



Instituto Politécnico de Tomar

Escola Superior de Tecnologia de Tomar

Mário André Graça Santos

**Estudo Analítico dos Processos de
Tratamento de Água e de Dessulfuração dos
Gases de Combustão da Central
Termoeléctrica do Pego**

Relatório de Estágio

Orientado por:

Doutora Isabel Nogueira- Instituto Politécnico de Tomar

Mestre Paula Portugal - Instituto Politécnico de Tomar

Relatório de Estágio apresentado ao Instituto Politécnico de Tomar para cumprimento dos requisitos necessários à obtenção do grau de Mestre em Tecnologia Química

Dedico este trabalho à minha família e a todos os que sempre me ajudaram e incentivaram a seguir em frente sem nunca desistir.

RESUMO

No âmbito da unidade curricular Trabalho Final de Mestrado em Tecnologia Química foi realizado um estágio na Pegop Energia Eléctrica S.A., entre Fevereiro e Julho de 2015.

A água desmineralizada, produzida na Instalação de Tratamento de Águas (ITA), é essencial à central. Um dos objectivos do trabalho é a realização de um estudo analítico para a determinação da eficiência química da ITA, entre Fevereiro e Abril de 2015. Recorrendo a métodos analíticos, foram determinados parâmetros relevantes, tendo-se obtido uma eficiência de 97,54%. Uma vez que o teor de sílica solúvel é muito importante, apresenta-se uma revisão bibliográfica dos principais métodos utilizados para a sua remoção da água.

A central dispõe de processos de tratamento dos gases efluentes, que permitem cumprir os Valores Limite de Emissão. O dióxido de enxofre, SO_2 , é significativamente retido na instalação de dessulfuração, produzindo gesso. Definiu-se como objectivo a realização de um estudo analítico da eficiência química da dessulfuração. Determinaram-se os teores de enxofre e de sulfato de cálcio, respectivamente, no carvão e no gesso, entre Maio e Julho de 2015, obtendo-se uma eficiência química de 87,99%.

Foi, ainda, realizado um estudo estatístico sobre a condutividade e o teor de sílica solúvel (água do rio e desmineralizada), e a pureza do gesso. Foram criadas cartas de controlo de qualidade utilizando o software SPSS (versão 21), concluindo-se que apenas a variável “condutividade da água desmineralizada” está sob controlo estatístico. Foram utilizados métodos para o cálculo de limites de controlo: método da média das amplitudes móveis e métodos estatísticos robustos (método da mediana das amplitudes móveis e método não paramétrico baseado nos quantis empíricos, utilizado com o procedimento de *bootstrap*). Verificou-se que os limites de controlo estatísticos foram calculados com menores amplitudes nos métodos estatísticos robustos do que no da média das amplitudes móveis.

Palavras-chave: Eficiência Química, Dessulfuração de Gases, Tratamento de Águas, Sílica, Cartas de Controlo, Limites de Controlo Estatísticos.

ABSTRACT

This work reports the traineeship related to the Final Work of the Master Course in Chemical Technology, which took place in Pegop Energia Elétrica, S.A. between February and July 2015.

Demineralized water produced in the water treatment plant (ITA - Instalação de Tratamento de Águas) is essential. One of the main objectives is to carry out an analytical study to estimate the ITA's chemical efficiency between February and April 2015. Lab analysis methods were used to measure key parameters, estimating 97.54% of efficiency. Since soluble silica content is a very important parameter, this work encloses a review of the main methods used to remove the silica present in water.

The power station has flue gas treatment processes to guarantee emission limit values are not exceeded. Sulfur dioxide, SO_2 , is significantly retained in the desulphurization plant, producing gypsum. Another goal is to perform an analytical study of the chemical efficiency of the desulfurization process. It was measured the sulfur content in coal, and the calcium sulphate content in gypsum. As a result, a chemical efficiency of 87.99% was estimated between May and July 2015.

A statistical study of some measured parameters was also performed. The conductivity and soluble silica content (river and demineralized water), and the gypsum purity in both groups were analyzed. Quality control charts were created using the SPSS software (version 21), concluding that only the variable "conductivity of the demineralized water" is about statistical control. The methods used for the calculation of control limits were: method of the average moving ranges and robust statistical methods (method of median moving ranges and nonparametric method based on empirical quantile with the bootstrap procedure). It has been found that the statistical control limits were calculated with smaller amplitudes in robust statistical methods than in the method of the average of moving ranges.

Keywords: Chemical Efficiency, Flue Gas Desulfurization, Water Treatment, Silica, Control Charts, Statistical Control Limits.

AGRADECIMENTOS

Em primeiro lugar gostaria de agradecer ao Instituto Politécnico de Tomar, mais precisamente à Escola Superior de Tecnologia de Tomar, pela possibilidade da realização deste estágio em ambiente empresarial.

Gostaria de agradecer à empresa Pegop Energia Eléctrica S.A., pelo acolhimento do meu estágio, mais precisamente ao Departamento de Desenvolvimento e Ensaios, chefiado pelo Engenheiro Felicíssimo Matos. À Engenheira Carla Sousa, responsável pelo laboratório químico, o meu profundo agradecimento pelo acompanhamento e esclarecimentos prestados.

O meu sincero agradecimento às analistas químicas Maria João Ribeiro, Vera Oliveira e Maria João Cordeiro por todo os ensinamentos, pelo acolhimento no dia-a-dia no laboratório mas acima de tudo por todos os bons momentos proporcionados que tornaram o período de estágio numa experiência inesquecível.

Quero também agradecer ao Técnico de Segurança Luís Mariquitos, pela disponibilidade que sempre demonstrou para o acompanhamento nas recolhas de amostras de água do rio Tejo. O meu agradecimento também ao responsável pela Instalação de Tratamento de Águas (ITA), José Moedas pela disponibilidade de recolha das amostras de água na instalação. Assim como à Engenheira Maria José, do Departamento de Ambiente, por todos os dados fornecidos durante o estágio.

Um agradecimento a todos os restantes colaboradores da empresa, que de forma directa ou indirecta, contribuíram para o meu bem-estar e integração na empresa.

Quero também agradecer às professoras Isabel Nogueira e Paula Portugal, pelo acompanhamento prestado durante o decorrer do estágio e durante a elaboração deste relatório.

Quero deixar também um agradecimento especial ao professor Luís Grilo pela disponibilidade que sempre mostrou para me acompanhar e esclarecer durante a elaboração do capítulo de Análise Estatística de Dados Experimentais.

Por fim quero expressar o meu profundo agradecimento aos meus pais e irmãos, que sempre me acompanharam e encorajaram a nunca desistir e a seguir em frente.

A todos o meu profundo obrigado.

Índice

1. Introdução	1
1.1. Enquadramento e Definição de Objectivos do Estágio.....	1
1.2. Central Termoelétrica do Pego	2
1.2.1. Organização Empresarial.....	2
1.2.2. Processo de Produção de Energia.....	3
1.2.3. Laboratório Químico	10
1.3. Funcionamento da Instalação de Tratamento de Água - ITA.....	12
1.3.1. Decantação.....	14
1.3.2. Filtração	16
1.3.3. Resinas de Troca Iónica e Desgaseificação.....	16
1.4. Sílica e Processos Para a Sua Remoção	21
1.4.1. Solubilidade da Sílica	22
1.4.2. Processos de Remoção de Sílica Presente na Água.....	25
1.4.2.1. Resinas de Troca Iónica	25
1.4.2.2. Precipitação Alcalina.....	27
1.4.2.3. Adição de Sais Metálicos	28
1.4.2.4. Electrocoagulação	29
1.4.2.5. Adsorção.....	30
1.4.2.6. Electrodialise Reversa	31
1.5. Redução das Emissões Gasosas	31
1.5.1. Objectivos do Projecto	32
1.5.2. Tecnologias Implementadas	33
1.6. Processos de Dessulfuração	37
1.6.1. Sistemas FGD secos e/ou semi-secos.....	37
1.6.1.1. Sistemas FGD de Spray Secos	37
1.6.1.2. Injecção Directa do Absorvente na Caldeira.....	38
1.6.1.3. Injecção do Absorvente na Conduta.....	39
1.6.1.4. Leito Fluido Circulante (CFB)	39
1.6.2. Sistemas FGD Húmidos	40
1.6.2.1. Sistemas FGD de Cal - Magnésio Via Húmida.....	40
1.6.2.2. Sistema FGD com Água do Mar	41
1.6.2.3. Sistemas FGD Duplo-alcálicos	41

1.6.2.4.	Sistema FGD de Amónia.....	42
1.6.2.5.	Sistema FGD de Calcário Húmido.....	42
2.	Materiais e Métodos	49
2.1.	Materiais	49
2.1.1.	Água do Rio Tejo e Água Desmineralizada	49
2.1.2.	Carvão, Dióxido de Enxofre e Gesso	49
2.2.	Métodos de Amostragem e Análise	50
2.2.1.	Água do Rio Tejo e Água Desmineralizada	50
2.2.2.	Carvão, Dióxido de Enxofre e Gesso	52
2.2.3.	Determinação das Eficiências Químicas das Instalações	53
3.	Apresentação e Discussão dos Resultados	55
3.1.	Resultados das Análises às Águas	55
3.1.1.	Água do Rio Tejo	55
3.1.2.	Água Desmineralizada da ITA	63
3.1.3.	Cálculo da Eficiência Química da ITA.....	70
3.2.	Processo de Dessulfuração.....	71
3.2.1.	Emissões de SO ₂ Antes e Após a Implementação do Processo FGD	71
3.2.2.	Teores de Enxofre no Carvão	74
3.2.3.	Pureza e Sulfitos do Gesso	77
3.2.4.	Determinação da Eficiência Química do Processo de Dessulfuração	79
4.	Análise Estatística de Dados Experimentais	85
4.1.	Análise Exploratória dos Dados	86
4.1.1.	Água do Rio.....	86
4.1.2.	Água Desmineralizada.....	90
4.1.3.	Pureza do Gesso	94
4.2.	Inferência Estatística.....	96
4.2.1.	Teste à Normalidade dos Dados	96
4.2.1.1.	Água do Rio	97
4.2.1.2.	Água Desmineralizada	98
4.2.1.3.	Pureza do Gesso	98
4.2.2.	Cartas de Controlo de Qualidade.....	99
4.2.2.1.	Cartas de Controlo de Valores Individuais e Amplitude Móvel	99
4.2.2.2.	Cartas de Controlo das Médias e Desvio Padrão	102

4.2.2.3.	Água do Rio	104
4.2.2.4.	Água Desmineralizada	108
4.2.2.5.	Pureza do Gesso	112
4.2.3.	Limites de Controlo Robustos	120
4.2.3.1.	Mediana das Amplitudes Móveis	120
4.2.3.2.	Quantil Empírico com Base na Técnica de Bootstrap.....	121
4.2.3.3.	Água Desmineralizada	124
4.2.3.4.	Pureza do Gesso	125
5.	Conclusões	127
6.	Referências Bibliográficas	131
7.	Anexos	137

Índice de Figuras

Figura 1: Esquema representativo do funcionamento da Central Termoelétrica do Pego (Central Termoelétrica do Pego, 2015).....	4
Figura 2: Local onde é descarregado o comboio do carvão.	5
Figura 3: Parque de carvão. Ao fundo da imagem é possível ver a máquina de retoma. .	6
Figura 4: Turbinas de baixa pressão.	7
Figura 5: a) - Bacia da torre de refrigeração; b) - Vista sobre as torres de refrigeração. .	8
Figura 6: Conduitas que transportam os gases de combustão.	9
Figura 7: Esquema das operações unitárias existentes na ITA.....	12
Figura 8: a) Local de captação de água no rio Tejo; b) Tubagens que conduzem a água bruta à ITA.....	13
Figura 9: a) e b) bombas utilizadas para o transporte da água no interior da ITA.	13
Figura 10: a) Decantador; b) Filtros da ITA.....	14
Figura 11: Colunas com as resinas catiónicas.	17
Figura 12: Desgaseificador da ITA.	18
Figura 13: Colunas com resinas catiónicas.....	19
Figura 14: Colunas com as resinas de leito misto.	20
Figura 15: a) e b) tanques onde é armazenada a água desmineralizada produzida.	21
Figura 16: Influência da temperatura na solubilidade da sílica amorfa com base na constante de solubilidade da sílica amorfa (Milne et al, 2014).	23
Figura 17: Dependência do pH na solubilidade da sílica amorfa para um intervalo de pH de 7 a 11. A linha representa uma estimativa com base na constante de solubilidade para a sílica amorfa como contida na base de dados USGS PHREEQC (v 2.18.5570). Os pontos representam os valores experimentais de investigadores, publicados num apêndice de Eikenberg, 1990, (Milne et al, 2014)	24
Figura 18: Esquema de reacção de adsorção de ácido monossilícico na superfície de um hidróxido de metal. Na segunda reacção tem o caso de quando o pH é baixo (Milne et al, 2014).....	30
Figura 19: Esquema do Reactor SCR (Tejo Energia – Tecnologias a Implementar, 2015).....	34
Figura 20: Planta do processo de desnitrificação. (1) – Caldeiras do grupo 1 e 2; (2) – Reactor SCR do grupo 1 e 2(Tejo Energia – Tecnologias a Implementar, 2015)	34
Figura 21: Esquema do funcionamento do processo de dessulfuração existente na CTP	35
Figura 22: Planta do processo de dessulfuração. (1) – Chaminé; (2) – Instalação onde é preparado o calcário moído em suspensão aquosa; (3) – Silo onde é armazenado o	

gesso; (4) – Absorvedores onde se dá a reacção do SO ₂ com o calcário moído em suspensão (Tejo Energia – Tecnologias a Implementar, 2015).....	36
Figura 23: a) Parte inferior do silo de armazenamento do calcário, por onde este é descarregado para os tapetes; b) Moinhos de bolhas fechados, onde o calcário é moído.	44
Figura 24: Operação e desenho convencional de um processo FGD por via húmida de calcário (Córdoba, 2015).....	45
Figura 25: Tanque onde é armazenado o calcário em suspensão aquosa.....	45
Figura 26: Mecanismo instalado no fundo do reactor, para agitação do produto formado.	46
Figura 27: a) Chuveiro por onde é feita a aplicação da água de lavagem; b) Tapete de secagem do gesso.	46
Figura 28 – Valores de pH da água do rio Tejo obtidos no período Fevereiro – Abril de 2015.	56
Figura 29 – Valores de condutividade da água do rio Tejo obtidos no período Fevereiro – Abril de 2015.....	57
Figura 30 – Valores de alcalinidade total da água do rio Tejo obtidos no período Fevereiro – Abril de 2015.....	57
Figura 31 – Valores de dureza total, cálcio e magnésio da água do rio Tejo obtidos no período Fevereiro – Abril de 2015.	58
Figura 32 – Valores de cloretos da água do rio Tejo obtidos no período Fevereiro – Abril de 2015.....	59
Figura 33 – Valores de oxidabilidade da água do rio Tejo obtidos no período Fevereiro – Abril de 2015.....	60
Figura 34 – Valores de sílica solúvel da água do rio Tejo obtidos no período Fevereiro-Abril de 2015.....	60
Figura 35 – Valores de sulfatos da água do rio Tejo durante o tempo de estudo.....	61
Figura 36 – Valores de sólidos totais, dissolvidos e em suspensão da água do rio Tejo obtidos no período de Fevereiro – Abril de 2015.....	62
Figura 37 – Valores de turvação da água do rio Tejo obtidos no período Fevereiro – Abril de 2015.....	62
Figura 38 – Evolução do pH da água durante o processo de tratamento na ITA.	64
Figura 39 – Evolução da condutividade da água durante o processo de tratamento na ITA.	65
Figura 40 – Evolução da turvação da água durante o processo de tratamento na ITA. .	65
Figura 41 – Evolução da alcalinidade total da água durante o processo de tratamento na ITA.	66

Figura 42 – Evolução da dureza total da água durante o processo de tratamento na ITA.	66
Figura 43 – Evolução da oxidabilidade da água durante o processo de tratamento na ITA.	67
Figura 44 – Evolução do teor de cloretos na água durante o processo de tratamento na ITA.	68
Figura 45 – Evolução da concentração de sílica solúvel na água durante o processo de tratamento na ITA.	68
Figura 46 – Evolução da concentração de sulfatos na água durante o processo de tratamento na ITA.	69
Figura 47 – Valores de emissão de SO ₂ antes e após a implementação do processo de FGD e VLE`s antes e após a implementação do processo.	73
Figura 48 – Teor de enxofre nos diferentes tipos de carvão na base “como seco ao ar”.	76
Figura 49 – Teor de enxofre nos diferentes tipos de carvão na base “como seco”.	76
Figura 50 – Teor de enxofre nos diferentes tipos de carvão na base “como recebido”. ..	77
Figura 51 – Variação da pureza do gesso durante o período de estudo no gesso produzido nos dois grupos FGD.	78
Figura 52 – Variação do teor de sulfitos do gesso durante o período de estudo no gesso produzido nos dois grupos FGD.	78
Figura 53 - Diagrama de extremos e quartis da variável condutividade da água do rio (µS/cm).	88
Figura 54 - Diagrama de extremos e quartis da variável sílica solúvel da água do rio (µg SiO ₂ /L).	90
Figura 55 - Diagrama de extremos e quartis da variável condutividade da água desmineralizada (µS/cm).	92
Figura 56 - Diagrama de extremos e quartis da variável sílica solúvel da água desmineralizada (µg SiO ₂ /L).	93
Figura 57 - Diagrama de extremos e quartis da variável pureza do gesso (% sulfato de cálcio) do grupo 1.	95
Figura 58 - Diagrama de extremos e quartis da variável pureza do gesso (% sulfato de cálcio) do grupo 2.	96
Figura 59 – Carta de controlo de médias da condutividade da água do rio (µS/cm). ..	104
Figura 60 - Carta de controlo de desvio padrão da condutividade da água do rio (µS/cm).	106
Figura 61 - Carta de controlo de médias da sílica solúvel da água do rio (µg SiO ₂ /L). ..	107

Figura 62 - Carta de controlo de desvios padrão da sílica solúvel da água do rio ($\mu\text{g SiO}_2/\text{L}$).....	108
Figura 63 – Carta de controlo de valores individuais da condutividade da água desmineralizada ($\mu\text{S}/\text{cm}$).....	109
Figura 64 – Carta de controlo das amplitudes móveis da condutividade da água desmineralizada ($\mu\text{S}/\text{cm}$).....	110
Figura 65 – Carta de controlo de valores individuais da sílica solúvel da água desmineralizada ($\mu\text{g SiO}_2/\text{L}$).....	111
Figura 66 – Carta de controlo de amplitudes móveis da sílica solúvel da água desmineralizada ($\mu\text{g SiO}_2/\text{L}$).....	112
Figura 67 – Carta de controlo de valores individuais da pureza do gesso do grupo 1 (% de sulfato de cálcio).....	113
Figura 68 – Carta de controlo de amplitudes móveis de pureza do gesso do grupo 1.	115
Figura 69 - Carta de controlo de valores individuais da pureza do gesso do grupo 2 (% de sulfato de cálcio).....	117
Figura 70 - Carta de controlo de amplitudes móveis de pureza do gesso do grupo 2..	119

Índice de Tabelas

Tabela 1: Análises realizadas no LQCTP.....	11
Tabela 2: Valores máximos de emissão estabelecidos pela CTP e valores atingíveis com a implementação do projecto LCPD. (Tejo Energia – Objectivos do projecto, 2015)...	32
Tabela 3 – Média dos parâmetros analisados na água do rio.	55
Tabela 4 – Valores médios dos parâmetros analisados na água desmineralizada produzida na ITA.....	69
Tabela 5 – Valores de eficiência química de remoção obtidos na ITA, relativos a cada parâmetro em estudo.....	70
Tabela 6 – Valores de emissão de SO ₂ para a atmosfera, para períodos de tempo antes e após a implementação do processo FGD (Pegop, 2015).....	72
Tabela 7 – Valores médios do teor de enxofre do carvão La Loma-232, Cerrejon-233, Cerrejon-234 e Cerrejon-235, em diferentes bases de cálculo.	75
Tabela 8 – Valores médios de pureza e teor de sulfitos obtidos para o gesso produzido no grupo 1 e 2 do processo FGD.	77
Tabela 9 – Tabela com os dados necessários ao cálculo da quantidade de SO ₂ produzida durante o mês de Junho. Tipos de carvão, teor de enxofre, enxofre e SO ₂ produzidos.	79
Tabela 10 – Medidas de estatística descritiva para a variável condutividade da água do rio (µS/cm).....	87
Tabela 11 – Medidas de estatística descritiva da variável sílica solúvel da água do rio (µg SiO ₂ /L).....	89
Tabela 12 – Medidas de estatística descritiva da variável condutividade da água desmineralizada (µS/cm).....	91
Tabela 13 – Medidas de estatística descritiva da variável sílica solúvel da água do rio (µg SiO ₂ /L).....	93
Tabela 14 – Medidas de estatística descritiva da variável pureza do gesso dos dois grupos FGD.	95
Tabela 15 – Resultados da aplicação do teste Shapiro-Wilk às variáveis condutividade e sílica solúvel da água do rio.	97
Tabela 16 - Resultados da aplicação do teste Shapiro-Wilk às variáveis condutividade e sílica solúvel da água desmineralizada.	98
Tabela 17 - Resultados da aplicação do teste Shapiro-Wilk às variáveis pureza do gesso dos grupos 1 e 2.....	98
Tabela 18 – Regras violadas na carta de controlo de médias da variável condutividade da água do rio.	105
Tabela 19 – Regras violadas na carta de controlo de médias, da variável sílica solúvel da água do rio.	107

Tabela 20 – Regras violadas na carta de controlo de valores individuais, da variável sílica solúvel da água desmineralizada.	111
Tabela 21 – Regras violadas na carta de controlo de valores individuais, da variável pureza do gesso do grupo 1.	113
Tabela 22 – Regras violadas na carta de controlo de amplitudes móveis, da variável pureza do gesso do grupo 1.	116
Tabela 23 – Regras violadas na carta de controlo de valores individuais, da variável pureza do gesso do grupo 2.	117
Tabela 24 – Regras violadas na carta de controlo de amplitudes móveis, da variável pureza do gesso do grupo 2.	120
Tabela 25 – Limites de controlo da variável condutividade da água desmineralizada ($\mu\text{S}/\text{cm}$).	124
Tabela 26 – Limites de controlo da variável sílica solúvel da água desmineralizada. .	124
Tabela 27 – Limites de controlo da variável pureza do gesso (% sulfato de cálcio) do grupo 1 e 2.	125

Lista de Abreviaturas e Siglas

- CAV – Circuito água-vapor;
- CFB – Leito Fluido Circulante;
- COV – Compostos orgânicos voláteis;
- CTP – Central Termoelétrica do Pego;
- EDP – Energia de Portugal;
- EDR – Electrodialise Reversa;
- FGD – Flue Gas Dessulfurisation;
- IPAC – Instituto Português de Acreditação;
- IPQ – Instituto Português da Qualidade;
- ITA – Instalação de Tratamento de Águas;
- LC – Linha Central;
- LCPD – Large Combustion Plant Directive;
- LIC – Limite Inferior de Controlo;
- LQCTP – Laboratório Químico da Central Termoelétrica do Pego;
- LSC – Limite Superior de Controlo;
- PCS – Poder calorífico superior;
- REN – Rede Elétrica Nacional;
- SCR – Selective Catalytic Reduction;
- VLE – Valor Limite de Emissão.

Lista de Símbolos

- μ - média;
- H_0 – Hipótese nula;
- H_1 – Hipótese alternativa;
- M – Massa Molar;
- m – número de amostras;
- Mad – Humidade para análise;
- Mar – Humidade total;
- MR – Amplitude Móvel;
- n – Dimensão da amostra;
- η – Eficiência Química;
- p – número de parâmetros em estudo na água desmineralizada;
- α – nível de significância;
- σ – desvio padrão populacional.

1. Introdução

1.1. Enquadramento e Definição de Objectivos do Estágio

A produção de energia eléctrica a partir de combustíveis fósseis continua a ser globalmente relevante, apesar da diversificação das fontes de energia, cada vez mais generalizada, com especial enfoque para as fontes renováveis.

Neste relatório descreve-se o trabalho desenvolvido no estágio relativo à Unidade Curricular Trabalho Final de Mestrado em Tecnologia Química, desenvolvido no Laboratório Químico da Central Termoelétrica do Pego (LQCTP).

Assim, o primeiro objectivo definido para este trabalho passou pela compreensão e integração de todo o processo produtivo, assim como o conhecimento de todas as normas de segurança e de ambiente, indispensáveis para o conhecimento das rotinas da empresa.

Neste tipo de instalações, a utilização de água é indispensável para o processo produtivo. A água tem de ser necessariamente desmineralizada, para que se verifiquem as melhores condições de operação dos equipamentos, permitindo, nomeadamente, prolongar a sua vida útil. A água desmineralizada circula num ciclo fechado, denominado Circuito Água-Vapor (CAV). Esta água é desmineralizada numa instalação complementar à central, designada por Instalação de Tratamento de Água (ITA). O segundo objectivo proposto foi o estudo do controlo analítico relativo a esta instalação, ou seja, a determinação da qualidade da água desmineralizada produzida, face à água bruta que é recolhida do rio Tejo.

Do processo de combustão resulta, necessariamente, uma corrente gasosa constituída pelos gases de combustão dióxido de carbono (CO_2), óxidos de azoto (NO_x) e o dióxido de enxofre (SO_2), entre outros, existindo na central termoelétrica instalações que visam o seu tratamento. O terceiro objectivo do estágio foi o estudo analítico da eficiência química do processo de dessulfuração. É nesta instalação que se procede à remoção do componente SO_2 do gás efluente, para cumprimento da legislação relativa à sua emissão. Para tal foi necessária a caracterização dos diferentes tipos de

carvão utilizados relativamente ao seu teor em enxofre. Assim como a análise do gesso produzido nesta unidade de tratamento, ou seja, a determinação da sua pureza (sulfato de cálcio – CaSO_4) e do teor de sulfito de cálcio (CaSO_3). Este último é um indicador da quantidade de SO_2 que não reagiu e ficou presente na constituição do gesso.

As avaliações relativas à eficiência química da ITA e à eficiência química da instalação de dessulfuração envolveram, assim, determinações analíticas, cujos alguns resultados serviram de base a um estudo estatístico que englobou a elaboração de cartas de controlo de qualidade e a utilização de métodos estatísticos para a determinação de limites de controlo.

Seguidamente é feita uma breve descrição da central, assim como das empresas que são responsáveis pelo seu funcionamento, principalmente da empresa Pegop Energia Elétrica S.A.

1.2. Central Termoelétrica do Pego

1.2.1. Organização Empresarial

Actualmente a central termoelétrica do Pego é propriedade da Tejo Energia. Trata-se de um consórcio constituído pela National Power International Holdings, Bv, por sua vez participada pela GDF Suez e pela Marubeni, que detém 50% do capital, a Endesa Génération com 38,9% e a EDP (Energias de Portugal) com 11,1%. O único cliente da Tejo Energia é a Rede Elétrica Nacional (REN), que pertence ao grupo EDP.

Aquando da privatização da central termoelétrica, em 1993, a empresa Tejo Energia, Produção e Distribuição, S. A., tornou-se a maior empresa do sector privado em Portugal. As principais responsabilidades desta empresa são: a gestão de todos os contratos relacionados com o projecto, a gestão das relações com as entidades bancárias envolvidas, o planeamento estratégico e as relações com os accionistas.

Quando se efectuou a transacção da central termoelétrica, resultou igualmente a constituição de dois outros consórcios, a Carbo Pego – Abastecimento de Combustíveis, S.A., e a Pegop – Energia Elétrica, S.A. (empresa responsável pelo acompanhamento

do estágio na Central Termoelétrica do Pego), ambas as empresas com sede social em Abrantes. A primeira, encontra-se contratada pela Tejo Energia para adquirir e fornecer o carvão à Central. Já a Pegop é responsável pela operação e manutenção da Central Termoelétrica do Pego.

Para além das questões relacionadas com a exploração da Central, a Pegop S. A. é, também, responsável pelo controlo da recepção e armazenagem do carvão, a manutenção do ramal ferroviário, a preparação de procedimentos, a implementação de sistemas de segurança e a gestão ambiental.

A empresa subcontrata um conjunto de áreas para a operação e manutenção, tais como, movimentação e manuseamento do carvão e cinzas, manutenção da caldeira, limpezas industriais e administrativas.

Ambas as empresas têm como accionistas a National Power International Holdings, Bv, participada pela GDF Suez e pela Marubeni, e a Endesa Generación, sendo que cada uma possui 50% do capital (**Central Termoelétrica do Pego, 2015**).

1.2.2. Processo de Produção de Energia

Neste subcapítulo é apresentada uma breve descrição do funcionamento da CTP. Na Figura 1, encontra-se o diagrama de fluxo do processo de produção.

A CTP utiliza como combustível carvão mineral. Este é importado de várias regiões do mundo, sendo proveniente, maioritariamente, da África do Sul e da Colômbia. Quando chega ao porto de Sines, é descarregado e, seguidamente, é transportado para a central por caminho-de-ferro, onde é descarregado (Figura 2).

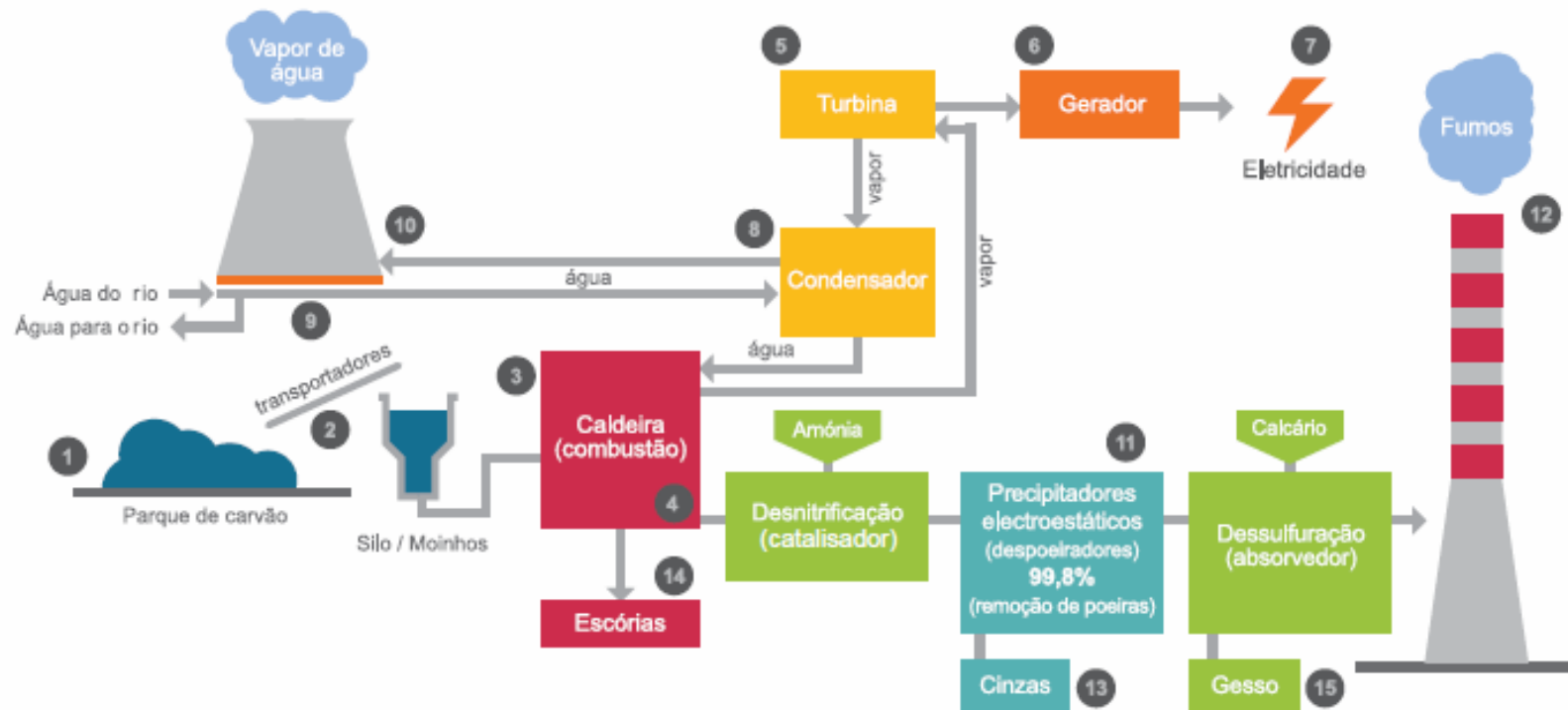


Figura 1: Esquema representativo do funcionamento da Central Termoelétrica do Pego (Central Termoelétrica do Pego, 2015).

Uma vez na central termoelectrica do Pego, o carvão é descarregado automaticamente pela parte inferior dos vagões do comboio e, de seguida, é encaminhado por telas de transporte para silos, no interior da instalação, ou para o parque de carvão (Figura 3). Aqui ele é compactado, e quando necessário, sofre aspersão com água para impedir a emissão de poeiras (Figura 1 - (1)).



Figura 2: Local onde é descarregado o comboio do carvão.

A partir desse ponto, o carvão é retirado do parque por uma máquina de retoma (Figura 3), sendo, novamente, transportado por telas de transporte cobertas (Figura 1 - (2)) para os silos que se encontram junto aos grupos geradores de vapor. Seguidamente, os silos efectuam uma descarga do carvão sobre os tapetes alimentadores, que o transportam aos moinhos, onde este é seco e reduzido a pó fino, para que seja possível verificar-se uma combustão completa. (Figura 1 - (3)).



Figura 3: Parque de carvão. Ao fundo da imagem é possível ver a máquina de retoma.

O ar quente que se encontra em circulação na parte superior do edifício da caldeira é aspirado por ventiladores de ar secundário, sendo feito passar pelos aquecedores de ar regenerativos, sendo, posteriormente, conduzido à câmara dos queimadores. Parte do ar debitado pelos ventiladores de ar secundário é impulsionado por ventiladores de ar primário e encaminhado aos moinhos, onde o combustível é simultaneamente seco e pulverizado. Este é, logo de seguida, transportado em suspensão para os queimadores. O carvão pulverizado inflama-se e é queimado na câmara de combustão da caldeira (Figura 1 - (4)), envolvida por painéis tubulares, onde circula água desmineralizada.

O vapor é separado da água ao nível do barrilete, passando, posteriormente, por diferentes sobreaquecedores. A partir desse ponto segue pelas tubagens de interligação para a turbina (Figura 1 - (5)). Nesta, a energia mecânica do movimento das pás é transmitida ao gerador (Figura 1 - (6)) convertendo-a em energia eléctrica (Figura 1 - (7)). Esta é convertida de 18 a 400 kV nos transformadores principais e escoada para a rede eléctrica nacional através da ligação da subestação do Pego à linha a 400 kV, Pego – Batalha e Rio Maior – Cedilho, onde estabelece interligação com a rede eléctrica espanhola.



Figura 4: Turbinas de baixa pressão.

Depois da sua expansão pelo corpo de alta pressão da turbina, o vapor regressa à caldeira onde é aquecido novamente no ressobreaquecedor voltando à turbina para se expandir nos corpos de média e baixa pressão (Figura 4). Por fim, escoar-se para o condensador (Figura 1 - (8)). O condensado é retirado do condensador utilizando bombas de extracção, regressando ao barrilete. Entretanto, este circulou, sucessivamente, através dos pré-aquecedores de baixa pressão, do desgaseificador, da bomba de alimentação da caldeira, dos pré-aquecedores de alta pressão e do economizador. Fecha-se, assim, o ciclo água/vapor de funcionamento de cada um dos grupos da Central.

A água que funciona como fluido refrigerante do condensador principal é aspirada da bacia das torres de refrigeração (Figura 1 - (9) e Figura 5.a), pelas bombas de circulação e conduzida aos condensadores, de onde volta às torres para arrefecimento (Figura 1 - (10) e Figura 5). Esta água circula em circuito fechado a fim de diminuir a quantidade de água utilizada directamente dos recursos hídricos naturais. As torres de refrigeração arrefecem esta água através da sua evaporação parcial, lançando para a atmosfera o vapor de água daí resultante.



Figura 5: a) - Bacia da torre de refrigeração; b) - Vista sobre as torres de refrigeração.

Da combustão resultam gases quentes, que, ao saírem da câmara de combustão, são aspirados pelos ventiladores de tiragem, passam pelo sobreaquecedor, ressobreaquecedor e pelo economizador, transmitindo calor ao vapor e à água que neles circula. Os gases de combustão são transportados por tubagens (Figura 6), para a cadeia de tratamentos a que são sujeitos. Nesta, começam por sofrer uma injeção de vapor de amónia (NH_3), passando por um reactor com catalisador, para favorecer a redução dos óxidos de azoto (NO_x) a azoto molecular (N_2) e a vapor de água (H_2O).

Seguidamente, passam pelos aquecedores de ar regenerativos, onde ocorre a transmissão de calor ao ar de combustão, e pelos precipitadores eletroestáticos – despoeiradores (Figura 1 - (11)), para redução do teor de partículas. Depois passam pelo absorvedor, ocorrendo a remoção do SO_2 por contacto directo com o calcário moído em suspensão aquosa (dessulfuração).

Por fim, os gases são lançados na conduta principal de fumos, sendo emitidos para a atmosfera através da chaminé (Figura 1 - (12)).



Figura 6: Conduatas que transportam os gases de combustão.

As cinzas volantes (Figura 1 - (13)), retidas são recolhidas em tremonhas, que se encontram localizadas no circuito dos gases quentes, principalmente nos precipitadores electrostáticos. De seguida, são conduzidas, por via pneumática, para um silo, onde são armazenadas até serem transportadas para o destino final.

Relativamente às escórias (Figura 1 - (14)), são removidas do fundo da câmara de combustão, no cinzeiro, são arrefecidas com recurso a água, sendo depois transportadas por camião para o aterro de resíduos da CTP.

O gesso resultante do processo de remoção do SO_2 (Figura 1 - (15)) é encaminhado para uma cadeia de secagem e armazenado temporariamente em silo, até ocorrer a sua expedição para valorização externa, ou, noutra situação possível, a sua deposição no aterro de resíduos da CTP (Central Termoelétrica do Pego, 2015).

1.2.3. Laboratório Químico

O LQCTP tem como principais competências o controlo da ITA, o condicionamento químico de diversos sistemas, assim como garantir o controlo das características do carvão, efectuar o controlo de qualidade das cinzas e o controlo químico do processo de dessulfuração.

Em Junho de 1998 o laboratório obteve por parte do, então, Instituto Português de Qualidade (IPQ), o certificado de laboratório acreditado para análises de carvão, sendo, na altura, o primeiro laboratório em Portugal acreditado nesta área, e, em Agosto de 2002, obteve a extensão da sua acreditação para análises de cinzas.

