\text{Ca}(\text{OH})_2:\text{Ca}(\text{HCO}_3)_2$ 0,75:1 e 1:1 a concentração de SST diminui face aos resultados obtidos sem adição de coagulante. Como abordado no Capítulo 2, a etapa de coagulação depende de uma série de fatores, por exemplo, pH, dosagem, gradiente de velocidade de mistura, entre outros. Deve-se ter especial atenção à dosagem de coagulante e ao pH de coagulação pois um erro nestes parâmetros compromete a eficiência do método, uma vez que leva à reversão da carga superficial das impurezas. Normalmente as impurezas existentes na água possuem carga superficial negativa em meio aquoso, sendo que a adição do coagulante leva à formação de espécies hidrolisadas que atuam sobre a superfície das impurezas, ou reagem com elas, reduzindo assim as forças eletrostáticas que tendem a mantê-las estáveis no meio aquoso [76]. Neste trabalho observou-se alguma variação de pH, juntamente com um aumento da solubilização dos sólidos para maiores concentrações de $\text{Ca}(\text{OH})_2$, fatores que podem ter alterado a eficiência do coagulante. Contudo, o efeito do coagulante não foi muito significativo. Deveriam ter-se testado outras percentagens de coagulante, o que não foi possível tendo em atenção a duração do trabalho.

Condutividade elétrica e pH

Na Figura 5.6 encontram-se os valores de condutividade elétrica e de pH das amostras de água com e sem adição de coagulante, em que o tratamento de precipitação química foi aplicado.

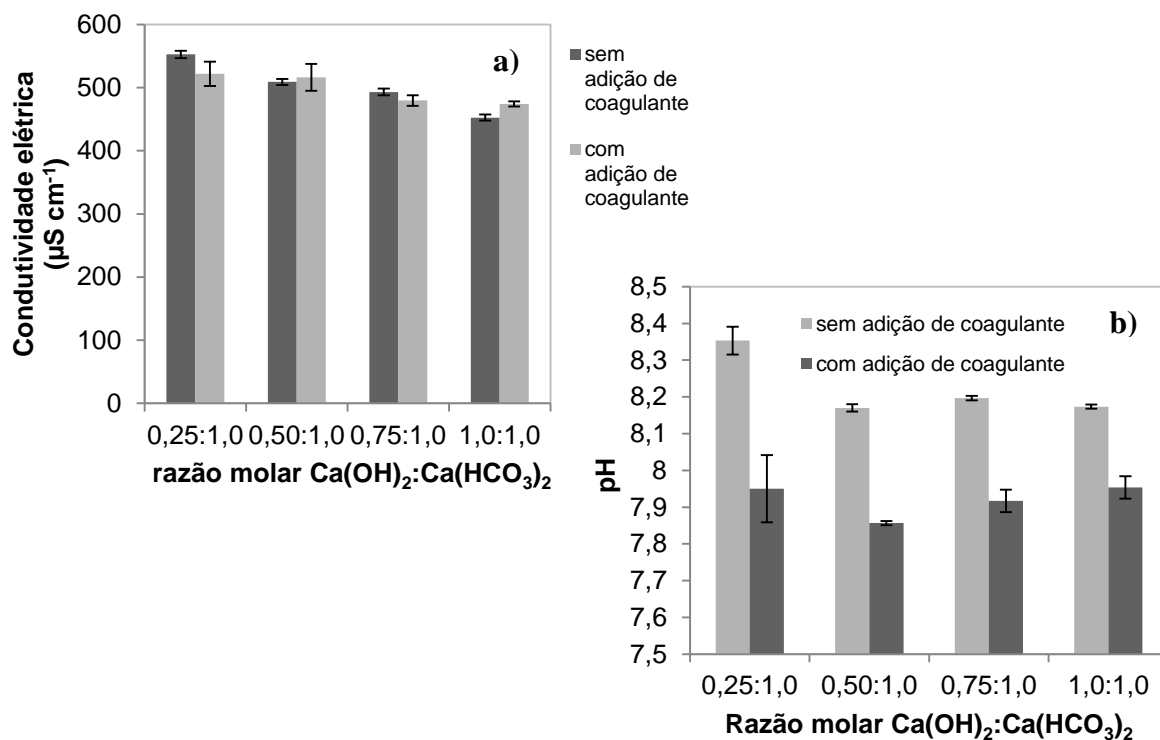


Figura 5.6 – Valores de: a) condutividade elétrica ($T=20^\circ\text{C}$) e b) pH ($T=19^\circ\text{C}$) nas amostras de água com e sem adição de coagulante.

Pela observação da Figura 5.6 a) verifica-se uma diminuição bastante acentuada da condutividade elétrica em relação ao valor obtido para a amostra inicial ($1304 \mu\text{S cm}^{-1}$), comprovando o que foi referido no Capítulo 3, pois tal como o nome sugere este processo leva à precipitação das impurezas dissolvidas na água, nomeadamente, cálcio e magnésio, reduzindo o número de espécies iónicas em solução. Como seria de esperar e tendo em atenção os resultados de dureza já discutidos, a quantidade de Ca(OH)_2 tem um efeito pouco relevante na condutividade elétrica, na gama de razões $\text{Ca(OH)}_2:\text{Ca(HCO}_3)_2$ testados. Analisando o efeito da adição de coagulante conclui-se que este não tem grande influência neste parâmetro, pois os valores mantêm-se praticamente iguais. Relativamente aos valores de pH das amostras, observa-se que este parâmetro aumenta ligeiramente com a aplicação do método de precipitação química. Este aumento poderá ser explicado pela adição de hidróxido de cálcio, uma vez que este tem na sua constituição iões responsáveis pela alcalinidade das águas. Quanto ao efeito do coagulante, verifica-se uma ligeira diminuição quando este é

adicionado. Ambos os parâmetros encontram-se de acordo com o Decreto de Lei relativo a águas para consumo humano.

Com o intuito de avaliar se a água tratada, através deste método, estava dentro dos parâmetros legais para consumo humano, uma amostra de água tratada com razão molar $\text{Ca(OH)}_2:\text{Ca(HCO}_3)_2$ igual a 1:1 foi analisada pelo Laboratório Tomaz (responsável pelas análises de água da Goanvi). As análises efetuadas indicaram que, mesmo aplicando este método, a água é potável. Os resultados obtidos estão apresentados na Tabela 5.6.

Tabela 5.6 - Valores obtidos da análise das amostras de água tratadas por precipitação química.

Elemento	Resultados	Unidades	Valor máximo	Elemento	Resultados	Unidades	Valor máximo
Sódio	32	mg L ⁻¹ Na	200,00	Níquel	< 5	µg L ⁻¹ Ni	20,00
Manganês	< 5	µg L ⁻¹ Mn	50,00	Antimónio	< 2	µg L ⁻¹ Sb	5,00
Ferro	< 20	µg L ⁻¹ Fe	200,00	Arsénio	< 1	µg L ⁻¹ As	10,00
Boro	< 0,02	mg L ⁻¹ B	1,00	Selénio	< 1	µg L ⁻¹ Se	10,00
Cobre	< 0,02	mg L ⁻¹ Cu	2,00	Mercúrio	< 0,30	µg L ⁻¹ Hg	1,00
Crómio	< 5	µg L ⁻¹ Cr	50,00	Cloro residual livre*	< 0,10	mg L ⁻¹ Cl ₂	-----
Cádmio	< 1	µg L ⁻¹ Cd	5,00	Cianetos totais	< 10	µg L ⁻¹ CN	50,00
Chumbo	< 5	µg L ⁻¹ Pb	10,00	Soma Conc. Tetracloroeteno e Tricloroeteno	< 3	µg L ⁻¹	10,00
Alumínio	< 20	µg L ⁻¹ Al	200,00				

*Ensaio não incluído no âmbito da acreditação.

Comparando os resultados obtidos na Tabela 5.6 com os dados apresentados na Tabela 5.1 verifica-se que o tratamento da água com a razão molar $\text{Ca(OH)}_2:\text{Ca(HCO}_3)_2$ de 1:1 não altera praticamente as quantidades dos elementos analisados.

5.3.2 Permuta iónica

Determinação das características da resina

Teor de Humidade

Nos vários ensaios efetuados com a resina *Amberlite IR-120* obtiveram-se valores de humidade de $55,62\% \pm 0,01$. Apesar de o valor obtido para o teor de humidade não estar de acordo com os dados técnicos (45 a 50%) relativo a estas resinas quando novas este é aceitável, dado que a variação é pequena.

Equilíbrio de permuta iónica

Como referido no Capítulo 3, o objetivo do estudo de equilíbrio de permuta iónica passa não só pela quantificação do processo em termos de capacidade de permuta iónica mas também pelo fornecimento de indicações sobre os fenómenos físico-químicos envolvidos no mecanismo de permuta iónica entre a água a tratar e a resina.

Efeito da massa de resina

A quantidade de iões trocados por unidade de resina (q_e) foi calculada pela seguinte equação [59]:

$$q_e = \frac{(C_0 - C_e)V}{m} \quad (5.1)$$

onde, V (L) corresponde ao volume inicial de solução (50 mL), m (g) é a massa da resina e C_0 (mg L^{-1}) e C_e (mg L^{-1}) são, respetivamente, a dureza inicial e de equilíbrio da amostra de água.

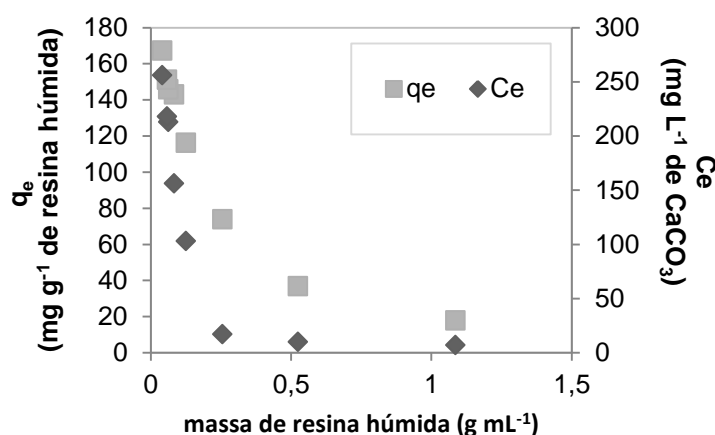


Figura 5.7 – Efeito da massa de resina na quantidade de iões permutados por massa de resina húmida e na concentração em condições de equilíbrio ($C_0=395 \text{ mg L}^{-1}$ de CaCO_3 ; $V=25 \text{ mL}$ (dureza); $V=50 \text{ mL}$ (massa de resina húmida); $T=20^\circ\text{C}$).

Os resultados indicam que o aumento da massa de resina leva a uma diminuição da concentração de equilíbrio de iões Ca^{2+} e Mg^{2+} para uma dada dureza inicial, neste caso, 395 mg L^{-1} de CaCO_3 , bem como a uma **diminuição da quantidade de iões permutados por unidade de massa**. A diminuição da concentração no equilíbrio é devida ao facto de que, para uma concentração inicial de soluto fixa, o aumento da quantidade de resina proporciona a existência de um maior número de sítios ativos de permuta iónica e conseqüentemente uma maior remoção dos iões que originam a elevada dureza da água a tratar. Por outro lado, a

diminuição da quantidade de iões permutados é consequência da insaturação dos sítios ativos da resina quando esta se encontra em maior quantidade.

Efeito da temperatura

Também a influência da temperatura no sistema foi alvo de estudo, tendo-se variado a temperatura do banho de agitação de 20 para 30°C para uma dureza inicial de 395 mg L⁻¹ de CaCO₃.

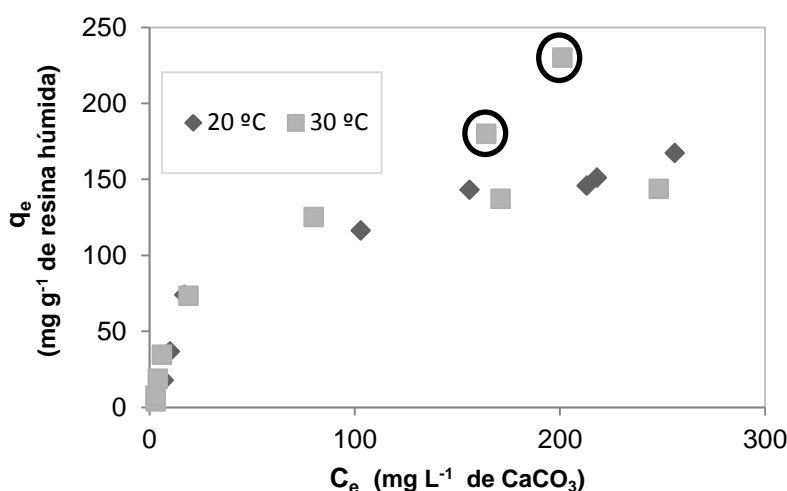


Figura 5.8 - Quantidade de iões permutados no equilíbrio em função da concentração de equilíbrio para $T=20^{\circ}\text{C}$ e $T=30^{\circ}\text{C}$ ($C_0=395\text{ mg L}^{-1}$ de CaCO_3 ; $V=50\text{ mL}$).

Por observação dos pontos representativos de $q_e=f(C_e)$ para $T=20 \pm 1^{\circ}\text{C}$ e para $T=30 \pm 1^{\circ}\text{C}$ (Figura 5.8), verifica-se que ambos os conjuntos de dados apresentam comportamento semelhante. Assim, poder-se-á dizer que o processo de permuta iónica em estudo é independente da temperatura na gama de temperaturas testada neste trabalho. Esta gama é representativa de Temperaturas médias típicas de Primavera – Verão – Outono em Portugal, por isso relativas à maior parte do ano.

Para concentrações de equilíbrio mais elevadas verifica-se que o comportamento de $q_e=f(C_e)$ apresenta variações (pontos assinalados na representação gráfica); estes pontos foram desprezados para efeitos da aplicação dos modelos de equilíbrio, por se considerarem *outliers*.

pH e condutividade elétrica

Os valores de pH e condutividade elétrica são apresentados no Anexo K. Através dos resultados obtidos é possível constatar que o pH das amostras aumenta ligeiramente face às características iniciais da água, sendo o valor máximo 8.75. Em relação à condutividade e

comparando com a amostra inicial esta diminui bastante. Esta redução poderá ser explicada pela redução da dureza da água, uma vez que águas menos duras apresentam menores condutividades elétricas e conseqüentemente são menos eficientes na condução da eletricidade [77]. Também o facto de os iões cálcio e magnésio apresentarem maiores condutividades relativas que os iões sódio contribui para esta diminuição [78].

Modelos de equilíbrio

Com o intuito de correlacionar os dados de equilíbrio a modelos teóricos que representem matematicamente o fenómeno de permuta iónica entre os metais alcalino-terrosos presentes na água a tratar e a resina, procedeu-se ao ajuste dos dados experimentais obtidos tendo por base os modelos de *Freundlich*, *Langmuir* e *Temkin* para as temperaturas de 20 e 30°C (Figuras 5.9 e 5.10, respetivamente).

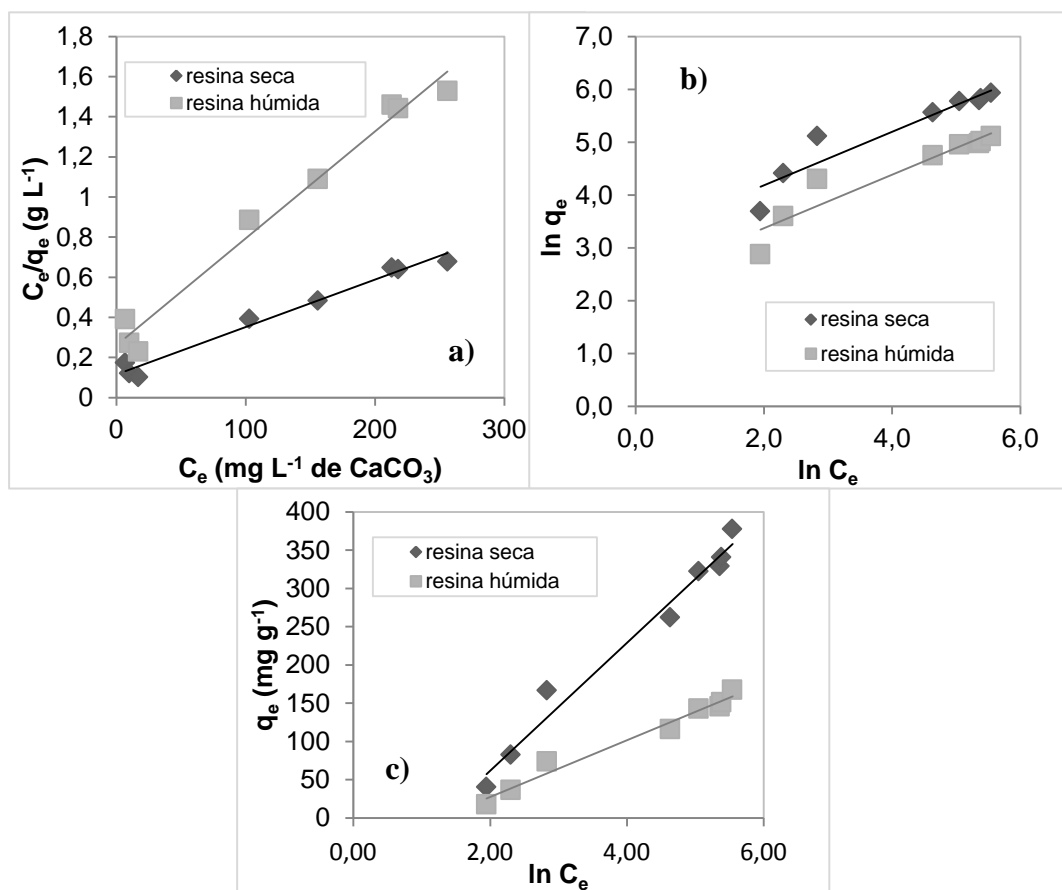


Figura 5.9 - Linearização dos modelos de equilíbrio para $T=20^\circ\text{C}$: a) *Langmuir*, b) *Freundlich* e c) *Temkin* ($C_0=395 \text{ mg L}^{-1}$ de CaCO_3 ; $V=50 \text{ mL}$).

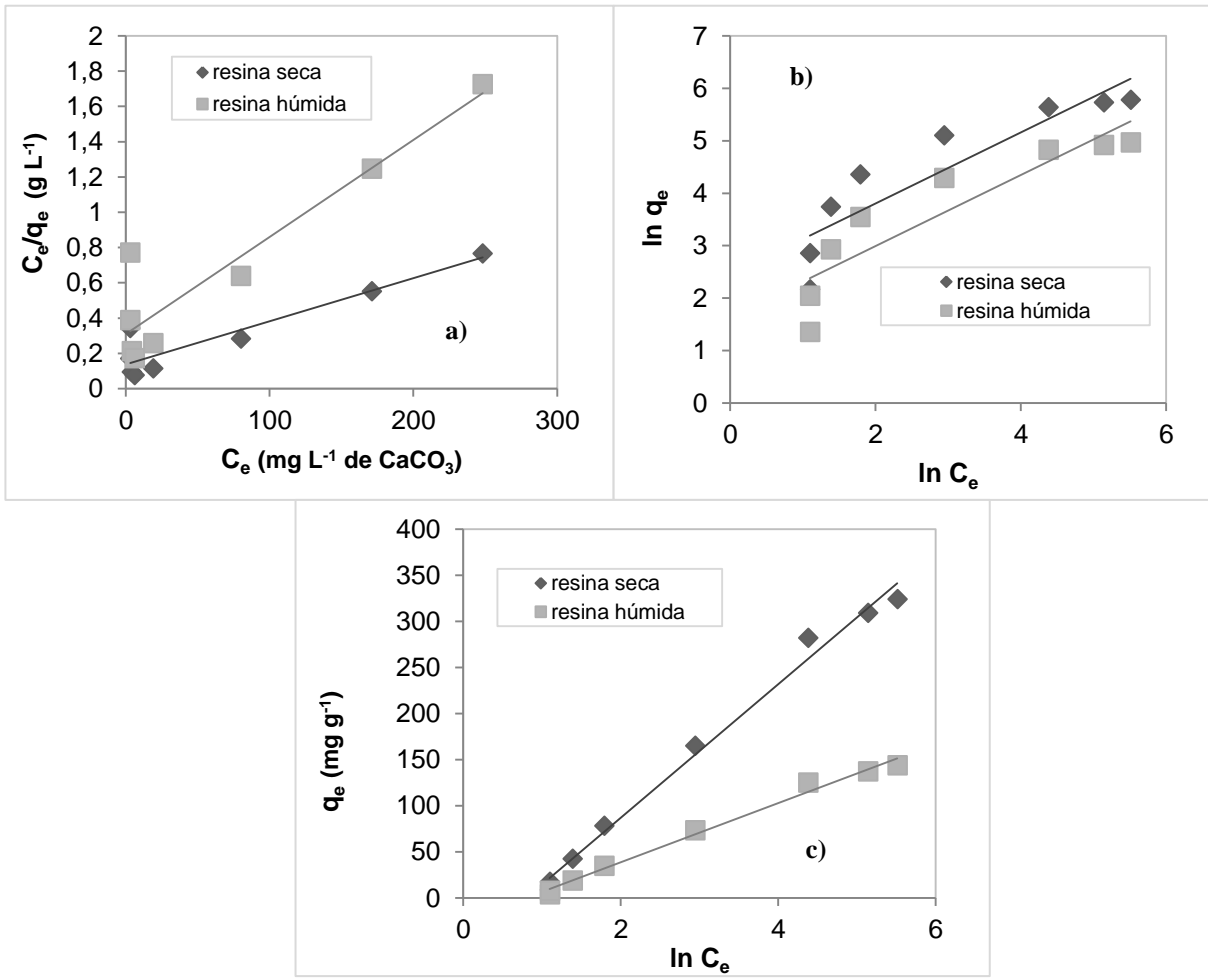


Figura 5.10 - Linearização dos modelos de equilíbrio para $T=30^{\circ}\text{C}$: a) *Langmuir*, b) *Freundlich* e c) *Temkin* ($C_0=395 \text{ mg L}^{-1}$ de CaCO_3 ; $V=50 \text{ mL}$).

Por observação de ambas as figuras pode-se constatar que para a temperatura de 20°C o modelo que melhor se ajusta aos resultados experimentais é o modelo de *Langmuir*. Já para a temperatura de 30°C é o modelo de *Temkin* que melhor se ajusta aos dados.

Na Tabela 5.7 apresentam-se os resultados dos parâmetros de equilíbrio obtidos mediante a linearização dos modelos de *Langmuir*, *Freundlich* e *Temkin*, para as temperaturas de 20 e 30°C .

Tabela 5.7 - Parâmetros de equilíbrio obtidos do ajuste dos modelos de *Langmuir*, *Freundlich* e *Temkin*, para temperaturas de 20°C e 30°C.

Temp. (°C)	Massa de resina	<i>Langmuir</i>			<i>Freundlich</i>			<i>Temkin</i>		
		$q_{\text{máx}}$ (mg g ⁻¹)	K_L (L mg ⁻¹)	R^2	n	K_F (mg g ⁻¹ (mg L ⁻¹) ^{1/n})	R^2	A (L g ⁻¹)	B (J mol ⁻¹)	R^2
20	seca	416,7	0,02078	0,979	1,97	23,805	0,892	0,284	83,62	0,978
	húmida	188,7	0,02039	0,979	1,97	10,575	0,892	0,284	37,06	0,978
30	seca	416,7	0,00240	0,868	1,48	11,54	0,817	0,448	72,44	0,991
	húmida	181,8	0,00550	0,868	1,48	5,12	0,817	0,448	32,15	0,991

Analisando os coeficientes de correlação obtidos, representados na Tabela 5.7, para a temperatura de 20°C confirma-se que o fenómeno de permuta iónica entre o Ca²⁺/Mg²⁺ presentes na água a tratar e os iões presentes na resina (Na⁺) é melhor representado pelo modelo de *Langmuir*, sendo o valor do coeficiente de correlação de 0,979. Para a temperatura do banho de agitação de 30°C, confirma-se que o modelo que melhor se ajusta aos resultados experimentais obtidos é o modelo de *Temkin*, pois apresenta um coeficiente de correlação de 0,991, quando comparado com os outros dois modelos (*Langmuir* e *Freundlich*).

Como referido no Capítulo 3, o modelo de *Freundlich* é vulgarmente aplicado para representar a permuta iónica em superfícies heterogéneas. Contudo, este apenas é aplicável quando se verifica o aumento da quantidade de iões permutados na fase sólida (q_e) com o aumento da sua concentração na fase líquida (C_e). Assim, e tal como representado na Figura 5.10, à medida que o processo de permuta iónica avança verifica-se a formação de um patamar a partir de uma determinada concentração na fase líquida (C_e), deixando este modelo de representar matematicamente este fenómeno. Desta forma, e de acordo com os coeficientes de correlação obtidos, verifica-se que este modelo apenas seria indicado para representar o processo de permuta iónica numa estreita gama de concentrações. Não obstante, verifica-se que a constante de *Freundlich* “ n ” apresenta valores superiores a 1, indicando assim que o processo de permuta iónica entre a resina e os metais presentes na água é favorável.

De acordo com as premissas nas quais o modelo de *Langmuir* se apoia e uma vez que este se ajusta bem aos resultados obtidos, o processo de permuta iónica entre os iões responsáveis pela elevada dureza e os iões constituintes da resina pode ser caracterizado pelo fenómeno de adsorção química/permuta iónica com a formação de uma monocamada que cobre a superfície homogénea da resina.

Cinética de permuta iónica em batch

O estudo cinético do processo de permuta iónica permite obter informações importantes acerca do processo, como os parâmetros cinéticos e o tipo de mecanismo que limita o processo de permuta iónica.

Na Figura 5.11 apresenta-se a dureza das amostras de água para as razões líquido-sólido (mL g⁻¹ de resina húmida) de 200 e 400 em função do tempo.

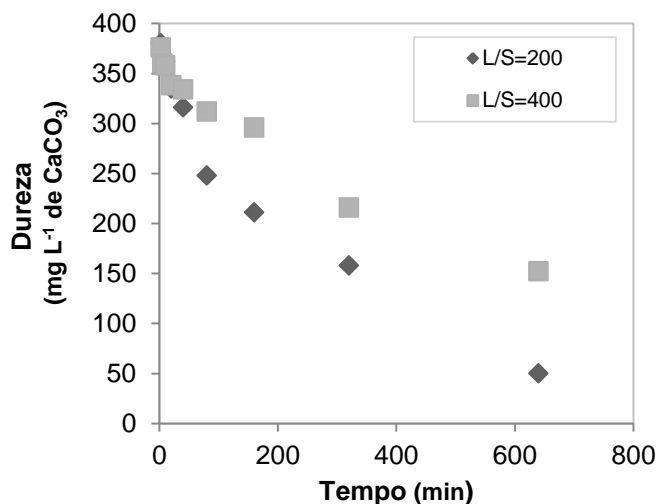


Figura 5.11 - Valores de dureza em função do tempo para razões líquido-sólido de 200 e 400 ($C_0=395$ mg L⁻¹ de CaCO₃; V=25 mL; T=20°C).

Como era de esperar, a quantidade de iões permutados aumenta à medida que o tempo avança. No início há uma remoção mais rápida dos iões presentes em solução, sendo por isso a taxa de permuta iónica maior. Através do Figura 5.11 verifica-se também que o processo de permuta iónica depende da quantidade de massa de resina, sendo que quanto maior a sua quantidade maior a taxa de permuta iónica e conseqüentemente ocorre uma maior redução da dureza da água.

Modelos cinéticos

Com o intuito de interpretar os resultados obtidos, diferentes modelos cinéticos foram ajustados aos resultados experimentais, sendo eles: pseudo-primeira ordem, pseudo-segunda ordem e modelo de difusão intraparticular.

Na Figura 5.12 apresentam-se os ajustes das formas linearizadas dos modelos cinéticos estudados, para as razões líquido-sólido 200 e 400.

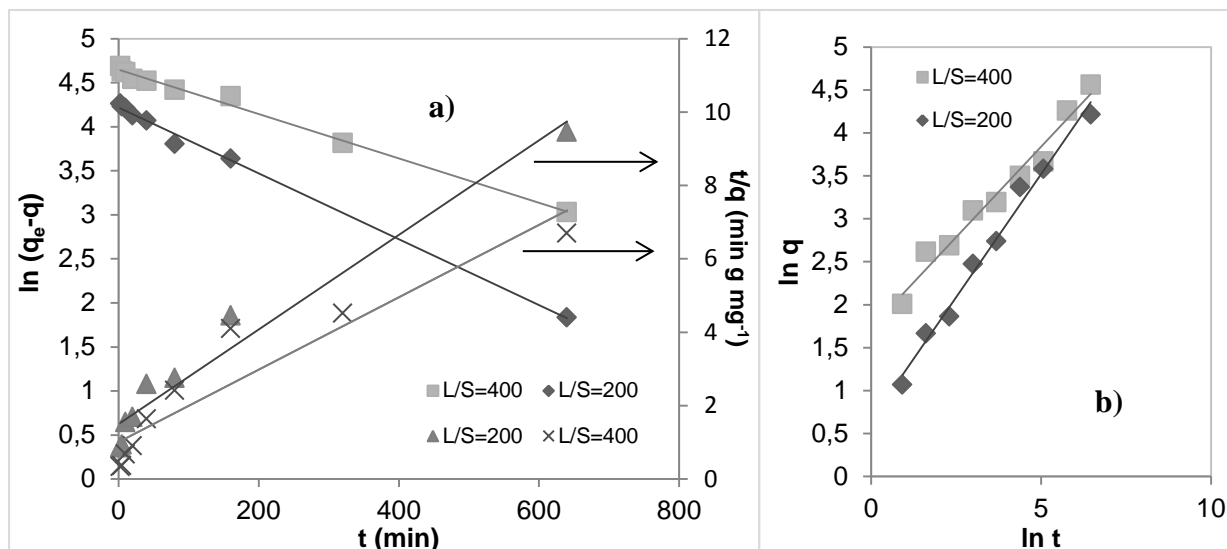


Figura 5.12 – Ajuste das formas linearizadas dos modelos cinéticos aos dados: a) Pseudo-primeira ordem e pseudo segunda ordem e b) Difusão intraparticular, para razões líquido-sólido de 200 e 400 ($C_0=395 \text{ mg L}^{-1}$ de CaCO_3 ; $V=50 \text{ mL}$; $T=20^\circ\text{C}$).

Por observação da Figura 5.12 a), verifica-se que o modelo de pseudo-primeira ordem ajusta-se relativamente bem aos resultados obtidos, esperando-se coeficientes de correlação relativamente elevados. Já o modelo pseudo-segunda ordem, representado pelo eixo t/q , apresenta pior ajuste comparativamente ao modelo anterior. Segundo os resultados apresentados na Figura 4.12 b), verifica-se que a etapa limitante do processo de permuta iónica não é a difusão intraparticular uma vez que a reta obtida não passa na origem [79].