Após ter iniciado a sua caminhada no sentido do reconhecimento externo na competência, a actualização de procedimentos e aquisição de novos equipamentos e a introdução de melhorias contínuas no seu Sistema de Qualidade, tem garantido a manutenção da acreditação através de auditorias anuais realizadas pelo Instituto Português de Acreditação (IPAC) (**Central Termoelétrica do Pego, 2015**).

O LQCTP assegura as análises de quatro áreas: águas (rio, ITA, torres de refrigeração, circuito água-vapor, estator, caldeiras), carvão, cinzas e processo de dessulfuração.

As análises realizadas em cada área estão apresentadas na Tabela 1.

Tabela 1: Análises realizadas no LQCTP.

Áreas de análise		Parâmetros
Água	Água desmineralizada	pH, Condutividade, sílica.
	Círculo Água-Vapor (Semanal)	pH, Condutividade, sílica, hidrazina.
	Torres de refrigeração	pH, condutividade, alcalinidade, cloretos, dureza, cálcio, magnésio, oxidabilidade, sólidos (totais, dissolvidos e em suspensão), Sulfatos.
	Caldeiras auxiliares	pH, condutividade, hidrazina, amónia, sílica.
	ITA (mensal)	pH, condutividade, alcalinidade, cloretos, oxidabilidade, dióxido de carbono, dureza, cálcio, magnésio, sílica, turvação, sulfatos.
	Círculo Água-Vapor (Mensal)	pH, condutividade, sílica, hidrazina, amoníacos, cobre, ferro, cloretos, dureza.
	Refrigeração do estator	pH, condutividade, oxigénio, cobre, ferro.
	Rio (Mensal)	Temperatura, pH, condutividade, alcalinidade, cloretos, dureza (total, cálcio e magnésio), oxidabilidade, sílica, sulfatos, sólidos (totais, dissolvidos e em suspensão), turvação.
	Círculo Fechado (FGD)	pH, condutividade, hidrazina.
	Círculo fechado (PGB)	pH, condutividade, hidrazina, molibdatos, ferro e cobre.
	Vapor auxiliar	pH, condutividade, sílica, ferro.
FGD (Flue Gas Dessulfurisation)	Gesso	Humidade, cloretos, pureza, sulfitos, carbonatos.
	Reactores	Temperatura, pH, condutividade, densidade.
Carvão		Humidade total, humidade para análise, enxofre, azoto, hidrogénio, carbono, poder calorífico superior (PCS), cinzas e voláteis
Cinzas	Cinzas da produção (diário)	Teor de inqueimados
	Mensal	Inqueimados, granulometria, óxido de cálcio livre, sulfatos, cloretos, cálcio total.

No subcapítulo seguinte é abordado o funcionamento da ITA, que é onde se dá a produção de água desmineralizada, que como já foi referido é um dos objectos de estudo deste trabalho.

1.3. Funcionamento da Instalação de Tratamento de Água - ITA

Na ITA, é onde se dá a produção de água desmineralizada, a partir da água bruta, que é captada do rio Tejo. O conjunto de operações unitárias que existem nesta instalação encontra-se sequenciado na Figura 7.

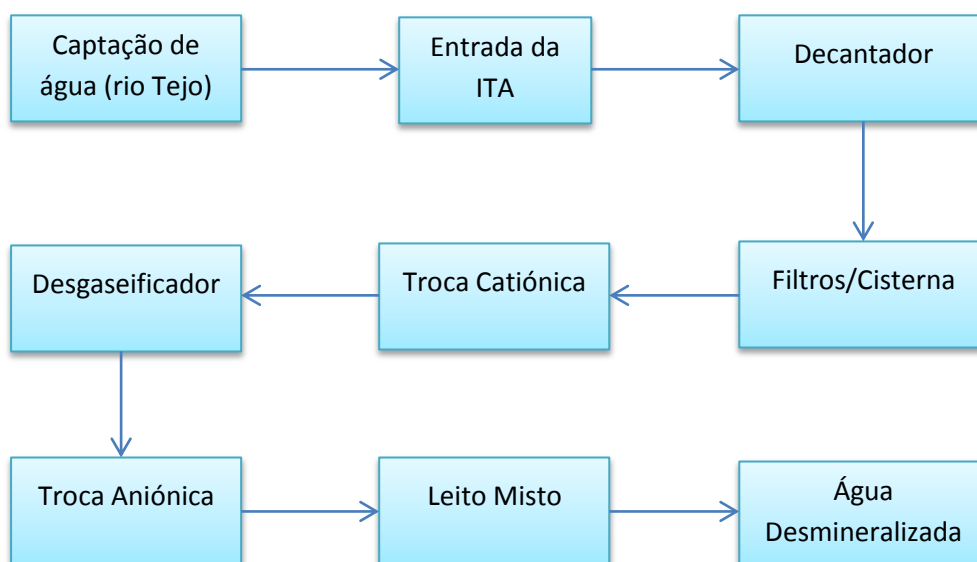


Figura 7: Esquema das operações unitárias existentes na ITA.

A quantidade de água que é captada do rio (Figura 8.a), e seguidamente transportada para a ITA (Figura 8.b), está, necessariamente, dependente das necessidades da instalação. Assim, o volume de água desmineralizada produzido também não é constante. Além disso, nem toda a água recolhida sofre desmineralização. Uma parte é tratada de modo a produzir água potável para utilizações sanitárias.



Figura 8: a) Local de captação de água no rio Tejo; b) Tubagens que conduzem a água bruta à ITA.

Na ITA, a água é transferida entre as várias operações unitárias com recurso a um diverso conjunto de bombas hidráulicas, sendo possível visualizar algumas delas na Figura 9.



Figura 9: a) e b) bombas utilizadas para o transporte da água no interior da ITA.

À entrada da ITA, a água apresenta, naturalmente, as qualidades de água do rio, podendo, no entanto, verificar-se ligeiras alterações em determinados parâmetros devido à sua passagem pelas diversas tubagens.

O primeiro conjunto de operações unitárias (decantação e filtração) (Figura 10 - a) e b) respectivamente), são designadas “operações de clarificação da água bruta”, e visam a eliminação dos sedimentos e matéria orgânica, que são responsáveis pela turvação da água. Obtém-se, assim, água clarificada. O controlo da concentração de sólidos na ITA é feito pela análise da turvação. No final destas operações constata-se que a oxidabilidade da água é menor, uma vez que uma parte considerável dos sólidos removidos é matéria oxidável.

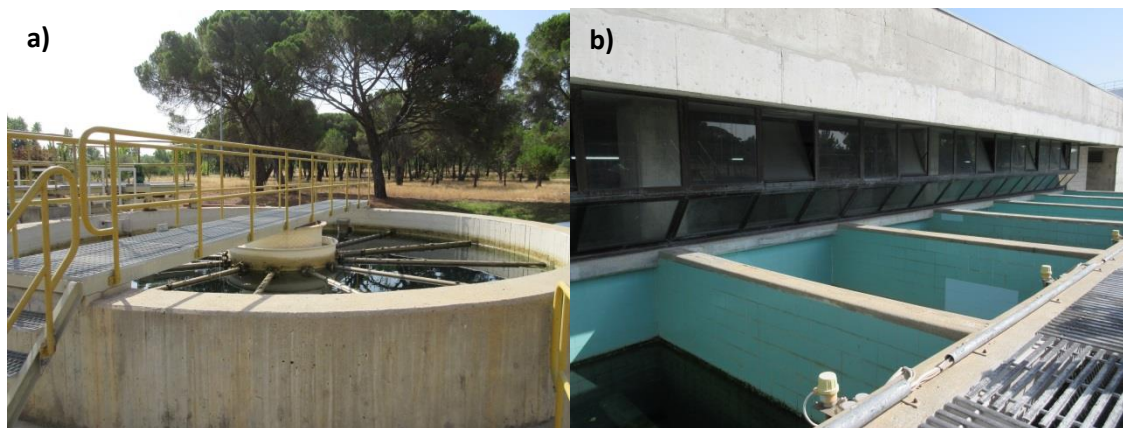


Figura 10: a) Decantador; b) Filtros da ITA.

Procede-se à remoção dos compostos orgânicos, através das operações de clarificação de água e também da operação de desgaseificação, pois estes degradam-se na caldeira, originando ácidos orgânicos. O baixo pH que resulta deste processo pode ser bastante prejudicial. Os ácidos orgânicos e o dióxido de carbono produzido pela decomposição podem transitar para o vapor, e, nas turbinas, promovem a corrosão das lâminas (Vladana et al, 2011).

1.3.1. Decantação

O princípio de funcionamento de um decantador assenta na utilização da força da gravidade para separar a matéria sólida em suspensão (mais densa) presente na água, recolhendo como produto de topo a água clarificada e de fundo as lamas.

Contudo, esta separação depara-se com um grande inconveniente. Os sólidos responsáveis pela turvação das águas captadas são, essencialmente, partículas coloidais com tamanhos na ordem dos nanómetros, repelindo-se entre si, pelo que, a sua sedimentação tem uma velocidade média na ordem de ano/metro. Por este motivo, é

necessário recorrer a métodos químicos para concentrar os colóides e, assim, poder aumentar a velocidade de sedimentação. Estes processos de aglomeração de partículas designam-se métodos de coagulação-floculação.

A coagulação é o fenómeno de alteração química da superfície das partículas envolvendo mecanismos de adsorção, ou agregação, onde existe a anulação das forças repulsivas, ou em que se actua sobre a hidrofília dos colóides. Envolve a adição de compostos conhecidos como coagulantes. Os principais factores que afectam a coagulação são a natureza da matéria em suspensão, a temperatura, o pH e o contacto entre os reagentes e os sedimentos.

A matéria em suspensão pode ser de natureza inorgânica ou orgânica, geralmente sob a forma de colóides. Estes são tanto mais difíceis de aglomerar quanto mais turvas forem as águas. O que é um sinal de elevado conteúdo em matéria orgânica e baixo conteúdo em matéria inorgânica.

O processo de decantação é favorecido pela temperatura, pois esta promove a formação de colóides.

O pH desempenha um papel importante nos fenómenos de coagulação-floculação. Os grupos OH^- da camada iónica são mais facilmente eliminados aumentando a concentração de H^+ , o que diminui a estabilidade da suspensão coloidal. Paralelamente é preferível que os valores de pH se encontrem dentro da zona de mínima solubilidade dos catiões metálicos do coagulante utilizado.

Uma vez conseguida a coagulação, procede-se, então, à floculação. Este processo consiste na adição de substâncias floculantes que promovem a aglomeração efectiva dos colóides, desestabilizados pela acção dos coagulantes, formando-se partículas com massa suficiente para sedimentar. Os floculantes são indispensáveis uma vez que os coagulantes não formam produtos facilmente separáveis da água clara (Tecnatom S.A., 1996).

1.3.2. Filtração

A filtração é um procedimento em que se promove a passagem de uma mistura sólido-líquido através de um meio poroso – meio filtrante – que retém os sólidos – bolo (ou lamas), deixando passar o líquido – filtrado.

O meio filtrante pode ser do tipo tela filtrante, ou leito filtrante. Assim, os métodos de filtração de águas podem classificar-se em dois grandes grupos: filtração superficial, ou sobre suporte (tela), em que a matéria em suspensão a separar tem um tamanho superior às dimensões dos poros da tela filtrante, pelo que estas partículas ficam retidas na superfície do filtro, formando um bolo (lamas); e filtração em profundidade, ou sobre leito filtrante, em que, neste caso, as partículas em suspensão têm um tamanho menor que os “diâmetros” dos poros do leito filtrante, ficando retidas ao longo do leito de filtração.

Em ambos os casos é importante referir que a perda de carga através do filtro é proporcional à velocidade de filtração – relação entre o caudal de água a tratar e a área de secção recta livre do filtro (área perpendicular ao escoamento) - e também directamente proporcional à viscosidade dinâmica e à resistência do meio.

A frequência das lavagens dos filtros depende da natureza da água filtrada. Habitualmente toma-se como referência a perda de carga, procedendo-se à lavagem quando é ultrapassado um limite de perda de carga previamente estipulado. Outro método possível passa por fixar um determinado volume de água a filtrar. Este método é recomendado para caudais de água variáveis, permitindo fixar a qualidade da água obtida através do filtro, nas condições habituais de exploração (**Tecnatom, S.A., 1996**).

1.3.3. Resinas de Troca Iónica e Desgaseificação

Após o procedimento de clarificação da água, esta é sujeita a operações unitárias que visam a remoção dos iões dissolvidos. Para tal, a ITA dispõe de colunas com resinas de troca iónica, internamente conhecidas como “catião”, “anião” e “leito misto”. Existe, ainda, uma operação de desgaseificação entre a passagem da água em cada uma das torres com resinas. Nestes processos, pretende-se reduzir substancialmente a dureza

da água, removendo os iões cálcio e magnésio, reduzir o teor de cloretos, eliminar a alcalinidade total e reduzir o teor de sulfatos e de sílica solúvel.

Na passagem da água pelas resinas de troca catiónica (Figura 11) ocorre uma diminuição da dureza e da alcalinidade da água.

A dureza diminui ligeiramente a solubilidade da sílica, aumentando a sua taxa de polimerização (Ueda et al., 2003), e também é caracterizada pela formação de depósitos nas tubagens e equipamentos. Daí a importância da sua remoção.

O controlo da alcalinidade, e conseqüentemente a sua diminuição é importante, pois a alcalinidade é um indicador da concentração de hidróxidos, carbonatos, bicarbonatos alcalinos ou alcalinos-terrosos, que contribuem para a formação de incrustações nas paredes metálicas dos equipamentos.



Figura 11: Colunas com as resinas catiónicas.

Após passagem através da resina catiónica, a água é submetida a uma desgaseificação (Figura 12), ou seja, os gases dissolvidos na água são removidos. Trata-se de uma medida de prevenção de oxidação da caldeira.

Detalhando, pode referir-se que os desgaseificadores são utilizados em aplicações de desmineralização para remover o dióxido de carbono (CO_2) da água, após se dar a passagem pelas resinas de troca catiónica. Também são uma forma de remover o sulfureto de hidrogénio e compostos orgânicos voláteis (COV). A água bruta tem, por natureza, uma determinada concentração de CO_2 , devido à decomposição de vegetação no solo e resultante da respiração dos organismos aquáticos. O CO_2 provoca elevada corrosão no cimento, tubagens e equipamentos, daí a importância da sua remoção.



Figura 12: Desgaseificador da ITA.

Após este procedimento, dá-se a passagem pelas resinas de troca aniónica (Figura 13). Aqui é removida a sílica solúvel. A sua remoção é muito importante, pois

esta tem tendência a formar depósitos nas paredes dos equipamentos e das tubagens. Além disso, quando a água entra em ebulição na caldeira, a sílica presente tem um elevado efeito abrasivo sobre as paredes metálicas e, sendo arrastada na conduta de vapor, irá provocar desgaste nas pás das turbinas. Contudo, não só a sílica é removida nesta etapa, mas também os sulfatos e os cloretos sofrem uma redução.

A captura destes iões é importante porque, no caso do ião cloreto, num ambiente de alta pressão, este é extremamente reactivo, favorecendo o aumento do processo de corrosão (Vladana et al, 2011). Deste modo, a presença de ião cloreto é utilizada como indicador para a pureza do vapor.



Figura 13: Colunas com resinas catiónicas.

Relativamente aos sulfatos, a sua presença em solução traduz-se num aumento da solubilidade da sílica (Marshall e Warakomski, 1980), portanto é importante que se verifique a sua redução.

Por fim, após a passagem pelas resinas de troca iónica, tem-se a passagem pelo leito misto (Figura 14), que funciona como um afinamento deste processo de desmineralização, uma vez que no leito misto existem em simultâneo resinas de troca aniónica e catiónica.



Figura 14: Colunas com as resinas de leito misto.

Também se torna importante o controlo, em todas as operações unitárias, dos valores de pH e de condutividade.

Os valores óptimos de pH para a prevenção da corrosão encontram-se compreendidos na gama de 8.8 a 9.2. Trata-se de um parâmetro que dá uma indicação simples de todos os compostos e produtos das reacções ácidas e básicas, presentes na água e vapor. Para valores mais baixos de pH existe uma maior corrosão nos tubos do CAV (Vladana et al, 2011).

As medições de condutividade são simples. É um parâmetro cumulativo, detecta todas as formas iónicas (por exemplo impurezas inorgânicas: Na^+ , K^+ , Cl^- , SO_4^{2-} , NO_3^-) dissolvidas na água (Vladana et al, 2011).

No final deste processo, tem-se como produto água desmineralizada, que é armazenada em tanques (Figura 15.a) e b)), até se verificar a necessidade da sua utilização no processo produtivo.



Figura 15: a) e b) tanques onde é armazenada a água desmineralizada produzida.

Como foi perceptível, na ITA, e em toda a instalação, o parâmetro alvo de maior atenção e controlo é a sílica. Isto deve-se à influência de degradação que este composto tem, principalmente, sobre as pás das turbinas. Por este motivo, o estágio envolveu uma pesquisa bibliográfica sobre a sílica, cujo resultado se apresenta no subcapítulo 1.4.

1.4. Sílica e Processos Para a Sua Remoção

A sílica pode ser encontrada em formas solúveis, coloidais e suspensas. No entanto, em águas naturais, existe na forma de ácido monossilícico, que pode ser estável durante um longo período de tempo, se a sua concentração for inferior a 100 mg/L a 25°C. Para maiores concentrações de sílica pode ocorrer o aparecimento de polímeros, colóides e partículas suspensas. Verificou-se que, na ausência de sais e a um intervalo de pH 7-10, os colóides esféricos podem crescer sem agregação. Quando os sais estão presentes e para valores de pH inferiores a 3 ou na gama de 7-10, verifica-se que os colóides podem formar agregados e possivelmente formar géis. Os ácidos monossilícicos e disilícicos, caracterizados pela sua reacção rápida com ácido molibdeno, tomam a designação de sílica reactiva. As formas poliméricas e colóides assumem a designação

de sílica não reactiva. Assim, o termo sílica solúvel inclui as formas reactivas e poliméricas dissolvidas (**Bem Sik Ali et al, 2004**).

Este elemento químico pode combinar-se com uma ampla variedade de elementos, produzindo-se, por exemplo, os chamados silicatos, e, a partir destes, ou mesmo da própria sílica, podem formar-se depósitos (como por exemplo: sílica - SiO_2 e meta silicato nonahidratado - $\text{Na}_2\text{SiO}_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$). Os depósitos de silicatos, que são definidos pelo seu forte carácter aderente, podem formar-se, preferencialmente, nos sistemas de arrefecimento de água, tubos da caldeira e nas pás da turbina. Estes depósitos são inertes à maioria dos produtos químicos de limpeza, com excepção do ácido fluorídrico. Este composto é extremamente perigoso e torna a prevenção da formação de depósitos de sílica ainda mais importante (**Vladana et al, 2011**).

1.4.1. Solubilidade da Sílica

A solubilidade da sílica é influenciada por diversos factores. O primeiro aqui considerado, é o efeito da temperatura. A solubilidade da sílica aumenta com a temperatura, e a extensão do seu efeito na solubilidade depende da forma da sílica presente, a qual é, por sua vez, muito influenciada pelo valor de pH. Por exemplo, o quartzo tem um limite de solubilidade de 6 mg/L a 25°C, mas a 84°C, a solubilidade aumenta cerca de quatro vezes, para o valor de 26 mg/L. A sílica amorfa é menos sensível a alterações de temperatura, apresentando uma solubilidade de 115 mg/L a 25°C. Quando a temperatura é elevada a 100°C, a solubilidade aumenta para 370 mg/L (**Dove et al., 2008**). A influência da temperatura na solubilidade da sílica tem sido alvo de variadíssimos estudos. Assim, é possível correlacionar as solubilidades para um dado intervalo de temperaturas (**Nordstrom et al., 1990**) e de pressões (**Eikenberg, 1990**), sendo apresentado o resultado da correlação com a temperatura na Figura 16.

Enquanto a solubilidade da sílica aumenta com o aumento da temperatura, muitos silicatos de metais têm uma solubilidade inversamente proporcional ao aumento da temperatura. Ou seja, alguns silicatos comuns, tais como a wollastonita, apresentam uma diminuição da solubilidade com o aumento da temperatura (**Clark, 1948**), o que conduz a uma aparente diminuição na solubilidade total da sílica. Concluindo, com o

aumento da temperatura da solução pode aumentar a solubilidade da sílica, diminuindo, assim, o potencial para a formação de depósitos.

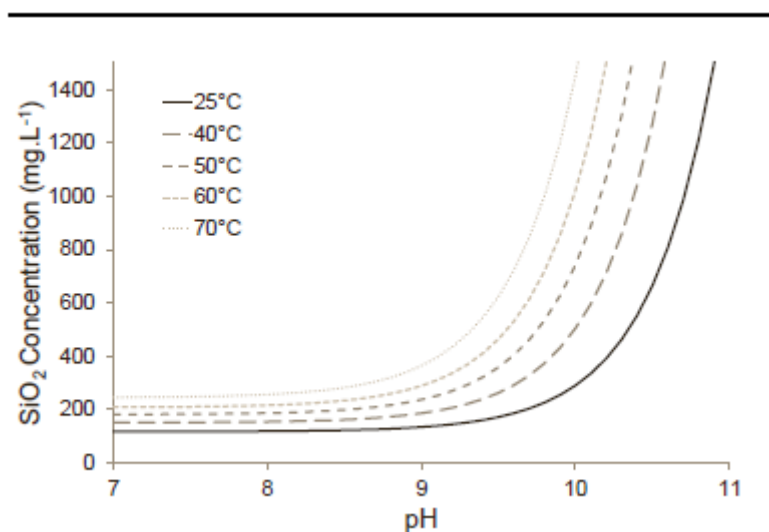


Figura 16: Influência da temperatura na solubilidade da sílica amorfa com base na constante de solubilidade da sílica amorfa (Milne et al, 2014).

Outro parâmetro que tem uma influência significativa na solubilidade da sílica é o pH.

O efeito do pH sobre a solubilidade de sílica é ilustrado na Figura 17, ao longo do intervalo de pH de 7 a 11. A solubilidade é marcada por uma série de diferentes formas de sílicas amorfas com a formação de espécies cristalinas, tais como quartzo, que são cineticamente desfavoráveis (Iler, 1979). Iler mostrou que a solubilidade assume valores de cerca de 150 mg/L para um valor de pH de 2. Após uma diminuição, atinge-se um valor mínimo de cerca de 100 mg/L entre pH 7 e 8 (Ning et al., 2010). A partir do valor mínimo, a solubilidade aumenta rapidamente com o aumento do pH (pH 9: 138 mg/L, pH 10,6: 876 mg/L) (Ning et al., 2010).

A razão para o aumento da solubilidade com o pH é geralmente explicada pela formação de compostos iônicos como $H_3SiO_4^-$ e $H_2SiO_4^{2-}$ (Eikenberg, 1990). É possível, usando equilíbrios químicos, modelar (aproximadamente) a solubilidade da sílica na ausência de quaisquer outros sais (Figura 17). Os pontos do gráfico representam dados experimentais obtidos por alguns investigadores, conforme identificado por Eikenberg (1990). Em geral, a modelação, utilizando apenas os dois

aniões de silicato H_3SiO_4^- e $\text{H}_2\text{SiO}_4^{2-}$, apresenta uma boa concordância com valores experimentais (Eikenberg, 1990). As exceções são os dados de Goto (Goto, 1955) e Iler (Iler, 1979), que apresentam solubilidades significativamente mais elevadas que outros modelos apresentados. Este facto deve-se a outras espécies químicas, que, potencialmente, se podem formar (tais como os dímeros $\text{Si}_2\text{O}_2(\text{OH})_5^-$ e $\text{Si}_2\text{O}_3(\text{OH})_4^{2-}$), que aumentam, ainda mais, a solubilidade.

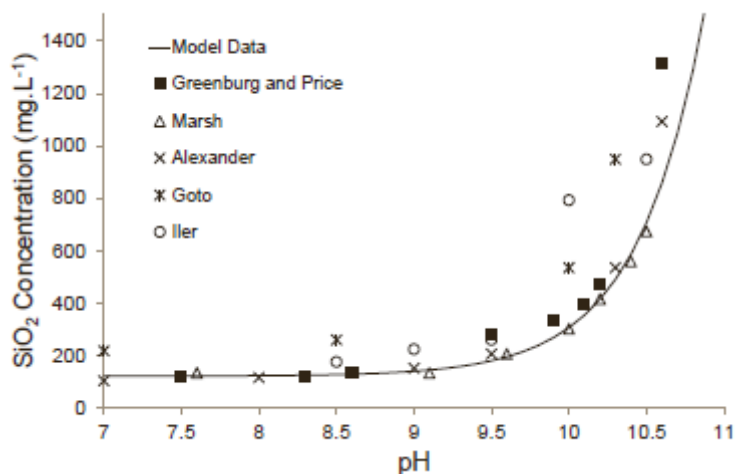


Figura 17: Dependência do pH na solubilidade da sílica amorfa para um intervalo de pH de 7 a 11. A linha representa uma estimativa com base na constante de solubilidade para a sílica amorfa como contida na base de dados USGS PHREEQC (v 2.18.5570). Os pontos representam os valores experimentais de investigadores, publicados num apêndice de Eikenberg, 1990, (Milne et al, 2014) .

No caso da dureza, esta diminui ligeiramente a solubilidade da sílica, aumentando a sua taxa de polimerização (Ueda et al., 2003). Alguns estudos têm tentado separar o efeito do magnésio e do cálcio, contudo, os resultados são geralmente inconclusivos, existindo alguns estudos que indicam que a presença de magnésio leva a taxas de polimerização ligeiramente mais rápidas (Sheikholeslami et al., 2001, 2002). A solubilidade é aparente e diminuiu com a formação de silicatos de cálcio e magnésio, bem como a adsorção de ácido silícico em hidróxido de magnésio e carbonato de cálcio.

Relativamente à presença de sulfatos em solução, verifica-se um aumento da solubilidade da sílica (Marshall et al, 1980) com a sua presença.

Em resumo, o aumento da força iónica, ou da salinidade, traduz-se na diminuição da solubilidade da sílica e, portanto, aumenta o potencial de formação de depósitos.

Assim, justifica-se o investimento em operações unitárias para a remoção de sílica da água. Algumas operações ainda são utilizadas em pequena escala, mas têm potencial para virem a ser utilizadas em maior escala.

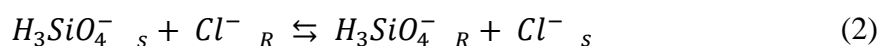
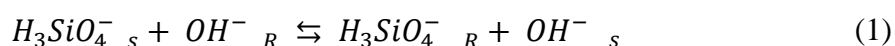
1.4.2. Processos de Remoção de Sílica Presente na Água

O processo mais utilizado para remoção da sílica das águas envolve a utilização das resinas de troca iónica. Aliás, é este o processo utilizado na ITA da CTP, como anteriormente já foi referido.

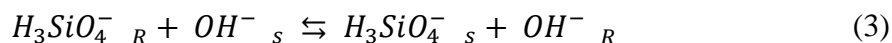
1.4.2.1. Resinas de Troca Iónica

Os processos de troca iónica já se encontram bem estabelecidos no tratamento de água, ou seja, na remoção de espécies iónicas não desejadas. Os sistemas encontram-se geralmente alojados numa coluna, que é preenchida com resinas de troca activa. Estas mesmas resinas são especificamente seleccionadas para adsorver as espécies necessárias. O processo de tratamento funciona pela passagem do líquido através da coluna, onde este entra em contacto com o material activo (as resinas). As espécies iónicas indesejáveis, que se encontram dissolvidas em solução, são adsorvidas selectivamente à superfície (Milne et al, 2014).

As resinas utilizadas baseiam-se num esqueleto polimérico reticulado designado de "matriz". Mais comumente, esta matriz é composta por poliestireno reticulado com divinilbenzeno. Existem permutadores de ácidos fortes ou fracos e permutadores de cationes e aniões, de base forte ou fraca. A remoção de sílica é um caso específico de troca aniónica e é tipicamente realizada com uma resina de base forte na forma de hidróxido. Assim, a sílica actua como um ácido muito fraco, a reacção para a sua remoção encontra-se nas equações 1 e 2:



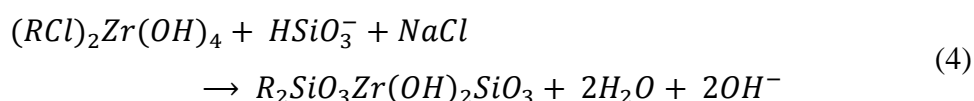
As resinas de troca aniónica são comumente regeneradas com soda cáustica, de acordo com a equação 3:



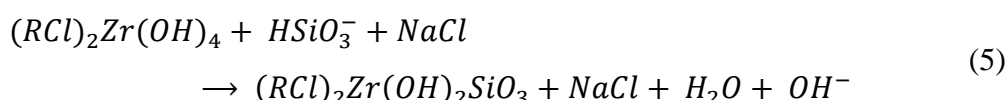
Nas equações acima, o subscrito "R" refere-se a permutador de iões (resina) e "S" para a fase móvel (solução).

O tipo de resina de permuta iónica a utilizar depende das espécies que se pretendem remover da água. Como o ácido silícico é um ácido fraco, as resinas de bases forte de troca aniónica, normalmente as de hidróxido, são as mais adequadas (**Ben Sik Ali et al., 2004**). O processo está limitado pelo número de locais disponíveis na resina activa, por isso, é importante que a resina tenha uma grande área de superfície, com o maior número possível de locais activos para se dar a permuta iónica. A regeneração remove o ácido silícico adsorvido e substitui-o com iões hidroxilo, que podem ser reutilizados novamente para mais adsorção de sílica.

Em termos práticos, o processo de permuta iónica sofre interferência de outras espécies aniónicas, levando a uma redução da eficiência de remoção de sílica (**Ben Sik Ali et al., 2004**). Têm sido feitos estudos para melhorar esta eficiência por impregnação da resina com hidróxido de zircónio (**Oohara et al, 2000; Ryabinin et al., 1972; Kishi et al, 2007**), hidróxido de ferro (**Gottlieb et al, 2010**), sais de alumínio (**Tsukamoto, 1976**) e sais de molibdénio (**Shimono, 1985**). Na ausência de outros sais o processo de permuta iónica que ocorre com zircónio impregnado nas resinas, é descrito pela equação 4 (**Ryabinin et al., 1972**):



Enquanto na presença de sais de cloreto, a reacção que se verifica é a representada na equação 5 (**Ryabinin et al., 1972**):



A presença de hidróxido de zircónio torna a resina mais selectiva, tornando assim o processo mais restrito a determinados iões específicos.

O processo de regeneração das resinas de permuta iónica pode ser difícil, pois é um processo fortemente influenciado pela temperatura. Existe um conjunto de estudos que demonstraram que a regeneração a 15°C foi ineficiente, enquanto a 35°C é eficiente, obtendo-se uma regeneração de quase 100% (**Tsukamoto, 1980**).

Acredita-se que, geralmente, os processos de troca iónica podem apenas remover sílica reactiva. Contudo, uma quantidade muito pequena de colóides de sílica também é removida por filtração. Entretanto, os testes laboratoriais de Agui et al. (1993) afirmam que é possível reduzir o total de sílica e remover sílica coloidal aniónica usando uma resina de troca iónica de base forte. Estes propuseram um mecanismo onde a sílica coloidal é adsorvida à superfície da resina, despolimeriza os colóides para formar sílica iónica, que é, então, trocada com grupos hidroxilo em solução. Os resultados mostram que a concentração de sílica total reduz rapidamente, e a quantidade de sílica removida foi superior à capacidade prevista da resina para a remover. Acredita-se que este aumento de capacidade pode ser devido às partículas coloidais que não estão totalmente dissolvidas. Da gama de resinas testadas, as macro reticulares mostraram ser mais eficientes, devido à sua grande porosidade (**Agui et al., 1993**).

Em locais remotos, as resinas de troca iónica para a remoção de sílica são possibilidades muito interessantes e semelhantes à adsorção. A regeneração elimina os problemas associados com os resíduos sólidos, mas gera um novo fluxo de líquido.

1.4.2.2. Precipitação Alcalina

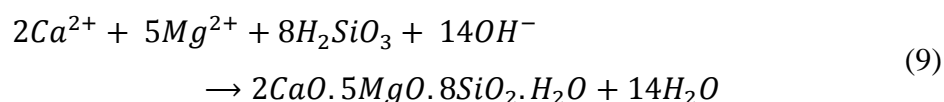
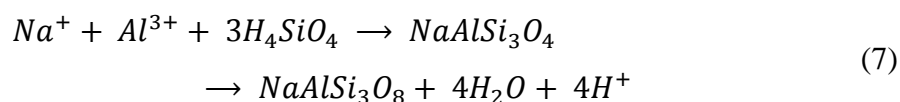
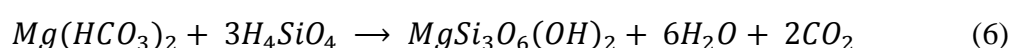
Com base na análise da literatura, uma das técnicas mais fortemente investigadas no que diz respeito à remoção de sílica é a utilização do efeito do pH para induzir a precipitação. O processo mais amplamente usado, neste caso, é o “amolecimento cal/soda”. Nesta técnica, a cal (óxido de cálcio - CaO ou hidróxido de cálcio - Ca(OH)₂) é utilizada para elevar o pH e iniciar a precipitação de sais de cálcio e de magnésio. O carbonato de sódio (NaCO₃) é, então, adicionado para precipitar o cálcio excedente, adicionado através da utilização de cal.

Por vezes, um sal à base de alumínio (alum ou policloreto de alumínio) é adicionado para auxiliar a coagulação do precipitado e, conseqüentemente, melhorar a eficiência de remoção global. Este tratamento traz, como vantagem adicional, a remoção

de alguns sais responsáveis pela dureza. Contudo, deve ser cuidadosamente controlado, para que se obtenha a máxima eficiência na remoção da dureza, particularmente devido ao uso de um sal de cálcio para aumentar inicialmente o pH

Usando esta técnica, a remoção de sílica ocorre com os aumentos de pH e só é realmente significativa acima de pH 10 (**Gabelich et al., 2007**).

O mecanismo de remoção é normalmente apresentado e discutido em associação com o processo de polimerização. A precipitação de silicatos dá-se de acordo com as seguintes reacções de precipitação (equações 6, 7, 8 e 9) (**Sheikholeslami et al., 2001**):



Há, também, evidências que sugerem que o pH acima de 10,6 induz a precipitação de hidróxido de magnésio, ocorrendo a adsorção de sílica sobre a superfície recém-formada, ou a formação de silicatos de magnésio (**Rahardianto et al., 2007**). Contudo, outros investigadores observaram que esta técnica pode ser de difícil controlo (**Vani et al., 2002**). Quando o pH é bem controlado, as eficiências de remoção de sílica encontram-se no intervalo de 96 a 100%, havendo mesmo estudos que referem que a sílica era indetectável na água no final do tratamento (**Ning et al., 2006**).

1.4.2.3. Adição de Sais Metálicos

A presença de vários metais em soluções de sílica pode resultar na formação de precipitados de silicatos de metal. Este facto tem sido utilizado na pesquisa de novas técnicas para a remoção de sílica.

Os catiões polivalentes também são capazes de formar uma ponte entre as partículas de sílica coloidal, permitindo a sua fácil remoção. Os catiões de metal são

igualmente capazes de reduzir a solubilidade da sílica, forçando, assim, a formação de um precipitado amorfo (Milne et al, 2014).

1.4.2.4. Electrocoagulação

A electrocoagulação está relacionada com a adição de um metal, em que se tira partido da dissolução de cations polivalentes para agirem como pontes entre partículas de sílica coloidal, facilitando a sua remoção.

Esta técnica utiliza um circuito eléctrico, que faz passar corrente eléctrica através de uma solução contida entre duas placas metálicas paralelas. Neste circuito ocorre a perda do ânodo, normalmente de alumínio ou de ferro, formando-se, *in situ*, uma solução dos respectivos iões metálicos.

O processo pode remover qualquer tipo de partícula, que é mantida em suspensão por meio de repulsão. Os hidróxidos de metal formados *in situ* são muito mais eficazes para a remoção de sílica comparativamente com os óxidos preparados e adicionados (Bond e Veerapaneni, 2007). Uma vez as forças de repulsão superadas, ou as pontes entre colóides se começarem a formar, as partículas menores agregam-se, permitindo, assim, serem facilmente removidas da solução, através de sedimentação ou filtração. Para a remoção de sílica são utilizados eléctrodos de alumínio, uma vez que o hidróxido de alumínio formado tem uma capacidade de coagulação mais elevada, em comparação com os óxidos de ferro e de cobre (Potapov et al., 2002).

Este processo já é usado para remover sílica à escala industrial. Den e Wang (2008) mostraram que a electrocoagulação pode ser utilizada para remover colóides e, também, formas reactivas de sílica, atingindo 80% de eficiência na remoção de sílica dissolvida a partir água salobra.

Em estudos à escala laboratorial, em que foi utilizada uma configuração bipolar com eléctrodos de alumínio, conseguiu-se uma remoção ideal com uma corrente de 0,5 A (Den e Wang, 2008).

1.4.2.5. Adsorção

A sílica na forma monomérica é iónica e é removida da solução por adsorção em locais activos na superfície de um material adsorvente. O material adsorvente tem de ser escolhido especificamente para interagir com a sílica. Após a sílica ser removida da solução, o adsorvente pode ser regenerado e, possivelmente, reutilizado. O ácido silícico é a forma móvel de sílica em solos, tendo sido identificado que uma gama de minerais de silicatos, em especial argilas, é formada a partir da adsorção de ácido silícico em óxidos e hidróxidos de metais (**Hingston e Raupach, 1967**).

O local de adsorção em óxidos e hidróxidos de metal é no grupo M-O-H, que se estende a partir da superfície. Estes locais podem ser catiónicos, aniónicos ou neutros, dependendo do pH local. As reacções podem ocorrer de uma forma semelhante à da polimerização, em que uma reacção de condensação ocorre na superfície do óxido/hidróxido de metal, resultando na libertação de uma molécula de água.

Numa superfície neutra, a adsorção do ácido monosilícico ocorre de acordo com equações químicas apresentadas na Figura 18. Ambas as espécies neutras e aniónicas podem ser formadas durante o processo de adsorção, mas a relação entre as duas é altamente dependente das espécies metálicas. Por exemplo, o hidróxido de alumínio constitui eficazmente apenas as espécies aniónicas na sua superfície, enquanto o hidróxido de ferro (III) origina uma distribuição entre a espécie aniónica e a espécie neutra (**Dietzel, 2002**).