Os parâmetros cinéticos calculados a partir do ajuste da forma linearizada dos vários modelos são indicados na Tabela 5.8.

Tabela 5.8 - Parâmetros cinéticos obtidos a partir do ajuste da forma linearizada dos modelos cinéticos aos dados cinéticos.

Modelo	Pseudo-primeira ordem		Pseudo-segunda ordem		Difusão intraparticular	
	200	400	200	400	200	400
Razão L/S						
k_1 (min^{-1})	0,00370	0,00250	-----	-----	-----	-----
k_2 ($\text{g mg}^{-1} \text{ min}^{-1}$)	-----	-----	1,1E-04	9,75E-05	-----	-----
q_e (mg g^{-1})	68	104	77,50	101	-----	-----
k_{id} ($\text{g mg}^{-1} \text{ min}^{-0,5}$)	-----	-----	-----	-----	1,934	5,680
R^2	0,996	0,993	0,963	0,888	0,987	0,973

Analisando de forma sucinta os resultados obtidos na Tabela 5.8, observa-se que os modelos cinéticos estudados apresentam melhor ajuste para razões líquido-sólido menores, ou seja, para maiores quantidades de resina. Também se observa que as constantes de velocidade

são maiores para maior quantidade de resina, como observando as conclusões obtidas na análise da Figura 5.11. Para ambas as razões estudadas o modelo que melhor representa a cinética de permuta iónica é o modelo de pseudo-primeira ordem, apresentando coeficientes de correlação de 0,993 e 0,996, para razões L/S de 400 e 200, respetivamente. O bom ajuste do modelo de pseudo-primeira ordem indica que a velocidade do processo de permuta iónica é baseada na capacidade da resina, ou seja, apenas as características da resina têm influência na cinética de permuta iónica [62]. No que concerne ao modelo de difusão intraparticular, este apresenta melhor ajuste aos dados experimentais que o modelo pseudo-segunda ordem. Para a mesma massa de resina, comparando os valores de q_e obtidos na Tabela 5.8 com os valores obtidos anteriormente nos testes de equilíbrio, verifica-se que estes são bastante próximos, o que comprova mais uma vez o bom ajuste do modelo de pseudo-primeira ordem.

pH e condutividade elétrica

Segundo a representação gráfica apresentada no Anexo K, as amostras de água descalcificadas por este método apresentam valores de pH entre 8,1 e 8,8. No que respeita à condutividade elétrica, verifica-se que esta varia consoante o tempo e a razão líquido-sólido (L/S), constatando-se que para a razão L/S de 200 a condutividade mantém-se entre os 1600 e 1800 $\mu\text{S cm}^{-1}$ até aos 160 minutos, sendo que depois decresce para 2 $\mu\text{S cm}^{-1}$. De forma análoga, para a razão L/S de 400 este parâmetro mantém-se entre 1600 e 1800 até ao instante $t=320$ minutos, reduzindo depois para 2 $\mu\text{S cm}^{-1}$. Comparando os resultados obtidos na Figura K.2 (do Anexo K) com os da Figura 5.11 afere-se que águas com dureza igual ou inferior a 200 mg L^{-1} de CaCO_3 apresentam condutividades elétricas bastante baixas, da ordem dos 2 $\mu\text{S cm}^{-1}$. Esta redução, tal como referido anteriormente, poderá ser explicada pela diminuição da dureza da água e pelos valores superiores de condutividade elétrica dos iões cálcio e magnésio face aos iões sódio.

Regeneração em batch

A validação da etapa de regeneração teve por base o procedimento descrito no Capítulo 4 (secção 4.4.2). Os parâmetros avaliados foram a dureza, pH e condutividade elétrica, encontrando-se os resultados na Tabela 5.9.

Tabela 5.9 – Valores de dureza, pH ($T=19^{\circ}\text{C}$) e condutividade elétrica ($T=20^{\circ}\text{C}$) da água tratada, obtidos no processo de regeneração, para as razões líquido-sólido 200 e 400.

Razão L/S ^{a)}	Dureza (mg L^{-1} de CaCO_3)		pH a 19°C		Condutividade elétrica a 20°C ($\mu\text{S cm}^{-1}$)	
	A.R ^{b)}	D.R ^{c)}	A.R	D.R	A.R	D.R
200	24,02±2,83	22,02	8,74±0,01	8,65±0,07	2,20±0,01	1,97±0,02
400	93,42	105,10±12,74	8,48±0,04	8,36±0,19	2,05±0,02	2,12±0,04

^{a)}Razão líquido-sólido: mL de solução/g de resina húmida ($V=50$ mL); ^{b)}A.R – Antes da etapa de regeneração da resina; ^{c)}D.R – Depois da etapa de regeneração da resina.

Por análise da tabela anterior, verifica-se que foi possível regenerar a resina com NaCl, pois para ambas as razões líquido-sólido (200 e 400) os valores de dureza da água tratada obtidos antes e depois da regeneração foram semelhantes. Comparando os valores de pH das amostras de água, estes mantêm-se semelhantes e com carácter alcalino, continuando a água dentro dos parâmetros legais para consumo humano. Relativamente à condutividade elétrica verifica-se que esta se mantém antes e após o processo de regeneração, apresentando valores da ordem dos $2 \mu\text{S cm}^{-1}$.

Operação em leito fixo

Os resultados experimentais do amaciamento da água em coluna de leito fixo foram obtidos através do procedimento exposto na secção 4.4.2 e tendo em conta os fundamentos teóricos apresentados na secção 3.2.5. Através das Equações 3.19, 3.20 e 3.21, estimaram-se as condições operatórias a usar, tendo-se obtido um caudal de 10 mL min^{-1} para uma profundidade de resina de 2,5 cm. A determinação dos parâmetros ponto de rutura (t_{BP}) e tempo de exaustão (t_{E}) realizou-se através do ajuste de um modelo sigmoidal de três parâmetros, existente na base de dados do *software SigmaPlot* aos dados experimentais obtidos na curva de saturação (Figura 5.13). Neste modelo y é a concentração de saída da coluna (mg L^{-1} de CaCO_3) e x o tempo (min). Após o ajuste do modelo, representado na Figura 5.13, procedeu-se à determinação dos parâmetros, resolvendo em ordem a x os valores de y (Equação 5.2) correspondentes 5% e 95% da concentração inicial da alimentação, respetivamente.

$$y = \frac{a}{1 + e^{-\left(\frac{x-x_0}{b}\right)}} \quad (5.2)$$

O tempo estequiométrico (t_{ST}) e a massa de iões permutados foram determinados, respetivamente, segundo as Equações 3.22 e 3.23.

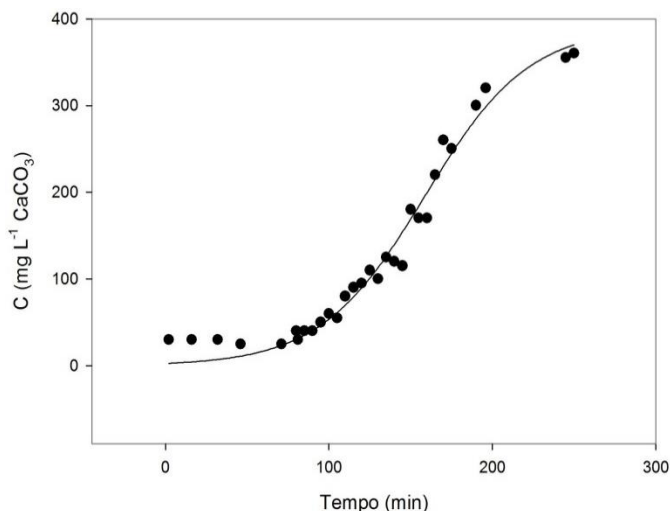


Figura 5.13 - Curva de saturação da resina em leito fixo e ajuste do modelo sigmoideal de três parâmetros.

Na Tabela 5.10 apresentam-se os resultados obtidos para os parâmetros da operação em leito fixo (ponto de rutura, ponto de exaustão, tempo estequiométrico e massa permutada).

Tabela 5.10 - Valores obtidos para o ponto de rutura, tempo estequiométrico, tempo de exaustão e massa de iões permutados.

Ponto de rutura (min)	Tempo estequiométrico (min)	Tempo de exaustão (min)	Massa de iões permutados (mg)
65	153	259	808

Através da tabela anterior verifica-se que a partir do instante $t=65$ minutos a resina tem os seus sítios ativos suficientemente preenchidos para que entre em equilíbrio com os iões presentes na solução [80]. A saturação da resina é atingida aos 259 minutos. Quanto ao tempo estequiométrico, isto é, o tempo equivalente à capacidade total ou estequiométrica da coluna, verifica-se que este é alcançado aos 153 minutos. A quantidade de iões permutados durante esta operação foi de 808 mg. Considerando uma porosidade de 0,4 e tendo em conta a massa de resina obtém-se a seguinte capacidade de permuta iónica: $130,80 \text{ mg g}^{-1}$ de resina. Por comparação deste valor com o obtido anteriormente no estudo de equilíbrio verifica-se que o processo de permuta iónica é mais eficiente em modo *batch* do que em modo contínuo.

Com a finalidade de saber qual os equipamentos necessários à implementação de um sistema de descalcificação deste tipo (permuta iónica) na Goanvi, pediu-se um orçamento à Aquabios, encontrando-se as especificações do mesmo no Anexo L. Por questões de confidencialidade não é possível dar o conhecer o custo de implementação deste processo. Contudo, este custo será considerado na secção 5.5 para análise da viabilidade económica desta implementação.

5.4 Determinação da eficácia dos produtos de higienização

Na Tabela 5.11 apresentam-se os resultados obtidos do teste de espuma realizado para os agentes de limpeza *Clorine* espuma e *QMT* espuma.

Tabela 5.11 - Valores de altura de espuma formada em função da concentração para os agentes de limpeza *Clorine* espuma e *QMT* espuma.

Agente de limpeza	Dureza da água (mg L ⁻¹ de CaCO ₃)	Concentração do agente de limpeza (%)		
		0,5	1	3
		Altura de espuma formada (cm)		
<i>Clorine</i> espuma	0 ^{a)}	7,50	8	10,80
	388 ^{b)}	5,50	6,70	8
<i>QMT</i> espuma	0 ^{a)}	7,10	6,70	11
	388 ^{b)}	5,30	5,10	10,80

^{a)}Água duplamente destilada; ^{b)}Água da Goanvi

Como se pode verificar, o aumento da concentração de *Clorine* espuma leva a um aumento da altura de espuma formada, tanto para águas macias como para águas muito duras. No entanto, e como era de esperar, observa-se que quanto maior a dureza da água menor a altura de espuma formada, o que revela que águas com elevada dureza diminuem a eficiência de lavagem dos agentes de limpeza. Assim a concentração de *Clorine* espuma indicada para o processo de higienização da unidade industrial Goanvi é de 3%. Caso a dureza seja reduzida a concentração aplicada poderá ser 0,5%, para o mesmo nível de espuma.

No que concerne ao *QMT* espuma, verifica-se que o comportamento não é tão linear como para o *Clorine* espuma. Para concentrações de 0,5 e 1% a altura de espuma formada é bastante semelhante, tanto para águas macias como para águas muito duras, sendo que para águas macias forma-se mais espuma. Para a concentração de 3% verifica-se um aumento de espuma formada para ambos os tipos de água, pois quanto maior a quantidade de detergente adicionado maior a formação de espuma e consequentemente maior a eficácia do produto. Porém, a quantidade de espuma formada é bastante semelhante para os dois tipos de água (água macia e água muito dura). Esta semelhança poderá ser devida a um excesso de detergente. Conclui-se que para este agente de limpeza não é óbvio que a redução de dureza permita reduzir significativamente a concentração de agente a usar.

5.5 Análise económica

Com o propósito de avaliar os gastos que o processo de higienização acarreta, realizou-se um estudo económico. Este estudo envolveu várias etapas. Numa primeira fase foi feita a verificação dos processos de higienização dos principais equipamentos da unidade industrial,

enchedora e permutador de calor. Posteriormente realizou-se uma recolha de dados do consumo de água e produtos de higienização na Goanvi. Na fase final da avaliação, realizou-se a análise económica tendo em conta o plano de higienização em vigor na Goanvi e as propostas sugeridas por fornecedores.

5.5.1 Procedimentos de higienização

A lavagem interior da enchedora tem início com a passagem de água fria pelo seu interior (enxaguamento), seguindo-se a circulação de uma solução de *Deosan deogen*, durante cerca de 15 minutos, sendo esta rejeitada após este processo. De modo a garantir a remoção do produto, primeiro realiza-se um enxaguamento em duplicado e depois verifica-se a ausência de produto fazendo-se um teste de pH. Posteriormente faz-se circular uma solução de *Divosan activ* pela enchedora durante cerca de 15 minutos, repetindo-se o procedimento do enxaguamento novamente. Por último procede-se à esterilização da enchedora, a qual consiste na circulação de água quente (previamente aquecida no permutador/pasteurizador) pela mesma até que seja alcançada a temperatura de 70/80°C no interior desta. Quando esta temperatura é atingida, os bicos da enchedora são abertos de 5 em 5 minutos durante cerca de 40 minutos de forma a esterilizar os mesmos. Por último faz-se circular água fria pela enchedora até esta atingir a temperatura de 25°C. A higienização exterior da enchedora bem como dos equipamentos acoplados à mesma (existentes no mesmo bloco) é realizada ao mesmo tempo que se faz a higienização interior, no entanto, o produto usado é o *Clorine espuma*.

A higienização do permutador de calor inicia-se com o enxaguamento do equipamento (passagem com água fria) de forma a eliminar os resíduos de vinho, sendo a água de enxaguamento rejeitada. Seguidamente, procede-se à lavagem propriamente dita do equipamento fazendo-se circular a solução de *Deosan deogen* durante cerca de 15 minutos. Posteriormente faz-se circular a solução de *Divosan activ*, previamente preparada, por todo o circuito, durante 15 minutos, sendo a solução rejeitada após este enxaguamento. De modo a garantir que não permanecem resíduos de detergente nos equipamentos, as águas de enxaguamento são controladas com fitas de pH.

Quinzenalmente, e de forma alternada, são realizadas a destartarização (com *QMT 22*) e descalcificação (com *Nifos 10*) de ambos os equipamentos. Ambas as etapas são realizadas antes da desinfeção do equipamento, envolvendo enxaguamentos adicionais.

5.5.2 Consumo de produtos de higienização e água

O consumo de produtos de higienização na Goanvi entre Outubro de 2014 e Outubro de 2015 é apresentado na Tabela 5.12.

Tabela 5.12 - Consumo de produtos de higienização na Goanvi (Outubro 2014 - Outubro 2015).

Produto	Ação/Função	Quantidade (kg)
<i>Deosan Deogen</i>	Detergente	6860
<i>Divosan Activ (VT5)</i>	Desinfetante	1740
<i>Clorine Espuma</i>	Detergente e Desinfetante	990
<i>QMT Espuma</i>	Detergente e Desinfetante	336
<i>QMT 22</i>	Destartarizante	210
<i>Nifos 10</i>	Descalcificante	120

É possível verificar que o produto de higienização mais utilizado pela Goanvi é o *Deosan deogen*, seguindo-se o *Divosan activ (VT5)*, *Clorine Espuma*, *QMT espuma*, *QMT 22* e, por último, o *Nifos 10*. Desta forma, verifica-se a fraca frequência de aplicação de alguns agentes de limpeza, nomeadamente o *Nifos 10*. Apresentando a água utilizada na Goanvi uma dureza muito alta e sendo o *Nifos 10* indicado para a remoção de sujidades inorgânicas, a aplicação/consumo deste último deveria ser feita com mais frequência, caso contrário existirá uma maior deposição de incrustações de carbonato de cálcio nas paredes dos equipamentos. No Anexo M encontram-se as características e propriedades destes agentes de limpeza.