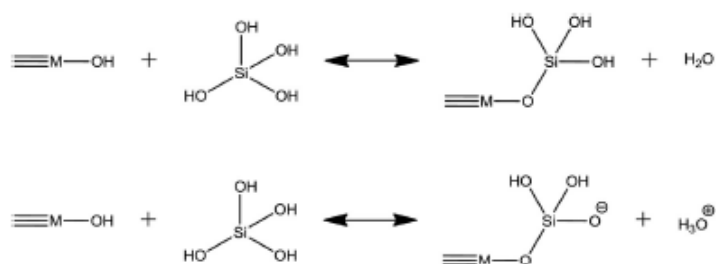


Figura 18: Esquema de reacção de adsorção de ácido monosilícico na superfície de um hidróxido de metal. Na segunda reacção tem o caso de quando o pH é baixo (Milne et al, 2014).

1.4.2.6. Electrodiálise Reversa

A electrodiálise reversa (EDR) opera segundo os princípios da atracção e repulsão electrostática. Sendo necessário para o seu funcionamento um ânodo e um cátodo assim como membranas de troca aniónica e catiónica.

Assim neste processo ocorre a migração dos constituintes, incluindo a sílica, de acordo com as cargas aplicadas. Ou seja, quando é aplicada uma carga eléctrica, existe a migração de espécies catiónicas através da membrana catiónica em direcção ao cátodo e a migração de espécies aniónicas através da membrana aniónica, em direcção ao ânodo. Isto permite, que a partir do interior do módulo de membranas, seja recolhida uma corrente de água isenta de iões. Já junto às membranas são recolhidas correntes de água concentrada com os iões recolhidos.

Como a EDR é uma técnica iónica de forte dependência da carga, a sílica é geralmente apenas removida quando esta se encontra na sua forma aniónica.

Uma das principais preocupações existentes neste processo é a potencial formação de incrustações nas membranas, devido ao forte carácter de adesão da sílica, especialmente da sílica coloidal (**Oren et al., 2010**). Contudo, o sistema de EDR utiliza polaridade eléctrica reversa para controlar continuamente as deposições e incrustações. Ou seja, ocorre a inversão das polaridades nas membranas, mudando o sentido do movimento dos iões dentro do módulo de membranas, e assim é controlada a formação de filmes e incrustações.

1.5. Redução das Emissões Gasosas

Devido a uma política de melhoria contínua, e também às preocupações com o meio ambiente, assim como com o cumprimento das obrigações legais a que está sujeita, a empresa Tejo Energia/Pegop decidiu proceder à implementação de um projecto de redução de emissões, designado por LCPD (Large Combustion Plant Directive).

Na base deste projecto estiveram os requisitos legais que constam da Directiva 2001/80/CE, relativa à “limitação de emissão de certos poluentes para a atmosfera

provenientes das grandes instalações de combustão”, que, aliás, foi transporta para legislação nacional através do Decreto-Lei nº 178/2003 de 5 de Agosto, que, entretanto, foi revogado pelo Decreto-Lei nº 127/2013 de 30 de Agosto.

Com a implementação do referido projecto, registou-se uma significativa diminuição das emissões para a atmosfera de dióxido de enxofre (SO₂), de óxidos de azoto (NO_x) e de partículas. A implementação do projecto LCPD envolveu um investimento de cerca de 170 milhões de euros.

1.5.1. Objectivos do Projecto

O principal objectivo que se pretendeu atingir com a implementação do projecto foi, como já referido, a redução das emissões gasosas da Central, de forma a respeitar a legislação em vigor. Contudo, aquando da fase de elaboração do projecto, constatou-se que, com algum investimento adicional na redução de NO_x, se poderiam obter benefícios ambientais significativos, tendo sido estabelecido um objectivo mais ambicioso de, em 2009, atingir os valores de emissão que a legislação só exigiria em 2016. Assim, foram estabelecidos valores (Tabela 2) a serem cumpridos na chaminé da Central. (**Tejo Energia – Objectivos do Projecto, 2015**).

Tabela 2: Valores máximos de emissão estabelecidos pela CTP e valores atingíveis com a implementação do projecto LCPD. (Tejo Energia – Objectivos do projecto, 2015).

	Valor Máximo Após 2008 (mg/Nm ³)	Valor Máximo Após 2016 (mg/Nm ³)	Valores Atingíveis (mg/Nm ³)
Emissões de SO₂	400	400	≤ 200
Emissões de NO_x	500	200	≤ 200
Emissões de Partículas	50	50	≤ 20

1.5.2. Tecnologias Implementadas

Desnitrificação

A Redução Catalítica Selectiva (SCR – Selective Catalytic Reduction), é a tecnologia utilizada para a redução dos teores de óxidos de azoto (NO_x) nos efluentes gasosos e foi a primeira vez implementada em Portugal através deste projecto.

O princípio básico da SCR é a redução dos óxidos de azoto (NO_x) a azoto (N_2) e água (H_2O), através da reacção do NO_x com amónia (NH_3) num leito catalisador.

A Redução Catalítica Selectiva é realizada através da injeção de amónia a montante do reactor com catalisador, obtendo-se uma mistura homogénea com os gases. Esta atravessa o reactor que contém o catalisador, ocorrendo a conversão.

O catalisador tem a forma de blocos em ninho de abelha, ou placas (Figura 19), os quais estão colocados numa câmara localizada à saída da caldeira, como se pode verificar na Figura 20, e é constituído por compostos à base de dióxido de titânio e pentóxido de vanádio. Com esta tecnologia, obtém-se uma redução de mais de 75% relativamente às emissões anteriores (**Tejo Energia – Tecnologias a Implementar, 2015**).

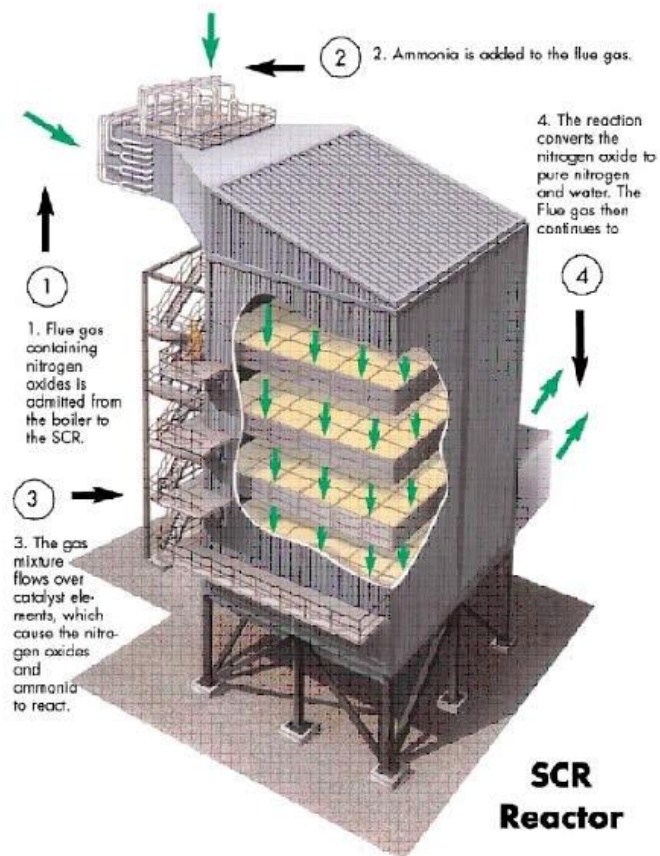


Figura 19: Esquema do Reactor SCR (Tejo Energia – Tecnologias a Implementar, 2015).

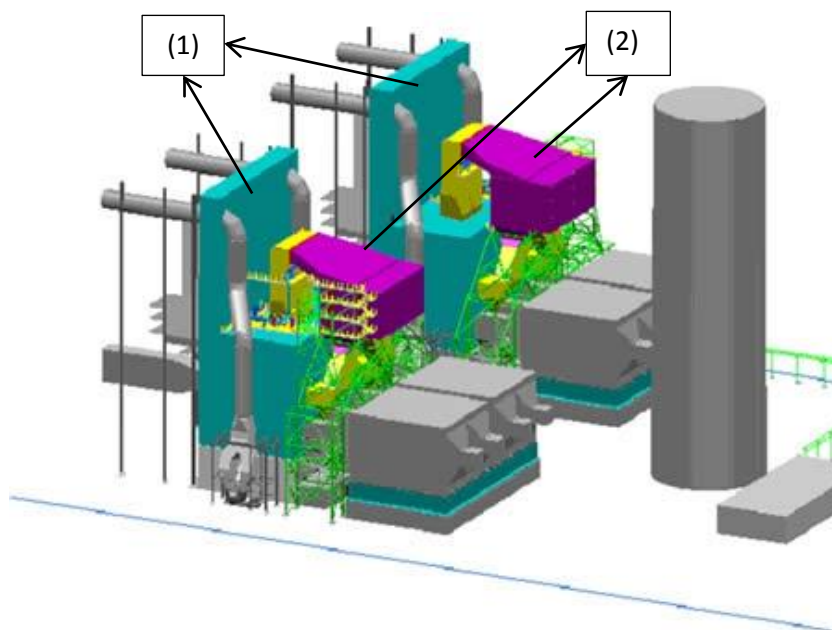


Figura 20: Planta do processo de desnitrificação. (1) – Caldeiras do grupo 1 e 2; (2) – Reactor SCR do grupo 1 e 2 (Tejo Energia – Tecnologias a Implementar, 2015) .

Redução de Partículas

De acordo com o estudo inicialmente efetuado pela empresa, concluiu-se que a melhor solução custo/eficácia, consistia na modificação do sistema de controlo dos precipitadores electrostáticos, através da instalação de Sistemas Integrados de Rectificadores (SIR). Esta modificação melhorou a eficiência de funcionamento dos precipitadores e permitiu a obtenção de valores de partículas abaixo do actual valor limite de emissão de 50 mg/Nm^3 , o que corresponde a uma redução de cerca de 90%, em relação às emissões anteriores (**Tejo Energia – Tecnologias a Implementar, 2015**).

Dessulfuração

O método calcário-gesso (via húmida) é utilizado na diminuição do teor de dióxido de enxofre (SO_2) nos efluentes gasosos. Este processo consiste na utilização de calcário e resulta na produção de gesso.

Após a passagem pelos precipitadores electrostáticos, os efluentes gasosos dão entrada no absorvedor. Aqui, o dióxido de enxofre é removido por reacção com o calcário moído em suspensão aquosa (**Tejo Energia – Tecnologias a Implementar, 2015**). Na Figura 21 é apresentado o diagrama de fluxo do processo de dessulfuração.

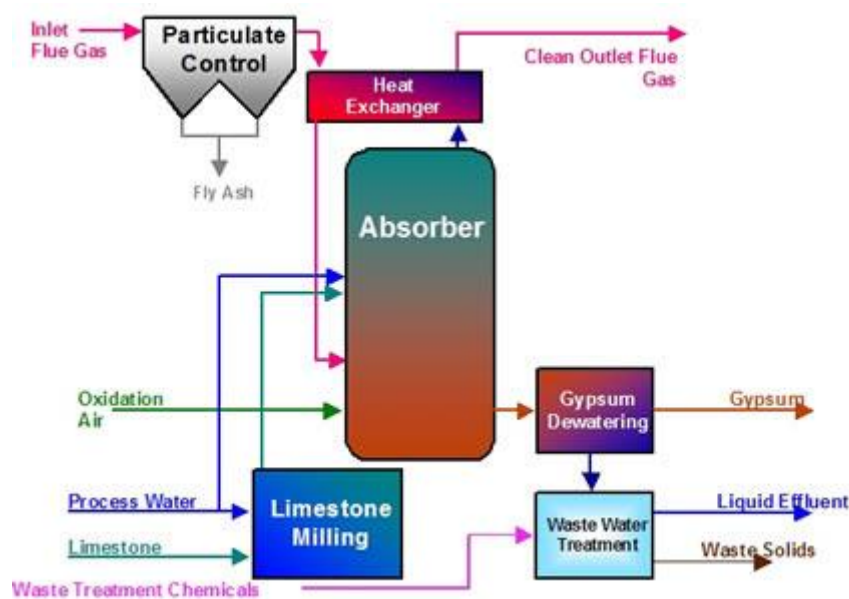


Figura 21: Esquema do funcionamento do processo de dessulfuração existente na CTP .

Como se pode verificar, os gases de combustão antes de sofrerem a dessulfuração têm de ser submetidos à remoção de partículas.

A instalação de dessulfuração ocupa grande parte da área em torno da chaminé, como se pode constatar na planta deste processo (Figura 22).

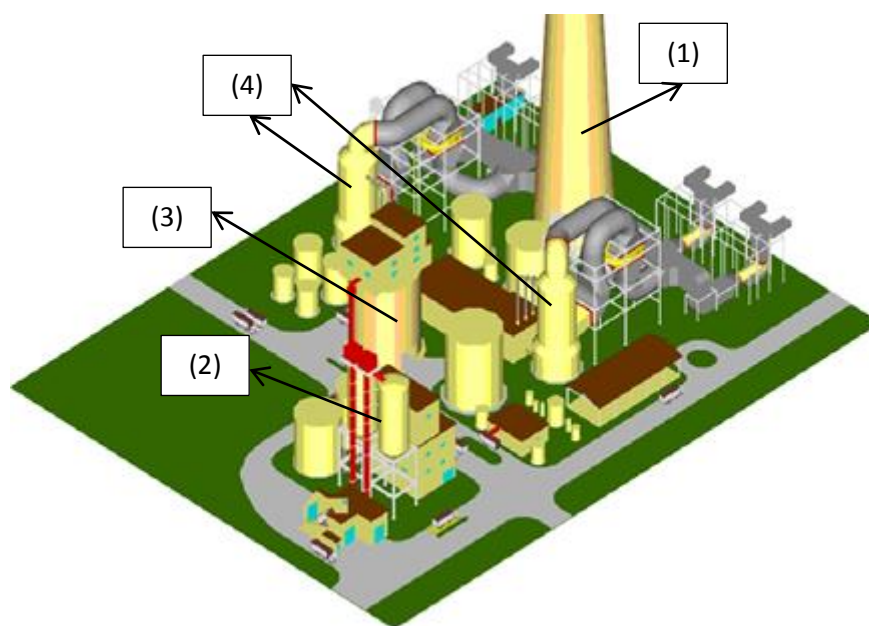


Figura 22: Planta do processo de dessulfuração. (1) – Chaminé; (2) – Instalação onde é preparado o calcário moído em suspensão aquosa; (3) – Silo onde é armazenado o gesso; (4) – Absorvedores onde se dá a reacção do SO_2 com o calcário moído em suspensão (Tejo Energia – Tecnologias a Implementar, 2015).

Como já foi referido, o presente trabalho debruçou-se sobre o tratamento dos efluentes gasosos, mas, entre os diferentes sistemas de tratamento, colocou maior enfoque na remoção de dióxido de enxofre. Assim, seguidamente são expostas diferentes técnicas de dessulfuração de gases de combustão.

1.6. Processos de Dessulfuração

Estes processos são conhecidos como FGD (Flue Gas Desulphurisation), e encontram-se divididos em dois grandes grupos: sistemas FGD secos e/ou semi-secos e processos FGD húmidos.

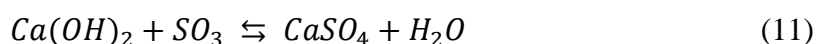
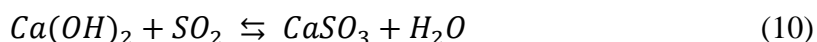
1.6.1. Sistemas FGD secos e/ou semi-secos

Em sistemas FGD secos e/ou semi-secos, o gás SO_2 contido nos gases de combustão reage com um absorvente alcalino, tipicamente $Ca(OH)_2$ ou CaO (**Comissão Europeia, 2006**). Como resultado, os resíduos secos produzidos são, geralmente, mais fáceis de eliminar do que os resíduos produzidos a partir de processos FGD húmidos.

1.6.1.1. Sistemas FGD de Spray Secos

A absorção de spray seca é o segundo sistema FGD mais popular a nível mundial (11% dos processos FGD são deste tipo) e é usado principalmente para caldeiras de capacidade baixa, em que é usado carvão com um teor de enxofre médio (1,5% peso) (**Zheng, 2002**).

Nestes sistemas, o SO_2 reage com o CaO ou $Ca(OH)_2$, que é misturado com um excesso de água, ou é apagado para produzir um leito de cal. O leito de cal é atomizado a uma nuvem de finas gotículas no absorvedor de secagem por pulverização, onde o SO_2 é também removido a partir do gás de combustão. Dado que a água é evaporada pelo calor do gás de combustão, o tratamento de águas residuais não é necessário neste processo. Os sistemas de reacções primárias durante a pulverização seca, neste processo FGD, são apresentadas nas equações 10 e 11:



Adicionalmente ocorre a reacção secundária apresentada na equação 12:



No final do processo obtém-se uma mistura de sulfato de cálcio (CaSO_4), sulfito de cálcio (CaSO_3) e material absorvente que não reagiu. O resíduo é, subsequentemente, reciclado e mistura-se com a lama fresca para aumentar a utilização de CaO . A técnica de pulverização a seco tem um custo e um consumo de energia relativamente baixo, sendo aproximadamente 30-50% inferior ao do processo de calcário de via húmida. No entanto, os custos operacionais são mais elevados, sobretudo devido ao maior custo dos absorventes (**CIEMAT, 2000**).

A pulverização seca de sistemas FGD pode atingir uma eficiência de remoção de SO_2 de 85% a 95% (**Comissão Europeia, 2006**).

1.6.1.2. Injeção Directa do Absorvente na Caldeira

Este processo envolve a injeção directa de um absorvente seco na corrente gasosa a partir da caldeira (**CIEMAT, 2000**). Os absorventes mais tipicamente utilizados são o carbonato de cálcio (CaCO_3) e uma mistura de CaCO_3 e carbonato de magnésio (MgCO_3). Na caldeira, a calcinação do absorvente produz partículas de CaO reactivas. A superfície destas partículas reage com o SO_2 no gás de combustão para formar CaSO_3 e CaSO_4 . Estes produtos de reacção são, em seguida, capturados pelo dispositivo de controlo de partículas. O resíduo sólido seco não necessita de tratamento adicional, antes de ser descarregado para um aterro sanitário ou, mesmo, para ser utilizado como material de construção.

Cerca de 50% de eficiência de remoção de SO_2 pode ser conseguida com um absorvente com uma relação molar (Ca/S) de 4 a 5, quando o calcário é injectado na caldeira em modo de operação quase ideal. No entanto, a eficiência de remoção de SO_2 pode ser aumentada para 70% ou 80% por reciclagem do produto da reacção (**Comissão Europeia, 2006**).

1.6.1.3. Injecção do Absorvente na Conduta

O método de injecção do absorvente na conduta, é um sistema FGD seco com base na injecção de Ca(OH)_2 ou bissulfito de sódio (NaHSO_3) nos gases de combustão entre o ar do pré-aquecedor e o precipitador electroestático. Contudo, a água pode ser injectada no gás de combustão a montante do absorvente para melhorar a reacção do SO_2 (CIEMAT, 2000).

Uma porção dos resíduos, cinzas volantes, produtos de reacção, e qualquer absorvente que não reagiu, são recolhidos no dispositivo de controlo de partículas e são recirculados no interior da conduta para aumentar a utilização de absorvente, enquanto a restante porção é descarregada.

Aproximadamente 50-60% de captura de SO_2 pode ser atingida com a injecção do absorvente na conduta utilizando Ca(OH)_2 , e até 80% com NaHSO_3 (Babu, 1986). Os custos do absorvente deste processo variam de acordo com o teor de enxofre do combustível e com o tamanho da instalação (Comissão Europeia, 2006).

1.6.1.4. Leito Fluido Circulante (CFB)

O processo de CFB (Circulating Fluid Bed) é um tipo de processo seco no qual, para além de carvão, CaO , Ca(OH)_2 ou CaCO_3 são injectados directamente para dentro da caldeira para permitir a remoção de SO_2 . A queima proporciona um tempo de contacto prolongado entre o absorvente e o gás de combustão, uma vez que o absorvente passa através do leito várias vezes, pois existe circulação. Os produtos da reacção são arrastados com os gases de combustão para um dispositivo de controlo de partículas (Comissão Europeia, 2006).

Os sistemas de leito circulante aumentam o tempo de reacção potencial e o nível de mistura de gás, conduzindo, por conseguinte, em geral, a uma combustão mais eficiente e, conseqüentemente, à fixação de enxofre. A retenção de SO_2 é cerca de 98% (Comissão Europeia, 2006).

1.6.2. Sistemas FGD Húmidos

Os reactores podem produzir um produto húmido de forma regenerável ou não regenerável. Nos processos regeneráveis (**Clarke e Sloss, 1992**) o reagente absorvente segue um passo de regeneração que pode dar origem a SO₂ ou ácido sulfúrico (H₂SO₄), e produz-se uma lama que pode ser vendida parcialmente de modo a compensar o custo de operação do sistema FGD. Nos processos não-regeneráveis o enxofre combina-se permanentemente com o absorvente para formar um novo produto, que deve ser eliminado adequadamente, ou utilizado em aplicações específicas.

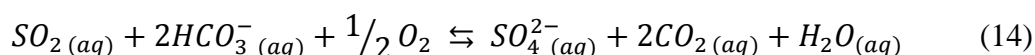
A produção comercial de electricidade com sistemas FGD por via húmida, pode utilizar CaCO₃, Ca(OH)₂, ou uma mistura destes como absorventes, em que estes reagem com o SO₂ para formar um composto de Ca-S (**United States Environmental Protection Agency, 1978**).

1.6.2.1. Sistemas FGD de Cal - Magnésio Via Húmida

O processo da cal via húmida utiliza CaO, sendo geralmente capaz de remover cerca de 90% do gás SO₂ presente na corrente gasosa. A cal é mais reactiva do que o calcário em suspensão, mas é um processo mais caro (**Polster et al, 1994**). No processo em que se utiliza cal reforçada com magnésio (**Polster et al, 1994**) (~5-8% MgO) ou calcário dolomítico (~20% de MgO), onde existe uma maior solubilidade de sais de magnésio, em comparação com os absorventes de cálcio (**Polster et al, 1994**), a pasta absorvente é significativamente mais alcalina do que no primeiro caso. Portanto, este processo pode conseguir a remoção de SO₂ com elevadas eficiências num reactor significativamente menor do que o utilizado nos processos de calcário (**Lani e Baba, 1997**). Além disso, os produtos finais têm características de desidratação mais pobres do que o gesso formado no processo FGD com calcário por via húmida (**Benson et al, 1997**).

1.6.2.2. Sistema FGD com Água do Mar

O sistema FGD de água do mar utiliza a alcalinidade natural da água do mar para neutralizar o SO₂. Devido à presença dos iões bicarbonato (HCO₃⁻) e carbonato (CO₃²⁻) na água do mar, o SO₂ dos gases de combustão é absorvido. O processo baseia-se nas equações 13 e 14:



O efluente absorvente acidificado é misturado com a água do mar adicional até ser garantido que o pH se encontra no nível óptimo para decorrer o processo de oxidação. O ar introduzido obriga à oxidação do ião bissulfito (HSO₃⁻) e remove o dióxido de carbono (CO₂) dissolvido. A água apresenta-se quase saturada com oxigénio e o valor de pH é restaurado para neutro antes da água ser descarregada de volta para o mar (**Comissão Europeia, 2006**). Neste processo o ião sulfato (SO₄²⁻) é completamente dissolvido na água do mar, portanto, não existem resíduos a serem descarregados para o mar.

Os sistemas FGD de água do mar podem atingir eficiências de 85% a 98% na remoção de SO₂ (**Comissão Europeia, 2006**).

1.6.2.3. Sistemas FGD Duplo-alcalinos

Os absorvedores duplo-alcalinos consideram-se um terceiro processo FGD não regenerável. Este processo utiliza uma solução alcalina à base de sódio para remover o SO₂. (**United States Environmental Protection Agency, 2000**). Neste processo, o SO₂ reage com a solução alcalina: hidróxido de sódio (NaOH), carbonato de sódio (Na₂CO₃), para formar, principalmente, sulfito de sódio (Na₂SO₃) e bissulfito de sódio (NaHSO₃). A solução alcalina de sódio absorve o SO₂, e a suspensão utilizada na absorção é regenerada com CaO ou CaCO₃. É por esta razão que este processo de dessulfuração é designado processo FGD dual ou duplo-alcalino. O sulfito ou sulfato de cálcio, obtido no final do processo, é precipitado e descarregado como lama. Considerando que a solução de sódio é regenerada e retornada para o absorvedor, os

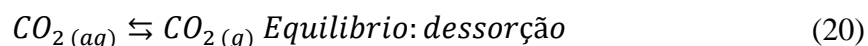
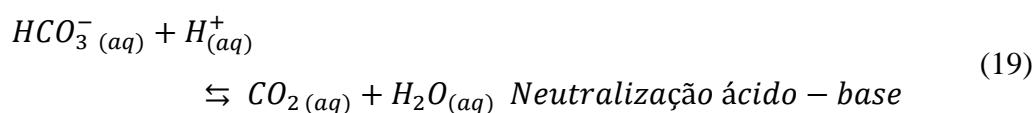
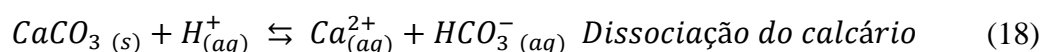
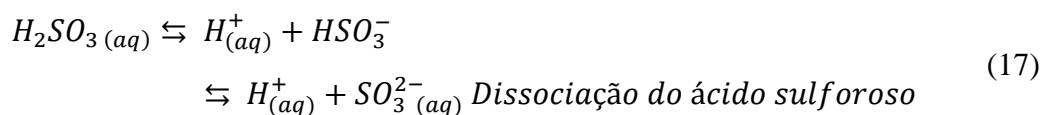
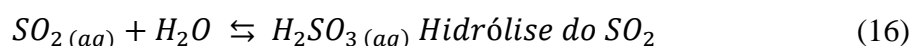
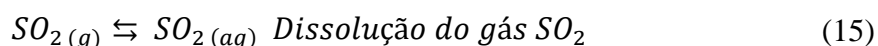
sistemas duplo-alcinos têm a vantagem de atingir eficiências de retenção de SO₂ até 98% (**United States Environmental Protection Agency, 2000**).

1.6.2.4. Sistema FGD de Amónia

No sistema FGD de amónia, o SO₂ é absorvido por amónia, NH₃(aq), formando-se sulfato de amónio, (NH₄)₂SO₄, com um elevado potencial de aplicação como subproduto fertilizante (**Kamall, 2000**). No entanto, o alto custo e o excesso desse fertilizante no mercado, a partir de outras fontes nos países industrializados, constituem limitações para o uso deste processo.

1.6.2.5. Sistema FGD de Calcário Húmido

O processo FGD de calcário húmido (não regenerável) baseia-se em reacções ácido-base complexas que ocorrem sob condições de oxidação forçadas ou naturais. De acordo com as reacções do processo de dessulfuração, podem ser diferenciadas duas regiões: a zona de contacto gás-para-líquido e a zona do tanque de reacção. Na oxidação forçada, as reacções descritas pelas equações (15 a 20) (**Comissão Europeia, 2006**) ocorrem na zona de contacto gás-para-líquido, para uma gama de pH de 5 para 6:



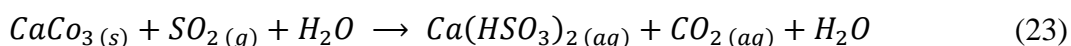
A reacção que em geral ocorre na zona de contacto gás-para-líquido (equação 21) é obtida através da combinação das equações 15 a 20.



As reacções iniciadas na zona de contacto gás-para-líquido são concluídas no tanque de reacção. Este proporciona um adequado tempo de residência para a oxidação completa do sulfito (SO_3^{2-}) para SO_4^{2-} , conforme a equação 22.



Numa gama de pH mais baixo (4,5 a 5,5), (**Comissão Europeia, 2006**), a reacção química é diferente. Após a absorção de SO_2 , o produto primário da neutralização por calcário é o bissulfito de cálcio $Ca(HSO_3)_2$, como mostrado na equação 23.



A reacção de obtenção do produto é dada pela equação 24. O ácido em suspensão é neutralizado no tanque de reacção. Como mostrado abaixo, o CO_2 produzido é, posteriormente, desabsorvido (equação 25) (**Comissão Europeia, 2006**):



Dependendo das concentrações de SO_2 e do excesso de ar no gás de combustão, bem como do pH da suspensão de calcário, alguns sistemas podem ser operados no modo de oxidação natural (**Comissão Europeia, 2006**). Em modos de oxidação naturais, o principal produto é uma mistura de 50 a 60% de $CaSO_3 \cdot \frac{1}{2}H_2O$ e $CaSO_4 \cdot 2H_2O$, numa forma de lamas que é difícil de desidratar. No modo de oxidação forçada, o produto final é cerca de 90% de $CaSO_4 \cdot 2H_2O$ (**Comissão Europeia, 2006**). Aliás, como mais à frente é apresentado neste relatório, mais concretamente no capítulo de apresentação e discussão dos resultados, este valor teórico é verificado, de acordo com os resultados obtidos.

Este processo, agora abordado, corresponde ao utilizado na CTP. O calcário é recebido na instalação e armazenado em silos. Destes silos é descarregado para tapetes (Figura 23.a). Os tapetes transportam-no para um moinho de bolas (Figura 24 - (1) e Figura 23.b), onde é preparada a suspensão aquosa de calcário, que é seguidamente bombeada para o purificador em regime controlado, para manter o pH do purificador.

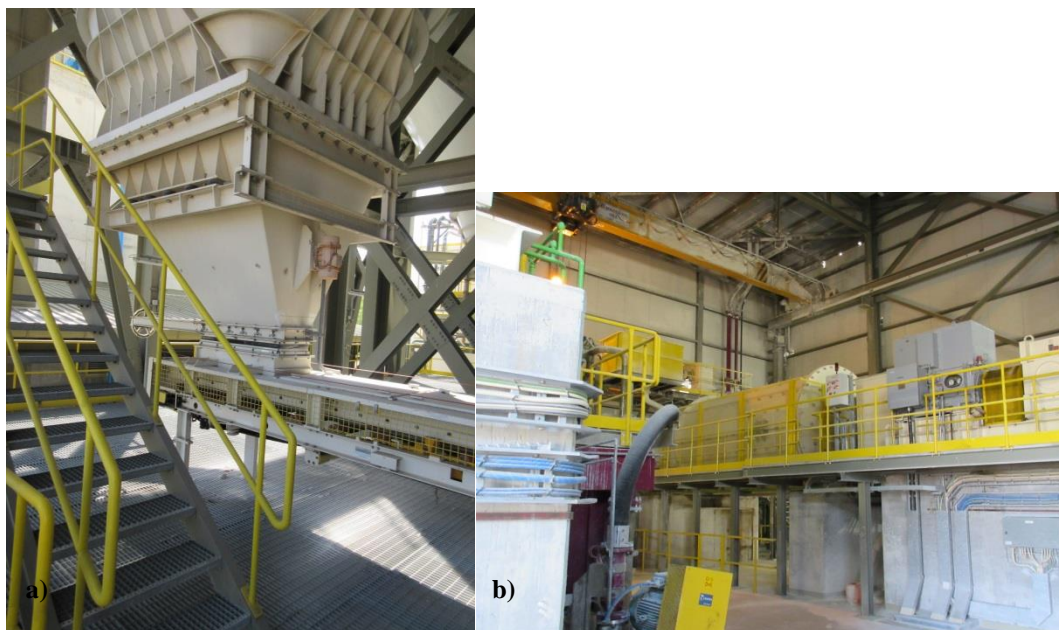


Figura 23: a) Parte inferior do silo de armazenamento do calcário, por onde este é descarregado para os tapetes; b) Moinhos de bolhas fechados, onde o calcário é moído.

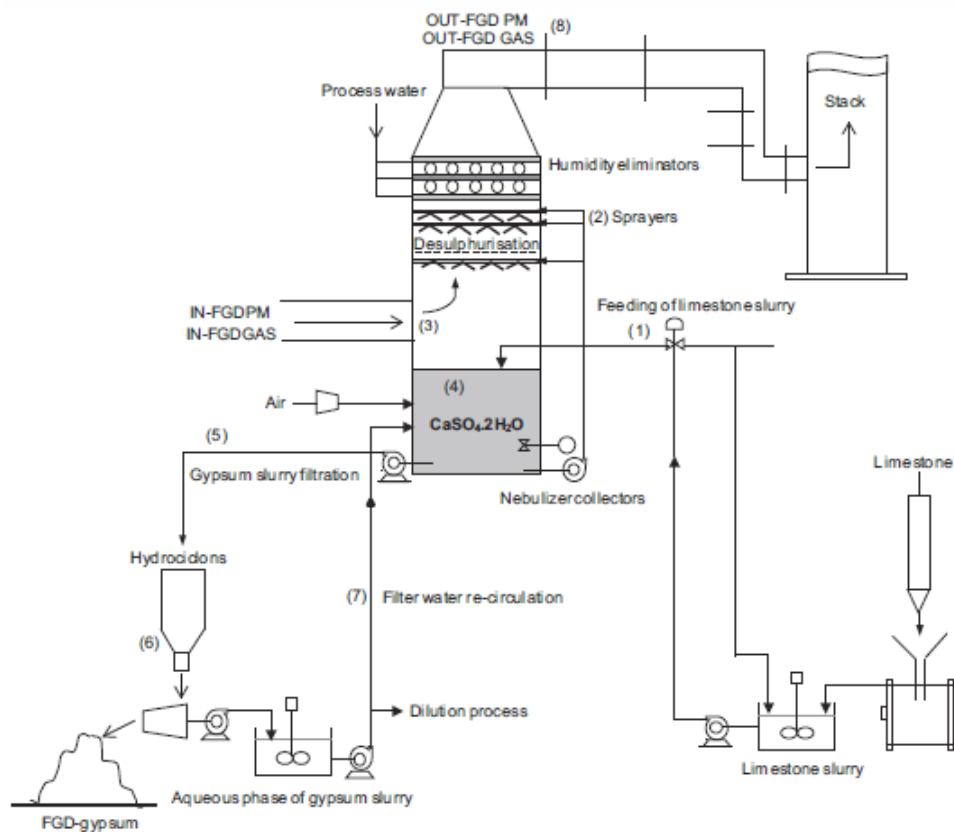


Figura 24: Operação e desenho convencional de um processo FGD por via húmida de calcário (Córdoba, 2015).

A solução aquosa obtida é armazenada em tanques (Figura 25), sendo depois introduzida nos reactores na forma de spray, na zona de contacto gás-para-líquido, (Figura 24 - (2)). A reactividade do calcário depende das condições de pH.



Figura 25: Tanque onde é armazenado o calcário em suspensão aquosa.

As gotas da pasta de calcário, ao caírem no reactor, reagem com o gás de combustão. O oxigénio injectado no reactor, através de aspersores inferiores, reage com o $\text{Ca}(\text{HSO}_3)_2$ e com o $\text{CaSO}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, produzindo $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ inteiramente oxidado (Figura 24 - (4)). O tanque de reacção dispõe de agitadores para dispersar as partículas sólidas na pasta de gesso, sendo também o produto formado alvo de agitação (Figura 26).

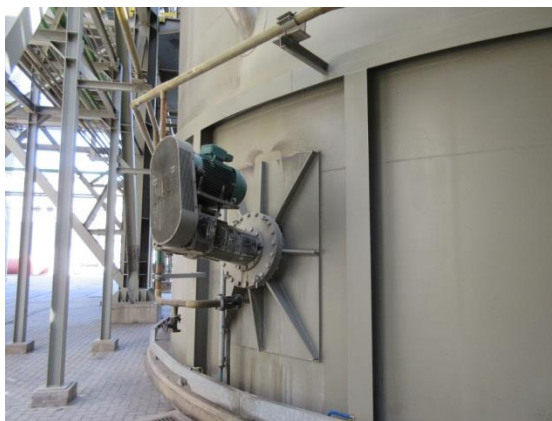


Figura 26: Mecanismo instalado no fundo do reactor, para agitação do produto formado.

A mistura de gesso produzido pode conter 15% (peso) de material sólido em suspensão. No processo de filtração, a pasta de gesso flui por meio de hidrociclones (Figura 24 - (5)) para um filtro de vácuo, em que os sólidos são lavados com água fresca, (Figura 27.a) e concentra-se para formar o gesso como produto do processo FGD (Figura 24 - (6)).



Figura 27: a) Chuveiro por onde é feita a aplicação da água de lavagem; b) Tapete de secagem do gesso.

O gesso é obtido como produto final do processo de FGD, após a passagem por um tapete onde ocorre a sua secagem (Figura 27.b), que geralmente contém cerca de 10% de humidade por peso. De seguida é transportado e depositado em aterros (**Babcock & Wilcox Power Generation Group, 1991**), ou utilizado em diferentes aplicações, tais como, na fabricação de gesso ou de cimento.

Em centrais termoelétricas onde os recursos hídricos são escassos a água utilizada no processo é reutilizada (Figura 24 - (7)). As centrais com recursos hídricos disponíveis são geralmente concebidas com estações de tratamento de efluentes, onde os efluentes deste processo são tratados.

Os sistemas FGD de calcário por via húmida conseguem remover SO_2 com uma eficiência de 92% a 98% (**Comissão Europeia, 2006**).

2. Materiais e Métodos

Neste capítulo encontra-se uma breve descrição dos produtos analisados e dos métodos de amostragem e análise utilizados ao longo do trabalho de estágio.

2.1. Materiais

Como já foi referido, o estágio foi desenvolvido em duas etapas distintas. Na primeira etapa, o objecto central de estudo foi a água produzida na ITA e, na segunda, o carvão e o gesso. Os materiais serão, então, abordados por esta ordem.

2.1.1. Água do Rio Tejo e Água Desmineralizada

Como a água desmineralizada é produzida a partir da água do rio Tejo, é necessário analisar a água que é captada para a ITA, bem como a água desmineralizada obtida para, assim, se poder avaliar a capacidade de remoção de cada constituinte ao longo das cadeias de tratamento.

2.1.2. Carvão, Dióxido de Enxofre e Gesso

O carvão foi analisado, sobretudo, relativamente ao teor de enxofre, pois existe uma relação entre a quantidade de dióxido de enxofre gerado na combustão e a percentagem de enxofre existente nos diferentes tipos de carvão consumido. Foram realizadas análises a amostras de todos os tipos de carvão utilizados durante o período de tempo do estudo relativo ao processo de dessulfuração. Os diferentes tipos de carvão analisados foram La Loma-232, e Cerrejon-233, 234 e 235.

O dióxido de enxofre produzido no processo de combustão é parcialmente removido na dessulfuração. É importante, não só, conhecer o teor de enxofre presente no carvão, como determinar o teor de enxofre no gás efluente à saída da chaminé, para se verificar se é cumprido o VLE.

O Sulfato de Cálcio, vulgarmente conhecido como gesso, é o principal produto da reacção química, que ocorre na unidade de dessulfuração, entre o dióxido de enxofre e o carbonato de cálcio. É, assim, importante determinar o teor de sulfato de cálcio nos produtos da reacção.

Contudo também é determinado o teor de sulfito de cálcio no gesso. Este parâmetro é utilizado para a determinação da quantidade de SO₂, que reagiu mas no entanto, não deu origem ao produto final da reacção, ou seja, apenas deu origem à espécie intermediária.

2.2. Métodos de Amostragem e Análise

2.2.1. Água do Rio Tejo e Água Desmineralizada

As análises às águas (rio e desmineralizada), foram realizadas quinzenalmente, ou seja, os dois tipos de água foram analisados alternadamente, obtendo-se um conjunto de pontos representativo para as duas águas.

Relativamente às análises da água do rio, por cada amostra recolhida foram feitas cinco observações relativas a cada parâmetro. As recolhas foram realizadas directamente no rio Tejo, tendo sido sempre acompanhado por um colaborador do departamento de segurança da CTP.

Os parâmetros analisados para a água do rio são:

- pH;
- Condutividade;
- Oxidabilidade;
- Alcalinidade Total;
- Dureza;
- Magnésio;
- Cálcio;
- Turvação;

- Sulfatos;
- Cloretos;
- Sólidos (Totais, Dissolvidos e Suspensos).

No Anexo A.1 estão descritos os procedimentos experimentais utilizados nestas análises.

As amostras de água desmineralizada foram todas recolhidas pelo responsável da ITA. É importante referir que esta recolha só era efectuada quando a instalação se encontrava em funcionamento.

No final de cada operação unitária da ITA era recolhida uma amostra. No LQCTP eram recepcionados recipientes com amostras das seguintes fases do processo: Entrada da ITA; Decantador; Filtros; Catião; Desgaseificador; Anião; Leito Misto e Tanque.

No catião e no anião as recolhas podiam ser efectuadas nas colunas 1, 2 ou 3, para cada uma das resinas.

No caso da operação de leito misto, a recolha podia ser realizada na coluna 1 ou 2. No tanque, poderiam surgir amostras do tanque 1 ou 2, dependendo de qual dos tanques se encontrava em serviço para a recepção da água desmineralizada.

Relativamente à água da cadeia de tratamento da ITA, os parâmetros determinados, não coincidem totalmente com os da água do rio, sendo os seguintes:

- pH;
- Condutividade;
- Oxidabilidade;
- Alcalinidade Total;
- Dureza;
- Magnésio;
- Cálcio;
- Turvação;
- Sulfatos;
- Cloretos;

- Dióxido de Carbono.

No Anexo A.1, encontram-se os procedimentos experimentais utilizados.

2.2.2. Carvão, Dióxido de Enxofre e Gesso

Relativamente às amostras de carvão, estas eram recebidas diariamente, contudo a sua análise não era diária. Normalmente realizavam-se as análises, de 3 em 3, ou 4 em 4 dias, às amostras acumuladas nesse período de tempo. Para o desenvolvimento deste trabalho, foram apenas determinados os seguintes parâmetros:

- Humidade Total;
- Humidade para Análise;
- Teor de Enxofre no Carvão.

A determinação da humidade permite exprimir os valores da concentração de enxofre em diferentes bases de cálculo: “como seco ao ar”, “como seco” e “como recebidos”. Os cálculos envolvidos na determinação da concentração em diferentes bases de cálculo encontram-se no Anexo A.2.

Na rotina diária do laboratório, relativamente a estas amostras, determina-se o teor de hidrogénio, azoto, carbono, cinzas e voláteis, como consta da Tabela 1 (capítulo 1).

A determinação da quantidade de SO₂ não é feita em laboratório, mas por analisadores *on line*, que se encontram na chaminé. Estes valores eram fornecidos pelo departamento de Ambiente da CTP.

As amostras de gesso chegavam ao laboratório duas vezes por semana. As análises regulares destas amostras envolviam a determinação da humidade e da condutividade da água de lavagem do processo.

Para o desenvolvimento do presente trabalho, foram determinados, adicionalmente, outros parâmetros, como a pureza, ou seja o teor de sulfato de cálcio, e o teor de sulfito de cálcio.

Mensalmente, era realizada uma análise regular mais detalhada ao gesso, determinando-se os seguintes parâmetros:

- Humidade;
- Teor de Cloretos;
- Teor de Carbonatos;
- Teor de Sulfitos;
- Pureza.

Todos os procedimentos experimentais, utilizados para a determinação dos parâmetros atrás referidos, encontram-se na secção de Anexos A.3 deste documento.

2.2.3. Determinação das Eficiências Químicas das Instalações

Para a determinação da eficiência química de cada componente em estudo na ITA, é utilizada a equação 26.

$$\eta_x = \left(1 - \frac{x_{ITA}}{x_{rio}}\right) * 100 \quad (26)$$

Em que,

- η_x – eficiência química de remoção do parâmetro;
- x_{rio} – valor do parâmetro na água do rio (antes do tratamento);
- x_{ITA} - valor do parâmetro na água desmineralizada (após o tratamento).

Relativamente à determinação da eficiência química do processo de dessulfuração, utiliza-se a equação 27.

$$\eta_{dessulfuração} = \frac{SO_2 \text{ sulfato de cálcio}}{SO_2 \text{ produzido}} \times 100 \quad (27)$$

Em que,

- $\eta_{\text{dessulfuração}}$ – eficiência química do processo de dessulfuração;
- $\text{SO}_2_{\text{ sulfato de cálcio}}$ – quantidade de SO_2 que reagiu no processo para formar sulfato de cálcio;
- $\text{SO}_2_{\text{ produzido}}$ – quantidade de SO_2 que foi produzido no processo de produção da CTP.

3. Apresentação e Discussão dos Resultados

Neste capítulo são apresentados e discutidos os resultados obtidos, sendo que o primeiro subcapítulo é dedicado aos resultados obtidos nas análises realizadas às águas, e o segundo aos resultados obtidos nas análises ao carvão e ao gesso. São, também, apresentadas as eficiências químicas das instalações determinadas com base nos resultados obtidos.

3.1. Resultados das Análises às Águas

3.1.1. Água do Rio Tejo

Os resultados obtidos nas análises realizadas encontram-se apresentados na Tabela B.1.1 do Anexo B.1. Na Tabela 3 são apresentados os valores médios dos resultados obtidos para cada parâmetro analisado.

Tabela 3 – Média dos parâmetros analisados na água do rio.

Parâmetro	Média
pH	7,33
Condutividade ($\mu\text{S}/\text{cm}$)	225,32
Alcalinidade Total ($\text{mg CaCO}_3/\text{L}$)	39,78
Cloretos ($\text{mg Cl}/\text{L}$)	20,44
Dureza Total ($\text{mg CaCO}_3/\text{L}$)	68,91
Cálcio ($\text{mg CaCO}_3/\text{L}$)	42,65
Magnésio ($\text{mg CaCO}_3/\text{L}$)	26,26
Oxidabilidade ao KMnO_4 ($\text{mg O}_2/\text{L}$)	5,99
Sílica Solúvel ($\mu\text{g SiO}_2/\text{L}$)	4507,11
Sulfatos ($\text{mg SO}_4^{2-}/\text{L}$)	33,84
Sólidos Totais (mg/L)	150,30
Sólidos Suspensão (mg/L)	9,10
Sólidos Dissolvidos (mg/L)	144,16
Turvação (NTU)	0,91

Nos gráficos apresentados nas Figuras 28 a 37 é visível a evolução dos valores dos parâmetros durante o período de estudo. É importante referir que, cada ponto representado nos referidos gráficos corresponde, efectivamente, a um valor médio de cinco observações sobre a mesma amostra.

No gráfico da Figura 28 pode observar-se que a água do rio apresentou um pH bastante estável, uma vez que todos os valores se encontram no intervalo de pH 7,0 a 7,5, com uma amplitude de cerca de 0,5.

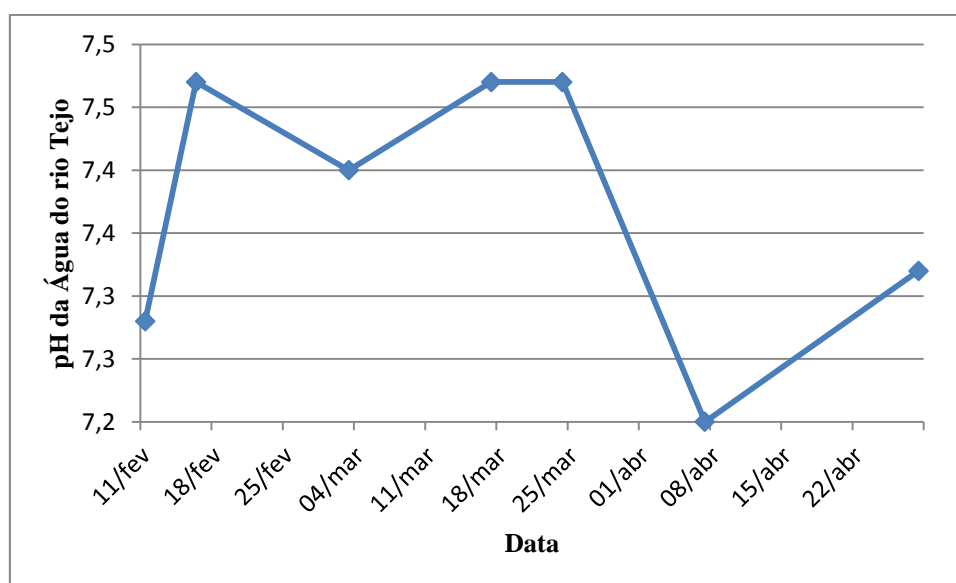


Figura 28 – Valores de pH da água do rio Tejo obtidos no período Fevereiro – Abril de 2015.

A condutividade (Figura 29) ao contrário do verificado para o pH, exibiu uma tendência de subida do seu valor no período considerado. Este facto pode ser explicado pela rápida e sistemática diminuição do caudal do rio Tejo observada no período em que decorreu o estudo. Um caudal menor conduz a uma maior concentração de iões dissolvidos na água, e, logo, a uma condutividade superior.

Não são, apenas, os resultados da condutividade que revelam esta tendência mas, também, os resultados de outros parâmetros analisados, que se apresentam a seguir.

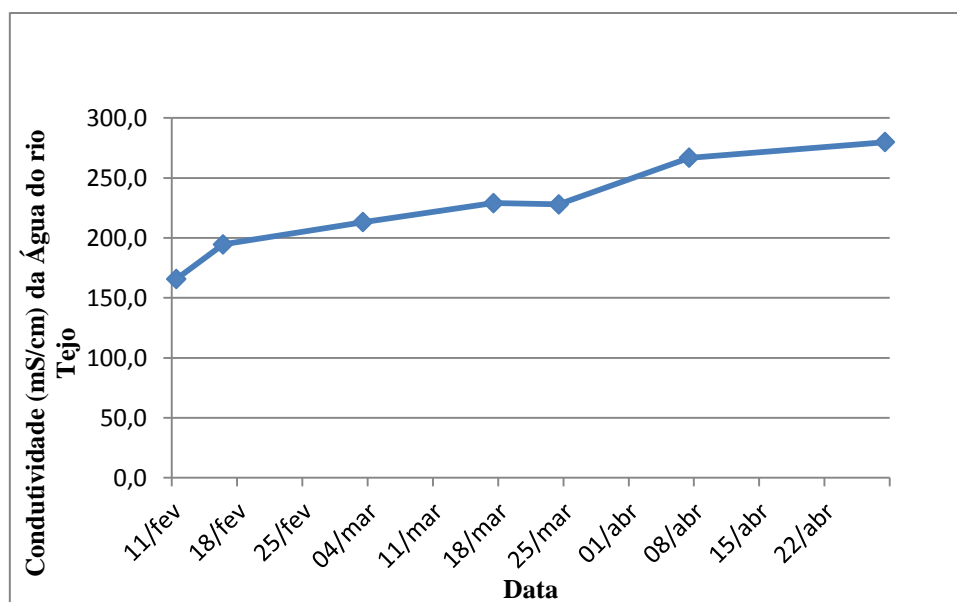


Figura 29 – Valores de condutividade da água do rio Tejo obtidos no período Fevereiro – Abril de 2015.

Igualmente no gráfico da Figura 30, correspondente à alcalinidade, se observa a tendência crescente dos seus valores. Portanto, como a alcalinidade traduz a concentração de hidróxidos, carbonatos, bicarbonatos alcalinos ou alcalino-terrosos, verifica-se a tendência de aumento da sua concentração, como previsto.

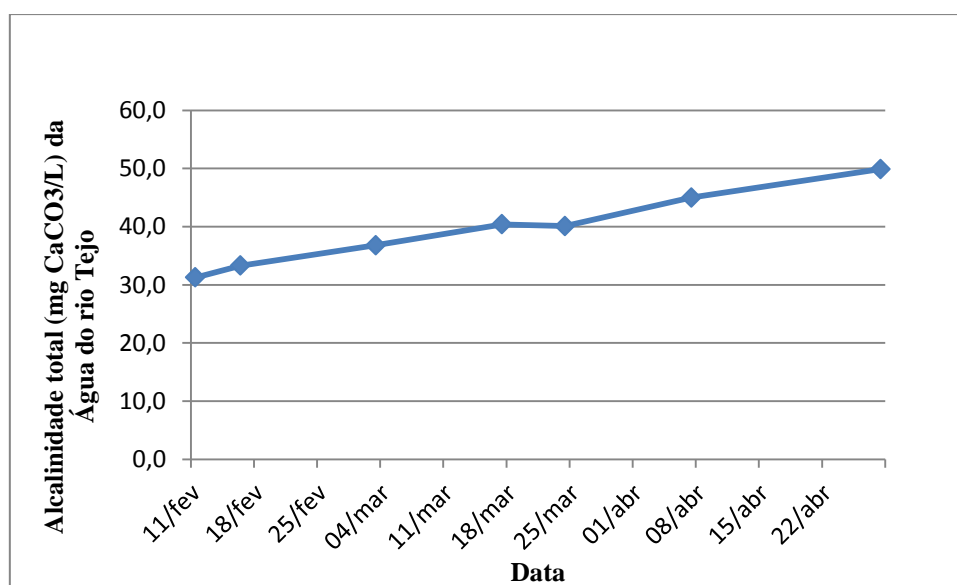


Figura 30 – Valores de alcalinidade total da água do rio Tejo obtidos no período Fevereiro – Abril de 2015.

Este comportamento de aumento de concentrações, também é, mais uma vez verificado nas curvas representadas nas Figuras 31 e 32, que correspondem, respectivamente, à dureza (total, cálcio e magnésio) e à concentração de cloretos, ou seja, confirma a maior concentração de sais dissolvidos.

Como foi indicado no capítulo da introdução, é importante remover os iões responsáveis pela dureza da água de abastecimento da central, devido ao facto destes conduzirem a reacções responsáveis pela formação de incrustações nas tubagens e nas paredes dos equipamentos. Assim, as condições a estabelecer na operação dos sistemas de tratamento da ITA são, obviamente, função do valor de dureza e, também, dos restantes parâmetros da água do rio.

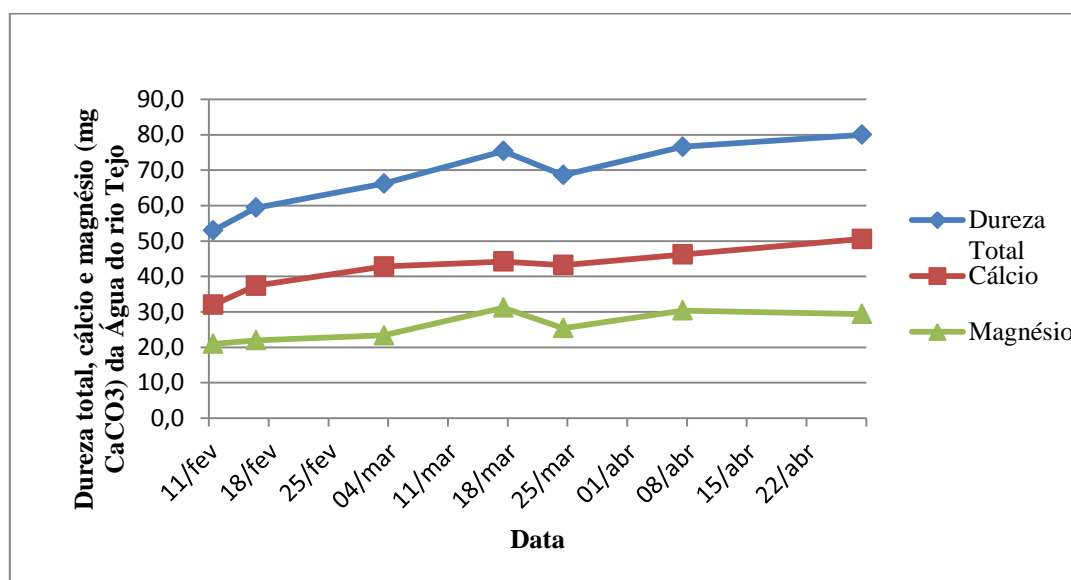


Figura 31 – Valores de dureza total, cálcio e magnésio da água do rio Tejo obtidos no período Fevereiro – Abril de 2015.

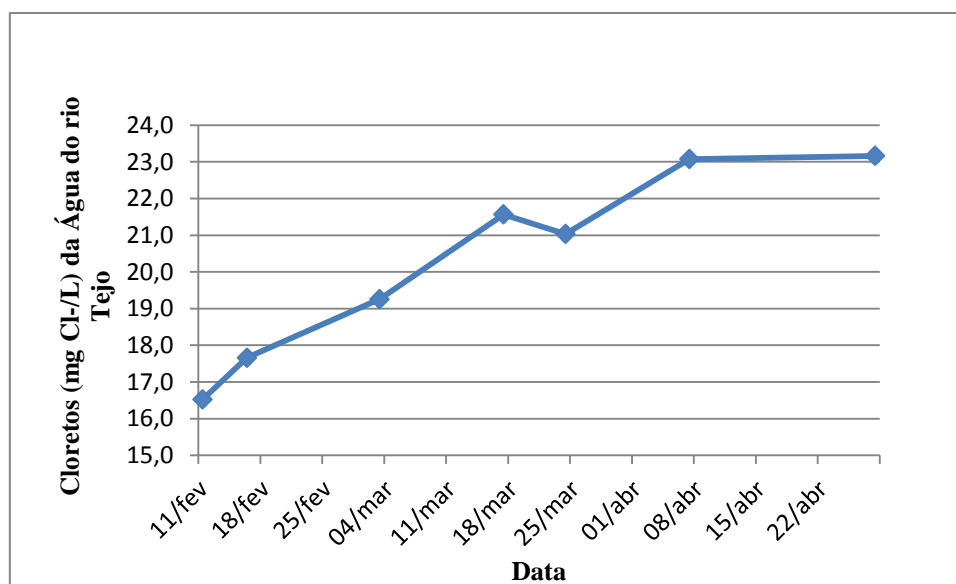


Figura 32 – Valores de cloretos da água do rio Tejo obtidos no período Fevereiro – Abril de 2015.

Pela análise do gráfico da Figura 33, pode referir-se que o teor de matéria orgânica presente na água, como o teor da matéria inorgânica oxidável, não foi constante, durante o período de estudo. Constata-se que sensivelmente a meio do período de monitorização existiu um aumento significativo da oxidabilidade, pondo em evidência uma elevação da quantidade de matéria oxidável na água. Contudo, a partir desse ponto, verificou-se uma ligeira descida do seu valor, permanecendo aproximadamente constante até ao final do estudo, mas, ainda assim, superior aos valores determinados inicialmente.

Portanto, é possível referir que existiu uma tendência média de acumulação de matéria oxidável na água do rio Tejo, na sua maioria resultante da decomposição de restos de seres vivos e associada também à diminuição do caudal do rio (uma vez que este diminui ao longo do tempo, dificultando a diluição).

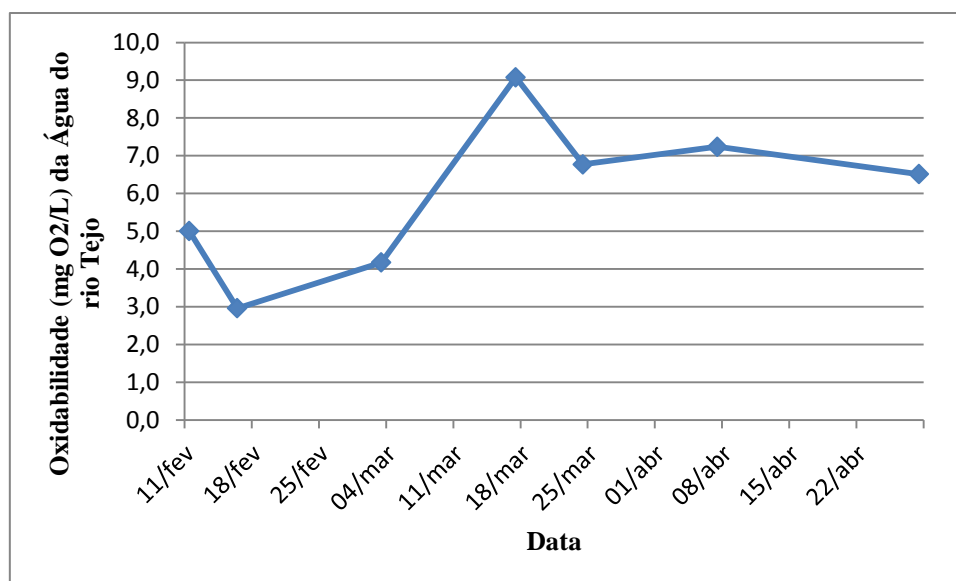


Figura 33 – Valores de oxidabilidade da água do rio Tejo obtidos no período Fevereiro – Abril de 2015.

Relativamente à sílica solúvel (Figura 34), verifica-se uma diminuição bastante acentuada da sua concentração. Uma vez que a presença da sílica na água se deve, sobretudo, ao contacto da água com os materiais inertes de origem geológica do leito do rio, o facto do caudal ter diminuído reduziu a turbulência no leito e, logo, a taxa de transferência de massa sólido-líquido.

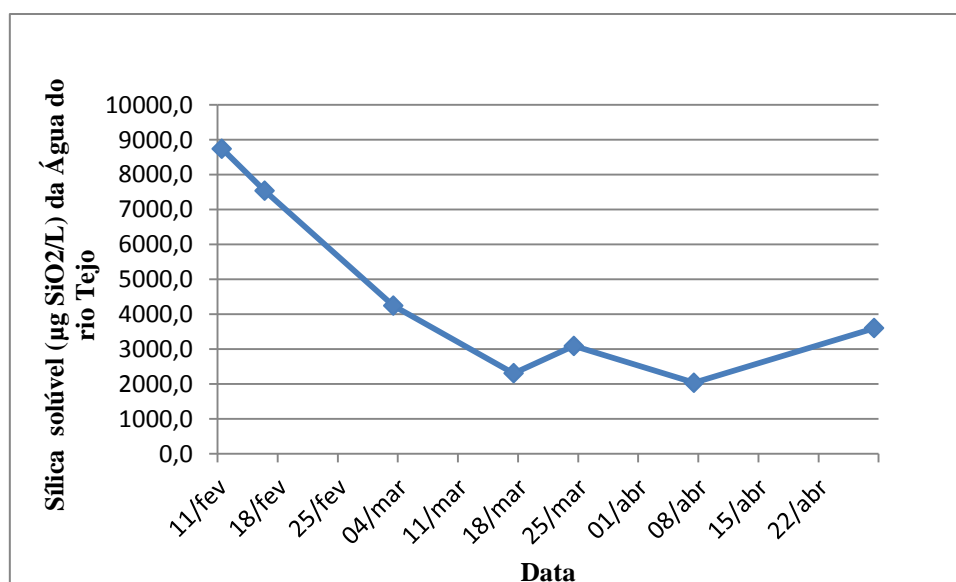


Figura 34 – Valores de sílica solúvel da água do rio Tejo obtidos no período Fevereiro- Abril de 2015.

Relativamente aos sulfatos, também se verifica um aumento da sua concentração, o que se pode verificar no gráfico da Figura 35. O teor de sulfatos na água é uma medição que corresponde ao somatório dos teores de sulfato de cálcio, sulfato de sódio e sulfato de magnésio (**Indústria Química Mascia LTDA, 2003**). Como anteriormente foi apresentado, verificou-se um aumento da dureza da água, portanto, o aumento do teor de sulfatos é o esperado, uma vez que o seu valor se encontra relacionado com a dureza. Ou seja, variações do teor de sulfatos estão associadas às variações de dureza.

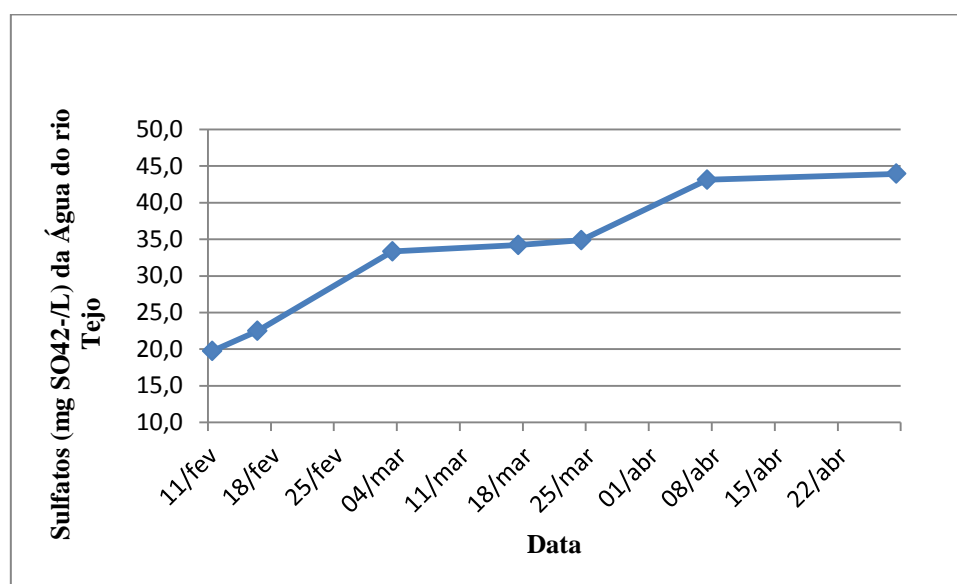


Figura 35 – Valores de sulfatos da água do rio Tejo durante o tempo de estudo.

Também relativamente aos sólidos totais (Figura 36) se verifica um aumento da sua concentração, sobretudo com a contribuição dos sólidos dissolvidos. Este é o comportamento esperado, que também é explicado pela diminuição do caudal do rio. Uma vez que a água teve gradualmente uma velocidade de escoamento menor, verificou-se a formação de locais com água praticamente estagnada promovendo o aumento dos sólidos dissolvidos, e a diminuição dos sólidos em suspensão, favorecida pela sedimentação.

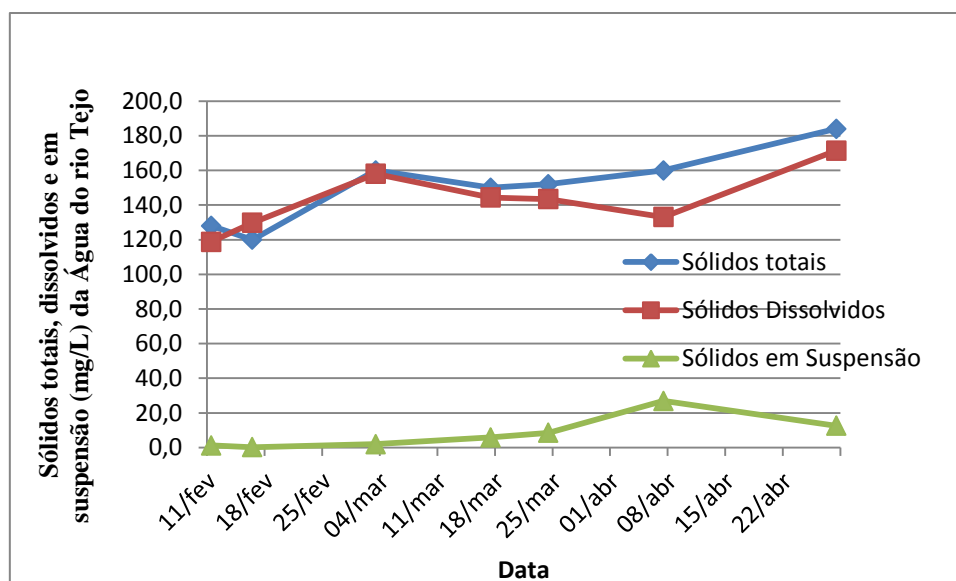


Figura 36 – Valores de sólidos totais, dissolvidos e em suspensão da água do rio Tejo obtidos no período de Fevereiro – Abril de 2015.

Por fim, a turvação (Figura 37), que é indicador da presença de partículas coloidais e/ou em suspensão finamente divididas, tais como argilas, limos, areias, matérias orgânicas e inorgânicas, *plâncton* e outros organismos microscópicos, que obstruem a transmissão da luz através da água (apda, 2015), teve um comportamento irregular, com uma tendência média para diminuir.

Estes materiais têm tendência para sedimentar e o facto do caudal ter diminuído favoreceu esse processo.

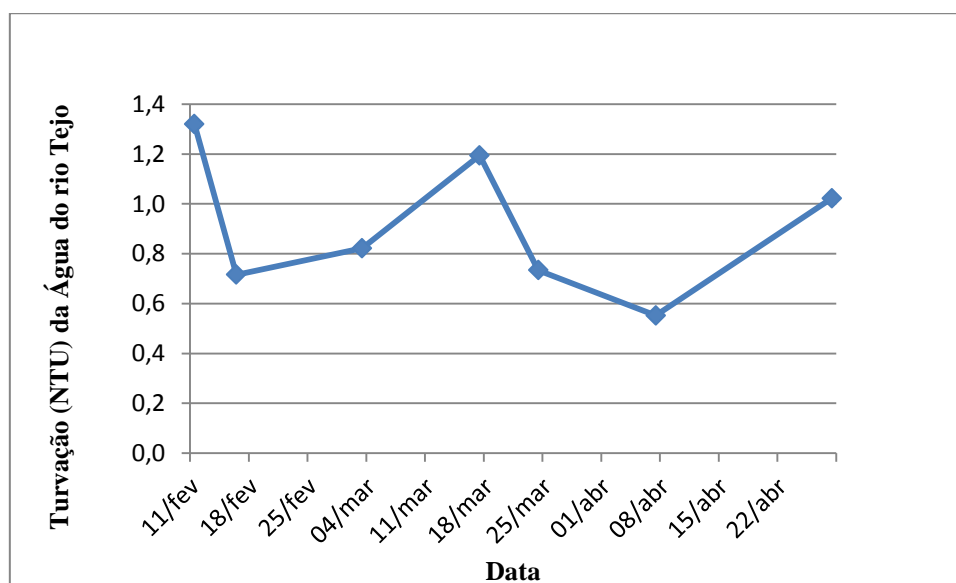


Figura 37 – Valores de turvação da água do rio Tejo obtidos no período Fevereiro – Abril de 2015.

3.1.2. Água Desmineralizada da ITA

Nas análises realizadas à água desmineralizada, produzida na ITA, foram determinados os parâmetros, definidos no capítulo de materiais e métodos, em amostras recolhidas imediatamente após cada uma das várias fases de tratamento. Contudo, para alguns parâmetros, que se mantinham previsivelmente constantes a partir de uma dada fase dos tratamentos, a sua análise não foi efectuada nas amostras recolhidas a partir desse ponto até ao final da cadeia de tratamentos.

Os valores dos parâmetros obtidos para a água à entrada da ITA correspondem, aproximadamente, aos valores obtidos para a água do rio, apresentados anteriormente na Tabela 3. Na verdade, a água à entrada da ITA trata-se de água do rio, uma vez que ainda não foi submetida a qualquer tipo de operação de tratamento. As pequeníssimas alterações devem-se ao contacto da água com as tubagens.

Na Tabela B.2.1 do Anexo B.2 são apresentados os resultados obtidos em todas as análises realizadas à água desmineralizada, e na Tabela B.2.2 do mesmo anexo são apresentados os valores médios dos parâmetros analisados em todas as amostras recolhidas ao longo da linha de tratamentos da ITA.

Na Figura 38, que descreve o comportamento do pH ao longo de toda a cadeia de tratamento da ITA, é possível verificar que este parâmetro não se altera significativamente com a cadeia de tratamentos, i.e., o seu valor inicial é muito próximo do final. Contudo percebe-se uma redução após a passagem pelas colunas com resinas de troca catiónica, que retoma um valor semelhante ao inicial depois da passagem pela coluna com resinas de troca aniónica.

Sobre o valor de pH, sabe-se que este depende da concentração dos iões H^+ na água, da seguinte forma $pH = -\log_{10}[H^+]$. Isto significa que quanto maior for o valor de $[H^+]$, menor é o valor de pH.

A primeira variação de pH, na cadeia de tratamento, é após a passagem da água pela resina catiónica. Nesta operação ocorre uma troca iónica entre os catiões da água e os iões H^+ da resina, logo existe um aumento da concentração do ião H^+ na água, então segundo a relação apresentada ocorre uma diminuição acentuada do pH.

Na passagem da água pela resina aniónica, tem-se a troca dos aniões da água pelos iões OH^- das resinas. Os iões OH^- ao serem transferidos para a água irão formar moléculas de água, combinando-se com os iões H^+ , logo a concentração destes vai diminuir na água a ser tratada, e o valor de pH sobe até atingir aproximadamente os valores iniciais.

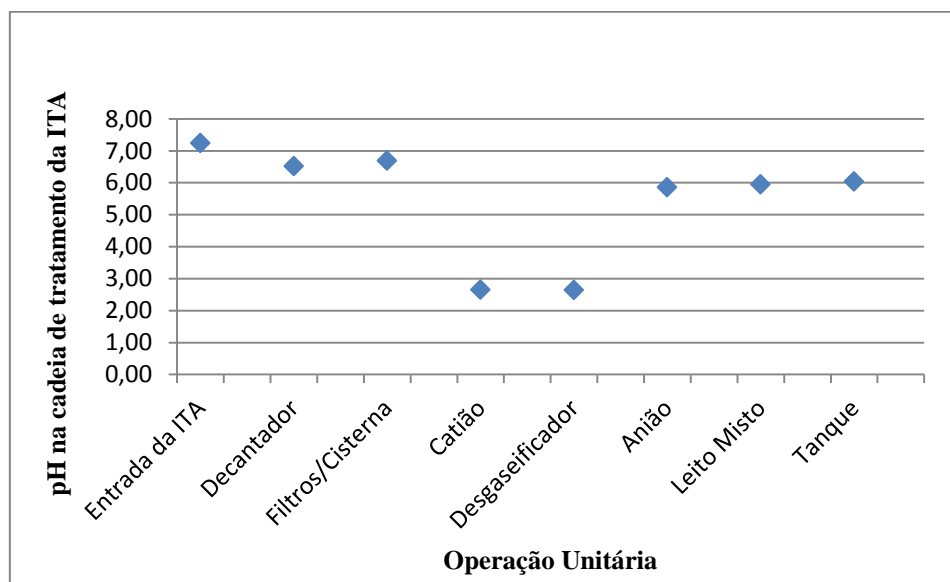


Figura 38 – Evolução do pH da água durante o processo de tratamento na ITA.

Já o comportamento da condutividade, observado na Figura 39, é o oposto do comportamento verificado para o pH. Quando a água passa pelo coluna catiónica, verifica-se que existe um grande aumento da condutividade, cerca de 3,5 vezes o valor à entrada da ITA. Mas, após o tratamento com as resinas aniónicas o valor da condutividade baixa e passa a ser praticamente nulo até ao final dos tratamentos.

Sabe-se que o valor de condutividade da água depende das diferenças de potencial causadas pela presença dos iões H^+ e OH^- . O aumento da concentração de iões H^+ após a passagem da água pela resina catiónica, provoca diferenças de potencial elevadas, o que quimicamente se traduz num elevado aumento da condutividade da água.

O comportamento verificado na passagem da água pela resina de troca aniónica é o oposto, uma vez que os iões OH^- transferidos para a água, juntamente com os iões

H⁺ nela existente, formam moléculas de água e, assim, a diferença de potencial é mais baixa, logo a condutividade da água diminui.

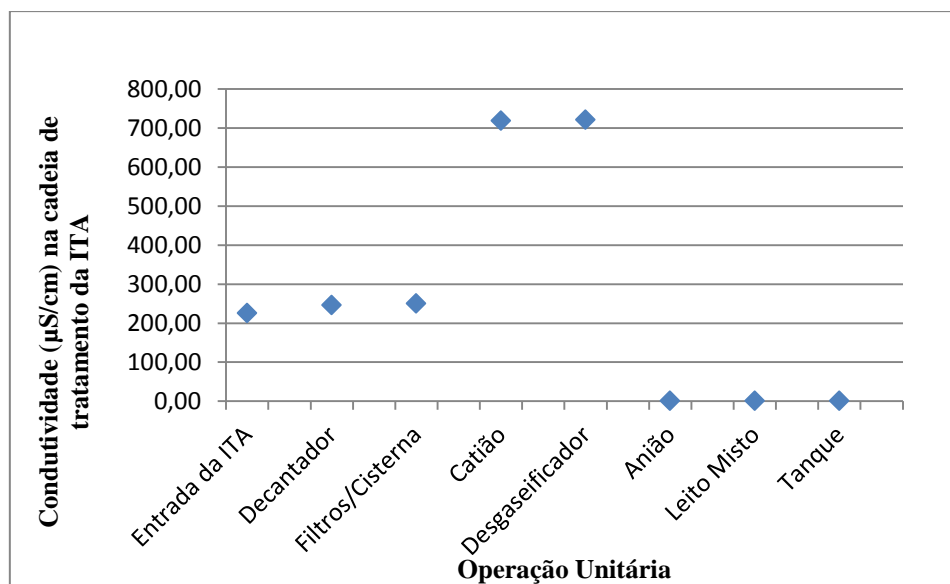


Figura 39 – Evolução da condutividade da água durante o processo de tratamento na ITA.

Após as operações de clarificação, ou seja, decantação e filtração, existe uma clara diminuição da turvação da água (Figura 40), uma vez que o objectivo destas operações é, precisamente, a remoção dos sólidos em suspensão e, através da adição de coagulantes e aglomerantes, da matéria coloidal responsável pela turvação da água, como explicado no capítulo de Introdução. Como esperado, a partir da filtração, não se verifica nenhum tipo de alteração ao nível da turvação.