No que respeita ao consumo de água na Goanvi, este pode atingir o valor máximo diário de 88 m³, devendo-se principalmente aos processos de higienização realizados nas instalações da unidade industrial. No Anexo N apresentam-se os consumos mensais de água desde Janeiro a Outubro de 2015.

Com o propósito de obter outras propostas de planos de higienização contactou-se a Quimiserve, empresa fornecedora de produtos químicos e serviços de aplicação industrial. Segundo esta, a alteração do plano de higienização passaria pela substituição do detergente *Deosan Deogen* e do desinfetante *Divosan Activ (VT5)* pelo *Clorine L* e *Peractivo*, respetivamente. Também as concentrações dos produtos e as suas frequências de aplicação seriam alteradas, sendo o *Nifos 10* o produto mais afetado. Segundo a Quimiserve, a concentração do *Nifos 10* deveria ser reduzida e a sua frequência de aplicação aumentada, como se pode observar no Anexo O. Esta alteração revela-se bastante interessante, pois este produto é indicado para a remoção de sujidades inorgânicas (incrustações). A Quimiserve propõe ainda o uso do *QMT 22* nos filtros de cartuchos. As propostas apresentadas pela Quimiserve e suas especificações encontram-se no Anexo O.

Na Tabela 5.13 apresentam-se os custos anuais do consumo de produtos de higienização para os seguintes planos de higienização: o que se encontra aplicado na Goanvi (A), a

proposta de alteração a esse plano apresentada pela Quimiserve (caso a dureza da água seja mantida) (B) e, ainda, tendo por base a proposta da Quimiserve (caso a dureza da água seja reduzida para cerca de 100 mg L⁻¹ de CaCO₃) (C). Apresenta-se também a poupança anual em relação ao consumo dos produtos de higienização para os diferentes planos de higienização.

Tabela 5.13 – Custos anuais do consumo de produtos de higienização segundo os vários planos de higienização bem como a sua poupança anual.

Agente de limpeza	Custo (€/ano)			Poupança (€/ano) ^{d)}		
	A ^{a)}	B ^{b)}	C ^{c)}	A-B	A-C	B-C
Detergente	24763	13444	10083	11319	14680	3361
Desinfetante	21118	24262	24262	-3144	-3144	0
Descalcificante	1251	3050	391	-1799	860	2659
Destartarizante	21222	40746	32679	-19524	-11457	8067
TOTAL	68354	81502	67415	-13148	939	14087

^{a)}Tendo por base o plano de higienização em vigor na Goanvi; ^{b)}considerando a proposta de alteração do plano de higienização segundo a Quimiserve; ^{c)}tendo por base a proposta da Quimiserve caso a dureza da água da Goanvi fosse reduzida para cerca de 100 mg L⁻¹ de CaCO₃; ^{d)}diferença entre as diferentes opções de plano de higienização.

Analisando de forma sucinta os resultados da Tabela 5.13, verifica-se que o plano de higienização atualmente em vigor na Goanvi acarreta custos significativos (68 354 €/ano). Segundo a proposta B o custo anual passaria a ser de 81 502 €/ano, ou seja, superior face à proposta A. Tal facto deve-se ao aumento de utilização do destartarizante e do descalcificante, respetivamente, nos filtros de cartuchos e no permutador de calor e enchedora. Caso a dureza da água seja reduzida (proposta C), os custos de utilização dos produtos de higienização serão diminuídos (67 415 €/ano), uma vez que as concentrações e frequências de aplicação serão reduzidas e assim as eficiências de lavagem são otimizadas. Assim sendo, caso se opte pela proposta C a poupança anual será de 939 € ou 14 087 € face à proposta A ou B, respetivamente. A implementação da proposta B em substituição à proposta A conduz a um custo adicional de 13 148 €/ano.

5.5.3 Reaproveitamento de água e de produtos de higienização

Tendo em conta o procedimento de higienização descrito na secção 5.5.1 verifica-se a elevada frequência de enxaguamentos, sendo que o aproveitamento das águas de enxaguamento juntamente com os produtos de higienização seria uma mais-valia não só a nível de redução de custos mas também a nível ambiental. Assim, na Tabela 5.14 encontram-se os resultados obtidos para as concentrações de *Nifos 10* nas águas de enxaguamento do permutador de calor e enchedora, constatando-se que é possível aproveitar a solução de higienização numa próxima aplicação, sendo apenas necessário um acerto de concentração.

Tabela 5.14 - Análise da concentração de *Nifos 10* nas águas de enxaguamento do permutador de calor e enchedora

Permutador de calor		Enchedora	
Amostra	Concentração (%)	Amostra	Concentração (%)
A (Solução de água + nifos 10)	0,5060	A (Solução de água + nifos 10)	0,4840
B (1ª água de enxaguamento (310L))	0,0202	B (1ª água de enxaguamento)	0,0898
C (2ª água de enxaguamento (460L))	0,0183	C (2ª água de enxaguamento)	0,0183
D (3ª água de enxaguamento (660L))	0,0183		
E (4ª água de enxaguamento) (950L))	0,0165		

O custo de consumo do *Nifos 10* caso se realize o seu reaproveitamento nas águas de enxaguamento da lavagem das enchedoras e permutadores de calor é apresentado na Tabela 5.15. É de referir que considerou-se apenas a concentração de *Nifos 10* presente na 4ª água de enxaguamento do permutador de calor e na 2ª água de enxaguamento da enchedora.

Tabela 5.15 – Custos anuais tendo em conta o reaproveitamento do *Nifos 10*.

Agente de limpeza	Reaproveitamento	Custo (€/ano)			Poupança (€/ano) ^{a)}		
		A	B	C	A	B	C
<i>Nifos 10</i> (descalcificante)	não	1251	3050	391	11	83	13
	sim	1240	2967	378			

^{a)}Diferença entre os custos de consumo do *Nifos 10* sem reaproveitamento e com reaproveitamento deste produto.

Analisando de forma sucinta os resultados obtidos, observa-se que caso se realize o reaproveitamento do descalcificante, *Nifos 10*, os custos de consumo deste produto serão menores, pois é necessário utilizar menos quantidade de produto. Caso o plano de higienização aplicado na Goanvi se mantenha e se considere o reaproveitamento deste agente de limpeza, a poupança ao nível do consumo deste produto será de 11 €/ano. A redução de custos mais notória é a referente à proposta de alteração apresentada pela Quimiserve, onde a poupança é de 83 euros. Se a dureza da água for reduzida e tendo em conta a proposta apresentada pela Quimiserve (proposta B) a Goanvi reduz em 3% os seus custos relativamente ao consumo do *Nifos 10*. É de realçar que os custos apresentados não têm em conta a água reaproveitada, uma vez que o consumo de água existente na Goanvi é exclusivamente da captação de água por furo (exceto se o equipamento de extração avariar, aí recorre-se à água da rede) consequentemente os custos referentes a este recurso não são significativos. Contudo, o reaproveitamento das águas de enxaguamento pode ter um efeito ambiental positivo, permitindo o reaproveitamento de 42 776 L/ano caso se mantenha o plano de higienização

atual, 221 834 L/ano segundo o plano apresentado pela Quimiserve e mantendo a dureza da água da Goanvi, e, por último 35 836 L/ano caso a dureza da água seja reduzida. A proposta apresentada pela Quimiserve caso a dureza da água seja mantida (B), permite um maior reaproveitamento da água uma vez que a frequência de higienização dos equipamentos é maior.

Segundo a análise da viabilidade económica da implementação do sistema de descalcificação de permuta iónica considerando a proposta A face à proposta C, não se verifica um ganho significativo nos custos diretos, no entanto reduz-se substancialmente os custos indiretos, ou seja, tempos de paragens (porque a frequência de higienização será menor), manutenção e mão-de-obra (pois reduzindo a dureza da água reduz-se consideravelmente a possibilidade de formação de incrustações, o que conduz a uma menor necessidade de efetuar manutenções), custos de substituição de equipamentos (por se estar a aumentar o tempo de vida dos mesmos) e as consequentes quebras de produção associadas a todos os elementos referidos anteriormente.

Se for considerada a proposta B relativamente à proposta C, neste caso, os custos diretos diminuem significativamente. Para além de que nos custos indiretos o impacto seria o mesmo que o supramencionado.

CAPÍTULO 6

6 CONCLUSÕES

6.1 Conclusão geral

Um dos principais objetivos deste trabalho compreendeu o estudo da redução da dureza da água da Goanvi através de processos de descalcificação. Assim, o trabalho realizado consistiu em duas partes experimentais: estudo do processo de precipitação química e do processo de permuta iónica.

Com o intuito de conhecer as características da água que se pretendia tratar, numa primeira fase procedeu-se à caracterização da mesma, determinando a quantidade das espécies químicas nela presentes, bem como a sua dureza total, pH, condutividade elétrica e ainda a presença de sólidos. A caracterização da água da Goanvi revelou que esta é uma água ligeiramente alcalina, possuindo elevada dureza, cerca de 400 mg L^{-1} de CaCO_3 , e condutividade (da ordem dos $1200 \mu\text{S cm}^{-1}$).

Na análise do método de precipitação química estudou-se o efeito do hidróxido de cálcio na precipitação do carbonato de cálcio e ainda o efeito de coagulante, tendo-se verificado que a quantidade de coagulante adicionado (1% mol da dureza da água) não tem influência significativa na redução da dureza. Ainda assim, este processo permitiu obter água com dureza de 100 mg L^{-1} de CaCO_3 e com qualidade para consumo humano.

O estudo do método de permuta iónica envolveu a análise do efeito da massa de resina *Amberlite IR-120 Na⁺* bem como o efeito da temperatura na remoção dos sais associados à elevada dureza ($\text{Ca}^{2+}/\text{Mg}^{2+}$), constatando-se que um aumento de massa de resina conduz a uma diminuição da eficiência da mesma, mas a uma redução da dureza da água. A temperatura não teve influência no processo face à gama de temperaturas que foi testada. Os estudos cinéticos realizados para razões L/S de 200 e 400 mostraram que o equilíbrio é atingido em torno de 600 minutos para o sistema com uma dureza de 395 mg L^{-1} de CaCO_3 .

Por análise dos modelos de equilíbrio verificou-se que o modelo que melhor representa o processo de permuta iónica é o modelo de *Langmuir* para $T=20^\circ\text{C}$, com capacidade máxima de permuta iónica de $416,67 \text{ mg g}^{-1}$ de resina seca, e o modelo de *Temkin* para $T=30^\circ\text{C}$. De forma análoga foram testados os modelos matemáticos para a cinética de permuta iónica, para diferentes razões líquido-sólido (200 e 400), e o modelo de pseudo-primeira ordem foi o que se ajustou melhor a todos os perfis de permuta. Conclui-se, portanto, que o processo de permuta iónica é caracterizado pelo fenómeno de adsorção química onde existe a formação de

uma monocamada que reveste a superfície homogénea da resina, sendo a cinética de permuta iónica diretamente proporcional à capacidade do sólido.

Efetuiu-se também o estudo da regeneração da resina em *batch* com NaCl a 10% (m/v), tendo-se verificado a possibilidade de reutilização da mesma. Através do estudo da operação em leito fixo, constatou-se que com um caudal de 10 mL min⁻¹ e com um leito de resina de 2,5 cm de altura o processo deve ser cessado aos 65 minutos sendo a saturação da resina atingida aos 259 minutos e o tempo estequiométrico aos 153 minutos.

Segundo uma proposta apresentada pela Quimiserve (fornecedor da Goanvi), verificou-se a necessidade de alterar o plano de higienização de forma a otimizar o processo de lavagem dos equipamentos, sendo o agente de limpeza *Nifos 10* (descalcificante) o mais afetado.

Com o objetivo de avaliar os custos inerentes ao processo de higienização da Goanvi avaliou-se a redução de custos associados, tendo por base algumas considerações, pressupostos e orçamentos disponibilizados. Verificou-se, segundo este estudo, que a redução da dureza da água permite uma poupança de 939 €/ano face ao plano de higienização em vigor na Goanvi e de 14 087 €/ano em relação ao plano apresentado pela Quimiserve. Em contrapartida, a proposta de higienização apresentada pela Quimiserve conduz a um custo adicional de 13 148 €/ano. Considerando o reaproveitamento do *Nifos 10* presente nas águas de enxaguamento da lavagem das enchedoras e permutadores de calor, a poupança (face ao agente de limpeza) seria de 13 €/ano, caso a dureza da água seja reduzida. Caso a dureza da água se mantenha e se opte pelo plano de higienização apresentado pela Quimiserve a poupança anual passará a ser 83€/ano. No que concerne ao reaproveitamento da própria água de enxaguamento e tendo em conta as diferentes propostas, a poupança seria de 42 776 L/ano, 221 834 L/ano e 35 826 L/ano face às propostas A, B e C, respetivamente.

Face a todos os resultados, conclui-se que o método de permuta iónica é o mais promissor a nível de remoção da dureza da água da Goanvi, pois permite reduzir a dureza da água para 20 mg L⁻¹ de CaCO₃. Contudo, o método de precipitação química é o mais económico. Este trabalho permitiu assim propor um melhoria do processo de lavagem da empresa requerendo contudo um investimento inicial mais avultado. No entanto, a médio prazo este acaba por compensar, existindo uma redução ainda dos custos de manutenção, diminuição da frequência de higienização relativamente a alguns produtos bem como o seu consumo e mão-de-obra necessária, permitindo ainda uma melhor *performance* dos equipamentos. Para estes fatores os valores de custos não foram contabilizados.

Foram vários os obstáculos encontrados durante a execução deste trabalho. A morosidade das técnicas de determinação da dureza total comprometeu o estudo de outras variáveis importantes ao processo, tais como, a quantidade de coagulante adicionada.

Também o tempo de dissertação limitou a recolha de amostras das águas de enxaguamento resultantes da lavagem dos equipamentos.