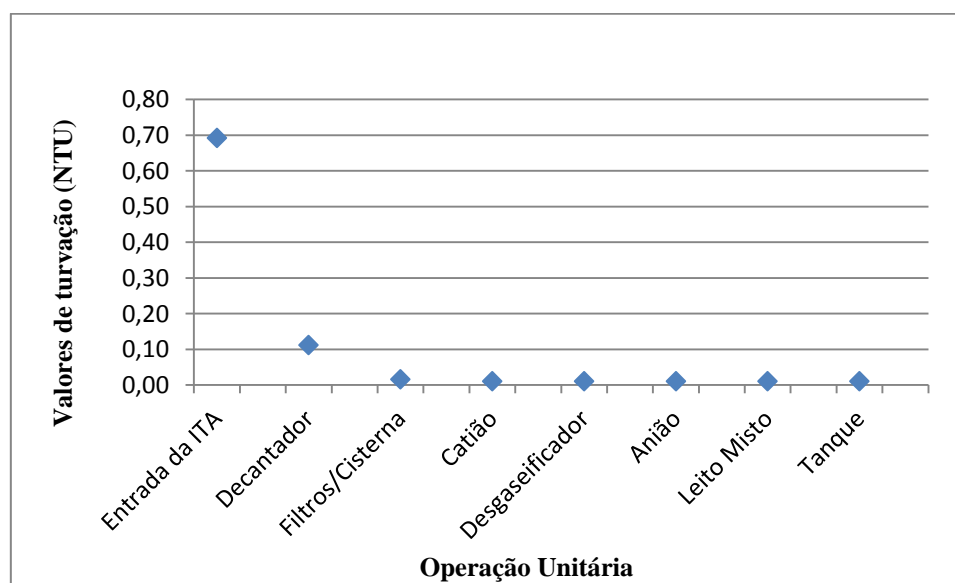


Figura 40 – Evolução da turvação da água durante o processo de tratamento na ITA.

Quando se dá a passagem da água pela resina de troca catiónica, verifica-se uma diminuição acentuada da alcalinidade total (Figura 41) e da dureza total (Figura 42), uma vez que um dos objectivos deste tratamento é remover catiões, nomeadamente os responsáveis pela dureza da água (cálcio e magnésio).

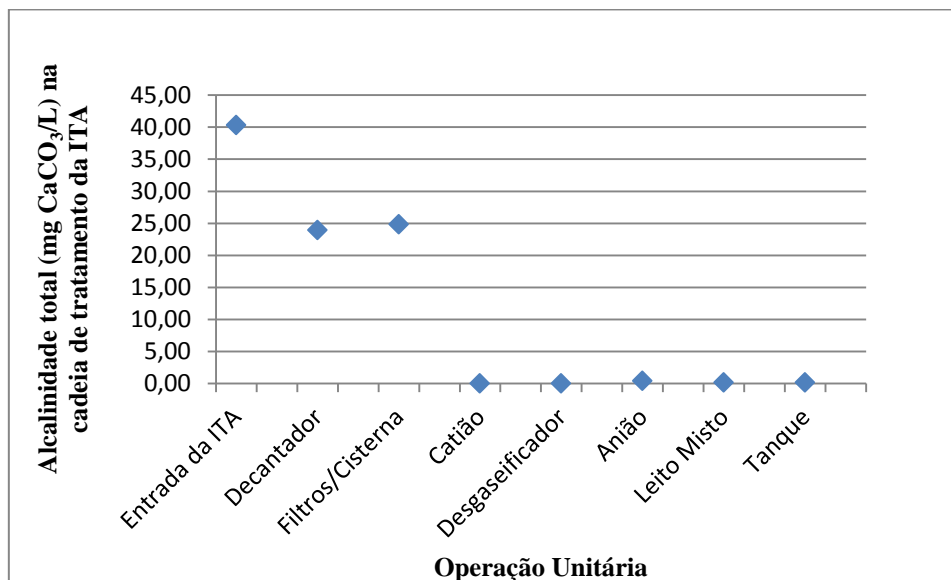


Figura 41 – Evolução da alcalinidade total da água durante o processo de tratamento na ITA.

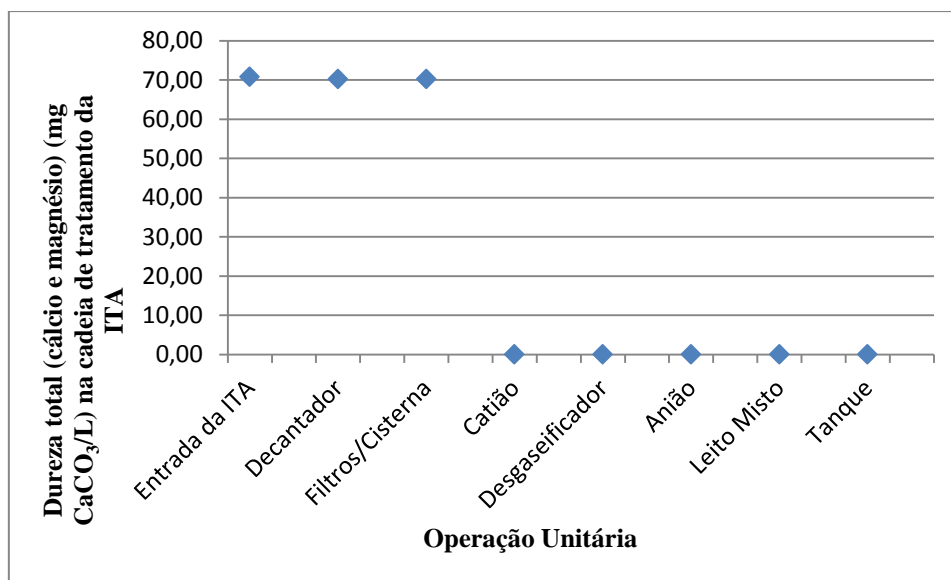


Figura 42 – Evolução da dureza total da água durante o processo de tratamento na ITA.

Quando a água passa pela operação de degaseificação, verifica-se uma diminuição da concentração de dióxido de carbono na água. Contudo, uma vez que o teor de dióxido de carbono presente na água não foi utilizado para o estudo de eficiência da ITA, os resultados médios das medições feitas a este parâmetro, encontram-se na Tabela B.2.2 do Anexo B.2.

Sobre a oxidabilidade, pode ser referido pela análise do gráfico da Figura 43, que se verifica uma diminuição dos seus valores em várias operações ao longo da ITA, principalmente no decantador e na coluna aniónica.

No decantador dá-se a decantação dos flocos formados pela agregação dos materiais orgânicos e coloidais. Aqui, parte considerável do material oxidável fica retido, daí ser verificado por análises químicas, que a oxidabilidade diminui após a passagem da água pelo processo de decantação.

Verifica-se, também, uma diminuição significativa da oxidabilidade da água após a passagem pela resina de troca aniónica. Isto acontece porque a oxidabilidade também é influenciada pela presença de nitritos e nitratos. Apesar de não ser feito um controlo deste ião a nível laboratorial, ele encontra-se presente na água, e quando a água passa na resina de troca aniónica estes compostos ficam retidos, daí a diminuição da oxidabilidade que se verifica na água após a sua passagem por esta operação unitária.

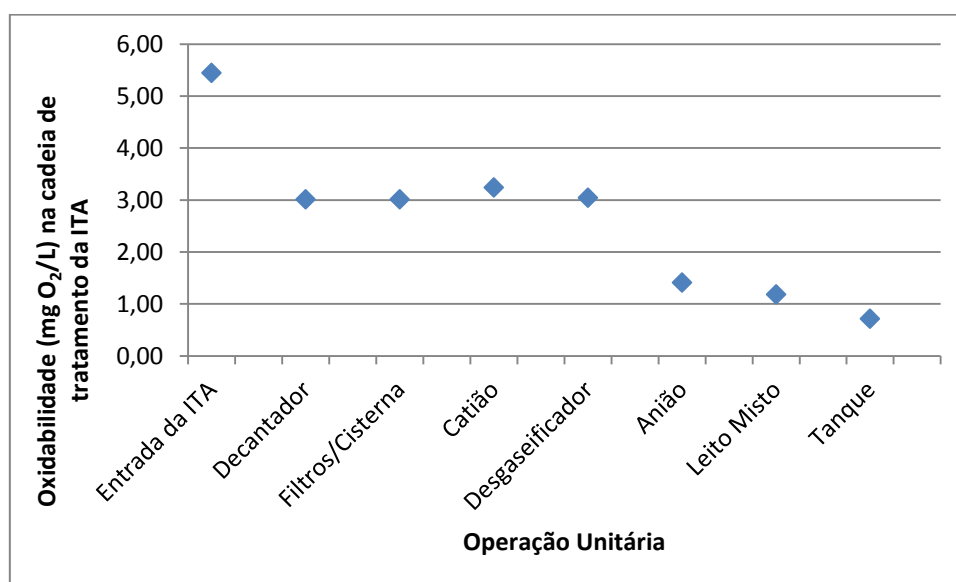


Figura 43 – Evolução da oxidabilidade da água durante o processo de tratamento na ITA.

Como se vem constatando, na passagem pelas resinas de troca aniónica verifica-se, de forma expectável, uma diminuição das concentrações de diversos constituintes da água. Alguns desses constituintes são os cloretos, a sílica solúvel e os sulfatos (Figuras 44 a 46), uma vez que essa diminuição é um dos objectivos do tratamento com as resinas aniónicas.

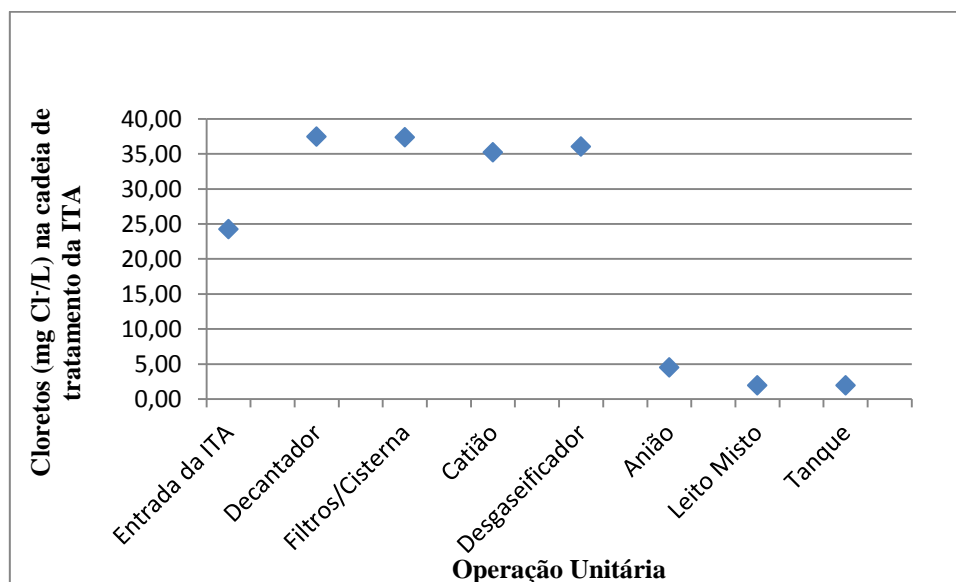


Figura 44 – Evolução do teor de cloretos na água durante o processo de tratamento na ITA.

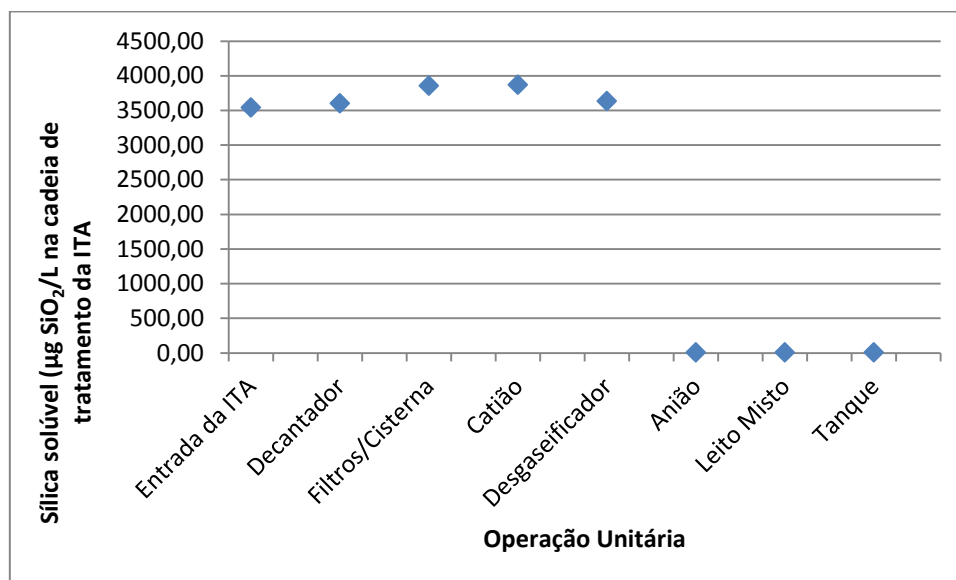


Figura 45 – Evolução da concentração de sílica solúvel na água durante o processo de tratamento na ITA.

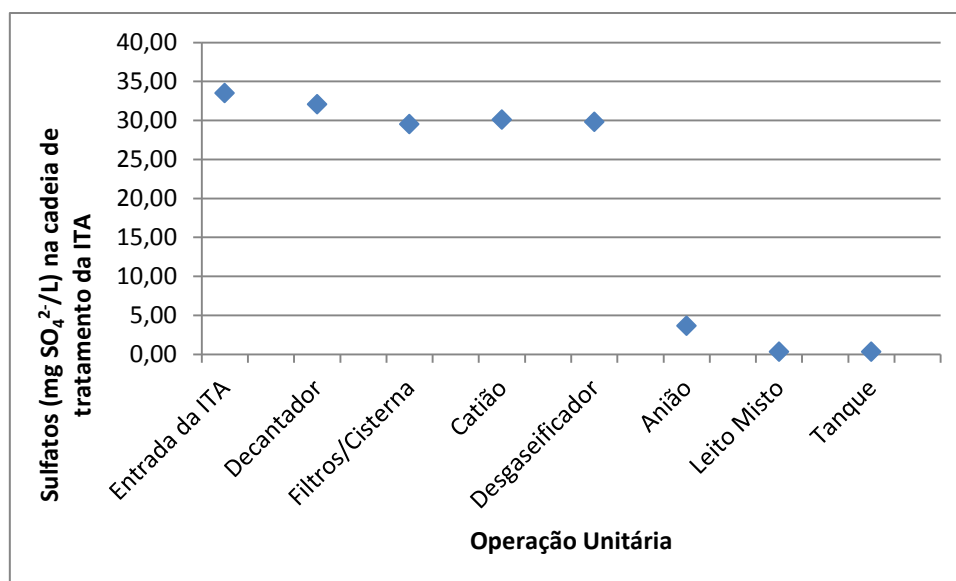


Figura 46 – Evolução da concentração de sulfatos na água durante o processo de tratamento na ITA.

Das análises efectuadas, aquelas que apresentam maior relevância, e que são usualmente tidas em consideração na avaliação da qualidade dos tratamentos realizados na ITA, são as apresentadas na Tabela 4. Nesta tabela encontram-se os valores dos parâmetros no final do tratamento, ou seja na água desmineralizada à saída da ITA.

Tabela 4 – Valores médios dos parâmetros analisados na água desmineralizada produzida na ITA.

Parâmetro	Média
pH	6,04
Condutividade (µS/cm)	0,70
Alcalinidade Total (mg CaCO ₃ /L)	0,16
Cloretos (mg Cl ⁻ /L)	1,96
Dureza Total (mg CaCO ₃ /L)	0,00
Cálcio (mg CaCO ₃ /L)	0,00
Magnésio (mg CaCO ₃ /L)	0,00
Oxidabilidade ao KMnO ₄ (mg O ₂ /L)	0,72
Sílica Solúvel (µg SiO ₂ /L)	5,18
Sulfatos (mg SO ₄ ²⁻ /L)	0,35
Turvação (NTU)	0,01

3.1.3. Cálculo da Eficiência Química da ITA

Para o cálculo da eficiência química da instalação, têm de ser considerados os valores dos parâmetros determinados para a água do rio (Tabela 3) e para a água desmineralizada (Tabela 4).

O cálculo da eficiência química de remoção de cada constituinte, η , é dado pela equação (26) apresentada no Capítulo 2.

Para o cálculo da eficiência de remoção da alcalinidade total, seleccionada como um exemplo de cálculo, teve-se em consideração que $x_{rio} = 39,78$ mg CaCO₃/L e $x_{ITA} = 0,16$ mg CaCO₃/L. Então substituindo os valores na equação (26), determina-se a eficiência química de remoção da alcalinidade total.

$$\eta_{alcalinidade\ total} = \left(1 - \frac{0,16}{39,78}\right) * 100 = 99,69 \%$$

Aplicando a equação (26), a todos os parâmetros estudados, obtêm-se os valores de eficiência química para cada um deles. Os resultados estão apresentados na Tabela 5.

Tabela 5 – Valores de eficiência química de remoção obtidos na ITA, relativos a cada parâmetro em estudo.

Parâmetro	Eficiência Química (%)
Condutividade (µS/cm)	99,69
Alcalinidade Total (mg CaCO ₃ /L)	99,60
Cloretos (mg Cl ⁻ /L)	90,41
Dureza Total (mg CaCO ₃ /L)	100,00
Cálcio (mg CaCO ₃ /L)	100,00
Magnésio (mg CaCO ₃ /L)	100,00
Oxidabilidade ao KMnO ₄ (mg O ₂ /L)	87,98
Sílica Solúvel (µg SiO ₂ /L)	99,89
Sulfatos (mg SO ₄ ²⁻ /L)	98,97
Turvação (NTU)	98,90

Pela análise dos resultados, pode verificar-se que a ITA tem valores de eficiência excelentes relativamente à remoção da dureza (cálcio e magnésio), atingindo os 100 %.

Contudo, apresenta valores menos satisfatórios para a oxidabilidade. Isto pode ser justificado porque as operações unitárias de decantação e filtração podem não ser suficientes para a remoção da matéria oxidável, como, por exemplo a matéria orgânica dissolvida. Nem toda esta matéria aglomera e sedimenta ou é retida na filtração. Daí o resultado de eficiência química da remoção de oxidabilidade ser mais baixo.

Por fim, efectuou-se o cálculo da eficiência química média da instalação, $\eta_{média}$, obtida por aplicação da equação 28, em que p representa o número de parâmetros em estudo, ou seja, 10.

$$\eta_{média} = \frac{\sum \eta_x}{p} \quad (28)$$

A eficiência química média da instalação é de 97,54 %.

3.2. Processo de Dessulfuração

Como a implementação do processo de dessulfuração foi de grande importância e relevância, no sentido de a CTP satisfazer todos os requisitos legais aplicados às emissões gasosas, apresenta-se, de seguida, alguns resultados que confirmam a absoluta necessidade deste investimento.

3.2.1. Emissões de SO₂ Antes e Após a Implementação do Processo

FGD

Na Tabela 6 são apresentados valores de emissão de SO₂ antes de implementado o processo FGD e após a sua implementação. Estes valores foram fornecidos pelo Departamento de Ambiente da CTP e são referentes a dois meses de operação com o mesmo número de dias. Os valores de emissão antes da implementação da dessulfuração são referentes a Março de 2008, em que o VLE em vigor era de 1600 mg/Nm³. Os valores de emissão após a implementação correspondem a Janeiro de 2015,

em que o VLE a cumprir já era de 200 mg/Nm³. Os VLE's aqui apresentados são referentes à Licença Ambiental nº42/2007.

Tabela 6 – Valores de emissão de SO₂ para a atmosfera, para períodos de tempo antes e após a implementação do processo FGD (Pegop, 2015).

Dia	Antes da dessulfuração		Após dessulfuração	
	Data	mg SO ₂ /Nm ³ hora	Data	mg SO ₂ /Nm ³ hora
1	01/mar	1141	01/jan	80
2	02/mar	1135	02/jan	92
3	03/mar	1059	03/jan	98
4	04/mar	1032	04/jan	116
5	05/mar	1055	05/jan	113
6	06/mar	1104	06/jan	104
7	07/mar	1047	07/jan	110
8	08/mar	1051	08/jan	106
9	09/mar	1248	09/jan	88
10	10/mar	grupo parado	10/jan	99
11	11/mar	1182	11/jan	76
12	12/mar	1201	12/jan	103
13	13/mar	1179	13/jan	105
14	14/mar	1164	14/jan	100
15	15/mar	1596	15/jan	72
16	16/mar	1226	16/jan	89
17	17/mar	1132	17/jan	104
18	18/mar	910	18/jan	95
19	19/mar	907	19/jan	83
20	20/mar	924	20/jan	96
21	21/mar	916	21/jan	96
22	22/mar	grupo parado	22/jan	91
23	23/mar	945	23/jan	85
24	24/mar	938	24/jan	65
25	25/mar	932	25/jan	55
26	26/mar	910	26/jan	69
27	27/mar	901	27/jan	77
28	28/mar	907	28/jan	73
29	29/mar	975	29/jan	79
30	30/mar	1079	30/jan	70
31	31/mar	966	31/jan	grupo parado
	Média:	1061	Média:	90

Como se pode constatar, actualmente o valor médio da emissão de SO₂ é inferior a metade do VLE legalmente estabelecido, estando a ser cumprida a lei com uma grande margem de segurança.

Os valores apresentados na Tabela 6 foram representados graficamente na Figura 47.

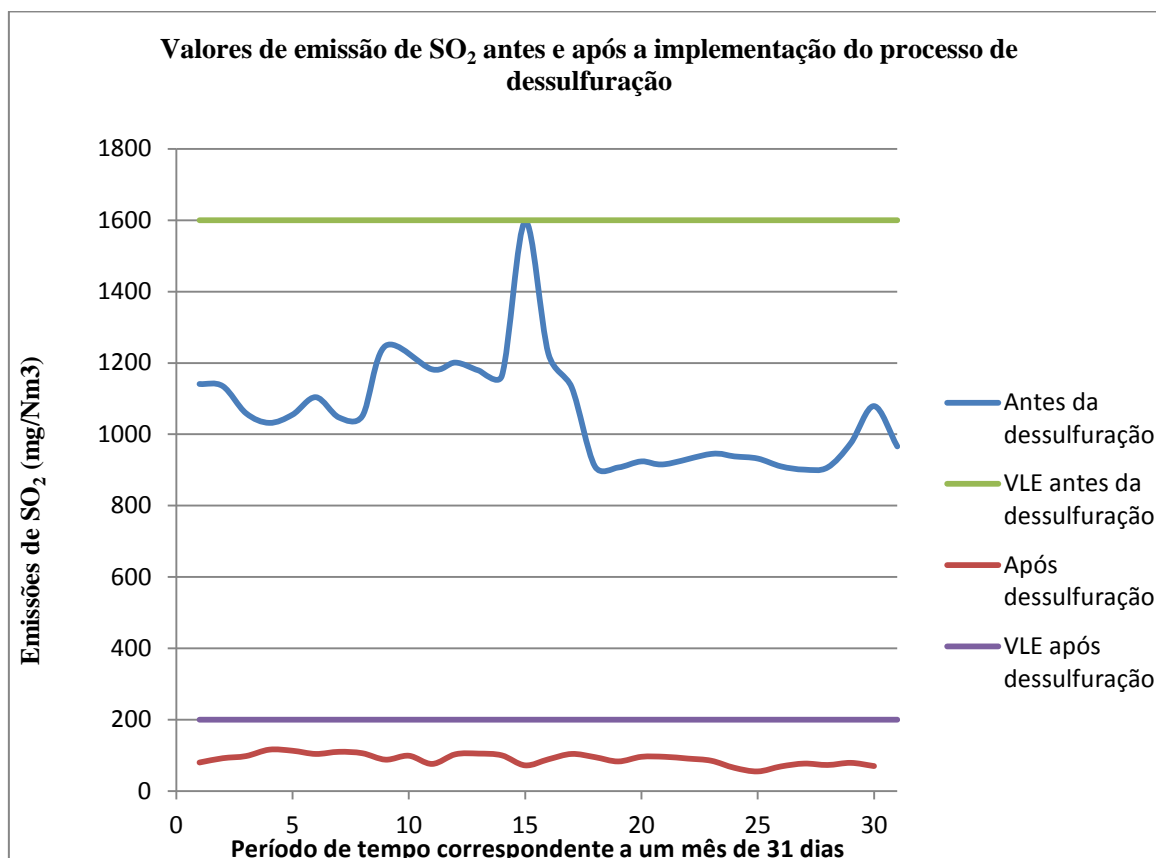


Figura 47 – Valores de emissão de SO₂ antes e após a implementação do processo de FGD e VLE`s antes e após a implementação do processo.

Pela análise do gráfico, pode, mais uma vez, constatar-se que, em ambos os períodos de tempo, a CTP cumpriu com os requisitos legais impostos, ou seja, as suas emissões nunca foram superiores aos VLE`s impostos por lei.

Contudo, a maior evidência que se retira da análise do gráfico, é o facto das emissões de SO₂ terem sofrido uma redução bastante significativa. A percentagem de redução verificada pode ser um parâmetro que, indirectamente, permite estimar a eficiência do processo FGD. No seu cálculo serão utilizados os valores médios das emissões relativas aos meses em estudo, apresentados na Tabela 6, e que foram introduzidos na equação 29:

$$\% \text{ Redução} = 1 - \frac{E_{\text{antes FGD}}}{E_{\text{após FGD}}} \quad (29)$$

Em que,

- $E_{\text{antes FGD}}$ – corresponde ao valor médio de emissão de SO_2 , do período de tempo antes da implementação do processo FGD, que assume o valor de 1061 mg/Nm^3 ;
- $E_{\text{após FGD}}$ – corresponde ao valor médio de emissão de SO_2 , do período de tempo após a implementação do processo FGD, que assume o valor de 90 mg/Nm^3 ;

Como resultado, obtém-se uma redução de 91,6 % nas emissões de dióxido de enxofre, ou seja, pode considerar-se que a implementação do processo proporcionou uma redução de cerca de 92 % nas emissões de SO_2 , na CTP.

3.2.2. Teores de Enxofre no Carvão

A determinação do teor de enxofre, indispensável para a determinação da eficiência química do processo de dessulfuração, foi feita de acordo com o procedimento experimental do LQCTP – Determinação do Enxofre, apresentado no Anexo A.2, Os resultados serão, assim, apresentados de acordo com os parâmetros, e respectiva nomenclatura, relativos a esse procedimento, ou seja: “como seco ao ar”, “como seco” e “como recebido”.

Antes de ser aplicado o procedimento da determinação do teor de enxofre em amostras de carvão, é necessário preparar a amostra, de acordo com o procedimento – Preparação de Amostras, presente no Anexo A.2.

O valor do teor de enxofre na base “como seco ao ar” é determinado directamente no equipamento Truspec S, e esta determinação é feita a partir das amostras de carvão que previamente foram secas a 30°C .

Para obter os resultados, do teor de enxofre, na base “como seco”, é necessário determinar o valor da humidade para análise do carvão, a 107°C , de acordo com o procedimento em anexo da Análise Imediata (Anexo A.2), em que o valor desta humidade assume a designação de Mad. Utilizando a equação 30 tem-se o valor do teor de enxofre na base “como seco”, ou seja, é o teor de enxofre no carvão totalmente seco.

$$\text{"como seco"} = \text{"como seco ao ar"} \times \frac{100}{100 - Mad} \quad (30)$$

Para obter os resultados na base “como recebido”, é necessário determinar a humidade total (Mar), utilizando o procedimento de determinação da Humidade Total, presente no Anexo A.2. Utilizando a equação 31 obtêm-se os valores na base “como recebido”.

$$\text{"como recebido"} = \text{"como seco ao ar"} \times \frac{100 - Mar}{100 - Mad} \quad (31)$$

Esta análise incidiu sobre quatro tipos de carvão diferentes, que são tantos quantos aqueles que foram consumidos durante o período do estágio: La Loma-232, Cerrejon-233, Cerrejon-234 e Cerrejon-235.

Na Tabela B.3.1 do Anexo B.3, são apresentados todos os resultados obtidos nas análises efectuadas aos diferentes tipos de carvão. Na Tabela 7 são apresentados os resultados (médios) obtidos para os diferentes tipos de carvão.

Tabela 7 – Valores médios do teor de enxofre do carvão La Loma-232, Cerrejon-233, Cerrejon-234 e Cerrejon-235, em diferentes bases de cálculo.

Carvão Tipo	Número de Análises	"como seco ao ar" (%)	"como seco" (%)	"como recebido" (%)
La Loma-232	10	0,63	0,68	0,59
Cerrejon-233	26	0,75	0,78	0,70
Cerrejon-234	42	0,74	0,78	0,70
Cerrejon-235	18	0,76	0,80	0,72

Nas Figuras 48 a 50 são apresentados gráficos com os resultados das análises efectuadas a todas as amostras de carvão. Da sua análise, pode verificar-se que as diferentes bases de cálculo não têm grande influência nos valores relativos obtidos para os diferentes tipos de carvão, ou seja, o comportamento relativo entre eles é independente da base considerada, ainda que o valor absoluto seja, obviamente, diferente em função da base de cálculo considerada.

Como se constata, dependendo da origem do carvão, o seu teor de enxofre pode variar, contudo, e a título de exemplo, as percentagens em “como seco ao ar” estão contidas numa gama muito estreita de 0,6 a 0,85 %. De qualquer forma, esta variabilidade é susceptível de produzir oscilações nas emissões gasosas de dióxido de enxofre.

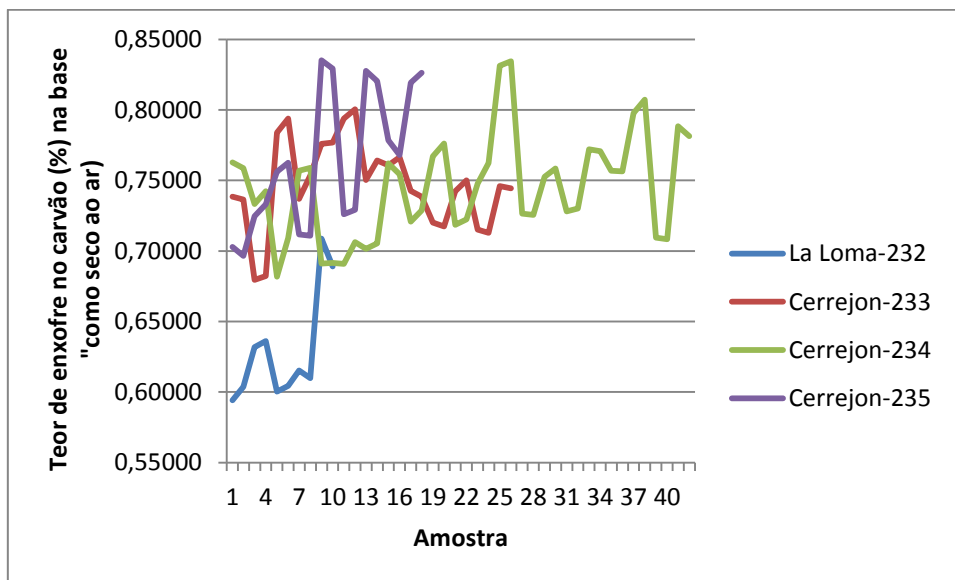


Figura 48 – Teor de enxofre nos diferentes tipos de carvão na base “como seco ao ar”.

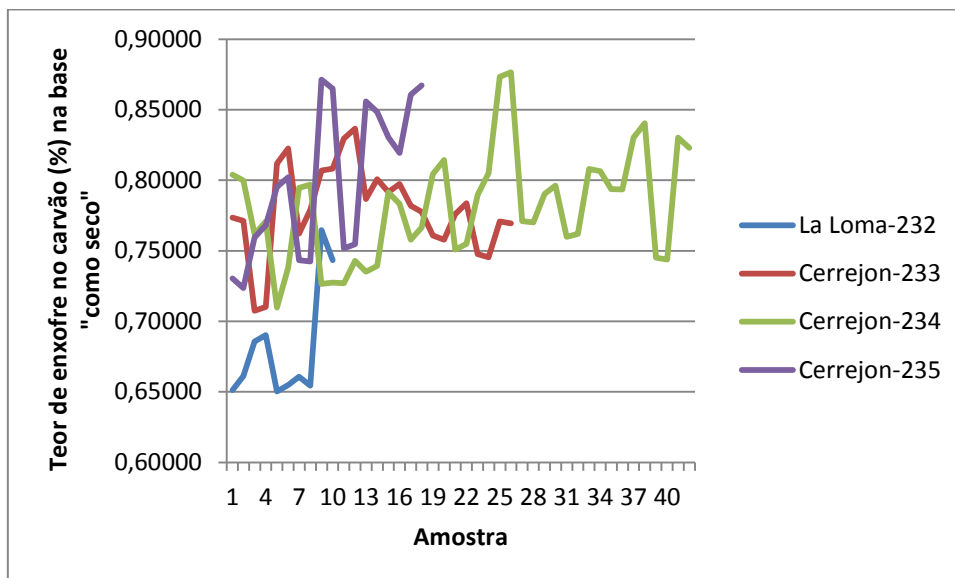


Figura 49 – Teor de enxofre nos diferentes tipos de carvão na base “como seco”.

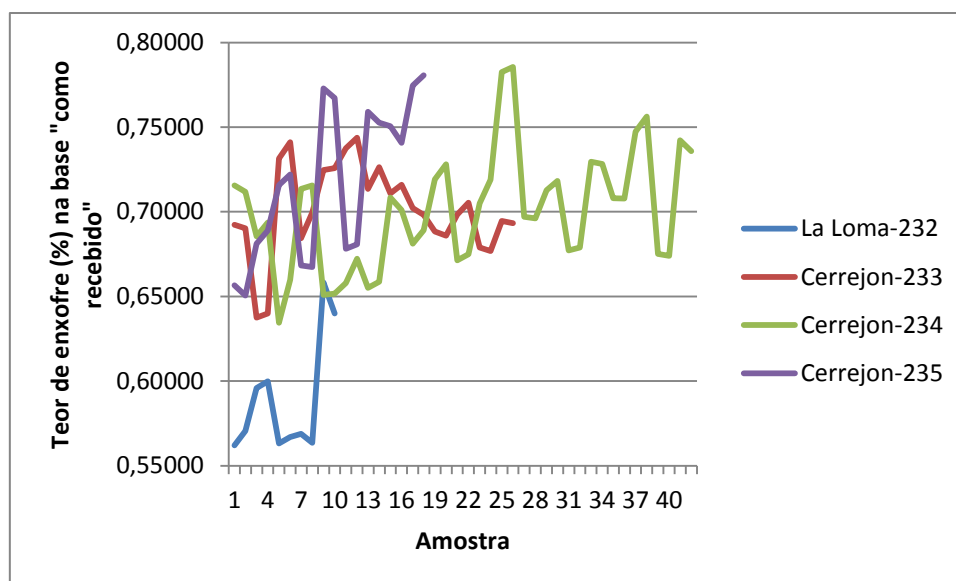


Figura 50 – Teor de enxofre nos diferentes tipos de carvão na base “como recebido”.

3.2.3. Pureza e Sulfitos do Gesso

Para as amostras de gesso determinaram-se os valores de pureza e de sulfitos (para os dois grupos em produção). A determinação destes parâmetros foi feita de acordo com os procedimentos experimentais – Determinação do Grau de Pureza e Determinação do Sulfito de Cálcio apresentados em anexo (Anexo A.3). Na Tabela 8 apresentam-se os valores médios obtidos. Todos os resultados obtidos nas análises efectuadas ao gesso podem ser consultados na Tabela B.4.1 (grupo 1) e B.4.2 (grupo 2) do Anexo B.4. Os resultados das análises mensais do gesso estão apresentados na tabela B.4.3 deste mesmo anexo.

Tabela 8 – Valores médios de pureza e teor de sulfitos obtidos para o gesso produzido no grupo 1 e 2 do processo FGD.

Grupo 1		Grupo 2	
Pureza (% sulfato de cálcio)	Sulfitos (% sulfito de cálcio)	Pureza (% sulfato de cálcio)	Sulfitos (% sulfito de cálcio)
96,27	0,35	96,47	0,32

Tal como para o caso do carvão, também aqui se apresentam as representações gráficas dos resultados obtidos (Figuras 51 e 52).

É possível verificar que, em ambos os grupos, os valores de pureza são superiores a 90% (Figura 51). Portanto aqui é respeitado o limite mínimo de especificação de 90%, utilizado na empresa, de teor de sulfato de cálcio no gesso produzido.

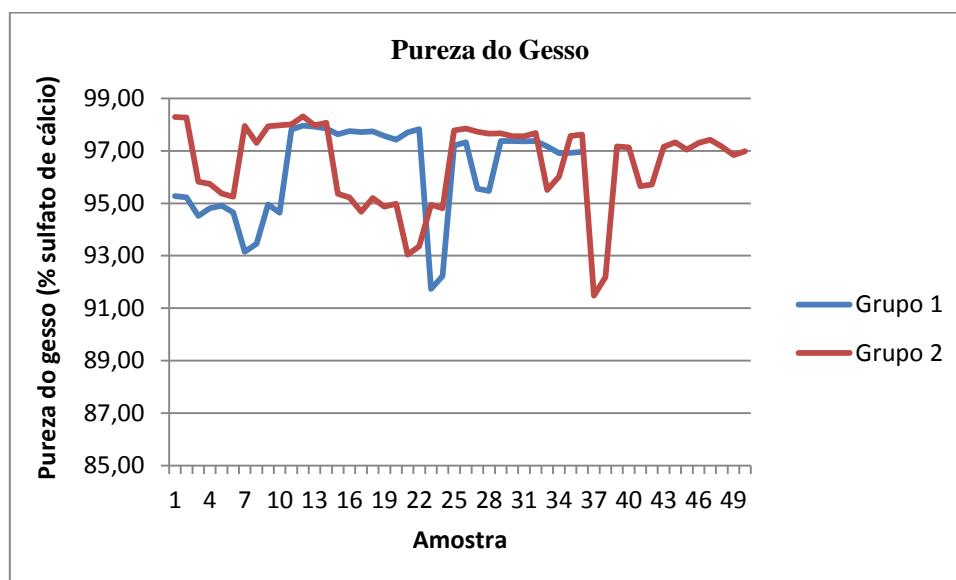


Figura 51 – Variação da pureza do gesso durante o período de estudo no gesso produzido nos dois grupos FGD.

No gráfico do teor de sulfitos, Figura 52, verificam-se algumas oscilações bruscas do teor de sulfito de cálcio, que estão relacionadas com perturbações incontroláveis no processo.

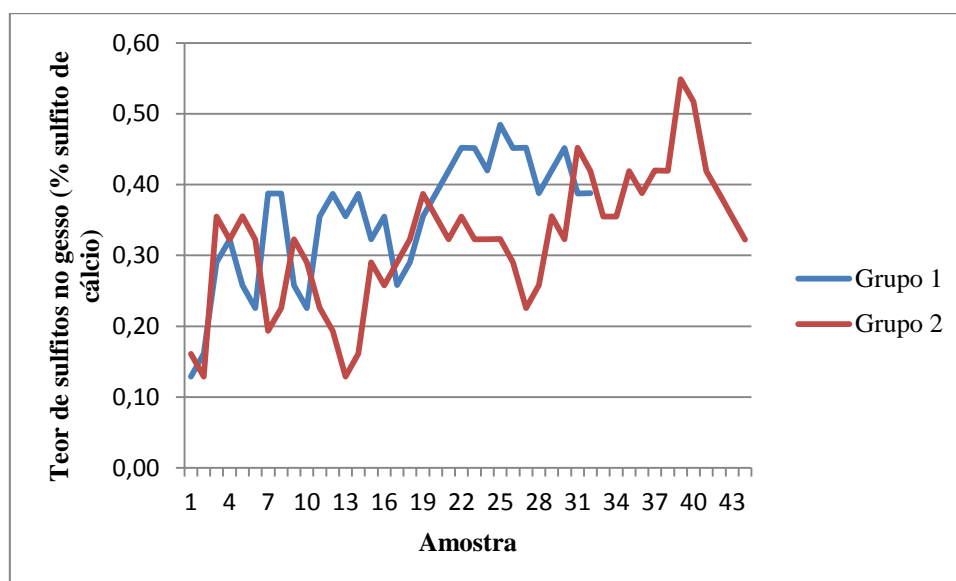


Figura 52 – Variação do teor de sulfitos do gesso durante o período de estudo no gesso produzido nos dois grupos FGD.

3.2.4. Determinação da Eficiência Química do Processo de Dessulfuração

A determinação da eficiência química deste processo, foi feita apenas com base nos resultados obtidos no mês de Junho.

O processo de cálculo inicia-se pela determinação da quantidade de enxofre introduzida no processo através da sua fonte, o carvão, e a respectiva quantidade de SO₂ gerado. Na Tabela 9 encontram-se todos os dados necessários para efectuar estes cálculos.

Em Junho houve apenas dois tipos de carvão queimados. A correspondente massa consumida está apresentada na Tabela 9.

O teor de enxofre utilizado nos cálculos corresponde ao teor na base “como recebido”, pois é nesta base que se encontra o valor de enxofre no carvão, correspondente às condições em que este se encontra no parque de carvão da CTP. Ainda sobre os valores do teor de enxofre utilizados, estes correspondem à média das determinações efectuadas durante o mês em estudo.

Tabela 9 – Tabela com os dados necessários ao cálculo da quantidade de SO₂ produzida durante o mês de Junho. Tipos de carvão, teor de enxofre, enxofre e SO₂ produzidos.

	Carvão (ton)	Enxofre (%)	Enxofre (ton)	SO ₂ produzido (ton)	
Cerrejon-233	43041,70	0,70	300,94	601,26	2197,40
Cerrejon-234	112051,80	0,71	798,90	1596,15	

A quantidade de enxofre introduzida no processo é dada pela equação 32.

$$S_{introduzido} = \%S \times M_{carvão} \quad (32)$$

Em que:

- $S_{introduzido}$ – Toneladas de enxofre introduzidas no processo (ton);
- $\%S$ – Teor de enxofre na base “como recebido”;
- $M_{carvão}$ – Massa de carvão queimado (ton).

Substituindo-se os dados da tabela na equação 32 fica determinada a massa de enxofre introduzido no processo de combustão.

A determinação da quantidade de SO_2 produzido baseia-se na estequiometria da reacção de combustão do enxofre (equação 33).



Consideram-se as massas molares (M) dos elementos intervenientes:

- $M(S) = 32,07 \text{ g/mol}$;
- $M(O_2) = 32,00 \text{ g/mol}$;
- $M(SO_2) = 64,06 \text{ g/mol}$.

E utilizando-se a equação 34:

$$SO_2 \text{ produzido} = S_{\text{introduzido}} \times \frac{M(SO_2)}{M(S)} \quad (34)$$

Em que $SO_2 \text{ produzido}$ - toneladas de SO_2 produzidas durante a combustão (ton). Desta forma obtém-se a massa de dióxido de enxofre a que cada tipo de carvão deu origem. A sua soma corresponde à massa total de SO_2 produzido, sendo este valor 2197,40 toneladas.

A produção de gesso na central no mês de Junho foi 5404 toneladas. Recorrendo ao valor médio da pureza (neste caso considera-se a média da pureza do gesso obtido nos dois grupos, para o mês em estudo) é dada pela equação 35:

$$Pureza_{\text{média total}} = \frac{Pureza_{G1} + Pureza_{G2}}{2} \quad (35)$$

Em que o valor obtido pela utilização da equação 35 é de:

$$Pureza_{\text{média total}} = \frac{96,25 + 96,05}{2} = 96,15 \%$$

Com este valor médio pode-se determinar, no total de gesso produzido, a quantidade exacta de sulfato de cálcio produzido nos reactores, de acordo com a equação 36:

$$Massa_{\text{sulfato de cálcio}} = Pureza_{\text{média total}} \times Massa_{\text{gesso produzido}} \quad (36)$$

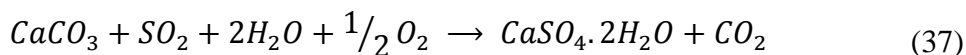
Em que:

- $Massa_{\text{sulfato de cálcio}}$ – Massa de sulfato de cálcio ($\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$), no total de gesso produzido;
- $Massa_{\text{gesso produzido}}$ – Massa de gesso produzido na instalação, no mês de Junho.

Calculando-se a massa de sulfato de cálcio, pela equação 36, tem-se

$$Massa_{\text{sulfato de cálcio}} = 0,9615 \times 5404 = 5195,98 \text{ toneladas}$$

Com o valor obtido e a equação geral de produção de sulfato de cálcio (equação 37), que é igual à soma das equações 21 e 22 apresentadas no Capítulo 1, é possível determinar a quantidade de SO_2 que lhe deu origem.



Massas molares (M) consideradas:

- $M(\text{SO}_2) = 64,06 \text{ g/mol}$;
- $M(\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}) = 172,17 \text{ g/mol}$.

Utilizando-se a equação 38 determina-se a quantidade de SO_2 (toneladas) que esteve na origem da produção da quantidade de sulfato de cálcio em causa, SO_2 sulfato de cálcio.

$$\text{SO}_2_{\text{ sulfato de cálcio}} = Massa_{\text{sulfato de cálcio}} \times \frac{M(\text{SO}_2)}{M(\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O})} \quad (38)$$

Em que o valor obtido é:

$$SO_2 \text{ sulfato de cálcio} = 5195,98 \times \frac{64,06}{172,17} = 1933,39 \text{ ton}$$

Contudo, é importante determinar a quantidade de sulfito de cálcio, ou seja a quantidade de SO₂ que não deu origem a sulfato de cálcio, mas que permaneceu na espécie intermédia da reacção, ou seja em sulfito de cálcio.

Para essa determinação segue-se um procedimento de cálculo análogo ao utilizado para a determinação da quantidade de sulfato de cálcio, utilizando a equação 39.

$$\begin{aligned} \% \text{ Sulfito de cálcio}_{\text{média total}} \\ = \frac{\% \text{ Sulfito de cálcio}_{G1} + \% \text{ Sulfito de cálcio}_{G2}}{2} \end{aligned} \quad (39)$$

Em que, após substituição dos valores se obtém:

$$\% \text{ Sulfito de cálcio}_{\text{média total}} = \frac{0,32 + 0,33}{2} = 0,33$$

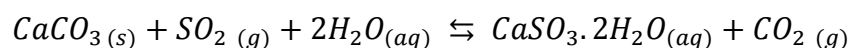
A quantidade de sulfito de cálcio é determinada pela equação 40.

$$\begin{aligned} \text{Massa}_{\text{Sulfito de cálcio}} \\ = \% \text{ Sulfito de cálcio}_{\text{média total}} \times \text{Massa}_{\text{gesso produzido}} \end{aligned} \quad (40)$$

Após substituição dos respectivos valores obtém-se:

$$\text{Massa}_{\text{Sulfito de cálcio}} = 0,0033 \times 5404 = 17,53 \text{ toneladas}$$

Para calcular a quantidade de SO₂ que deu origem a esta quantidade de sulfito de cálcio, tem-se em consideração a reacção química representada pela equação (21).



Considerando as massas molares (M) dos elementos,

- $M(\text{SO}_2) = 64,06 \text{ g/mol}$;
- $M(\text{CaSO}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}) = 156,17 \text{ g/mol}$.

Utilizando a equação 41 é possível determinar a quantidade de SO_2 que reagiu para formar sulfito de cálcio.

$$SO_2 \text{ sulfito de cálcio} = M_{\text{sulfito de cálcio}} \times \frac{M(\text{SO}_2)}{M(\text{CaSO}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O})} \quad (41)$$

Em que se obtém o seguinte valor,

$$SO_2 \text{ sulfito de cálcio} = 17,53 \times \frac{64,06}{156,17} = 7,19 \text{ toneladas}$$

Uma vez determinada a quantidade total de SO_2 que reagiu no reactor, quer se tenha formado o produto final (sulfato de cálcio) ou a espécie intermédia (sulfito de cálcio), a quantidade total de SO_2 que reagiu é dada pela equação 42,

$$SO_2 \text{ captado} = SO_2 \text{ sulfato de cálcio} + SO_2 \text{ sulfito de cálcio} \quad (42)$$

Em que,

- $SO_2 \text{ captado}$ – Quantidade total de SO_2 que reagiu (toneladas);
- $SO_2 \text{ sulfato de cálcio}$ – Quantidade de SO_2 que reagiu e formou sulfato de cálcio (toneladas);
- $SO_2 \text{ sulfito de cálcio}$ – Quantidade de SO_2 que reagiu e formou sulfito de cálcio (toneladas).

Substituindo os valores na equação 42,

$$SO_2 \text{ captado} = 1933,39 + 7,19 = 1940,58 \text{ toneladas}$$

Considerando o valor de SO_2 produzido e o valor de SO_2 que reagiu para formar sulfato de cálcio, é possível determinar a eficiência química do processo de dessulfuração, pela utilização da equação 27 apresentada no capítulo 2. Sendo este valor de:

$$\eta_{\text{dessulfuração}} = \frac{1933,39}{2197,40} \times 100 = 87,99\%$$

É possível, também, determinar a percentagem total de gás SO₂ que reagiu no processo, o que engloba a quantidade de gás que permaneceu na espécie intermédia da reacção. Este valor é determinado utilizando a equação 43.

$$\%_{SO_2 \text{ reagiu}} = \frac{SO_2 \text{ captado}}{SO_2 \text{ produzido}} \times 100 \quad (43)$$

Em que,

- % SO₂ reagiu – Percentagem de SO₂ que reagiu no processo de dessulfuração.

Assim, obtém-se um valor de 88,31% para a percentagem total de gás SO₂ que reagiu no processo FCG da CTP.

$$\%_{SO_2 \text{ reagiu}} = \frac{1940,58}{2197,40} \times 100 = 88,31\%$$

4. Análise Estatística de Dados Experimentais

Neste capítulo são analisadas estatisticamente algumas das variáveis quantitativas contínuas estudadas em laboratório. Sendo estas a condutividade e a concentração de sílica solúvel da água do rio e da água desmineralizada e, também, a pureza do gesso dos grupos 1 e 2.

Para cada uma das variáveis mencionadas determinaram-se algumas medidas ao nível da Estatística Descritiva. Consideram-se quatro grupos de medidas estatísticas: as medidas de tendência central, onde são apresentadas a média, a média aparada, a moda e a mediana; algumas medidas de ordem, neste caso os percentis 25, 50 e 75; algumas medidas de dispersão, como o desvio padrão, o coeficiente de variação relativa e a amplitude total de variação dos dados. Por fim, também se apresentam as medidas de forma, onde se tem os coeficientes de assimetria e de achatamento (ou curtose), que permitem identificar a forma da curva da distribuição das variáveis mencionadas.

São, também, apresentados os diagramas de extremos e quartis, que permitem a visualização da distribuição dos dados da amostra (concentração / dispersão).

Antes da elaboração de cartas de controlo de qualidade de médias e desvio padrão e, também, de valores individuais e amplitudes móveis procedeu-se ao teste da normalidade ou gaussianidade das variáveis (pressuposto básico para aplicação das cartas de controlo estatístico de qualidade). Os limites de controlo das cartas para valores individuais foram obtidos, ainda, com base na mediana das amplitudes móveis e no método não paramétrico baseado nos quantis empíricos, com recurso ao procedimento de reamostragem de bootstrap.

Apresentam-se de seguida os *outputs* obtidos com o package SPSS, para cada uma das variáveis.

4.1. Análise Exploratória dos Dados

Inicia-se a análise exploratória de dados, relativa às variáveis da água do rio.

4.1.1. Água do Rio

A primeira variável a ser apresentada é a condutividade ($\mu\text{S}/\text{cm}$).

Condutividade

Na Tabela 10 apresentam-se algumas medidas de Estatística Descritiva para a variável condutividade da água do rio.

Por comparação entre o valor da média aritmética e da média aparada a 5% (Tabela 10), verifica-se que se está na presença de um conjunto de observações, que constituem a amostra, com reduzida dispersão, dado que a diferença das médias apenas se verifica ao nível das décimas, o que é reforçado ainda pelo facto de o valor de mediana estar igualmente próximo.

Relativamente ao coeficiente de variação relativa (quociente entre o desvio padrão e a média), este apresenta um valor baixo de aproximadamente 16,729%, inferior a 50%. Pode, então, considerar-se uma dispersão relativamente baixa dos dados. Podendo considerar-se a média aritmética a medida de tendência central adequada para representar os dados.

Como referido anteriormente as medidas de forma traduzem a forma da distribuição da variável em estudo. Quando se está na presença de uma distribuição aproximadamente normal, estes coeficientes apresentam valores compreendidos no intervalo $]-0,5; 0,5[$. No caso da assimetria, tem-se um valor negativo (-0,028), contudo superior a -0,5, este valor indica que se está na presença de uma distribuição ligeiramente assimétrica negativa. O coeficiente de achatamento apresenta um valor inferior a zero, fora do intervalo (-0,875), logo trata-se de uma curva platicúrtica. Assim, pode dizer-se que a distribuição empírica não é proveniente de uma distribuição teórica aproximadamente mesocúrtica.

No diagrama de extremos e quartis (*box-plot*), da Figura 53, pode identificar-se a mediana, o 1º e 3º quartil, os valores mínimos e máximos e eventuais *outliers*¹ moderados ou severos (valores atípicos com grande afastamento).

Da observação directa do gráfico, facilmente se identificam o valor mínimo e máximo, respectivamente de 157,3 e 285, o que se traduz numa amplitude total de 127,7. Tem-se uma amplitude interquartil de 61, onde no mínimo 50% das observações se encontram entre 201 e 262, aos limites deste intervalo correspondem o 1º e 3º quartil, respectivamente.

De referir que não se identificaram *outliers*.

Tabela 10 – Medidas de estatística descritiva para a variável condutividade da água do rio ($\mu\text{S}/\text{cm}$).

Estatística		Valor
Dimensão da amostra		35
Média aritmética		225,320
Média aparada a 5%		225,729
Mediana		226,000
Moda		232,000
Desvio Padrão		37,693
Coeficiente de Variação		16,729%
Mínimo		157,300
Máximo		285,000
Amplitude		127,700
Amplitude interquartil		61,000
Assimetria		-0,028
Achatamento		-,875
Percentis	1º Quartil – 25%	201,000
	2º Quartil – 50%	226,000
	3º Quartil – 75%	262,000

¹ *Outliers* são observações discordantes da ordem de grandeza da generalidade das observações. Os *outliers* moderados encontram-se entre 1,5 e 3 amplitudes inter-quartis para baixo do primeiro quartil ou para cima do terceiro quartil, os *outliers* severos encontram-se para valores iguais ou superiores a 3 amplitudes inter-quartis para baixo do primeiro quartil ou para cima do terceiro quartil.

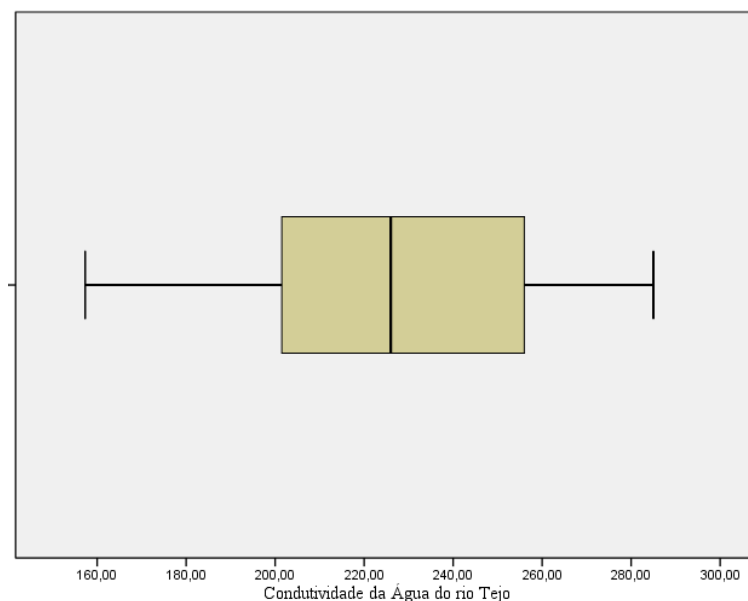


Figura 53 - Diagrama de extremos e quartis da variável condutividade da água do rio ($\mu\text{S}/\text{cm}$).

Sílica Solúvel

Relativamente à variável da sílica solúvel ($\mu\text{g SiO}_2/\text{L}$) em que algumas medidas de estatística descritiva constam da Tabela 11, verifica-se que existe uma diferença considerável entre o valor da mediana e das médias (incluindo a média aparada a 5%), respectivamente 3814,3; 4507,1 e 4407,3. Aliás a amplitude de variação dos dados é muito elevada, o que é indicador de um grande “distanciamento” entre os valores mínimo e máximo, o que mais à frente é visível na apresentação do gráfico de extremos e quartis (Figura 54).

No caso do coeficiente de variação relativa tem-se um valor de 56,5 % o que indica uma dispersão relativamente elevada dos dados [o que se confirma pela análise do valor de amplitude total de variação dos dados (8064,700)].

Analisando as medidas de forma verifica-se que o coeficiente de assimetria apresenta um valor de 0,697, o que indica que a variável tem uma distribuição relativamente assimétrica positiva. Quanto ao achatamento da curva pode dizer-se que esta será platicúrtica, ou seja, os dados encontram-se sobre uma curva com forma mais achatada do que a distribuição normal.

Da análise do gráfico de extremos e quartis (Figura 54), pode então dizer-se que: a elevada amplitude interquartis (diferença entre o 1º e 3º quartis) é visível na dimensão da “caixa”, indicando que pelo menos 50% dos dados apresentam uma grande dispersão. É visível também uma relativa assimetria positiva, com a mediana e a “caixa” destacadas mais para a esquerda. Não se identificam *outliers*.

Tabela 11 – Medidas de estatística descritiva da variável sílica solúvel da água do rio ($\mu\text{g SiO}_2/\text{L}$).

Estatística		Valor
Dimensão da amostra		35
Média aritmética		4507,114
Média aparada a 5%		4407,283
Mediana		3814,300
Moda		1332,400 ^a
Desvio Padrão		2545,266
Coeficiente de Variação		56,472%
Mínimo		1332,400
Máximo		9397,100
Amplitude		8064,700
Amplitude Interquartis		5004,900
Assimetria		0,697
Achatamento		-0,911
Percentis	1º Quartil – 25%	2436,100
	2º Quartil – 50%	3814,300
	3º Quartil – 75%	7441,000
a – Existem várias modas. É apresentada a mais baixa		

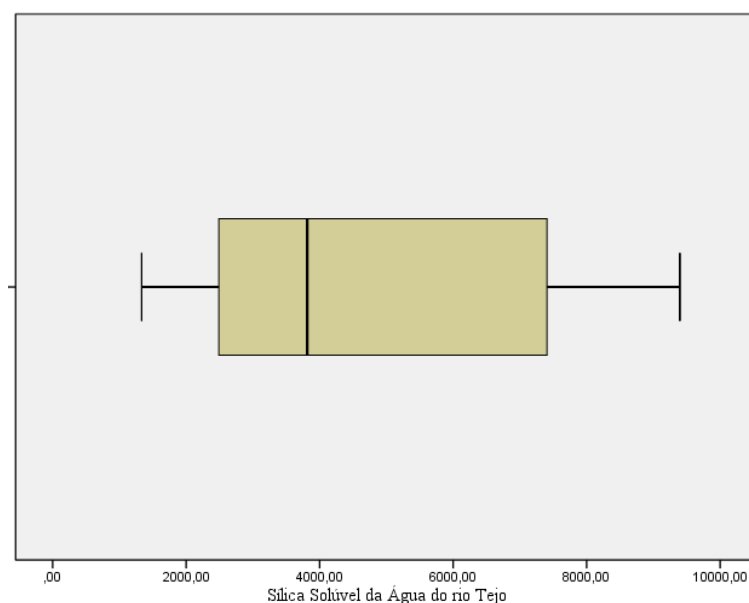


Figura 54 - Diagrama de extremos e quartis da variável sílica solúvel da água do rio ($\mu\text{g SiO}_2/\text{L}$).

4.1.2. Água Desmineralizada

Procede-se nesta subsecção à análise estatística das mesmas variáveis (condutividade e sílica solúvel), mas agora para a água desmineralizada.

Condutividade

Na variável de condutividade da água desmineralizada ($\mu\text{S}/\text{cm}$), verifica-se na Tabela 12 que a média aritmética (0,698), a média aparada a 5% (0,697), a mediana (0,690) e a moda (0,690) apresentam valores muito coincidentes (aliás a mediana e a moda têm o mesmo valor) que pode ser um indicador de se estar na presença de uma distribuição aproximadamente simétrica com baixa dispersão das observações.

Em termos de medidas de dispersão, analisando o coeficiente de variação relativa (2,756%), verifica-se que se trata de um valor muito baixo, o que indica que pode considerar-se a dispersão dos dados muito baixa, o que confirma a ideia apontada aquando da análise das medidas de tendência central. O desvio padrão assume um valor de 0,019, o que apesar da dimensão da amostra ser pequena, significa um funcionamento relativamente constante da ITA (isto em termos da variável analisada).

No que respeita às medidas de forma, os coeficientes de assimetria e de achatamento, respectivamente, 1,517 e 2,608 indicam um afastamento acentuado de uma distribuição normal.

Em termos do gráfico de extremos e quartis (Figura 55) verifica-se que a amplitude total de variação dos dados é relativamente baixa (0,050), pois tem-se um valor mínimo de 0,680 e um valor máximo de 0,73. O valor máximo corresponde a um *outlier* moderado, que pode, no entanto, estar a “transfigurar” a distribuição da variável.

Pode ainda referir-se que pelo menos 50% das observações se encontram relativamente concentradas entre os valores 0,685 e 0,715, respectivamente 1º e 3º quartis.

Tabela 12 – Medidas de estatística descritiva da variável condutividade da água desmineralizada ($\mu\text{S}/\text{cm}$).

Estatística		Valor
Dimensão da amostra		5
Média aritmética		0,698
Média aparada a 5%		0,697
Mediana		0,690
Moda		0,690
Desvio Padrão		0,019
Coeficiente de Variação		2,756%
Mínimo		0,680
Máximo		0,730
Amplitude		0,050
Amplitude Interquartis		0,030
Assimetria		1,517
Achatamento		2,608
Percentis	1º Quartil – 25%	0,685
	2º Quartil – 50%	0,690
	3º Quartil – 75%	0,715

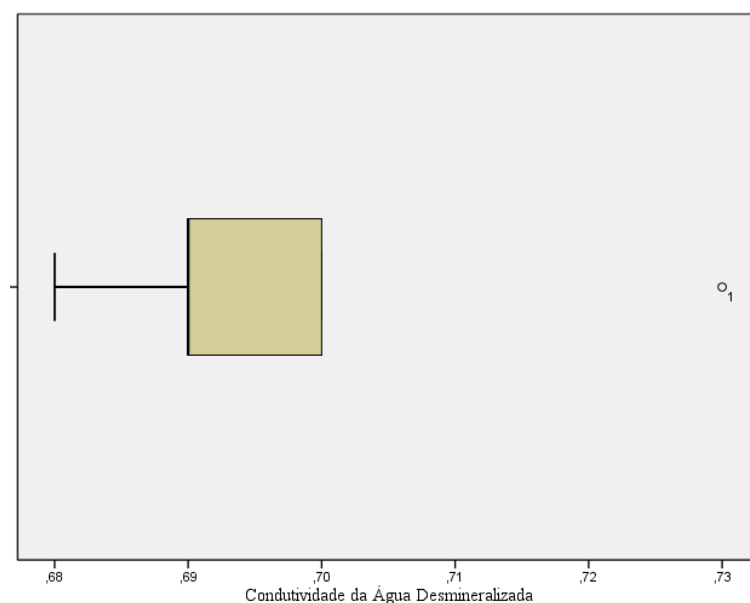


Figura 55 - Diagrama de extremos e quartis da variável condutividade da água desmineralizada ($\mu\text{S}/\text{cm}$).

Sílica Solúvel

No caso da variável sílica solúvel da água desmineralizada ($\mu\text{g SiO}_2/\text{L}$), já se está na presença de uma amostra com o dobro das observações da anterior, mas no entanto continua a ser considerada uma amostra de pequena dimensão.

Com base na amostra de 10 observações obtiveram-se os resultados da Tabela 13 onde se tem a média aritmética igual a 5,180, a média aparada de 5,128, a mediana e a moda iguais a 4,8 e 3, respectivamente. Aqui o valor que apresenta uma diferença maior em relação aos outros é a moda. Contudo o seu valor deverá ser interpretado de forma positiva, pois para a empresa é melhor ter valores o mais baixo possíveis para esta variável.

No que respeita às medidas de dispersão, conclui-se que os dados têm uma dispersão considerada relativamente baixa, porque se tem um valor de coeficiente de variação relativa inferior a 50%, mais precisamente de 32,98%.

Discutindo as medidas de forma, tem-se um valor de assimetria de 0,907, portanto trata-se de uma assimetria positiva. O coeficiente de achatamento de 0,059 indica que se está perante uma curva aproximadamente mesocúrtica.

Pelo gráfico de extremos e quartis (Figura 56) confirma-se a relativa assimetria positiva da distribuição e identifica-se um *outlier* moderado que corresponde ao valor máximo.

Tabela 13 – Medidas de estatística descritiva da variável sílica solúvel da água do rio ($\mu\text{g SiO}_2/\text{L}$).

Estatística		Valor
Dimensão da amostra		10
Média aritmética		5,180
Média aparada a 5%		5,128
Mediana		4,750
Moda		3,000 ^a
Desvio Padrão		1,709
Coeficiente de Variação		32,986%
Mínimo		3,000
Maximo		8,300
Amplitude		5,300
Amplitude Interquartis		2,300
Assimetria		0,907
Achatamento		0,059
Percentis	1º Quartil – 25%	3,925
	2º Quartil – 50%	4,750
	3º Quartil – 75%	6,225
a – Existem várias modas. É apresentada a mais baixa		

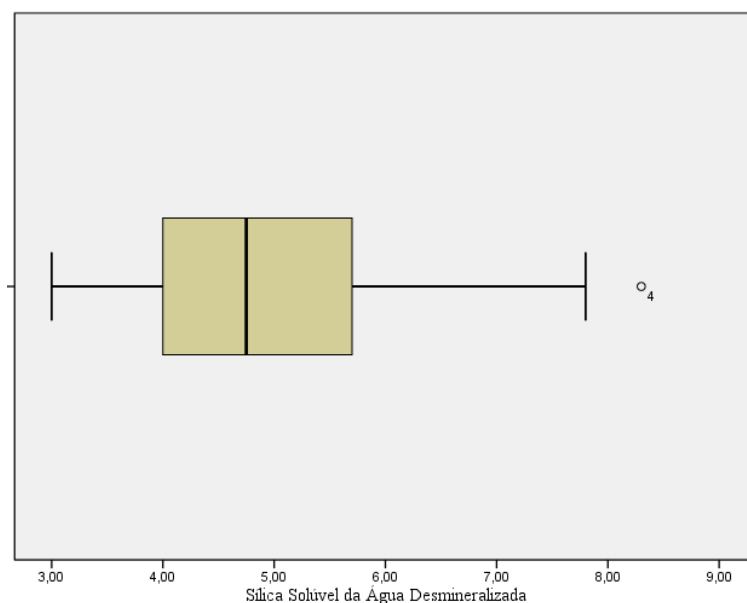


Figura 56 - Diagrama de extremos e quartis da variável sílica solúvel da água desmineralizada ($\mu\text{g SiO}_2/\text{L}$).

Neste ponto importa referir que a existência de valores elevados no caso da sílica solúvel da água desmineralizada se pode explicar pelo simples facto de que no momento em que estes foram recolhidos, as resinas de troca aniónica poderiam estar a entrar em saturação. É importante ainda referir que, após a detecção destes valores se procedeu à regeneração destas mesmas resinas.

Na subsecção seguinte apresenta-se a análise estatística da pureza do gesso.

4.1.3. Pureza do Gesso

Em relação à variável da pureza do gesso (% sulfato de cálcio), a análise estatística será efectuada em paralelo para os valores obtidos nos dois grupos de produção FGD (Tabela 14).

Começando por analisar as medidas de tendência central, no caso do grupo 1, tem-se uma média de 96,266 e média aparada de 96,412, mediana e moda de 97,190 e 97,380, respectivamente. Para o grupo 2 tem-se uma média de 96,472, uma média aparada de 96,615 e mediana e moda de 97,160 e 91,470, respectivamente. A nível das medidas de tendência central, não se identificam diferenças consideráveis entre os dois grupos.

Analisando as medidas de dispersão, para o grupo 1, tem-se um coeficiente de variação relativa de 1,817%, o que indica que os dados apresentam uma dispersão muito baixa. No grupo 2 existe uma dispersão ainda mais baixa, pois tem-se um coeficiente de variação de apenas 1,702%.

Em termos das medidas de forma, ambos os grupos possuem uma assimetria negativa, pois têm coeficientes de assimetria negativos (grupo 1 de -1,052 e grupo 2 de -1,181). No caso do coeficiente de achatamento já se verifica uma diferença mais significativa de valores. A curva da distribuição do grupo 2 será ligeiramente mais pontiaguda que a distribuição normal.

Da observação do gráfico de extremos e quartis (Figura 57 e 58) confirma-se a assimetria negativa nos dois grupos e uma maior dispersão dos dados que se encontram na “caixa” do grupo 1. No grupo 2 identifica-se um *outlier* moderado.

Tabela 14 – Medidas de estatística descritiva da variável pureza do gesso dos dois grupos FGD.

Estatística	Valor	
	Grupo 1	Grupo 2
Dimensão da amostra	36	50
Média aritmética	96,266	96,472
Média aparada a 5%	96,412	96,615
Mediana	97,190	97,160
Moda	97,380	91,470 ^a
Desvio Padrão	1,749	1,642
Coefficiente de Variação	1,817%	1,702%
Mínimo	91,740	91,470
Máximo	97,960	98,320
Amplitude	6,220	6,850
Amplitude Interquartis	2,770	2,360
Assimetria	-1,052	-1,181
Achatamento	0,157	1,037
Percentis	1º Quartil – 25%	94,923
	2º Quartil – 50%	97,190
	3º Quartil – 75%	97,693

a – Existem várias modas. É apresentada a mais baixa

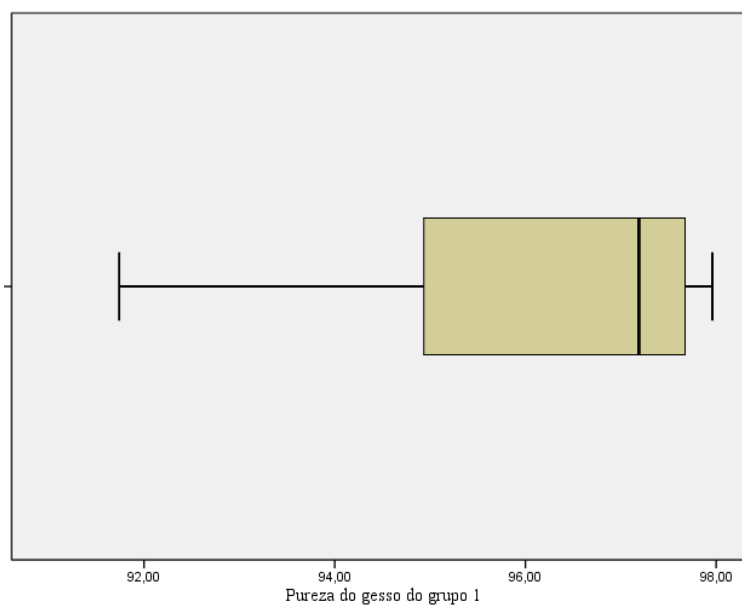


Figura 57 - Diagrama de extremos e quartis da variável pureza do gesso (% sulfato de cálcio) do grupo 1.

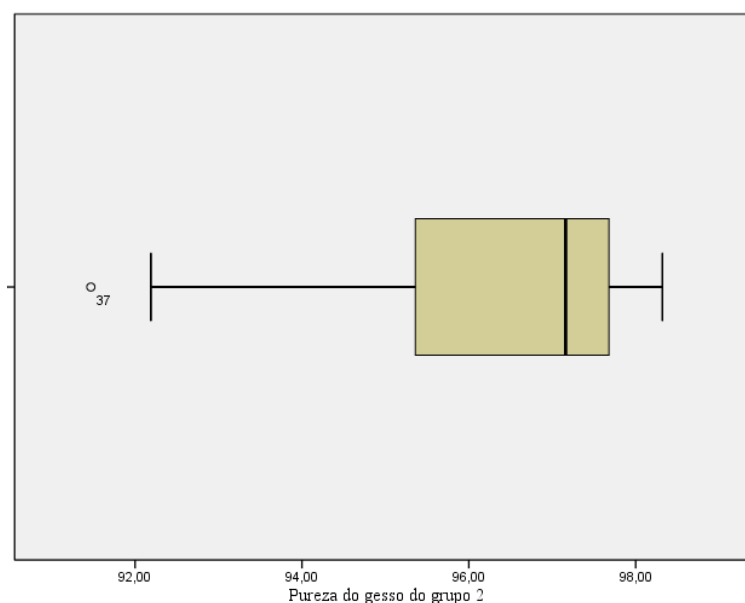


Figura 58 - Diagrama de extremos e quartis da variável pureza do gesso (% sulfato de cálcio) do grupo 2.

Seguidamente é apresentado o subcapítulo onde se procede aos testes de normalidade das variáveis anteriormente analisadas, à construção das cartas de controlo de qualidade e à determinação dos limites de controlo com base em diferentes procedimentos.

4.2. Inferência Estatística

Começa-se por apresentar os testes à normalidade efectuados para as variáveis consideradas.

4.2.1. Teste à Normalidade dos Dados

Como neste subcapítulo se pretende construir cartas de controlo estatístico de qualidade, é necessário primeiramente analisar se as variáveis respeitam o pressuposto da normalidade.

Como todas as amostras apresentam dimensão igual ou inferior a 50, utilizou-se o Teste Shapiro-Wilk, com recurso ao *software* SPSS.

Para a aplicação deste teste de hipóteses, considera-se um nível de significância, α , de 5%. É também necessário a definição das duas hipóteses em teste:

- Hipótese nula (H_0) – a distribuição das variáveis aproxima-se da normalidade com parâmetros μ (média) e σ (desvio padrão) quaisquer;
- Hipótese alternativa (H_1) – a distribuição das variáveis é significativamente diferente da distribuição normal.

Numa formulação matemática as hipóteses a testar são:

$$H_0: X \sim N(\mu; \sigma) \text{ versus } H_1: X \not\sim N(\mu; \sigma)$$

O Teste Shapiro-Wilk fornece o valor de prova (valor-p ou significância, no *output* do SPSS). Este valor (probabilidade) é considerado como a medida do grau de concordância entre os dados e a hipótese nula (H_0), que corresponde à distribuição aproximadamente normal. Então, quanto menor for o valor-p, menor será a consistência entre os dados e a hipótese nula. A regra de decisão adoptada para saber se a distribuição dos dados é, ou não, aproximadamente normal é rejeitar H_0 se $\text{valor-p} \leq \alpha$ (5%), sendo neste caso válida a hipótese alternativa (H_1).

4.2.1.1. Água do Rio

Efectuado o teste de Shapiro-Wilk obteve-se os resultados apresentados na Tabela 15, para as variáveis condutividade e sílica solúvel da água do rio.

Tabela 15 – Resultados da aplicação do teste Shapiro-Wilk às variáveis condutividade e sílica solúvel da água do rio.

Variável	Teste de Shapiro-Wilk		
	Estatística de Teste	Dimensão da amostra	Sig/valor-p
Condutividade	0,946	35	0,086
Sílica solúvel	0,876	35	0,001

No caso da condutividade pode concluir-se que esta variável segue uma distribuição aproximadamente normal (como $\text{valor-p} = 0,086 > 0,05 = \alpha$, não se rejeita H_0).

Para a sílica solúvel tem-se valor-p = 0,001 < 0,05, portanto rejeita-se a hipótese desta variável ter distribuição aproximadamente normal.

4.2.1.2. Água Desmineralizada

Os resultados ao teste da normalidade para as variáveis condutividade e sílica solúvel da água desmineralizada, apresentam-se na Tabela 16.

Tabela 16 - Resultados da aplicação do teste Shapiro-Wilk às variáveis condutividade e sílica solúvel da água desmineralizada.

Variável	Teste de Shapiro-Wilk		
	Estatística de Teste	Dimensão da amostra	Sig/valor-p
Condutividade	0,859	5	0,223
Sílica solúvel	0,910	10	0,278

Analisando os resultados obtidos no teste não se rejeita a hipótese H_0 em ambos os casos, pois foram obtidos valores-p superiores a 5% (nível de significância considerado). Pode, então, admitir-se que ambas as variáveis seguem uma distribuição aproximadamente normal.

4.2.1.3. Pureza do Gesso

Para as variáveis pureza do gesso dos grupos 1 e 2, os resultados do teste à normalidade, constam na Tabela 17.

Tabela 17 - Resultados da aplicação do teste Shapiro-Wilk às variáveis pureza do gesso dos grupos 1 e 2.

Variável	Teste de Shapiro-Wilk		
	Estatística de Teste	Dimensão da amostra	Sig/valor-p
Pureza do gesso do grupo 1	0,834	36	0,000
Pureza do gesso do grupo 2	0,867	50	0,000

Verifica-se que em ambos os casos os valores-p = 0,000 < 0,05 = α , ou seja, rejeita-se a hipótese nula de normalidade das variáveis.

De seguida são abordadas as cartas de controlo estatístico de qualidade e a sua elaboração para valores individuais e amplitudes móveis, bem como as cartas de controlo de médias e desvio padrão.

4.2.2. Cartas de Controlo de Qualidade

Depois de realizada a análise estatística às variáveis em estudo e efectuados os testes à normalidade, apresentam-se as cartas de controlo de qualidade.

Para as variáveis de condutividade e sílica solúvel da água desmineralizada e da pureza do gesso são aplicadas as cartas de controlo de valores individuais e de amplitudes móveis. Relativamente às mesmas variáveis (condutividade e sílica solúvel), mas da água do rio aplicam-se as cartas de controlo das médias e desvio padrão.