6.2 Perspetivas futuras

Em seguimento dos resultados promissores neste estudo, recomenda-se um conjunto de linhas e estratégias de investigação a desenvolver no futuro. Sistematizam-se de seguida estas ações:

1. **Estudar o efeito da temperatura na adição do coagulante para o método de precipitação química**, uma vez que a temperatura tem efeito significativo nos processos de coagulação [81]. **Quanto à quantidade de coagulante adicionado, este parâmetro deverá ser estudado de forma mais sistemática;**
2. **Realização da etapa de regeneração da resina em coluna de leito fixo**, pois só assim será possível “simular” a reutilização da resina a nível industrial);
3. **Estudar a possibilidade de reutilização da água da empresa**. O objetivo será avaliar a possibilidade de redução global do consumo de água por parte da Goanvi, sendo uma mais-valia a nível ambiental. Uma hipótese seria aproveitar a água de vários enxaguamentos para ser usada como primeira água na higienização seguinte.
4. **Aumento de Escala:** Poder-se-ão projetar as colunas de permuta iónica através do programa de modelação computacional ROREX-420/2000.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- [1] S. Eurisko - Estudos, Projectos e Consultoria, *Manual de Boas Práticas Indústria da Alimentação e das Bebidas*. 2011.
- [2] P. Baptista, *Higienização de Equipamentos e Instalações na Indústria Agro-alimentar*, 1st ed. Forvisão, 2003.
- [3] “Decreto-Lei n.º66/98 de 18 Março. Diário da República N.º65/98 - I Série -A. Lisboa.”
- [4] F. Landi, P. Landi, and J. Mierzwa, *Conservação e reúso de água - Manual de orientações para setor industrial*, Volume 1. Fiesp/Ciesp.
- [5] M. Rébola, “Manual AquaAmbiente – Tratamento de água potável,” 2004. [Online]. Available: <http://mariorebola.com/home/wp-content/uploads/2011/09/AquaAmbiente-Tratamento-de-%C3%81gua-Pot%C3%A1vel.pdf>. [Accessed: 17-Nov-2015].
- [6] P. Morais and A. Verissimo, “Método do Número Mais Provável.” [Online]. Available: <http://cnc.cj.uc.pt/disciplina/microbiologia/pdfs/NMP.pdf>. [Accessed: 05-Mar-2016].
- [7] E. Sousa, “Noções sobre Qualidade da Água,” Departamento de Engenharia Civil e Arquitectura, Instituto Superior Técnico, 2001.
- [8] APDA, “Turvação”, 2012. [Online]. Available: <http://www.apda.pt/>. [Accessed: 30-Sep-2015].
- [9] APDA, “Cheiro e sabor”, 2012. [Online]. Available: <http://www.apda.pt/>. [Accessed: 30-Sep-2015].
- [10] N. F. Gray, *Drinking Water Quality - Problems and solutions*, 2nd ed. New York: Cambridge University Press, 2008.
- [11] R. Gonçalves, “Metodologia para acreditação dos métodos de análise de sólidos suspensos e dissolvidos em águas”, Tese de Mestrado, Departamento de Engenharia Química, Universidade do Porto, 2009.
- [12] APDA, “pH,” 2013. [Online]. Available: <http://www.apda.pt/>. [Accessed: 30-Sep-2015].
- [13] R. P. Piveli, “Características Químicas das Águas: pH, acidez, alcalinidade e dureza”, *Qualidade das águas e poluição: aspectos fisico-químicos*. Escola Politécnica da Universidade de São Paulo.
- [14] APDA, “Ferro”, 2012. [Online]. Available: <http://www.apda.pt/>. [Accessed: 30-Sep-2015].
- [15] APDA, “Cloretos”, 2012. [Online]. Available: <http://www.apda.pt/>. [Accessed: 30-Sep-2015].
- [16] J. Roger, B. Danelon, F. Miguel, and S. C. Rodrigues, “Análise Do Nível De Fosforo Total , Nitrogênio Amoniacal E Cloretos Nas Águas Do Córrego Terra Branca No Município De Uberlândia (Mg)”, *Revista Geonorte*, vol. 1, pp. 412–421, 2012.
- [17] E. E. Baruth, *Water Treatment Plant Design*, 4th ed. McGraw-Hill, New York, 2005.

- [18] A. I. Zouboulis, E. N. Peleka, and P. Samaras, “Removal of Toxic Materials from Aqueous”, in *Mineral Scales and Deposits*, Elsevier, 2015, pp. 443–473.
- [19] “Decreto-Lei n.º 306/2007 de 27 de Agosto. Diário da República, 1.ª série — N.º 164”, Lisboa, 2007.
- [20] T. Martins, “Sistemas de Abastecimento de Água para Consumo Humano – Desenvolvimento e Aplicação de Ferramenta Informática para a sua Gestão Integrada”, Tese de mestrado, Escola Superior Agrária, Instituto Politécnico de Bragança, 2014.
- [21] C. Isabel and T. Pinto, “O alumínio na água de consumo humano Universidade da Beira Interior O alumínio na água de consumo humano Catarina Isabel Terenas Pinto Cleto”, Tese de Mestrado, Departamento de Química, Universidade da Beira Interior, 2008.
- [22] K. D. E. A. Duran, “Estudo da viabilidade técnica e econômica de troca de Poli Cloreto de Alumínio por Cloreto Férrico no processo de coagulação do tratamento primário de efluente líquido em indústria de produtos lácteos”, Dissertação, Universidade Federal de Alfnas, 2014.
- [23] G. Santos, “Estudo de Clarificação de Água de Abastecimento Público e Otimização da Estação de Tratamento de Água Estudo de Clarificação de Água de Abastecimento Público e Otimização da Estação de Tratamento de Água,” Tese de Mestrado, Escola de Química, Universidade Federal do Rio de Janeiro, 2011.
- [24] M. LeChevallier and K.-K. Au, *Water Treatment and Pathogen Control - Process Efficiency in achieving safe drinkin-water*, vol. 1. IWA Publishing, London, 2015.
- [25] Degrémont, *Water Treatment Handbook*, 6th ed. Degrémont, Paris, 1991.
- [26] S. T. Meyer, “O Uso de Cloro na Desinfecção de águas, a Formação de Trihalometanos e os Riscos Potenciais à Saúde Pública”, Cad Saúde Pública, Rio de Janeiro, 1994.
- [27] D. N. Januário, E. do C. Correia, and C. Brás, *Ano Internacional de Cooperação pela Água*. Porto Editora, 2013.
- [28] A. Arai and L. R. Duarte, “Estudo da formação de incrustações carbonáticas”, Projeto de Graduação, Escola Politécnica da Universidade Federal do Rio de Janeiro, 2010.
- [29] B. Ratner and M. Ni, “Differentiation of Calcium Carbonate Polymorphs by Surface Analysis Techniques – An XPS and TOF-SIMS study.” [Online]. Available: <http://www.ncbi.nlm.nih.gov/pmc/articles/PMC4096336/>. [Accessed: 25-Sep-2015].
- [30] GE Power & Water, “Handbook of Industrial Water Treatment.” [Online]. Available: <http://www.gewater.com/>. [Accessed: 21-Jan-2016].
- [31] J. Moghadasi, H. Müller-Steinhagen, M. Jamialahmadi, and A. Sharif, “Scale Deposits in Porous Media and Their Removal By Edta Injection”, in *Heat Exchanger Fouling and Cleaning VII*, 2007, pp. 59–60.
- [32] ESSEL, “Equipamentos de troca térmica.” [Online]. Available: <http://www.essel.com.br/cursos/material/03/CAP3.pdf>. [Accessed: 23-Oct-2015].
- [33] M. Pereira, “Otimização do Tratamento Químico de Água e sua Reutilização usando Nanofiltração”, Tese de Mestrado, Departamento de Engenharia Química, Universidade do Porto, 2009.

- [34] P. Mesquita, “Filtros mistos de areia e antracite.” [Online]. Available: <http://www.apppages.com/docs/PedroMesquita.pdf>. [Accessed: 09-Nov-2015].
- [35] S. C. G. Catarino, “Metais contaminantes nos vinhos. Ocorrência por influência das bentonites”, Tese de Doutoramento, Instituto Superior de Agronomia, Universidade Técnica de Lisboa, 2006.
- [36] APCOR, *Manual Técnico: Rolhas*. 2011.
- [37] I. P. Instituto da Vinha e do Vinho, “Vinho-Parâmetros Analíticos-Portugal.” [Online]. Available: <http://www.ivv.min-agricultura.pt/np4/89>. [Accessed: 01-Feb-2016].
- [38] M. J. C. Andrade, “Estabilização tartárica de vinhos tintos por combinação de nanofiltração e permuta catiónica,” Tese de Mestrado, Escola Superior de Biotecnologia, Universidade Católica Portuguesa do Porto, 2012.
- [39] L. C. C. Rodrigues, “Verificação e validação do programa de higienização das unidades alimentares da Universidade do Minho,” Tese de Mestrado, Escola de Engenharia, Universidade do Minho, 2014.
- [40] N. G. Marriott and G. Robertson, *Essentials of Food Sanitation*. Chapman & Hall, USA, 1997.
- [41] M. Faria, “Avaliação dos conceitos e Procedimentos de limpeza e desinfecção em estabelecimentos alimentares,” Tese de Mestrado, Faculdade de Medicina Veterinária, Universidade Técnica de Lisboa, 2010.
- [42] T. Barbosa, “Mestrado Integrado em Engenharia Química Optimização de Sistemas CIP Tese de Mestrado,” Tese de Mestrado, Faculdade de Engenharia Química, Universidade do Porto, 2010.
- [43] J. C. Crittenden, R. R. Trussell, D. W. Hand, K. J. Howe, and G. Tchobanoglous, *MWH's Water Treatment: Principles and Design*, 3rd ed. John Wiley & Sons, Inc., 2012.
- [44] R. J. G. Rosa, “Estudo da Aplicação de Osmose Inversa ao Tratamento de Efluentes Líquidos de um Complexo Fabril de Adubos Azotados,” Tese de Mestrado, Faculdade de Ciências e Tecnologia da Universidade Nova de Lisboa, 2014.
- [45] Dow Chemical Company, “Dowex Ion Exchange Resins: Fundamentals of Ion Exchange,” in *Metal Finishing*, vol. 97, no. 12, 1999, pp. 69–70.
- [46] D. Alchin, “Ion Exchange Resins,” 2015. [Online]. Available: <http://nzic.org.nz/ChemProcesses/water/13D.pdf>. [Accessed: 24-Nov-2015].
- [47] C. S. Jones, T. P. Corrigan, and D. B. Graham, “Reduced Lime Feeds : Effects on Operational Costs and Water Quality,” 2005.
- [48] J. Novais, “Poluição da água,” in *Tecnologia Ambiental - Texto de Apoio*, AEIST, Lisboa.
- [49] A. I. VOGEL, “Troca Iónica,” in *Vogel - Análise Inorgânica Quantitativa*, 4^a ed., Guanabara, Rio de Janeiro, 1981.
- [50] Portal Laboratórios Virtuais de Processos Químicos, “Adsorção e Permuta iónica.” [Online]. Available: <http://labvirtual.eq.uc.pt/>. [Accessed: 18-Feb-2016].

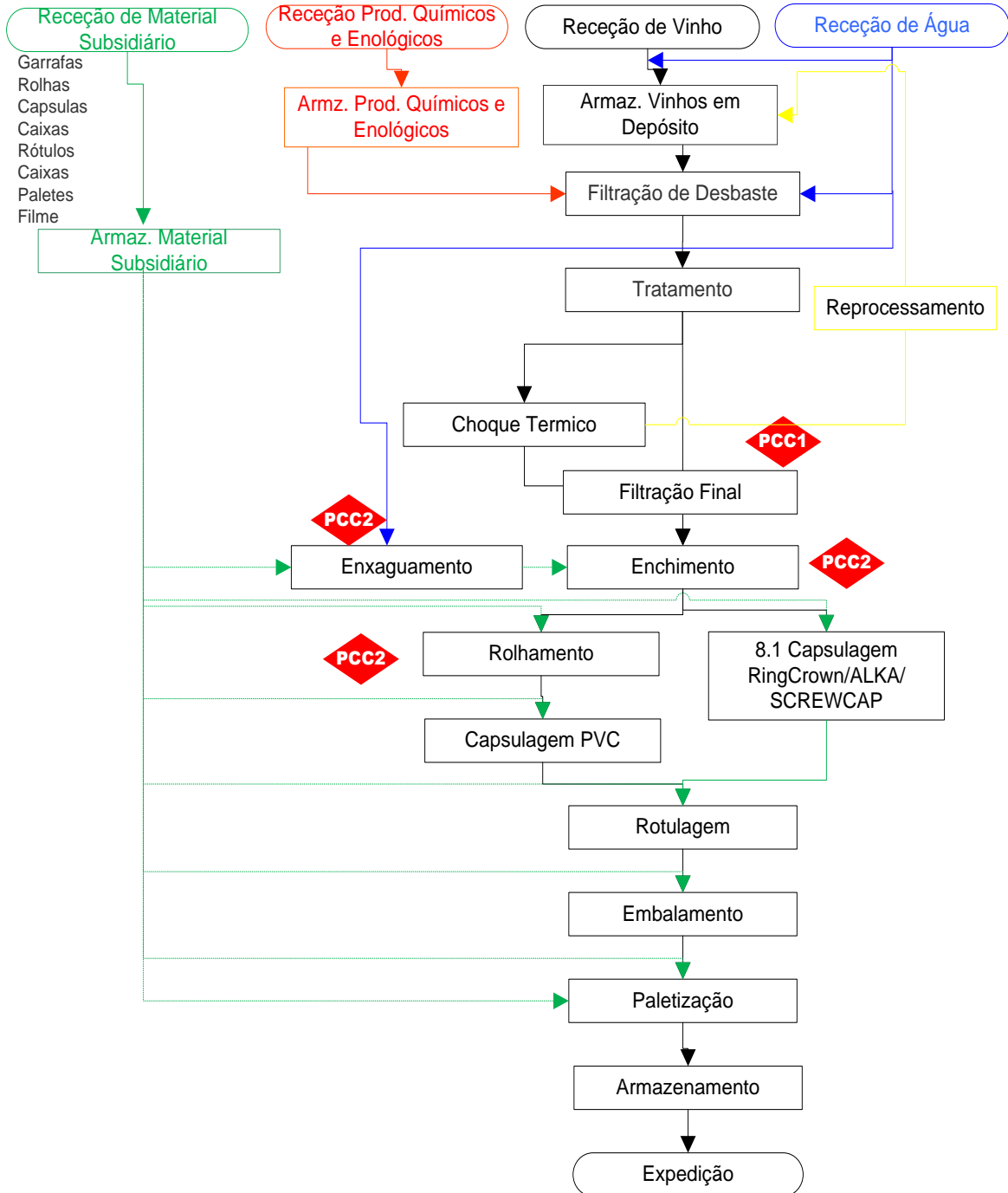
- [51] C. M. P. Gomes, “Recuperação de Ouro por Permuta Iónica com Resinas Usadas,” Licenciatura, Faculdade de Engenharia, Universidade do Porto, 1996.
- [52] Mitsubishi Chemical, “Ion Exchange Resins.” [Online]. Available: <http://www.diaion.com/>. [Accessed: 12-Feb-2016].
- [53] M. Slagt, “Ion Exchange - Resin Selection.” [Online]. Available: http://www.soci.org/~media/Files/Conference Downloads/2012/IEX Intro Water Sept 2012/Marc_Slagt_resin.ashx. [Accessed: 25-Nov-2015].
- [54] The Dow Chemical Company, “Resinas de troca iónica - Produtos, aplicações e recursos técnicos,” 2013. [Online]. Available: <http://oilandgas.dow.com/pdf/rio/DOWEX.pdf>. [Accessed: 28-Feb-2016].
- [55] “Adsorção e permuta iónica: modelos usados na simulação interactiva.” [Online]. Available: <http://labvirtual.eq.uc.pt/>. [Accessed: 20-Feb-2016].
- [56] S. Syed, M. I. Alhazzaa, and M. Asif, “Treatment of oily water using hydrophobic nano-silica,” *Chem. Eng. J.*, vol. 167, no. 1, pp. 99–103, 2011.
- [57] M. Rahimi and M. Vadi, “Langmuir, Freundlich and Temkin Adsorption Isotherms of Propranolol on Multi-Wall Carbon Nanotube,” *J. Mod. DRUG Discov.*, pp. 1–3, 2014.
- [58] A. H. Elshazly and A. H. Konsowa, “Removal of nickel ions from wastewater using a cation-exchange resin in a batch-stirred tank reactor,” *Elsevier*, vol. 158, no. 1–3, pp. 189–193, 2003.
- [59] T.-H. Shek, A. Ma, V. K. C. Lee, and G. McKay, “Kinetics of zinc ions removal from effluents using ion exchange resin,” *Chem. Eng. J.*, vol. 146, no. 1, pp. 63–70, 2009.
- [60] V. a. Spinelli, M. C. M. Laranjeira, V. T. Fávere, and I. Y. Kimura, “Cinética e equilíbrio de adsorção dos oxiânions Cr (VI), Mo (VI) e Se (VI) pelo sal de amônio quaternário de quitosana,” *Polímeros*, vol. 15, pp. 218–223, 2005.
- [61] T. Matias, J. Marques, M. J. Quina, L. Gando-Ferreira, A. J. M. Valente, A. Portugal, and L. Durães, “Silica-based aerogels as adsorbents for phenol-derivative compounds,” *Colloids Surfaces A Physicochem. Eng. Asp.*, vol. 480, pp. 260–269, 2015.
- [62] Vasques A.R., “Caracterização e Aplicação de Adsorvente para Remoção de Corantes de Efluentes Têxteis em Batelada e Colunas de Leito Fixo,” Pós-Graduação, Departamento de Engenharia Química e Engenharia de Alimentos, Universidade Federal de Santa Catarina, 2008.
- [63] S. Rengaraj, C. K. Joo, Y. Kim, and J. Yi, “Kinetics of removal of chromium from water and electronic process wastewater by ion exchange resins: 1200H, 1500H and IRN97H,” *J. Hazard. Mater.*, vol. 102, no. 2–3, pp. 257–275, 2003.
- [64] P. J. M. Martins, “Processos de tratamento de efluentes vitivinícolas,” Tese de Mestrado, Departamento de Engenharia Mecânica, Universidade de Coimbra, 2015.
- [65] GE Power & Water, “Pré-Tratamento por troca iónica: Treinamento básico BWT.” [Online]. Available: <http://pt.slideshare.net/marcosromanhola7/desmineralizao-troca-inica-2>. [Accessed: 20-Feb-2016].
- [66] Dow Chemical Company, “Ion Exchange Resins - Operational Lifetimes,” 2014. [Online]. Available: <http://dow.com/>. [Accessed: 21-Feb-2016].