Note-se que apesar de na maioria dos casos as variáveis não apresentarem uma distribuição aproximadamente normal, procedeu-se à apresentação das cartas de controlo a partir destas variáveis, não só porque de acordo com **Wheeler (2009, 2010)** os limites de controlo serem relativamente robustos mas também com o intuito de comparar os limites de controlo obtidos com os determinados através de métodos mais robustos utilizados em casos de maiores desvios à normalidade.

De notar que, não foi seguido o procedimento da transformação das variáveis, que é uma prática muito frequente em Estatística quando não se verifica o pressuposto de normalidade das variáveis. Optou-se por seguir o princípio do autor **Wheeler (2009, 2010)**, que defende que os dados originais não devem ser submetidos a quaisquer transformações matemáticas, dado que considera que se transformam simultaneamente os dados e a realidade.

4.2.2.1. Cartas de Controlo de Valores Individuais e Amplitude Móvel

No caso das cartas de controlo de valores individuais (**Grilo et al, 2014**) tem-se que, em primeiro lugar, calcular a média dos valores individuais n , aplicando a equação 44.

$$\bar{x} = \frac{1}{n} \sum_{i=1}^n x_i \quad (44)$$

e também a diferença entre o ponto de dados, x_i , e o seu antecessor, x_{i-1} , ou seja as amplitudes móveis (MR), com a equação 45:

$$MR_i = |x_i - x_{i-1}|; \quad i = 2, \dots, n. \quad (45)$$

Assim, para n valores individuais, tem-se $n-1$ amplitudes móveis, logo para o caso da representação da carta de controlo das amplitudes móveis, calcula-se a média destas, de acordo com a equação 46.

$$\overline{MR} = \frac{1}{n-1} \sum_{i=2}^n MR_i \quad (46)$$

De seguida são apresentadas todas as equações necessárias para o cálculo das linhas de controlo e linha central de cada carta, em que é utilizado o método da Média das Amplitudes Móveis.

Limites de controlo das cartas de valores individuais

Para a determinação do Limite Superior de Controlo (LSC), da Linha Central (LC) e do Limite Inferior de Controlo (LIC), no caso das cartas de controlo de valores individuais, considera-se o nível 3 sigma, são utilizadas respectivamente as equações 47, 48 e 49:

$$LSC = \bar{X} + \frac{3}{d_2} \overline{MR} \quad (47)$$

$$LC = \bar{X} \quad (48)$$

$$LIC = \bar{X} - \frac{3}{d_2} \overline{MR} \quad (49)$$

Limites de controlo das cartas das amplitude móveis

Nesta situação o LSC, a LC e o LIC, considerando novamente o nível 3 sigma, são calculados utilizando as equações 50, 51 e 52:

$$LSC = D_4 \overline{MR} \quad (50)$$

$$LC = \overline{MR} \quad (51)$$

$$LIC = D_3 \overline{MR} \quad (52)$$

Em que as constantes D_4 e D_3 são determinadas aplicando a equação 53 e 54:

$$D_4 = 1 + 3 \frac{d_3}{d_2} \quad (53)$$

$$D_3 = 1 - 3 \frac{d_3}{d_2} \quad (54)$$

O valor das constantes necessárias para o cálculo dos limites de controlo, é recolhido em tabelas existente na literatura Estatística, neste caso consultou-se **Montgomery, (2000)**. Para identificar o valor das constantes é necessário conhecer o valor de n , ou seja, o número de observações da amostra recolhida. Como no caso deste trabalho se tem em alguns casos uma observação por amostra recolhida considera-se $n = 2$, uma vez que é o valor de n mais baixo disponível, tem-se,

$$d_2 = 1,128; d_3 = 0,853; D_3 = 0 \text{ e } D_4 = 3,267.$$

Para a construção das cartas de controlo de valores individuais todos os dados são representados em série, com base na ordem em que foram recolhidos. É traçada uma linha central que representa o valor médio (LC) e, também, linhas para os valores LIC e LSC.

No caso das cartas das amplitudes móveis, os intervalos calculados MR são representados graficamente, em que no gráfico também é adicionada uma linha para o valor médio (LC) e uma segunda linha é traçada para o LSC (note que LIC = 0, porque $D_3 = 0$).

Na subsecção seguinte são também apresentadas todas as considerações sobre as cartas de controlo das médias e desvio padrão.

4.2.2.2. Cartas de Controlo das Médias e Desvio Padrão

Para a elaboração deste tipo de cartas de controlo, tem-se a existência de m amostras, em que por cada uma foram registadas n observações.

Para o gráfico da média, \bar{X} , são tomados os valores de $\bar{X}_1, \bar{X}_2, \dots, \bar{X}_m$, ou seja, as médias de cada amostra recolhida, e com isso é possível determinar o valor da média das médias ($\bar{\bar{X}}$), que corresponde ao valor da LC, de acordo com a equação 55:

$$LC = \bar{\bar{X}} = \frac{\bar{X}_1 + \bar{X}_2 + \dots + \bar{X}_m}{m} \quad (55)$$

Considerando, então, o pressuposto de existirem m amostras, cada uma de dimensão n , e seja s_i o desvio padrão da i -ésima amostra. É possível calcular a média dos m desvios padrão (**Portal Action, 2015**), sendo esta dada pela equação 56.

$$\bar{S} = \frac{1}{m} \sum_{i=1}^m s_i \quad (56)$$

Para estas cartas de controlo são também apresentadas todas as equações necessárias para a determinação das linhas centrais e dos limites de controlo.

Limites de controlo das cartas das médias

Aqui o LSC, a LC e o LIC para a carta de controlo das médias, em que se considera nível 3 sigma, são calculados com as equações 57, 58 e 59.

$$LSC = \bar{\bar{X}} + A_3 \bar{S} \quad (57)$$

$$LC = \bar{\bar{X}} \quad (58)$$

$$LIC = \bar{\bar{X}} - A_3 \bar{S} \quad (59)$$

Limites de controlo das cartas dos desvios padrão

O LSC, a LC e o LIC para o intervalo, considerando o nível 3 sigma, são calculados com as equações 60, 61 e 62.

$$LSC = B_4\bar{S} \quad (60)$$

$$LC = \bar{S} \quad (61)$$

$$LIC = B_3\bar{S} \quad (62)$$

Mais uma vez, os valores das constantes são recolhidos em tabelas existentes (Esteves, 2009). Como por cada amostra recolhida se obteve cinco observações tem-se que, para $n = 5$,

$$A_3 = 1,427; \quad B_3 = 0 \quad \text{e} \quad B_4 = 2,089.$$

Para a construção das cartas de controlo das médias todas as m médias são representadas em série. É traçada uma linha central, que representa o valor médio (LC) e também as linhas para os valores LIC e LSC.

No caso das cartas dos desvios padrão, os diferentes m desvios padrão são representados graficamente, em que no gráfico também é adicionada uma linha para o valor médio (LC) e uma segunda linha é traçada para o LSC (de notar, mais uma vez, que $LIC = 0$, porque $B_3 = 0$).

O objectivo principal da utilização das cartas de controlo de qualidade é verificar se o processo em estudo se encontra ou não sobre controlo estatístico. Existe um conjunto de regras que têm de ser respeitadas (Esteves, 2009), por todos os pontos representados nas cartas. Estas regras são aplicadas às cartas de controlo de valores individuais e amplitudes móveis e, também, nas cartas de médias e desvios padrão, sendo apresentadas de seguida:

- 1ª Regra – um simples ponto fica fora dos limites de controlo 3 sigma;
- 2ª Regra – do mesmo lado da linha central, dois de três pontos consecutivos ficam fora dos limites de aviso 2 sigma;
- 3ª Regra – do mesmo lado da linha central, quatro de cinco pontos consecutivos ficam fora dos limites para 1 sigma;
- 4ª Regra – oito ou mais pontos consecutivos ficam do mesmo lado da linha central;
- 5ª Regra – os pontos representados no gráfico mostram tendências (ascendentes ou descendentes).

A seguir são apresentadas as cartas de controlo obtidas sem serem efectuadas as transformações das variáveis.

4.2.2.3. Água do Rio

No caso das variáveis de condutividade e sílica solúvel da água do rio foram utilizadas as cartas de controlo das médias e dos desvios padrão. É possível a sua aplicação neste conjunto de dados, atendendo ao modo como estes foram recolhidos. Ou seja, quando era recolhida água do rio a quantidade era suficiente para permitir várias determinações dos “parâmetros” em estudo. Assim de acordo com a nomenclatura apresentada anteriormente, tem-se $m = 7$ amostras, cada uma com $n = 5$ observações.

Condutividade

Na Figura 59 tem-se a carta de controlo, para as médias, e na Figura 60 a carta de controlo para o desvio padrão, ambas obtidas pelo *software* SPSS.

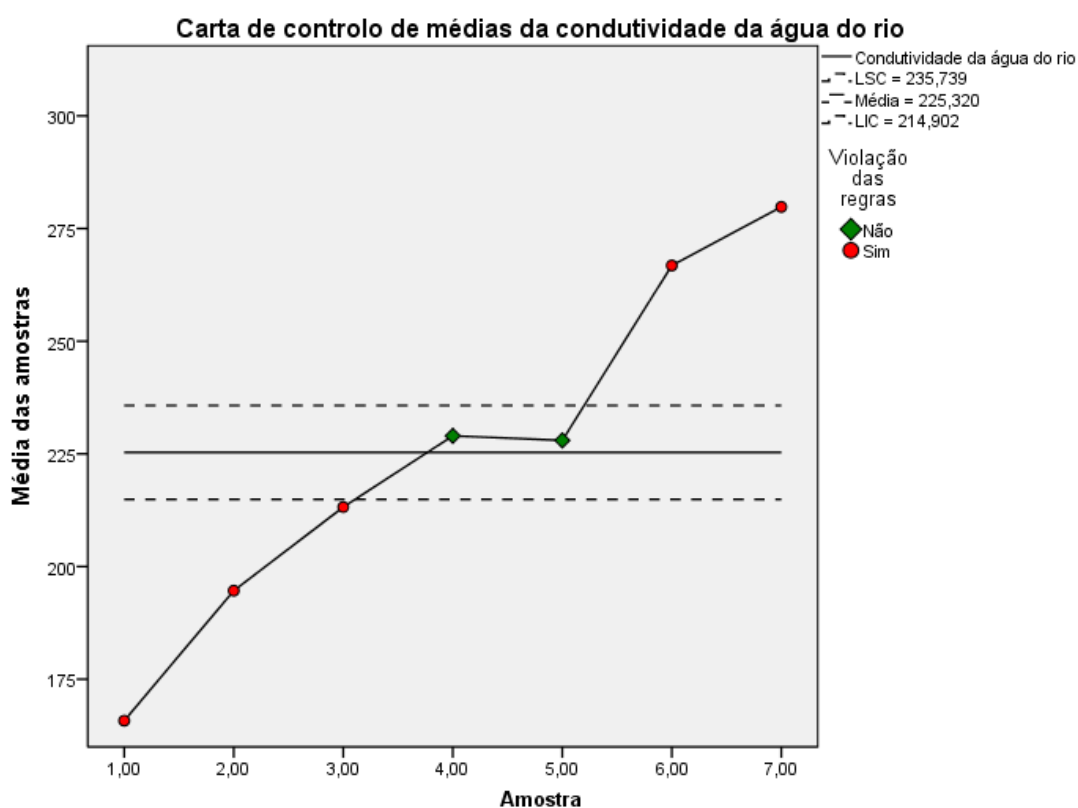


Figura 59 – Carta de controlo de médias da condutividade da água do rio ($\mu\text{S}/\text{cm}$).

Facilmente, pela observação da carta de controlo, se verifica que o processo se encontra fora de controlo estatístico, com uma tendência crescente das médias das amostras recolhidas. Contudo é importante referir que, estes valores foram obtidos com dados recolhidos a partir da água do rio, portanto não se está na presença de um processo industrial, que possa ser controlado pela “mão” humana.

Analisando a Tabela 18, onde se encontra a indicação de quais as regras de controlo que não são respeitadas, bem como as amostras onde tal situação ocorre, conclui-se que 5 dos 7 pontos representados não cumprem essas mesmas regras e estão representados fora dos limites de controlo.

Tabela 18 – Regras violadas na carta de controlo de médias da variável condutividade da água do rio.

Regras violadas na carta de controlo das médias	
Número da amostra	Regra
1	Abaixo do limite 3 sigma
2	Abaixo do limite 3 sigma
2	2 pontos dos últimos 3 abaixo do limite 2 sigma
3	Abaixo do limite 3 sigma
3	2 pontos dos últimos três abaixo do limite 2 sigma
6	Acima do limite 3 sigma
7	Acima do limite 3 sigma
7	2 pontos dos últimos 3 acima do limite 2 sigma
5 pontos violam as regras de controlo.	

Apesar de a condutividade da água do rio se apresentar fora de controlo estatístico, na carta de controlo das médias, isso não acontece no caso da carta de controlo dos desvios padrão (Figura 60), onde não existem regras violadas.

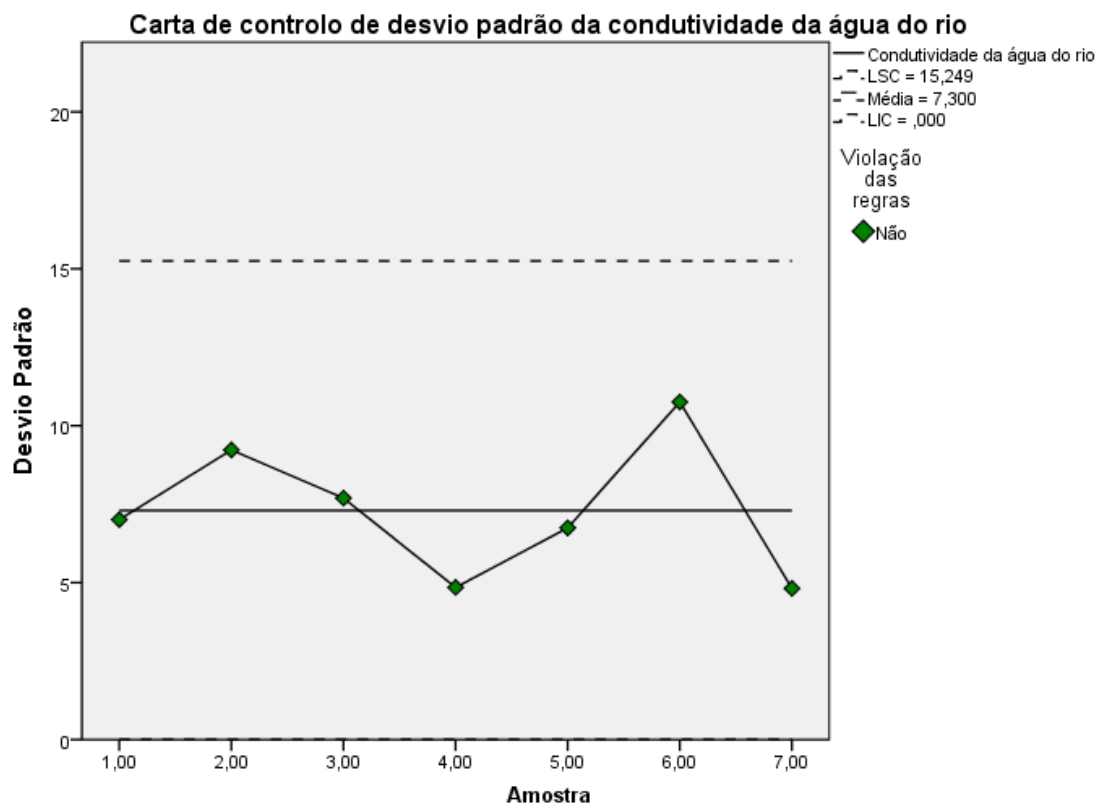


Figura 60 - Carta de controlo de desvio padrão da condutividade da água do rio ($\mu\text{S}/\text{cm}$).

De seguida apresenta-se também a carta de controlo das médias e desvios padrão, para os valores de sílica.

Sílica Solúvel

Na carta de controlo das médias obtida para a sílica solúvel do rio (Figura 61), mais uma vez se verifica que, para esta variável o processo natural se encontra fora de controlo estatístico, novamente a justificação poderá ser a que foi apresentada para o caso da condutividade.

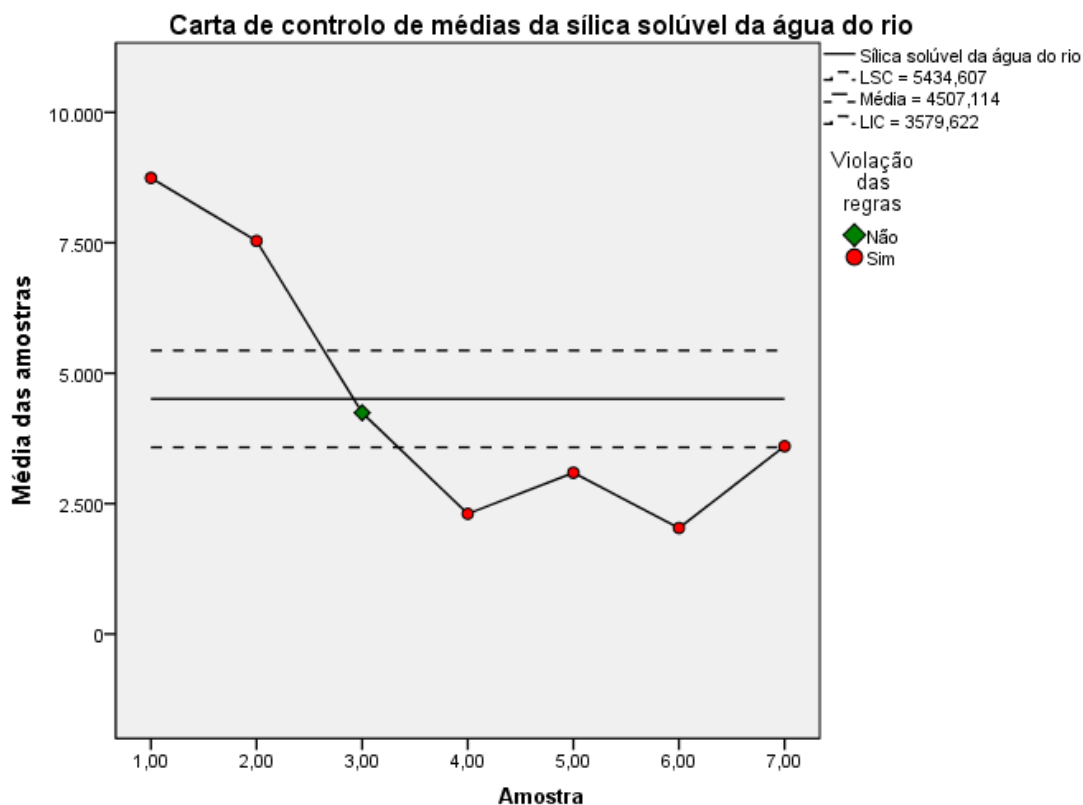


Figura 61 - Carta de controlo de médias da sílica solúvel da água do rio ($\mu\text{g SiO}_2/\text{L}$).

Na Tabela 19 constata-se que 6 dos 7 pontos não cumprem as regras de controlo. Aliás, apenas um dos pontos se encontra compreendido dentro dos limites de controlo estatístico.

Tabela 19 – Regras violadas na carta de controlo de médias, da variável sílica solúvel da água do rio.

Regras violadas na carta de controlo das médias	
Número da amostra	Regra
1	Acima do limite 3 sigma
2	Acima do limite 3 sigma
2	2 pontos dos últimos 3 acima do limite 2 sigma
4	Abaixo do limite 3 sigma
5	Abaixo do limite 3 sigma
5	2 pontos dos últimos 3 abaixo do limite 2 sigma
6	Abaixo do limite 3 sigma
6	2 pontos dos últimos 3 abaixo do limite 2 sigma
7	2 pontos dos últimos 3 abaixo do limite 2 sigma
7	4 pontos dos últimos 5 abaixo do limite 1 sigma
6 pontos violam as regras de controlo.	

Analisando a carta de controlo dos desvios padrão (Figura 62) observa-se que não existem pontos a violar as regras de controlo.

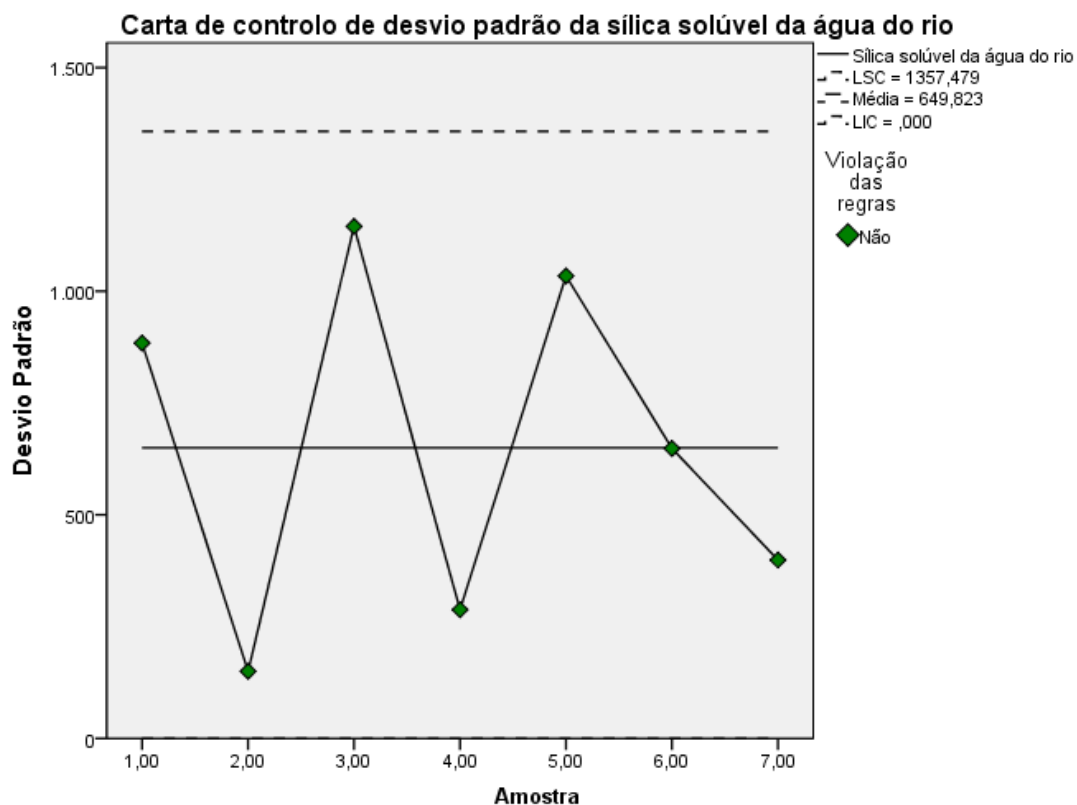


Figura 62 - Carta de controlo de desvios padrão da sílica solúvel da água do rio ($\mu\text{g SiO}_2/\text{L}$).

Sobre as cartas de controlo apresentadas, pode apontar-se, que em ambos os casos, o processo se encontra fora de controlo estatístico. Contudo é de reforçar que, estes dados não resultam de um produto obtido num processo de produção, mas sim a partir de um curso de água natural. Existem, portanto, variações naturais associadas que são incontroláveis.

As cartas de controlo estatístico de qualidade apresentadas nas subsecções seguintes, são cartas de controlo de valores individuais e de amplitudes móveis.

4.2.2.4. Água Desmineralizada

Tem-se agora a apresentação das cartas referentes à água desmineralizada (condutividade e sílica solúvel).

Condutividade

Determinando directamente as cartas de controlo de valores individuais e de amplitudes móveis têm-se as Figuras 63 e 64, respectivamente. Como se pode visualizar o processo encontra-se sob controlo estatístico (Figura 63), isto porque, nenhuma das amostras observadas viola as regras de controlo. Aqui já são analisadas variáveis provenientes de uma instalação industrial, tem-se portanto a situação esperada.

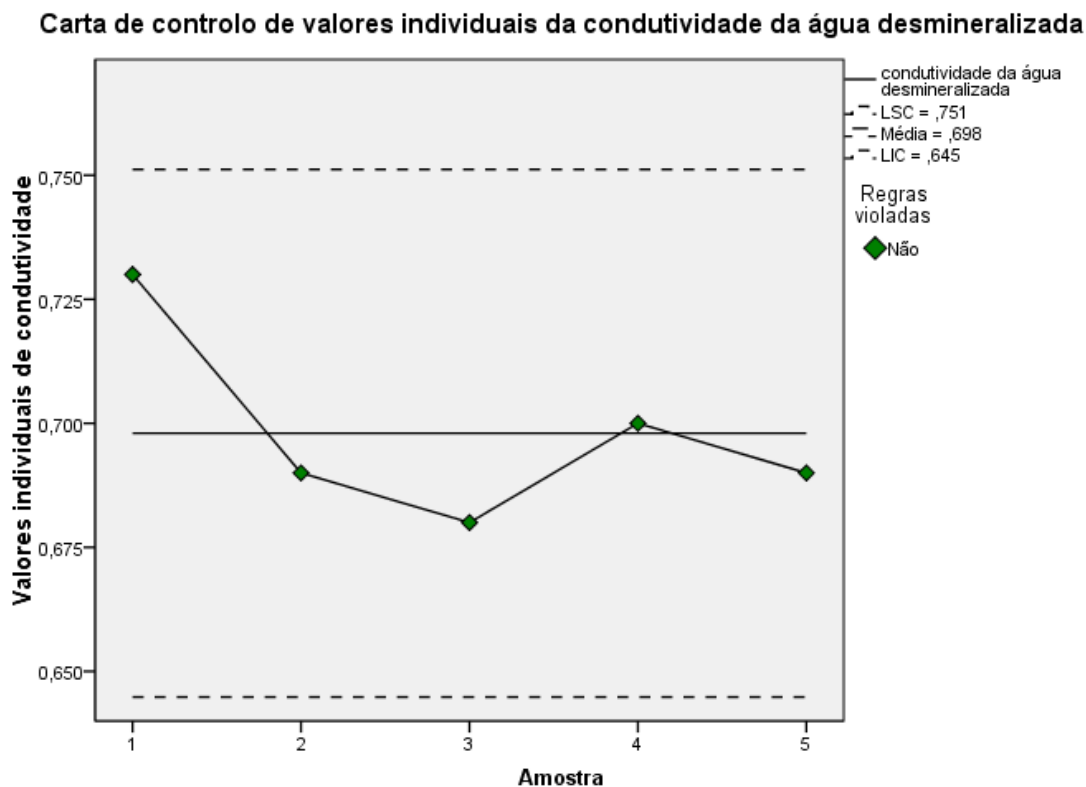


Figura 63 – Carta de controlo de valores individuais da condutividade da água desmineralizada ($\mu\text{S}/\text{cm}$).

No caso da carta de controlo das amplitudes móveis (Figura 64) esta também traduz um processo sobre controlo estatístico.

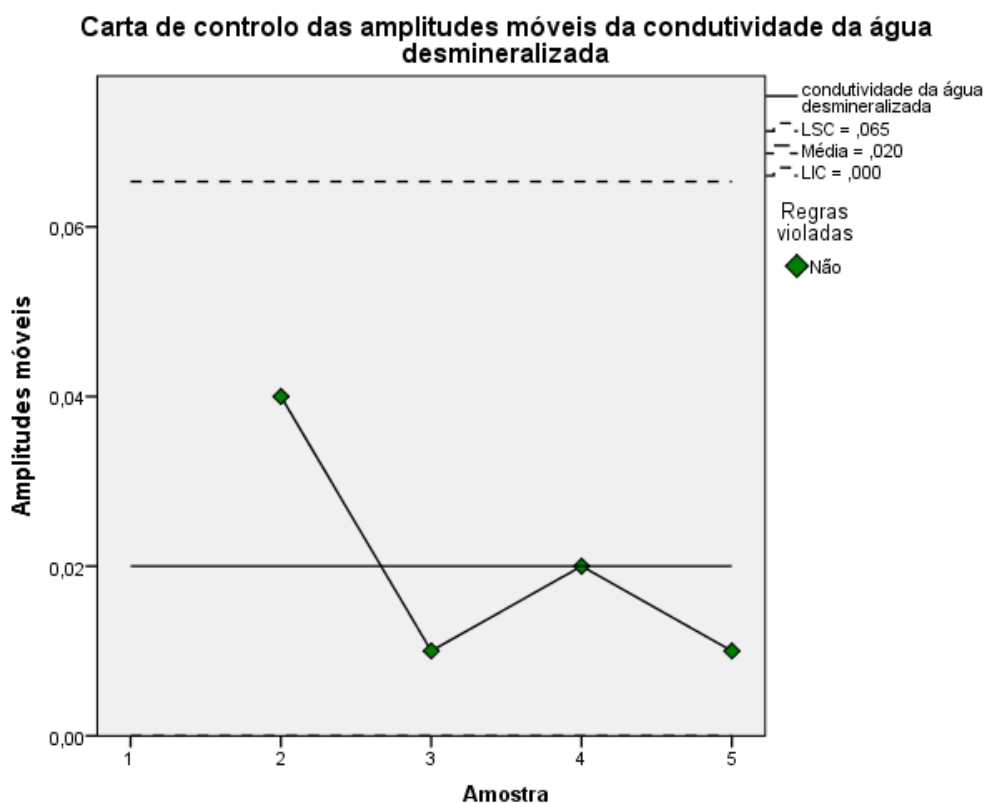


Figura 64 – Carta de controlo das amplitudes móveis da condutividade da água desmineralizada ($\mu\text{S}/\text{cm}$).

Relativamente à condutividade da água desmineralizada, o processo encontra-se perfeitamente sobre controlo estatístico. Sendo que todas as observações realizadas se encontram abaixo do limite máximo de especificação utilizado na empresa ($1,5 \mu\text{S}/\text{cm}$)

Apresenta-se a seguir as cartas de controlo referentes à sílica solúvel.

Sílica Solúvel

No que respeita à variável sílica verifica-se que todas as amostras analisadas se encontram compreendidas entre os limites de controlo, sendo isto visível na Figura 65.

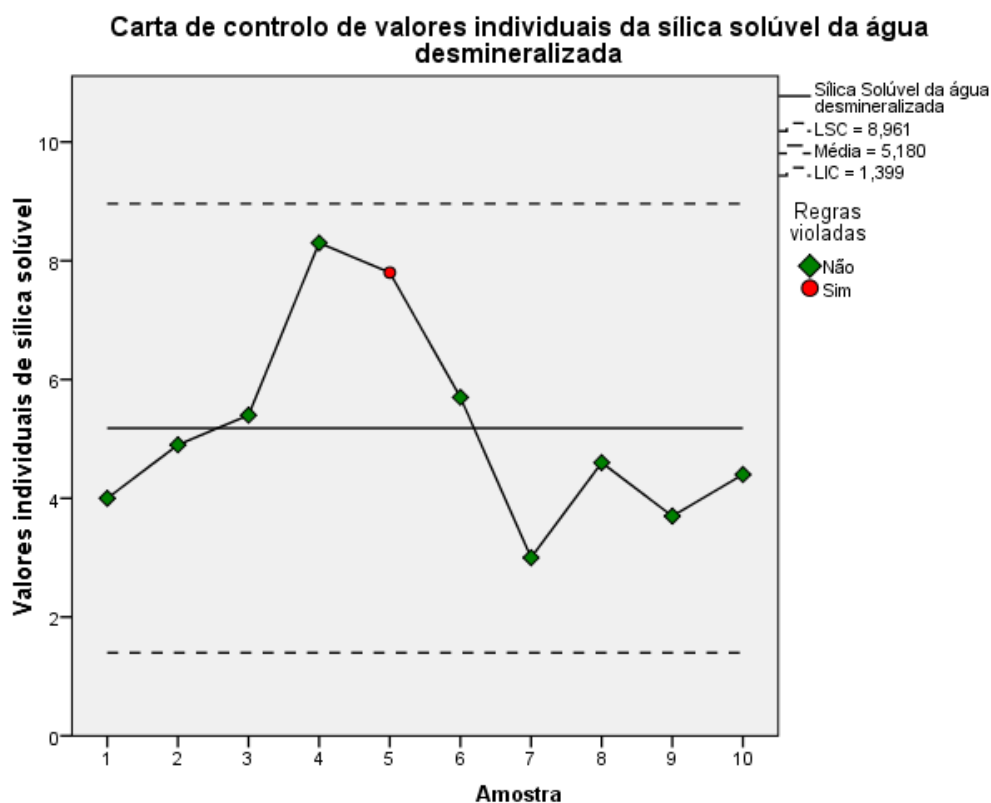


Figura 65 – Carta de controlo de valores individuais da sílica solúvel da água desmineralizada ($\mu\text{g SiO}_2/\text{L}$).

Verifica-se que, neste caso, existe uma amostra que viola uma das regras de controlo das cartas, sendo apresentado na Tabela 20 qual a amostra e o porquê do não cumprimento da regra. De notar que, todos os pontos se encontraram dentro dos limites de controlo. Apesar disto, algumas das determinações efectuadas encontram-se acima de $5 \mu\text{g SiO}_2/\text{L}$, o que corresponde ao limite máximo de especificação desta variável na água desmineralizada.

Tabela 20 – Regras violadas na carta de controlo de valores individuais, da variável sílica solúvel da água desmineralizada.

Regras violadas na carta de controlo de valores individuais	
Número da amostra	Regra
5	2 pontos dos últimos 3 acima do limite 2 sigma
1 ponto viola as regras de controlo	

Em relação à carta de controlo das amplitudes móveis (Figura 66), todas as diferenças se encontram dentro dos limites de controlo não violando nenhuma das regras de controlo.

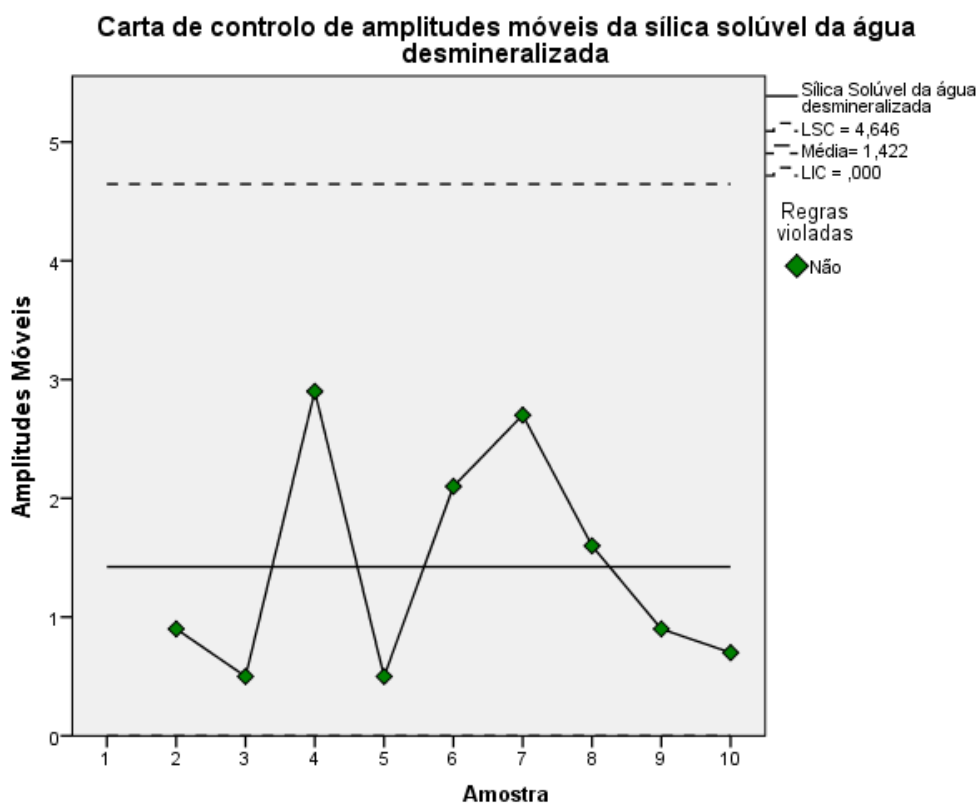


Figura 66 – Carta de controlo de amplitudes móveis da sílica solúvel da água desmineralizada (µg SiO₂/L).

Resta apresentar as cartas de controlo das variáveis de pureza do gesso.

4.2.2.5. Pureza do Gesso

Começando pela análise da carta de controlo de valores individuais, do grupo 1 (Figura 67), verifica-se logo à partida a existência de algumas amostras abaixo do limite inferior de controlo. Esta situação é indicadora de que o processo se encontra fora de controlo estatístico.

Neste caso pode considerar-se que o processo se encontra fora de controlo estatístico, o que no entanto não é indicador de que o gesso obtido não possua uma pureza aceitável para a empresa, uma vez que todos os valores determinados se encontram acima do limite inferior de especificação imposto pela empresa (90%).

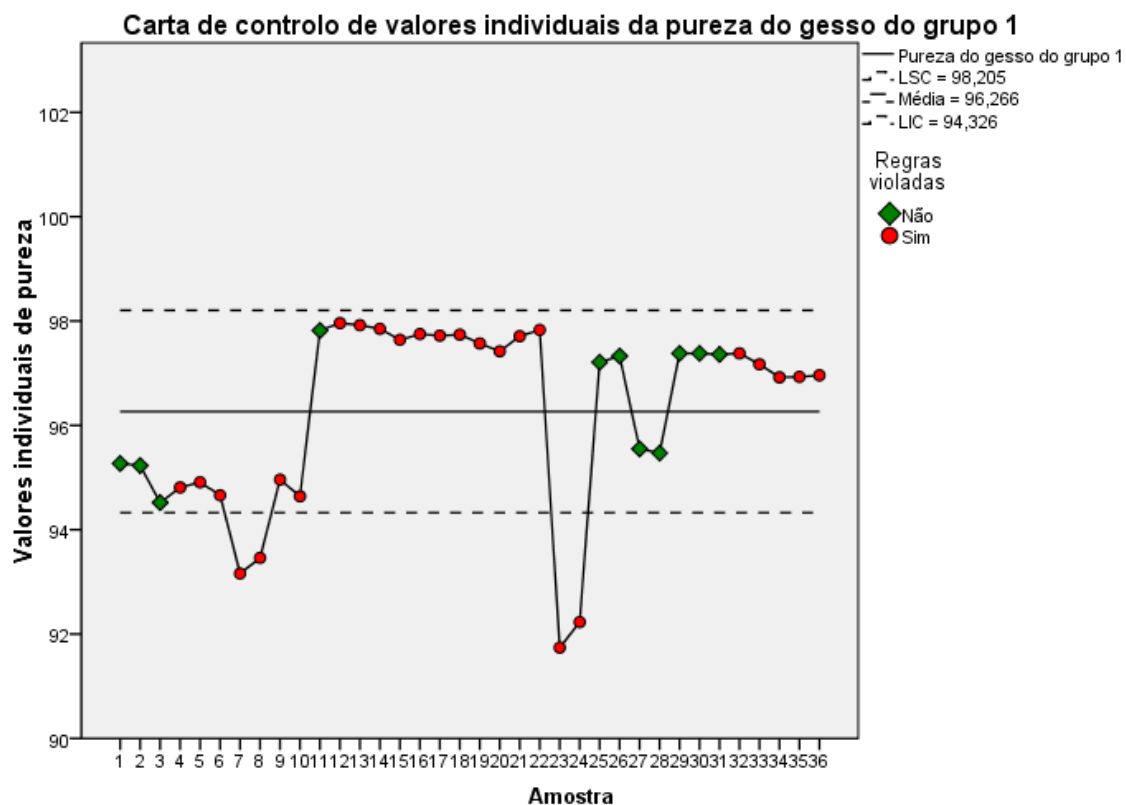


Figura 67 – Carta de controlo de valores individuais da pureza do gesso do grupo 1 (% de sulfato de cálcio).