- [67] I. Cunha and P. Silva, “Dureza da Água.” [Online]. Available: [https://web.fe.up.pt/~up201308548/anexos/final \(2\).pdf](https://web.fe.up.pt/~up201308548/anexos/final%20(2).pdf). [Accessed: 23-Feb-2016].
- [68] A. I. VOGEL, “Análise titrimétrica,” in *Vogel - Análise Inorgânica Quantitativa*, 4th ed., Guanabara, Rio de Janeiro, 1991, pp. 168–298.
- [69] Faculdade de Ciências e Tecnologias Universidade Nova de Lisboa - Departamento de Química, “Cromatografia iônica.” [Online]. Available: <http://www.dq.fct.unl.pt/>. [Accessed: 23-Feb-2016].
- [70] Faculdade de Ciências e Tecnologias Universidade Nova de Lisboa - Departamento de Química, “Espectroscopia de Absorção Atômica de Chama.” [Online]. Available: <http://www.dq.fct.unl.pt/>. [Accessed: 23-Feb-2016].
- [71] American Public Health Association, American Water Works Association, and Water Environment Federation, “Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater,” *Standard Methods*, 1999. .
- [72] “Decreto-lei n.º 236/98 de 1-8-1998. Diário da República - I Série - A.,” vol. 176, no. I Série-A. pp. 3676–3722, 1998.
- [73] Coagulantes del Sinca, “Produtos para tratamento de águas.” [Online]. Available: <http://www.coagulantesdelcinca.com/>. [Accessed: 20-Feb-2016].
- [74] Dow Chemical Company, “AMBERLITE® IR120 Na,” 2000. [Online]. Available: <http://msdssearch.dow.com/>. [Accessed: 23-Feb-2016].
- [75] H. McArthur and D. Spalding, *Engineering Materials Science - Properties, Uses, Degradation, Remediation*, 1st ed. Woodhead Publishing, Philadelphia, USA, 2004.
- [76] V. Pádua, *Abastecimento de água para consumo humano*, 2nd ed. Universidade Federal de Minas Gerais, 2010.
- [77] R. Ross, “Water Quality”, in *Freshwater Stingrays*, Barron’s Educational Series, New York, 1999, pp. 49–56.
- [78] L. Coury, “Conductance Measurements,” *Current Separations*, vol. 18 nº3, 1999.
- [79] M. Marques and J. Bahe, “Estudo da cinética de adsorção do ião amônio, utilizando resinas poliméricas de troca iônica,” in *53º Congresso Brasileiro de Química*, Rio de Janeiro, 2013.
- [80] T. Reynolds and P. A. Richards, *Unit Operations and Processes in Environmental Engineering*, 2ª ed. Boston: PWS Pub. Co, 1995.
- [81] P. Scalize, A. Neto, and F. Rios, “Estudo da influência da temperatura da água bruta na eficiência do coagulante químico,” *Sodebras*, vol. 7 nº80, 2012.
- [82] C. Bruno, “Contribuição para o estudo da utilização de materiais fotocatalíticos para a degradação de cianobactérias e microcistinas em massas de água naturais”, Tese de Mestrado, Departamento de Ciências e Engenharia do Ambiente, Universidade Nova de Lisboa, 2011.
- [83] R. M. Mingote, H. F. Costa, and G. Vavassori, “Determinação de Atividades Alfa e Beta Total em Água para Consumo Humano por LSC Visão Geral”, 2013.
- [84] Pub Chem, “Compound summary - Calcium Carbonate.” [Online]. Available:

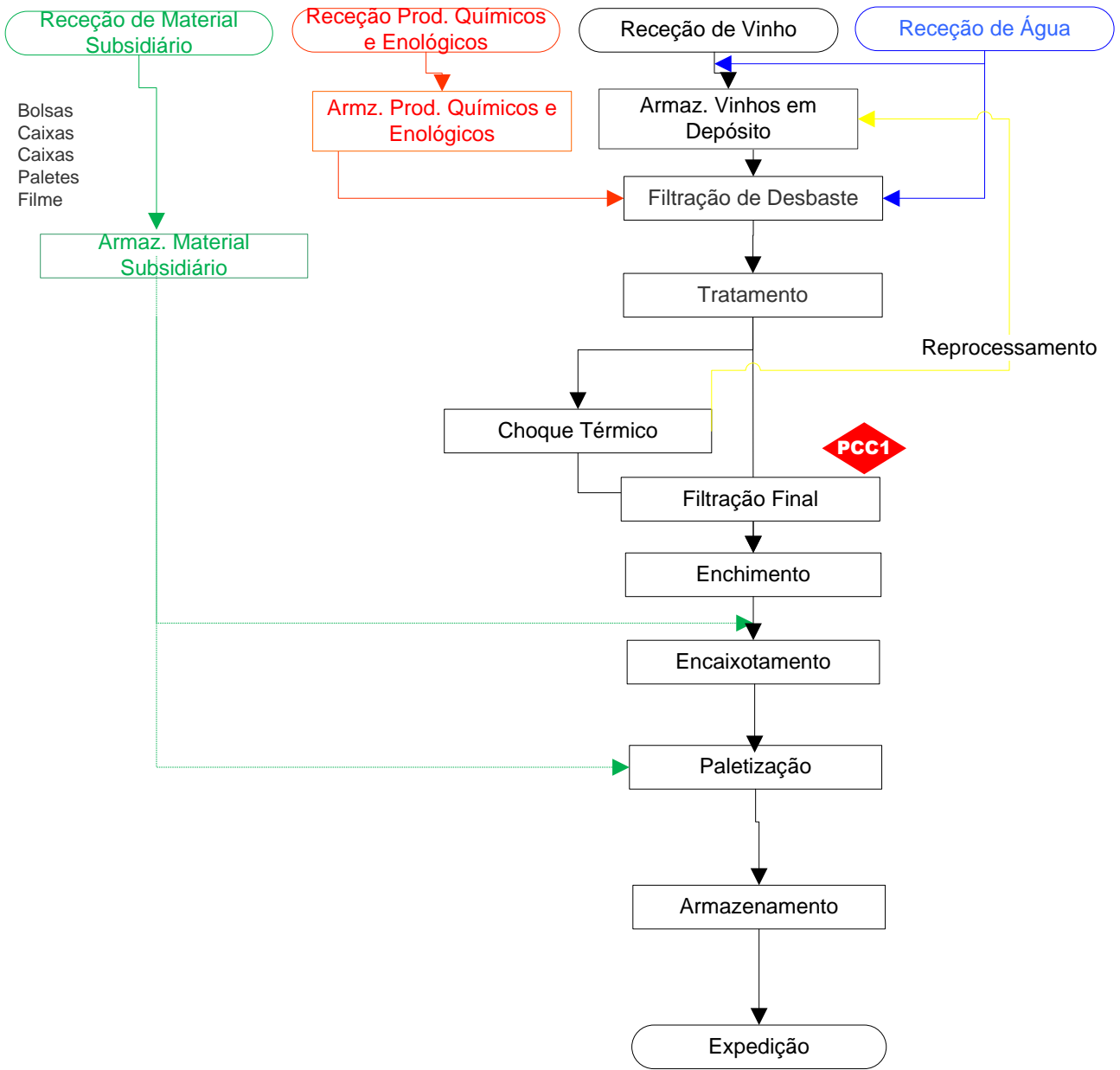
- https://pubchem.ncbi.nlm.nih.gov/compound/calcium_carbonate. [Accessed: 24-Sep-2015].
- [85] J. MacAdam and S. A. Parsons, “Calcium carbonate scale formation and control,” *Rev. Environ. Sci. Biotechnol.*, vol. 3, no. 2, pp. 159–169, 2004.
- [86] Portal Laboratórios Virtuais de Processos Químicos, “Processos de Separação por Membranas.” [Online]. Available: <http://labvirtual.eq.uc.pt/>. [Accessed: 18-Nov-2015].
- [87] H. Zhou and D. Smith, “Advanced technologies in water and wastewater”, *J. Environ. Eng. Sci.*, vol. 1, no. 4, pp. 247–264, 2001.
- [88] Ambientel, “Osmose inversa.” [Online]. Available: <http://www.ambietel.com/>. [Accessed: 10-Dec-2015].
- [89] M. D. C. Rangel, “Membranas Inorgânicas e Reatores Catalíticos”, in *Química Nova*, vol. 20, no. 5, 1997.
- [90] Quimidrol, “Ficha de informações de segurança do Carbonato de Sódio.” [Online]. Available: <http://www.quimidrol.com.br/>. [Accessed: 21-Jan-2016].
- [91] Super Química, “Ficha de informações de segurança da cal hidratada.” [Online]. Available: <http://www.superquimica.com.br/>. [Accessed: 21-Jan-2016].
- [92] P. E. La Moreaux, B. M. Wilson, and B. A. Memon, *Guide to the hydrology of carbonate rocks*, vol. 41. UNESCO, France, 1984.
- [93] P. E. Franco, “Remoção de metais pesados utilizando resina amberlite IR-120 em sistema batelada”, Programa de Pós-Graduação, Faculdade de Engenharia Química, Universidade Estadual do Oeste do Paraná, 2011.
- [94] Instituto Superior Técnico de Lisboa, “Adsorção e Permuta Iônica nos Tratamentos de Água”, 2006. [Online]. Available: https://fenix.tecnico.ulisboa.pt/downloadFile/3779571254551/CTA_2e9Mai06_adsPI.pdf. [Accessed: 05-Mar-2016].
- [95] M. Souza, V. L. Abdala, A. C. de Freitas, and M. F. Machado, “Parâmetros para análise da água: instrumentos e metodologia”, in *Encontro Interinstitucional de Ciência e Tecnologia*.
- [96] A. Esteves, D. Cardoso, J. Monteiro, M. Garcia, M. Ramos, P. Ribeiro, and J. Adães, “Ultrafiltração”, Mestrado Integrado, Faculdade de Engenharia da Universidade do Porto.

ANEXOS

Anexo A – Fluxograma de Processo das linhas 1 e 2



Anexo B – Fluxograma de Processo da linha 5



Anexo C – Legislação para águas de consumo humano

Neste anexo encontra-se os valores paramétricos da água destinada a consumo humano estabelecidos pelo Decreto-Lei nº 306/2007 de 27 de Agosto.

Tabela C.1 - Valores paramétricos indicadores estabelecidos pelo Decreto de Lei nº 306/2007 de 27 de Agosto (adaptado de [19]).

Parâmetro	Valor Máximo	Unidade
Alumínio	200	$\mu\text{g L}^{-1}$ Al
Amónio	0,50	mg L^{-1} NH_4^+
Cálcio	-	mg L^{-1} Ca
Cloretos	250	mg L^{-1} Cl^-
Ferro	200	$\mu\text{g L}^{-1}$ Fe
Magnésio	-	mg L^{-1} Mg
Manganês	50	$\mu\text{g L}^{-1}$ Mn
Sulfatos	250	mg L^{-1} de SO_4^{2-}
Sódio	200	mg L^{-1} Na
Dureza Total	-	mg L^{-1} CaCO_3
pH	6.5 a 9	Unidades de pH
Cor	20	mg L^{-1} PtCo
Condutividade	2500	$\mu\text{S cm}^{-1}$ a 20°C
Cheiro, a 25°C	3	Fator de diluição ^{a)}
Oxidabilidade	5	mg L^{-1} O_2
Sabor, a 25°C	3	Fator de diluição ^{a)}
<i>Clostridium perfringens</i> (incluindo poros)	0	N/100 mL ^{b)}
Número de colónias	Sem alteração anormal	N/mL a 22°C ^{b)}
Número de colónias	Sem alteração anormal	N/mL a 37°C ^{b)}
Bactérias coliformes	0	N/ 100 mL ^{b)}
Microcistinas – LR total ^{c)}	1	$\mu\text{g L}^{-1}$
Carbono orgânico total (COT)	Sem alteração anormal	mg L^{-1} de C
Turvação	4	UNT
α – total ^{d)}	0,50	Bq L^{-1}
β – total ^{d)}	1	Bq L^{-1}
Trítio	100	Bq L^{-1}
Dose indicativa total	0,10	mSv/ano
Desinfetante residual	-	mg L^{-1}

^{a)} Fator de diluição – significa que é efetuada uma diluição, neste caso, 1:3 e que nesta diluição não apresenta cheiro ou sabor (consoante o parâmetro a ser avaliado); ^{b)} N – Representa o número mais provável de coliformes/número de colónias por mL de amostra; ^{c)} Microcistinas são toxinas naturais produzidas por cianobactérias [82]; ^{d)} α – total, β – total – Parâmetros para avaliar a radioatividade da água [83].

Tabela C.2 - Valores paramétricos químicos estabelecidos pelo Decreto de Lei nº 306/2007 de 27 de Agosto (adaptado de [12]).

Parâmetro	Valor Máximo	Unidade
Acrilamida	0,10	$\mu\text{g L}^{-1}$
Antimónio	5	$\mu\text{g L}^{-1}$ Sb
Arsénio	10	$\mu\text{g L}^{-1}$ As
Benzeno	1	$\mu\text{g L}^{-1}$
Benzo(a)pireno	0,010	$\mu\text{g L}^{-1}$
Boro	1	mg L^{-1} B
Bromatos	10	$\mu\text{g L}^{-1}$ BrO_3^-
Cádmio	5	$\mu\text{g L}^{-1}$ Cd
Crómio	50	$\mu\text{g L}^{-1}$ Cr
Cobre	2	mg L^{-1} Cu
Cianetos	50	$\mu\text{g L}^{-1}$ Cn
1,2 dicloroetano	3	$\mu\text{g L}^{-1}$
Epiclorigidina	0,10	$\mu\text{g L}^{-1}$
Fluoretos	1,50	mg L^{-1} F
Chumbo	10	$\mu\text{g L}^{-1}$ Pb
Mercúrio	1	$\mu\text{g L}^{-1}$ Hg
Níquel	20	$\mu\text{g L}^{-1}$ Ni
Nitratos	50	mg L^{-1} NO_3^-
Nitritos	0,50	mg L^{-1} NO_2^-
Pesticida individual	0,10	$\mu\text{g L}^{-1}$
Pesticidas - total	0,50	$\mu\text{g L}^{-1}$
Hidrocarbonetos aromáticos policíclicos	0,10	$\mu\text{g L}^{-1}$
Selénio	10	$\mu\text{g L}^{-1}$ Se
Tetracloroetano e tricloroetano	10	$\mu\text{g L}^{-1}$
Trihalometanos – total (THM)	100	$\mu\text{g L}^{-1}$
Cloreto de vinilo	0,50	$\mu\text{g L}^{-1}$

Tabela C.3 - Valores paramétricos microbiológicos estabelecidos pelo Decreto de Lei nº 306/2007 de 27 de Agosto (adaptado de [12]).

Parâmetro	Valor Máximo	Unidade
<i>Escherichia coli</i> (<i>E. coli</i>).	0	Número/100 mL
Enterococos	0	Número/100 mL

Anexo D – Propriedades do Carbonato de cálcio

Tabela D.1 - Principais propriedades do carbonato de cálcio (adaptado de [18], [84]).

Peso molecular (g mol^{-1})	100,09
Condutividade térmica ($\text{W m}^{-1} \text{K}^{-1}$)	2,9
Solubilidade em água (mg L^{-1}) (25°C)	14
Ponto de fusão (°C)	825 - 899

Anexo E – Métodos de descalcificação menos comuns

Neste anexo apresentam-se processos de descalcificação utilizados em menor escala (Tabela E.1)

Tabela E.1 - Métodos de descalcificação menos comuns (adaptado de [85]).

Opção	Mecanismo	Eficácia
Inibidores Químicos	Bloqueiam sítios de crescimento dos cristais impedindo a formação dos mesmos.	Até 100% alcançável, mas depende do tipo de produto e dose do produto químico utilizado e da qualidade da água.
Iões metálicos	Bloqueiam sítios de crescimento dos cristais ou reagem com o ião carbonato.	80%
Tratamento magnético	Sem acordo ^{a)}	80%
Tratamento eletrônico	Formação de partículas em grande quantidade	40%
Tratamento eletrolítico	Libertam-se iões metálicos inibidores para a solução	30%
Ultrassons	Provoca mudanças de pH induzindo a precipitação	65%
Modificação da superfície	Formação de incrustações com superfícies menores	Até 90%

^{a)} Tratamento magnético é um método que ainda está a ser alvo de estudo, não existindo ainda concordância quanto ao seu mecanismo.

Anexo F – Processos de separação por membranas

Os processos de separação por membranas baseiam-se na transferência de massa entre duas fases através de uma barreira permeável e seletiva, a que se dá o nome de membrana.

Existem diferentes tipos de processos de separação por membranas, entre os quais se podem destacar a microfiltração, a ultrafiltração, a nanofiltração e a osmose inversa, sendo que as suas principais características se encontram descritas na Tabela E.1. É de notar que a microfiltração é indicada para remoção de partículas cujo tamanho varia entre 0.05 a 2 nm, enquanto partículas com tamanhos na ordem de 0.00005 a 0.05nm são removidas com processos de ultrafiltração, nanofiltração e osmose inversa [86].

Tabela F.1 - Processos de separação por membranas e suas principais características (adaptado de [86]).

Processo	Força motriz	Mecanismo de ação	Material retido	Aplicações
Microfiltração (MF)	Gradiente de pressão: 0.1 a 1 bar	Exclusão molecular ^{a)}	Material em suspensão 0.1 a 10 µm	- Clarificação de vinho e cerveja; - Esterilização bacteriana; - Concentração de células.
Ultrafiltração (UF)	Gradiente de Pressão: 0.5 a 5 bar	Exclusão molecular	Colóides, macromoléculas de PM > 5000	- Fracionamento e concentração de proteínas; - Recuperação de pigmentos; - Recuperação de óleos.
Nanofiltração (NF)	Gradiente de Pressão: 1.5 a 40 bar	Exclusão molecular/Difusão	Moléculas de peso molecular médio 500 < PM < 2000	- Purificação de proteínas; - Separação de compostos orgânicos e sais divalentes.
Osmose Inversa (OI)	Gradiente de Pressão: 20 a 100 bar	Difusão	Todo o material solúvel ou em suspensão	- Dessalinação de águas; - Concentração de sumos; - Desmineralização da água.

^{a)}O mecanismo de exclusão molecular consiste na separação de moléculas em função das suas dimensões (do seu volume hidrodinâmico), uma vez que a membrana tem poros que permitem ou dificultam a entrada das moléculas a separar. Desta forma, as moléculas de maiores dimensões são as primeiras a sair e as de menor tamanho ficam retidas nos poros.

Desta forma, verifica-se que de entre todos os processos de separação por membranas os que mais se adequam para a redução da dureza das águas/remoção de sais inorgânicos são os processos de osmose inversa ou de nanofiltração. Far-se-á a seguir apenas uma breve descrição destes, uma vez que não foram aplicados no presente trabalho (ver secção 3).

Osmose inversa

A osmose inversa é um processo de filtração axial por membranas, sob pressão, para remoção de compostos em suspensão e separação de substâncias de baixo peso molecular dissolvidas (compostos orgânicos e inorgânicos solubilizados, tais como sais minerais, microrganismos, entre outros). Este processo utiliza membranas de acetato de celulose ou poliamida, com poro habitualmente inferior a $0,001\ \mu\text{m}$, o que permite eliminar a quase totalidade dos iões (incluindo os monovalentes) e moléculas orgânicas, obtendo-se uma água praticamente desmineralizada [87]. O acetato de celulose foi o primeiro material a ser utilizado neste tipo de processo, no entanto, apesar de ser um material hidrofílico e de baixo custo apresenta inúmeras desvantagens, tais como sensibilidade face a variações de pH e de temperatura. Outro polímero usado neste processo é a poliamida, conferindo às membranas melhorias a nível de resistência mecânica, química e térmica [86].

No que concerne ao sistema de funcionamento deste processo, este faz uso de uma bomba de alta pressão, que força a água a passar por uma membrana semi-permeável. A água permeável (água pura) é encaminhada para um depósito onde é recolhida e a água concentrada é reciclada, de forma a manter a quantidade de água rejeitada num valor mínimo [88].



Figura F.1 - Processo de Osmose Inversa (adaptado de [96]).

Nanofiltração

O processo de nanofiltração utiliza membranas, geralmente de poliamida, polissulfona ou polieletrólitos, com poro entre 0,001 e 0,008 μm , sendo que uma das vantagens das membranas de nanofiltração é a elevada eficiência na separação de solutos pequenos, neutros e carregados na solução aquosa, pois permitem a passagem de íons monovalentes e a retenção de íons multivalentes, tais como cálcio e magnésio, devido à sua carga. Este processo permite também a remoção de compostos orgânicos com pesos moleculares relativamente baixos ($200\text{-}1000\text{ g mol}^{-1}$) [89].

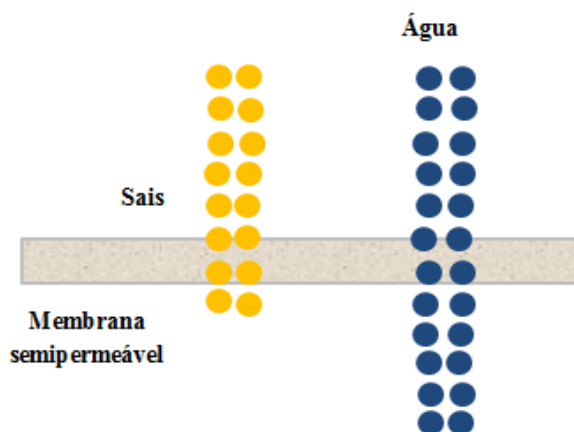


Figura F.2- Processo de nanofiltração (adaptado de [96]).

Anexo G – Segurança no uso dos produtos químicos do processo de precipitação química

A segurança na utilização de produtos químicos é um aspeto importante que se deve ter em conta sempre que se pretenda fazer uso de qualquer composto químico. Assim, é indispensável ter em conta as suas propriedades bem como as condições de manuseamento, efeitos negativos que estes possam ter, entre outros.

Carbonato de sódio

Este produto químico não necessita de proteção especial para o seu manuseio. No que respeita aos efeitos ambientais, o carbonato de sódio não é um produto agressivo ou venenoso ao meio ambiente, mas por ser de fácil diluição, deve-se evitar a sua entrada em cursos de águas naturais, pois pode aumentar o pH da água [90].

Hidróxido de cálcio

O manuseamento desta substância química devconteste ser feito com recurso aos EPI's de forma a evitar o contacto com os olhos, pele e a proteger as vias respiratórias. Em relação aos efeitos ambientais, esta substância é considerada cáustica, provocando um aumento da alcalinidade nos cursos de água, e quando derramada produz material em suspensão [91].

Cloreto de ferro(III)

Dos compostos químicos utilizados no método de precipitação química, o cloreto de ferro(III), que exerce a função de coagulante, é o que necessita de especial atenção, uma vez que requer condições específicas de manuseamento e possui efeitos ambientais adversos.

Manuseamento: Deve-se usar EPI's apropriados, evitar inspirar vapores que poderão ser libertados pelo produto, bem como manusear o produto em locais com ventilação adequada. Não se deve manusear o produto junto de locais com temperaturas elevadas de forma a evitar que o mesmo venha a libertar vapores ácidos. O produto deve ser manuseado em recipientes apropriados como: tanques de fibra de vidro com resina adequada, PVC, polietileno, polipropileno.

Efeitos ambientais:

Ar: Exala cloreto de hidrogénio quando aquecido a elevadas temperaturas.

Água: Causa desequilíbrio de pH, com consequências de alteração na fauna local, pois deixa a água com características ácidas, acrescidas de iões cloreto e ferro.

Solo: Provoca alteração do pH, queimando a flora local devido à sua condição ácida.

Anexo H – Propriedades e Estruturas químicas dos principais reagentes utilizados

Tabela H.1 - Propriedades, fórmulas químicas, códigos R e S dos reagentes utilizados, obtidos a partir de fornecedores ou das fichas MSDS dos compostos.

Nome da substância	Fórmula Química	Peso molecular (g mol ⁻¹)	Ponto de fusão (°C)	Ponto de ebulição (°C)	Massa volúmica (g mL ⁻¹)	Código R; Código S
EDTA dihidratado	C ₁₀ H ₁₄ N ₂ NA ₂ O ₈ • 2 H ₂ O	372,24	248	ND	ND	ND
Cloreto de amónia	NH ₄ Cl	55,49	340	ND	1,00	R22, R36; S22
Hidróxido de amónia	NH ₄ OH	35,05	-91,5	24,7	0,90	R34, R50
Hidróxido de cálcio	Ca(OH) ₂	74,09	>450	ND	2,20	R37/38, R41; S2, S25/26, S37, S39
Cloreto de ferro(III) hexahidratado	FeCl ₃ •6H ₂ O	270,30	37	ND	1,82	R22, R34
Hidróxido de sódio	NaOH	40,00	318	1390	2,10	R35; S1/2, S26, S37, S39, S45
Ácido clorídrico	HCl	36,46	-25	75	1,20	R34, R37;
Cloreto de sódio	NaCl	58,44	801	1413	2,16	ND

ND-não definido

Anexo I – Norma 424 1966: Dureza total da água

1 – OBJETIVO

A presente norma destina-se a fixar o processo de determinação da dureza total da água.

2 – RESUMO DO PROCESSO

2.1 – Dureza total

Formação de complexos estáveis e incolores com os cátions cálcio e magnésio, pela adição de sal disódico do ácido etileno-diamina-tetraacético (E.D.T.A) em presença de um indicador (negro de Eriocromo T).

3 - REAGENTES

3.1 – Solução de negro de Eriocromo T: Dissolvem-se 0,25 g de negro de Eriocromo T e 4,5 g de cloridrato de hidroxilamina em 100 cm³ de álcool etílico a 94°. O prazo de validade desta solução é cerca de um mês. Além deste tempo surgem dificuldades na observação da viragem.

3.2 – Solução tampão: Dissolvem-se 6,75 g de cloreto de amónio em 57 cm³ de amónio a 22% de NH₃ e diluem-se a 100 cm³ com água bidestilada. Guarda-se em frasco de material plástico, bem rolhado a fim de impedir quer a libertação de amoníaco, quer a fixação de anidrido carbónico do ar. O prazo de validade da solução é, aproximadamente, de um mês para o frasco em uso.

3.3 – Solução titulante: Dissolvem-se 4 g de sal disódico do ácido etileno-diamina-tetraacético e 0,1 g de cloreto de magnésio (Cl₂Mg•6OH₂) em 750 cm³ a 800 cm³ de água bidestilada.

4 – TÉCNICA

4.1 – Determinação da dureza total

4.1.1 – Preparação da amostra

Se a água não estiver límpida, deve filtrar-se rapidamente a fim de evitar a ação prejudicial do anidrido carbónico do ar.

4.1.2 – Determinação

Medem-se 50 cm³ de água em estudo para um frasco *Erlenmeyer* de 250 cm³, adiciona-se 1 cm³ da solução tampão e 6 gotas da solução indicadora. Dentro de cinco

minutos após a junção da solução tampão titula-se com a solução (3.3) até viragem da cor vermelho-vinosa a azul. Deve fazer-se o retorno com 10 cm³ da água, para confirmação.

Se na titulação se gastar um volume superior a 5 cm³ da solução (3.3), repete-se o ensaio com uma toma de água conveniente e diluída a 50 cm³ com água destilada.

Se na titulação se gastar um volume inferior a 1 cm³ da mesma solução (3.3), repete-se o ensaio com uma toma de água conveniente cujo volume pode atingir 500 cm³, devendo variar proporcionalmente os volumes da solução tampão e da solução indicadora a adicionar.

Anexo J – Ficha técnica *Nifos 10*

Características:

- É um produto líquido, na base de ácido fosfórico e nítrico, contendo tensoactivos e inibidores de corrosão.
- Nas condições de aplicação, não exerce qualquer tipo de ataque sobre o aço inoxidável e matérias plásticas. Sobre outros materiais, pode considerar-se que o ataque é praticamente nulo, registando-se os seguintes valores, para uma solução a 1% e a 50°C:

Alumínio: 0,2 g/ m²/ 24 horas

Ferro: 21,3 g/ m²/ 24 horas

Cobre: 2,6 g/ m²/ 24 horas

Ferro zincado: 1,9 g/ m²/ 24 horas

Aplicações:

- *Nifos 10* tem especial aplicação na Indústria Alimentar, para a remoção de pedra do leite, pedra de cerveja e ainda sais minerais depositados pela água. Dado o seu teor de tensoativos, pode ainda remover pequenas quantidades de sujidades inorgânicas.
- O produto pode ainda ser aplicado na higienização de sistemas de água potável.

Modo de emprego:

- Enxaguar previamente as superfícies a limpar com água.
- Usar uma solução do produto a 0,5% a 5% de acordo com a temperatura, com o tempo de atuação e com ação mecânica existente. O produto revela uma boa ação a frio mas pode ser melhorada se a temperatura estiver entre os 50°C e os 70°C. No entanto a temperatura não deverá ser superior a 50°C, se o produto for aplicado sobre superfícies em alumínio, ferro, cobre e ferro zincado. Para o aço inoxidável, a temperatura recomendada é de 70°C, sobretudo em pasteurizadores, permutadores e instalações U.H.T.
- Enxaguar novamente com água até total remoção do produto.

Controlo da solução:

- *Nifos 10* é geralmente empregue em soluções perdidas. Caso se pretenda fazer recuperação do produto, devem estudar-se as condições técnicas adequadas, sendo a concentração determinada por titulação.

Modo operatório:

- Toma de 50 mL de solução
- Adicionar 2-3 gotas de fenolftaleína. A solução deverá ficar incolor.
- Titular com hidróxido de sódio 0,5N até passagem a rosa pálido.

Cálculos:

Concentração de *Nifos 10* (%) = Volume gasto de NaOH (mL) \times 0,11

Propriedades:

- Aspeto: líquido límpido incolor
- Cheiro: irritante
- Densidade: 1,20 a 1,35
- pH em puro: \leq 1.0
- pH a 1%: 1.0 a 2.0
- Solubilidade: total em água

Informações de segurança:

Classificação de perigo: corrosivo

Símbolos: C – corrosivo

R35 – Provoca queimaduras graves.

S26 – Em caso de contacto com os olhos, lavar imediatamente e abundantemente com água e consultar um médico.

S36/37/39 – Usar vestuário de proteção, luvas e equipamento de proteção para os olhos/cara adequados.

Anexo K – pH e condutividade elétrica das amostras de água tratadas através de permuta iónica

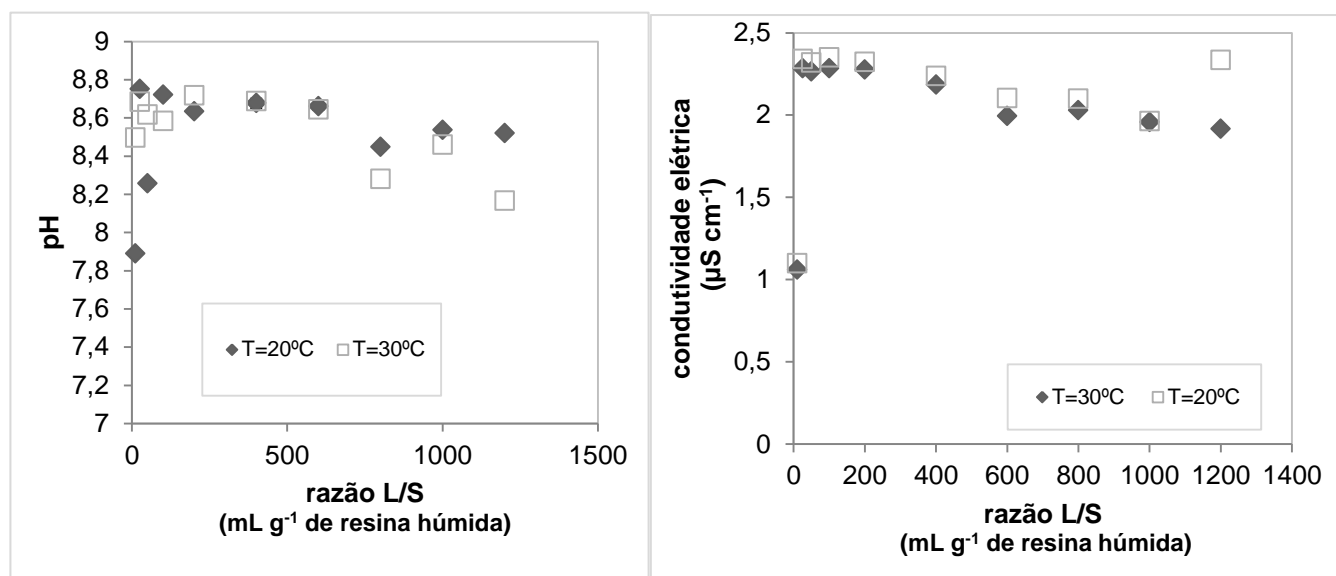


Figura K.1 - Valores de pH ($T=19^{\circ}\text{C}$) e condutividade elétrica ($T=20^{\circ}\text{C}$) das amostras de água tratadas pelo processo de permuta iónica em função da razão líquido-sólido (testes de equilíbrio), para $T=20^{\circ}\text{C}$ e $T=30^{\circ}\text{C}$.

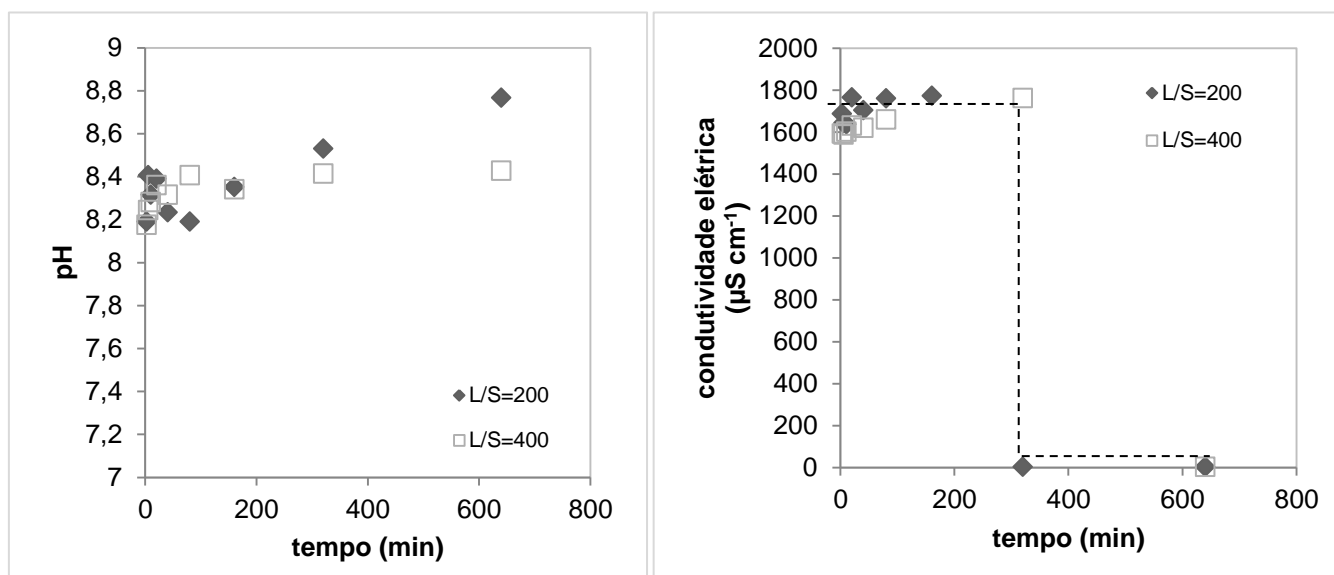


Figura K.2 – Valores de pH ($T=19^{\circ}\text{C}$) e condutividade elétrica ($T=20^{\circ}\text{C}$) das amostras tratadas pelo processo de permuta iónica em função do tempo (testes cinéticos), para razões líquido-sólido de 200 e 400.

Anexo L – Orçamento para sistemas de descalcificação implementados pela Aquabios

Com a finalidade de solucionar o problema da elevada dureza da água da Goanvi, contactou-se a empresa Aquabios (empresa dedicada a solucionar tratamentos de água). Segundo esta, a resolução do problema passaria pela implementação de um processo de permuta iónica através de um descalcificador com um caudal de $5 \text{ m}^3\text{h}^{-1}$ ou através do processo de osmose inversa também com um caudal de $5 \text{ m}^3\text{h}^{-1}$.

Tabela L.1 - Equipamentos necessários para permuta iónica e osmose inversa segundo Aquabios.

Tecnologia	Permuta iónica	Osmose inversa
Equipamentos	Reservatório receção água bruta	Reservatório receção água bruta
	Central pressurização ao tratamento	Central pressurização ao tratamento
	Descalcificação	Filtração multimédia
	Sistema de controlo de caudal	Sistema de irradiação ultravioleta
	Sistema de desinfeção da água tratada	Sistema de doseamento de anti-incrustante
	Reservatório de receção de água tratada	Osmose Inversa
	Instalação da estação completa	Sistema de remineralização
		Sistema de desinfeção da água tratada
		Reservatório de receção de água tratada (50 m^3)
		Quadro eléctrico de comando
	Instalação da estação completa	

É de referir que não é possível dar o conhecer os custos de implementação destas tecnologias por questões de confidencialidade.

Anexo M – Produtos de Higienização

São vários os agentes de limpeza utilizados/propostos nos processos de higienização da Goanvi, sendo as suas principais características e especificações mencionadas de seguida.

Deosan Deogen: Detergente desinfetante alcalino clorado de espuma reduzida, indicado para águas macias. Contém uma mistura de alcalinos cáusticos, hipoclorito de sódio e sequestrantes orgânicos. Gama de utilização: 0,8-2,5% (v/v). Fornecido pela Proenol.

Divosan Activ (VT5): Solução estabilizada de ácido peracético a (5%) que não faz espuma e é de muito fácil enxaguamento. É um desinfetante altamente eficaz contra todos os tipos de microrganismos incluindo bacterias, leveduras, fungos, esporos e vírus. Usar este produto a concentrações 0,09-3.6% (v/v). Fornecido pela Proenol.

QMT 22: Produto líquido, fortemente alcalino, com complexantes, tensoativos e anti-espumantes, com forte ação sobre a matéria orgânica. Usar uma solução do produto a 1,5-2% (v/v) a uma temperatura de 60-80°C, consoante as condições de aplicação. Fornecido pela Quimiserve.

Nifos 10: Produto ácido para remoção de sujidades inorgânicas. Contém ácido fosfórico e nítrico, tensoativos e inibidores de corrosão. Usar uma solução do produto a 0,5-5% (v/v) a uma temperatura de 50-70°C, consoante as condições de aplicação. Fornecido pela Quimiserve.

Clorine espuma: Produto com ação espumante para limpeza e desinfecção na indústria alimentar. Usar uma solução de *Clorine espuma* a 1-5% de concentração, consoante o tipo de aplicação, a temperatura e o tempo de contacto. Fornecido pela Quimiserve.

Clorine L: Produto líquido, fortemente alcalino e com um bom poder complexante, o que permite a sua aplicação em todo o tipo de águas. Usar uma solução do produto a 0,5-1% (v/v), consoante a temperatura, tempo de contacto e a velocidade de circulação. Fornecido pela Quimiserve.

Peractivo: Produto líquido ácido com forte ação desinfetante. Usar uma solução do produto a 0,2-0,5% (v/v) durante 10 a 20 minutos à temperatura ambiente. Fornecido pela Quimiserve.

Na Tabela M.1 apresenta-se as características, propriedades e preços dos agentes de limpeza *Deosan Deogen*, *Divosan Activ (VT5)*, *QMT 22*, *Nifos 10*, *Clorine L* e *Peractivo*.

Tabela M.1 - Propriedades e características dos principais produtos de higienização.

Agente de Limpeza	Aspetto	Densidade relativa (g cm⁻³)	pH a 1%	Solubilidade	Informações de segurança	Preço (€/kg)
<i>Deosan</i> <i>Deogen</i>	Líquido amarelo-esverdeado	1,20 ^a	12.0	nd ^b	nd ^b	1,26
<i>Divosan</i> <i>Activ (VT5)</i>	Líquido incolor transparente	1,20 ^a	3.1	nd ^b	nd ^b	2,55
<i>QMT 22</i>	Líquido incolor	1,40-1,50	12.5-14.0	Total em água	R35; S26; S36/37/39; S45	1,31
<i>Nifos 10</i>	Líquido límpido incolor	1,20-1,35	1.0-2.0	Total em água	R35; S26; S36/37/39	1,61
<i>Clorine L</i>	Líquido de cor amarelada	1,14 - 1,18	11.0-13.0	Total em água	nd ^b	0,86
<i>Peractivo</i>	Líquido límpido incolor	1,05-1,15	3.0-4.0	nd ^b	nd ^b	1,82
<i>Clorine Espuma</i>	Líquido de cor amarelada	nd ^b	11.0-13.0	Total em água	R35; S26; S36/37/39; S46	1,49

^aDensidade relativa a 20°C; ^bNão definido.

Anexo N - Consumo de água na Goanvi

A maioria dos processos realizados na Goanvi envolve o uso de água. Assim avaliou-se o consumo de água na Goanvi entre Janeiro e Outubro de 2015 (Tabela N.1).

Tabela N.1 - Consumo de água na Goanvi durante 10 meses.

Mês	Consumo de Água (m³)
Janeiro	1018
Fevereiro	1018
Março	1180
Abril	1509
Maio	1431
Junho	1403
Julho	1615
Agosto	1682
Setembro	2031
Outubro	1765

Anexo O – Planos de higienização da Goanvi

Neste Anexo apresentam-se as diferentes propostas de plano de higienização a aplicar na Goanvi (Tabelas O.1, O.2 e O.3).

Tabela O.1 - Plano de higienização aplicado na Goanvi (atual).

Agente de limpeza	Equipamento aplicado	Concentração (% v/v)	Temperatura (°C)	Tempo de atuação (min)	Periodicidade de aplicação
<i>Deosan Deogen</i>	Enchedora	2	20	20	Depois de cada utilização
	Permutado de calor	1	20	20	Depois de cada utilização
	Interior das cubas	1		20	Depois de cada utilização
	Filtro de placas	1	20	20	Depois de cada utilização
<i>Divosan Activ</i>	Enchedora	0,5	25	15	Antes utilização
	Permutador de calor	0,5	20	20	Antes utilização
	Filtro de cartuchos	0,3	20	5/20	Antes utilização
	Filtro de placas	0,5	20	20	Antes utilização
	Interior das cubas	0,5	20	15	Antes utilização
<i>Nifos 10</i>	Enchedora	2	20	15	Quinzenalmente
	Permutador de calor	2	20	15	Quinzenalmente
<i>QMT 22</i>	Enchedora	3	20	15	Quinzenalmente
	Permutador de Calor	3	20	20	Quinzenalmente
	Interior das cubas	3	20	15	Sempre que se justifique (antes da desinfeção)

Tabela O.2 - Proposta da Quimiserve no processo de higienização da Goanvi mantendo a dureza da água.

Agente de limpeza	Equipamento aplicado	Concentração (% v/v)	Temperatura (°C)	Tempo de atuação (min)	Periodicidade de aplicação
<i>Clorine L</i>	Enchedora	1	20	15	Depois de cada utilização
	Permutado de calor	1	20	15	Depois de cada utilização
<i>Peractivo</i>	Enchedora	0,5	20	15	Antes utilização
	Permutador de calor	0,5	20	15	Antes utilização
	Filtro de cartuchos	0,5	20	15	Antes utilização
<i>Nifos 10</i>	Enchedora	1	50 - 60	10	Duas vezes por semana
	Permutador de calor	0,5	50 - 60	10	Todos os dias após utilização
<i>QMT 22</i>	Filtro de cartuchos	1	45 - 50	10	Depois de cada utilização e antes da desinfeção

Tabela O.3 - Proposta da Quimiserve no processo de higienização da Goanvi reduzindo a dureza da água.

Agente de limpeza	Equipamento aplicado	Concentração (% v/v)	Temperatura (°C)	Tempo de atuação (min)	Periodicidade de aplicação
<i>Clorine L</i>	Enchedora	0,75	20	15	Depois de cada utilização
	Permutador de calor	0,75	20	15	Depois de cada utilização
<i>Peractivo</i>	Enchedora	0,5	20	15	Antes utilização
	Permutador de calor	0,5	20	15	Antes utilização
	Filtro de cartuchos	0,5	20	15	Antes utilização
<i>Nifos 10</i>	Enchedora	0,5	50 - 60	10	Uma vez por mês
	Permutador de calor	0,5	50 - 60	10	Uma vez por semana
<i>QMT 20</i>	Filtro de cartuchos	1,0	45-50	10	Depois de cada utilização e antes da desinfeção