Constata-se na Figura 67 que existem muitas amostras, que mesmo estando dentro do limite de controlo, violam as regras de controlo. Na Tabela 21, encontram-se enumerados todos as amostras que não cumprem as regras de controlo e quais as regras violadas.

Tabela 21 – Regras violadas na carta de controlo de valores individuais, da variável pureza do gesso do grupo 1.

Regras violadas na carta de controlo de valores individuais	
Número da amostra	Regra
4	2 pontos dos últimos 3 abaixo do limite -2 sigma
	4 pontos dos últimos 5 abaixo do limite -1 sigma
5	2 pontos dos últimos 3 abaixo do limite -2 sigma
	4 pontos dos últimos 5 abaixo do limite -1 sigma
6	2 pontos dos últimos 3 abaixo do limite -2 sigma
	4 pontos dos últimos 5 abaixo do limite -1 sigma
7	abaixo do limite -3 sigma
	2 pontos dos últimos 3 abaixo do limite -2 sigma
	4 pontos dos últimos 5 abaixo do limite -1 sigma
8	abaixo do limite -3 sigma

Regras violadas na carta de controlo de valores individuais	
Número da amostra	Regra
	2 pontos dos últimos 3 abaixo do limite -2 sigma
	4 pontos dos últimos 5 abaixo do limite -1 sigma
	8 pontos consecutivos abaixo da linha central
9	2 pontos dos últimos 3 abaixo do limite -2 sigma
	4 pontos dos últimos 5 abaixo do limite -1 sigma
	8 pontos consecutivos abaixo da linha central
10	2 pontos dos últimos 3 abaixo do limite -2 sigma
	4 pontos dos últimos 5 abaixo do limite -1 sigma
	8 pontos consecutivos abaixo da linha central
12	2 pontos dos últimos 3 acima do limite +2 sigma
13	2 pontos dos últimos 3 acima do limite +2 sigma
14	2 pontos dos últimos 3 acima do limite +2 sigma
	4 pontos dos últimos 5 acima do limite +1 sigma
15	2 pontos dos últimos 3 acima do limite +2 sigma
	4 pontos dos últimos 5 acima do limite +1 sigma
16	2 pontos dos últimos 3 acima do limite +2 sigma
	4 pontos dos últimos 5 acima do limite +1 sigma
17	2 pontos dos últimos 3 acima do limite +2 sigma
	4 pontos dos últimos 5 acima do limite +1 sigma
18	2 pontos dos últimos 3 acima do limite +2 sigma
	4 pontos dos últimos 5 acima do limite +1 sigma
	8 pontos consecutivos acima da linha central
19	2 pontos dos últimos 3 acima do limite +2 sigma
	4 pontos dos últimos 5 acima do limite +1 sigma
	8 pontos consecutivos acima da linha central
20	4 pontos dos últimos 5 acima do limite +1 sigma
	8 pontos consecutivos acima da linha central
21	2 pontos dos últimos 3 acima do limite +2 sigma
	4 pontos dos últimos 5 acima do limite +1 sigma
	8 pontos consecutivos acima da linha central
22	2 pontos dos últimos 3 acima do limite +2 sigma
	4 pontos dos últimos 5 acima do limite +1 sigma
	8 pontos consecutivos acima da linha central
23	abaixo do limite -3 sigma
24	abaixo do limite -3 sigma
	2 pontos dos últimos 3 abaixo do limite -2 sigma
32	4 pontos dos últimos 5 acima do limite +1 sigma
33	4 pontos dos últimos 5 acima do limite +1 sigma
34	4 pontos dos últimos 5 acima do limite +1 sigma
35	4 pontos dos últimos 5 acima do limite +1 sigma

Regras violadas na carta de controlo de valores individuais	
Número da amostra	Regra
36	4 pontos dos últimos 5 acima do limite +1 sigma
	8 pontos consecutivos acima da linha central
25 pontos violam as regras de controlo.	

No caso do gráfico das amplitudes móveis (Figura 68), verifica-se que algumas destas se encontram fora do limite superior de controlo, o que indica que existem amostras com amplitudes consideravelmente grandes entre si, quando comparadas com amplitudes muito baixas que também existem.

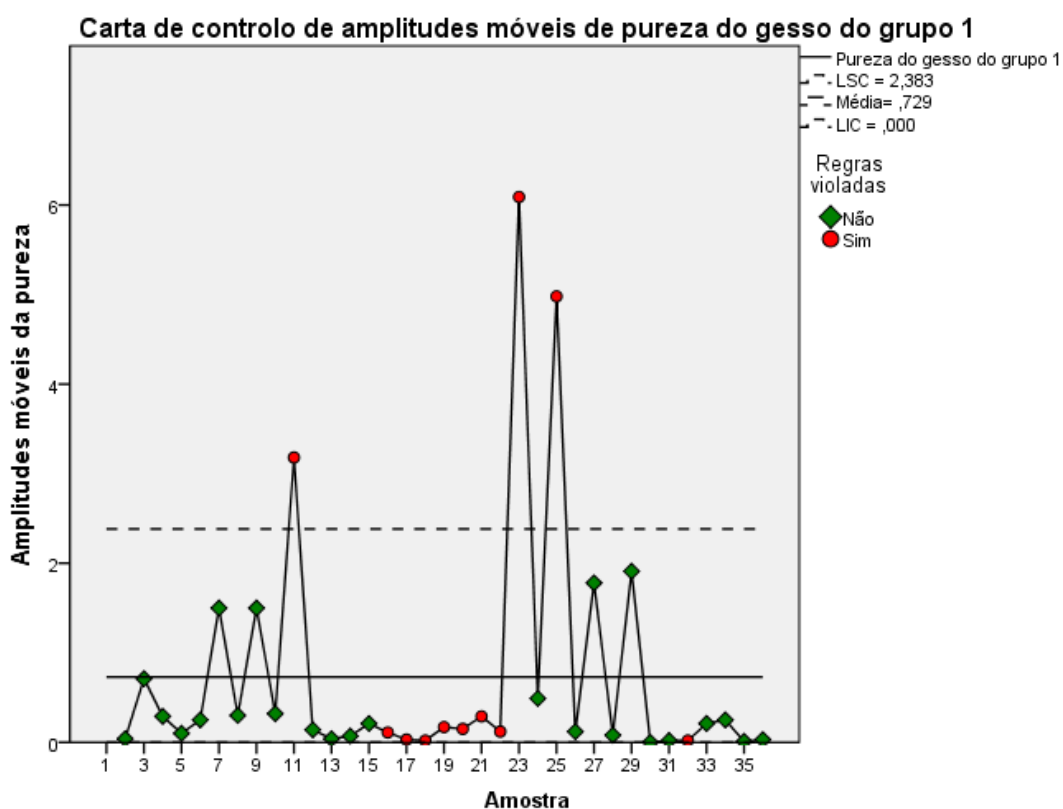


Figura 68 – Carta de controlo de amplitudes móveis de pureza do gesso do grupo 1.

Pela observação da Tabela 22 é possível apontar que existem 11 pontos, na carta das amplitudes móveis, que não verificam as regras de controlo.

Tabela 22 – Regras violadas na carta de controlo de amplitudes móveis, da variável pureza do gesso do grupo 1.

Regras violadas na carta de controlo das amplitudes móveis	
Número da amostra	Regras
11	acima do limite +3 sigma
16	4 pontos dos últimos 5 abaixo do limite -1 sigma
17	4 pontos dos últimos 5 abaixo do limite -1 sigma
18	4 pontos dos últimos 5 abaixo do limite -1 sigma
19	4 pontos dos últimos 5 abaixo do limite -1 sigma
19	8 pontos consecutivos abaixo da linha central
20	4 pontos dos últimos 5 abaixo do limite -1 sigma
20	8 pontos consecutivos abaixo da linha central
21	8 pontos consecutivos abaixo da linha central
22	4 pontos dos últimos 5 abaixo do limite -1 sigma
22	8 pontos consecutivos abaixo da linha central
23	acima do limite +3 sigma
25	acima do limite +3 sigma
25	2 pontos dos últimos 3 acima do limite +2 sigma
32	4 pontos dos últimos 5 abaixo do limite -1 sigma
11 pontos violam as regras de controlo	

No caso do grupo 2 também se confirma que o processo está fora de controlo estatístico, porque uma vez mais existem amostras abaixo do LIC e ainda, por exemplo, sequências de 8 pontos acima ou abaixo da linha central (Figura 69).

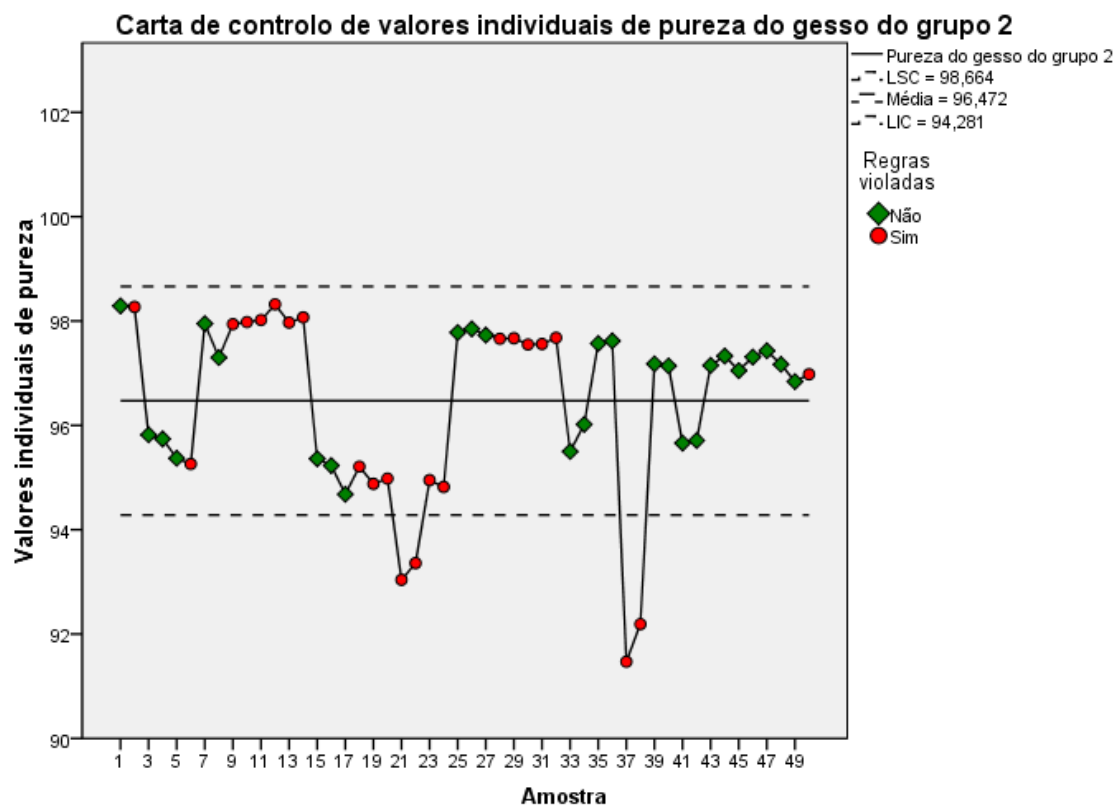


Figura 69 - Carta de controlo de valores individuais da pureza do gesso do grupo 2 (% de sulfato de cálcio).

Uma vez mais se constata que existe um grande número de amostras que não cumprem as regras de controlo, isto pode ser confirmado pela consulta da Tabela 23. Da visualização da tabela, verifica-se que 23 das 50 amostras representadas encontram-se em incumprimento das regras de controlo.

Tabela 23 – Regras violadas na carta de controlo de valores individuais, da variável pureza do gesso do grupo 2.

Regras violadas na carta de controlo de valores individuais	
Número da amostra	Regras
2	2 pontos dos últimos 3 acima do limite +2 sigma
6	6 pontos consecutivas com tendência decrescente
9	2 pontos dos últimos 3 acima do limite +2 sigma
10	2 pontos dos últimos 3 acima do limite +2 sigma
10	4 pontos dos últimos 5 acima do limite +1 sigma
11	2 pontos dos últimos 3 acima do limite +2 sigma
11	4 pontos dos últimos 5 acima do limite +1 sigma
12	2 pontos dos últimos 3 acima do limite +2 sigma
12	4 pontos dos últimos 5 acima do limite +1 sigma
13	2 pontos dos últimos 3 acima do limite +2 sigma

Regras violadas na carta de controlo de valores individuais	
Número da amostra	Regras
13	4 pontos dos últimos 5 acima do limite +1 sigma
14	2 pontos dos últimos 3 acima do limite +2 sigma
14	4 pontos dos últimos 5 acima do limite +1 sigma
14	8 pontos consecutivos acima da linha central
18	4 pontos dos últimos 5 abaixo do limite -1 sigma
19	2 pontos dos últimos 3 abaixo do limite -2 sigma
19	4 pontos dos últimos 5 abaixo do limite -1 sigma
20	2 pontos dos últimos 3 abaixo do limite -2 sigma
20	4 pontos dos últimos 5 abaixo do limite -1 sigma
21	abaixo do limite -3 sigma
21	2 pontos dos últimos 3 abaixo do limite -2 sigma
21	4 pontos dos últimos 5 abaixo do limite -1 sigma
22	abaixo do limite -3 sigma
22	2 pontos dos últimos 3 abaixo do limite -2 sigma
22	4 pontos dos últimos 5 abaixo do limite -1 sigma
22	8 pontos consecutivos abaixo da linha central
23	2 pontos dos últimos 3 abaixo do limite -2 sigma
23	4 pontos dos últimos 5 abaixo do limite -1 sigma
23	8 pontos consecutivos abaixo da linha central
24	2 pontos dos últimos 3 abaixo do limite -2 sigma
24	4 pontos dos últimos 5 abaixo do limite -1 sigma
24	8 pontos consecutivos abaixo da linha central
28	4 pontos dos últimos 5 acima do limite +1 sigma
29	4 pontos dos últimos 5 acima do limite +1 sigma
30	4 pontos dos últimos 5 acima do limite +1 sigma
31	4 pontos dos últimos 5 acima do limite +1 sigma
32	4 pontos dos últimos 5 acima do limite +1 sigma
32	8 pontos consecutivos acima da linha central
37	abaixo do limite -3 sigma
38	abaixo do limite -3 sigma
38	2 pontos dos últimos 3 abaixo do limite -2 sigma
50	8 pontos consecutivos acima da linha central
23 pontos violam as regras de controlo.	

Na carta de controlo das amplitudes móveis (Figura 70) também se constata que existem algumas amplitudes acima do limite superior de controlo, existindo alguma discrepância entre os valores de amplitudes móveis. Aliás, estas elevadas amplitudes

correspondem aos pontos que na carta de controlo de valores individuais anterior se verificou estarem abaixo do LIC.

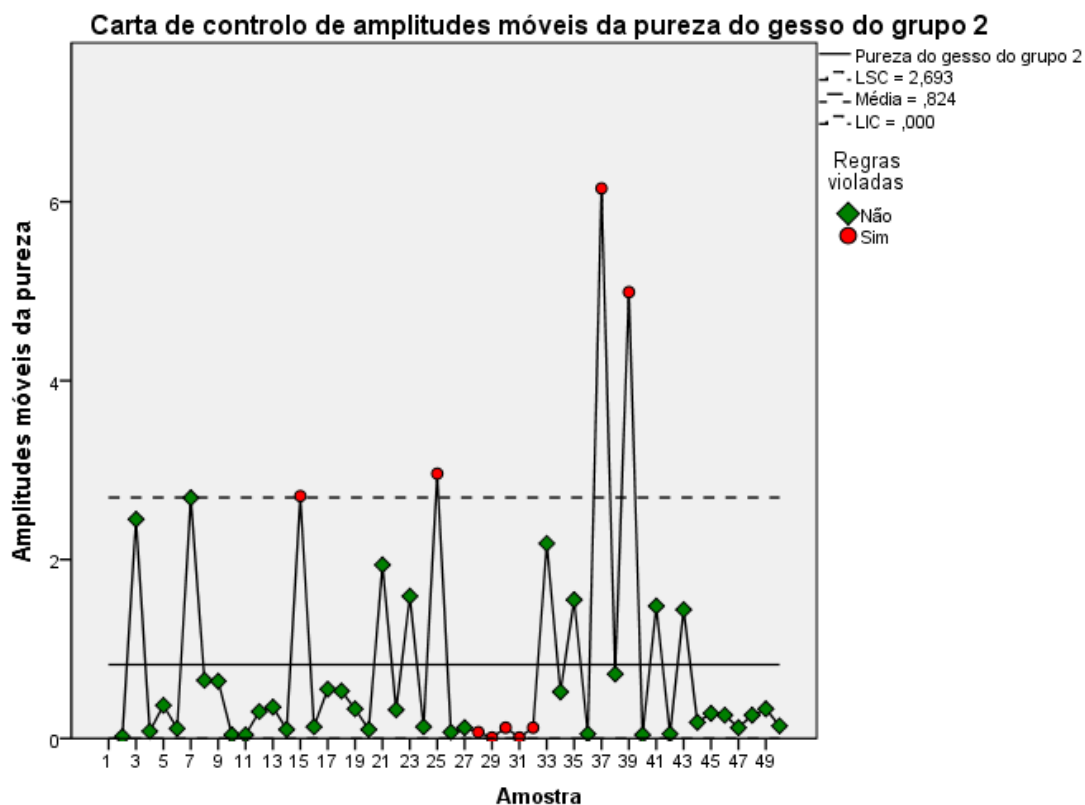


Figura 70 - Carta de controlo de amplitudes móveis de pureza do gesso do grupo 2.

Todas as amplitudes que não cumprem as regras de controlo encontram-se enumeradas na Tabela 24, aliás 9 das amplitudes móveis representadas não cumprem as regras.

Tabela 24 – Regras violadas na carta de controlo de amplitudes móveis, da variável pureza do gesso do grupo 2.

Regras violadas na carta de controlo de amplitudes móveis	
Número da amostra	Regras
15	acima do limite +3 sigma
25	acima do limite +3 sigma
28	4 pontos dos últimos 5 abaixo do limite -1 sigma
29	4 pontos dos últimos 5 abaixo do limite -1 sigma
30	4 pontos dos últimos 5 abaixo do limite -1 sigma
31	4 pontos dos últimos 5 abaixo do limite -1 sigma
32	4 pontos dos últimos 5 abaixo do limite -1 sigma
37	acima do limite +3 sigma
39	acima do limite +3 sigma
39	2 pontos dos últimos 3 acima do limite +2 sigma
9 pontos violam as regras de controlo.	

Apesar de se ter concluído que ambos os processos se encontram fora de controlo estatístico, todas as amostras consideradas se encontram acima do limite inferior de especificação da empresa, que se situa nos 90% de pureza.

No subcapítulo seguinte são abordados métodos estatísticos mais robustos para a determinação dos limites de controlo, uma vez que os limites atrás apresentados nas cartas de controlo correspondem, na maioria dos casos, a representações de variáveis que não seguem distribuição aproximadamente normal.

4.2.3. Limites de Controlo Robustos

Um dos métodos estatísticos apresentados é o método da Mediana das Amplitudes Móveis.

4.2.3.1. Mediana das Amplitudes Móveis

Para a aplicação deste método de cálculo dos limites (**Wheeler, 2010**), são utilizadas as equações 63 e 64, para a determinação do LIC e LSC, respectivamente.

$$LSC = \bar{X} + 3,145 \widetilde{MR} \quad (63)$$

$$LIC = \bar{X} - 3,145 \widetilde{MR} \quad (64)$$

Tem-se que, neste caso intervém no cálculo o valor da mediana das amplitudes móveis, e não a sua média como acontece no método da média das amplitudes móveis. Novamente, é necessária a utilização do Excel para a determinação das amplitudes móveis e, posteriormente, da sua mediana.

Neste trabalho também se utiliza o método do quantil empírico com base no procedimento Bootstrap (uma técnica de reamostragem). Trata-se de um método estatístico mais robusto e a sua aplicação torna-se importante devido à pequena dimensão das amostras.

4.2.3.2. Quantil Empírico com Base na Técnica de Bootstrap

Para a aplicação da técnica de bootstrap é necessário recolher uma amostra de dimensão n , que é denominada amostra “mestre”.

Hesterberg et al (2003) considera que a amostra “mestre” representa a população da qual foi retirada. As reamostras desta amostra “mestre” (Pseudopopulação) representam o que se deve obter quando se retiram muitas amostras da população original. A distribuição bootstrap da estatística de interesse, baseada em muitas reamostras, representa uma distribuição amostral dessa estatística.

Para que da aplicação da técnica resultem resultados confiáveis devem ser feitas, a partir da amostra “mestre”, centenas ou até mesmo milhares de reamostras da mesma dimensão n . É importante que a reamostragem seja realizada com reposição, sempre seleccionando as observações de forma aleatória. Deve-se utilizar alguma ferramenta computacional (no caso deste trabalho foi utilizado o Excel) para a geração de números aleatórios a partir de uma distribuição discreta pré-estabelecida (distribuição da amostra mestre).

Uma vez geradas as reamostras, deve calcular-se para cada reamostra as medidas estatísticas (como as medidas de tendência central). Essa técnica não altera nenhuma observação da amostra “mestre”, apenas trabalha na análise da combinação das observações iniciais (**Rizzo e Cymrot, 2006**).

Segundo **González et al (1994)** uma aplicação da metodologia Bootstrap é obter intervalos de confiança confiáveis. No caso deste trabalho, o pretendido é determinar limites de controlo confiáveis. Trata-se de um método alternativo para a determinação dos limites de controlo das cartas sem ser necessário recorrer a transformações de variáveis. Para a aplicação desta técnica é necessário recorrer ao Excel e utilizar algumas das suas ferramentas.

Para a explicação de como se procede à aplicação da técnica de bootstrap em Excel, toma-se como exemplo o conjunto de dados da pureza do grupo 1. Inicialmente têm-se 36 observações. Portanto começou-se por aplicar a fórmula “=ÍNDICE(\$A\$2:\$A\$37; ALEATÓRIOENTRE(1; CONTAR(\$A\$2:\$A\$37)))”, em que aqui o que acontece é que das observações iniciais (amostra “mestre”) é retirada aleatoriamente uma que vai fazer parte de uma nova amostra bootstrap. No final existe a reposição dessa observação. Assim, esta fórmula é aplicada até existir uma outra amostra de dimensão 36 (obtidos a partir da escolha aleatória da amostra inicial). Continua-se com a aplicação deste procedimento até se obterem mil amostras, cada uma com dimensão 36.

Procede-se ao cálculo das médias das mil amostras, obtendo-se portanto mil médias.

Método do Quantil Empírico

Os limites de controlo obtidos pelo método do quantil empírico são definidos de acordo com (**Vermaat et al, 2003**), onde o estimador natural do quantil- q de uma distribuição unimodal desconhecida, com função distribuição cumulativa F , é o quantil empírico $F^{-1}(q)$, que é definido pela equação 65.

$$F^{-1}(q) = \inf\{x | \hat{F}(x) \geq q\}, \quad 0 < q < 1 \quad (65)$$

onde \hat{F} (equação 66) é a função de distribuição cumulativa empírica com massa de probabilidade $1/k$ em cada X_i , $1 \leq i \leq k$, i.e.

$$\hat{F}(x) = \frac{1}{K} \sum_{i=1}^n I_{\{x_i \leq x\}}, \quad -\infty < x < +\infty \quad (66)$$

onde I representa a função indicatriz, i.e. $I_{\{x \leq y\}}$ é igual a 1 se $x \leq y$ e 0 caso contrário. Assim, os estimadores óbvios para o cálculo dos LSC e LIC baseados no quantil empírico são dados, respectivamente, pelas equações 67 e 68.

$$LSC_{QE} = \hat{F}^{-1} \left(1 - \frac{\alpha}{2} \right) = X_{[(1-\frac{\alpha}{2})n]} \quad (67)$$

$$LIC_{QE} = \hat{F}^{-1} \left(\frac{\alpha}{2} \right) = X_{[\frac{\alpha}{2}n+1]} \quad (68)$$

Aqui $X_{(1)} \leq X_{(2)} \leq \dots \leq X_{(n)}$ denota a amostra inicial $X_1 \leq X_2 \leq \dots \leq X_n$ ordenada estatisticamente e $[.]$ denota o menor inteiro não menor que o argumento, e $[.]$ representa a característica, i.e., é o maior inteiro que não excede o argumento.

De notar que, as cartas de controlo não-paramétricas são atraentes para grandes amostras, ou seja, são precisas pelo menos 1000 observações, para que possa ser alcançada uma boa performance com este método. Motivo pela qual recorreremos à técnica de reamostragem bootstrap.

Deste modo, continua-se com a aplicação deste método em Excel, onde para o cálculo do limite superior de controlo, é utilizada a fórmula “=PERCENTIL(D2:D1001;0,99865)”. Aqui é determinado o valor que compreende 99,9% dos valores de médias determinadas. Para o LIC, utiliza-se a fórmula “=PERCENTIL(D2:D1001;0,00135)”, aqui o princípio é o mesmo, mas o valor pedido é aquele em que acima se encontram 99,9% das médias determinadas.

As células de Excel, contidas nas fórmulas apresentadas, são aquelas que compreendem os valores utilizados neste caso concreto.

De seguida apresentam-se os limites de controlo obtidos pela utilização dos métodos estatísticos atrás apresentados.

4.2.3.3. Água Desmineralizada

Condutividade

Para a variável condutividade da água desmineralizada ($\mu\text{S}/\text{cm}$) aplicou-se o método da mediana das amplitudes móveis e foi obtida uma amplitude para os limites de controlo consideravelmente menor que a obtida para os limites de controlo obtidos pelo método da média das amplitudes móveis (Tabela 25).

Tabela 25 – Limites de controlo da variável condutividade da água desmineralizada ($\mu\text{S}/\text{cm}$).

Limites de Controlo	L.S.C.	L.I.C.	Amplitude
Média Amp. Móveis	0,751	0,645	0,106
Mediana Amp. Móveis	0,738	0,658	0,094

Sílica Solúvel

Na variável sílica solúvel ($\mu\text{g SiO}_2/\text{L}$) o comportamento das amplitudes dos limites de controlo (Tabela 26) é semelhante ao caso da condutividade da água desmineralizada. Ou seja, após a aplicação do método da mediana das amplitudes móveis obteve-se, mais uma vez, uma amplitude consideravelmente menor em relação ao obtido no método da média das amplitudes móveis.

Tabela 26 – Limites de controlo da variável sílica solúvel da água desmineralizada.

Limites de Controlo	L.S.C.	L.I.C.	Amplitude
Média Amp. Móveis	8,961	1,399	7,562
Mediana Amp. Móveis	7,574	2,786	5,661

Em relação ao capítulo da análise estatística, resta verificar a aplicação dos métodos da mediana das amplitudes móveis e do método do quantil empírico, com utilização do bootstrap, às variáveis da pureza do gesso, que não têm distribuição aproximadamente normal.

4.2.3.4. Pureza do Gesso

Na variável pureza do gesso (% sulfato de cálcio) é possível verificar dois comportamentos um pouco distintos (Tabela 27). Os limites de controlo da variável da pureza do grupo 2 apresentam um comportamento em tudo semelhante ao caso das variáveis de condutividade e sílica solúvel da água desmineralizada, ou seja por ordem decrescente de amplitude tem-se os limites de controlo obtidos pelo método da média das amplitudes móveis, seguido pela amplitude do método da mediana das amplitudes móveis. Por fim, tem-se, os limites de intervalo de controlo obtidos pelo método do quantil empírico, que é considerado o mais robusto a desvios da normalidade.

Relativamente à variável da pureza do gesso do grupo 1, quando é aplicado o método da mediana das amplitudes móveis obtém-se uma menor amplitude que a obtida pelo método da média de amplitudes móveis. Contudo, ao ser aplicado o método do quantil empírico obtém-se uma amplitude para os limites de controlo superior ao anterior, mas ainda assim bem menor do que o inicial (média das amplitudes móveis).

Tabela 27 – Limites de controlo da variável pureza do gesso (% sulfato de cálcio) do grupo 1 e 2.

Limites de Controlo	Grupo 1			Grupo 2		
	L.S.C.	L.I.C.	Amplitude	L.S.C.	L.I.C.	Amplitude
Média Amp. Móveis	98,205	94,326	3,879	98,664	94,281	4,383
Mediana Amp. Móveis	96,709	95,821	1,050	97,2274	95,7169	1,786
Bootstrap	97,013	95,477	1,536	97,108	95,821	1,287

5. Conclusões

A realização deste estágio trouxe a oportunidade de um contacto próximo com um processo de produção industrial na área da tecnologia química, permitindo consolidar, complementar e especializar os conhecimentos adquiridos ao longo do curso de mestrado, contribuindo, assim, para uma espectável evolução pessoal e profissional.

Os objectivos definidos foram, na generalidade, alcançados, sendo de seguida apresentadas as principais conclusões.

Os valores obtidos para os parâmetros analisados na ITA, permitiram estimar uma eficiência química média de 97,54%. A nível industrial, o valor obtido é encarado de forma positiva, uma vez que resulta da média de várias eficiências químicas na remoção de diferentes constituintes da água. Particularizando, por exemplo, observam-se valores de eficiência química excelentes (100%) relativamente à eliminação da dureza da água. Contudo, o valor médio global de 97,54 % é influenciado pela eficiência química da oxidabilidade, que apresenta um valor bem mais baixo (87,98%), indicando que poderá ser necessário intervir no funcionamento de algumas das operações unitárias.

Relativamente à sílica solúvel, foi obtida uma eficiência química de remoção de 99,89%. Este valor é extremamente positivo, uma vez que existe alguma dificuldade na remoção da sílica presente na água, sobretudo a sílica solúvel. Apesar da empresa ter como limite de especificação 5 $\mu\text{gSiO}_2/\text{L}$ para a sílica solúvel na água desmineralizada, pode constatar-se que foram obtidos valores superiores. Uma vez que estes são da ordem de grandeza dos ppb, a determinação do seu valor a nível laboratorial é muito sensível a ligeiras contaminações, que podem ter influenciado os resultados. Também poderá ter ocorrido a saturação das resinas aniónicas quando foram feitas as recolhas na ITA. Contudo, é importante referir que, quando eram verificados estes valores elevados de sílica no LQCTP, a ITA era sempre informada da necessidade de se proceder à regeneração das resinas de troca aniónica.

Ainda sobre os resultados obtidos às análises efectuadas à água desmineralizada, é importante referir que se verificou ser cumprido o limite máximo de especificação da condutividade da água desmineralizada, sendo este valor de 1,5 $\mu\text{S}/\text{cm}$.

Sobre o estudo efectuado ao processo FGD, a principal conclusão a retirar é a de que a sua implementação permitiu uma redução média das emissões de SO₂ de 91,6% relativamente ao funcionamento da CTP antes desta instalação. O seu funcionamento é indispensável para que a central cumpra o VLE para as emissões de SO₂ em vigor (200 mg/Nm³ – Licença Ambiental nº 42/2007), como se pode observar na Tabela C.1 do Anexo C.

O valor obtido para a eficiência química do processo de dessulfuração é de 87,99%. Trata-se de um valor inferior aos que tipicamente se podem obter para este tipo de processos, normalmente entre 92 e 98% (**Comissão Europeia, 2006**). Tal acontece, porque o funcionamento do processo FGD está dependente do processo principal da CTP. Portanto, quando existem perturbações significativas na produção de energia, estas têm repercussões na eficiência do processo FGD. No leque das perturbações possíveis estão as avarias de equipamentos, as alterações das características do carvão, as flutuações de carga nos grupos, entre outras. Contudo, pode considerar-se positivo o valor de eficiência química obtido. Como é expectável, estas perturbações têm influência na qualidade do gesso produzido, nomeadamente no seu teor de pureza.

Foi, também, determinada a percentagem total de SO₂ captado no processo, ou seja, foi contabilizada a quantidade de SO₂ que reagiu para formar sulfato de cálcio e sulfito de cálcio. O valor obtido foi de 88,31%. Isto significa que a percentagem de SO₂ que reage, e permanece na forma de sulfito de cálcio, é significativamente baixa, pois o acréscimo que existe sobre o valor de eficiência química (+0,32%) é muito reduzido.

Da análise estatística efectuada sobre as variáveis seleccionadas, principalmente das cartas de controlo de qualidade, conclui-se que apenas a condutividade da água desmineralizada se encontra sob controlo estatístico.

As variáveis relativas à água do rio encontram-se fora de controlo estatístico. A justificação é que estas observações resultam de amostras recolhidas de um curso natural de água, que não pode ser controlado pela “mão humana”. Tal foi mais perceptível, também, devido às diferenças de caudal que foram observadas durante o período do estudo.

A variável “sílica solúvel da água desmineralizada” encontra-se igualmente fora de controlo estatístico. Na verdade, trata-se de um parâmetro de muito difícil controlo.

Uma vez que a sua concentração na água desmineralizada depende da concentração de sílica solúvel da água captada no rio e do estado de saturação das resinas de troca aniônica, é difícil obter resultados relativamente constantes na ITA.

No que respeita à pureza do gesso, verifica-se claramente que em ambos os grupos de produção esta variável se encontra fora de controlo estatístico. Apesar disso, todos os valores de pureza determinados se encontram acima do limite mínimo de especificação imposto pela empresa (pureza superior a 90%). É possível, também, verificar a existência de grandes sequências de observações (nas cartas de controlo de valores individuais) acima da linha central (média). Isto acontece porque neste processo se pretende obter valores de pureza no gesso o mais elevados possível.

Como as observações das variáveis estudadas são provenientes de modelos não normais (ou gaussianos), as cartas de controlo de qualidade podem exibir taxas de falsos alarmes relativamente diferentes das que seriam de esperar. Atendendo, ainda, à pequena dimensão da maioria das amostras disponíveis, optou-se pela utilização de métodos estatísticos robustos, em vez do recurso a transformações matemáticas das variáveis, para a determinação dos limites de controlo estatístico de qualidade. Assim, com a aplicação do método da mediana das amplitudes móveis (não influenciado por valores extremos) e o método não paramétrico baseado nos quantis empíricos, usado com o procedimento de reamostragem de bootstrap, obtiveram-se limites de controlo estatístico mais robustos e, como esperado, com amplitudes muito menores, em alguns casos, que os obtidos pelo método da média das amplitudes móveis.

6. Referências Bibliográficas

Agui, W., Shimoyamada, H., Abe, M., Ogino, K.; Removal of colloidal silica from water with anion exchange resins. *Journal Ion Exchange* 4, pp. 176-182 (1993);

apda – Associação Portuguesa de Distribuição e Drenagem de Águas; FT-QI-07 – Oxidabilidade, http://www.apda.pt/site/upload/FT-QI-07-Oxidabilidade_23102012.pdf, (acesso em 04 Novembro 2015);

Babcock & Wilcox Power Generation Group (B&W). *Steam - its generation and use*, 40th ed, Babcock and Wilcox Company, Barbeton, Ohio, (1991);

Babu, M., Forsythe, R.C., Runyon, C.V., Kanary, D.A., Pennline, H.W., Sarkus, T., Thompson, J.L.; Results of 1.0 MMBtu/hour testing and plants for a 4MW pilot HALT program for SO₂ control. *Proceedings of the third annual Pittsburgh coal conference*, Pittsburgh, PA, (1986);

Bem Sik Ali, M., Hamrounl, B., Bouguecha, S., Dhahbi, M.; Silica removal using ion-exchange resins. *Desalination*, 167, pp. 273-279 (2004);

Benson, L., Garner, J., Murphy, J.L., Thompson, M., Weilert, C.; Henderson municipal power & light a low-cost phase I clean air act retrofit. *EPRI-DOEEPA combined utility air pollutant control symposium: the mega symposium: SO₂ control technologies and continuous emission monitors*, EPRI, Palo Alto, CA, U.S. Department of Energy, Pittsburgh, PA, and U.S. EPA, Air Pollution Prevention and Control Division, Research Triangle Park, NC. TR-108683-V2, (1997);

Boegli, W.J., Suemoto, S.H., Trompeter, K.M.; Geothermal desalting at East Mesa test site. *Desalination*, 22, pp. 77-90 (1977);

Bond, R., Veerapaneni, S.; *Zero Liquid Discharge for Inland Desalination*. American Water Works Association Research Foundation, Sacramento, USA (2007);

Braudo, M. M.; Soprtion of silicic acid by anion exchangers. *Thermal Engineering*, 12, pp. 20-24 (1987);

Central Termoelétrica do Pego, Folheto Informativo cedido pela empresa, (2015);

Centro de Investigaciones Energéticas y Medioambientales (CIEMAT). *Flue gas cleaning. Clean coal technologies handbook*, (2000);

Clark, L.M.; The identification of minerals in boiler deposits. Examples of hydrothermal synthesis in boilers. *Journal Mineral Society*, 28, pp. 359-366 (1948);

Clarke, L., Sloss, L., Trace elements. *EIACR/49.Ed, IEA coal research*, p. 51 (1992);

Comissão Europeia. *Reference document on best available techniques for large combustion plants; Integrated Pollution Prevention and Control*. (2006);

- Córdoba, P.; Status of Flue Gas Desulphurisation (FGD) systems from coal-fired power plants: Overview of the physico-chemical control processes of wet limestone FGDs. *Fuel*, 144, pp. 274 – 286 (2015);
- Den, W., Wang, C. J.; Removal of silica from brackish water by electrocoagulation pretreatment to prevent fouling in reverse osmosis membranes. *Separation and Purification Technology*, 59, pp. 318-325 (2008);
- Dietzel, M.; Kluwer Academic Publishers, Dordrecht, Netherlands, pp. 207-235 (2002);
- Dove, P.M., Han, N., Wallace, A.F., de Yoreo, J.J.; Kinetics of amorphous silica dissolution and the paradox of silica polymorphs. *Proceedings of the National Academy Sciences U. S. A.*, 105, pp. 9903-9908 (2008);
- Eikenberg, J.; On the Problem of Silica Solubility at High pH. Paul Scherrer Institute, Wurenlinger und Villigen, Germany, (1990);
- Esteves, E.; *Controlo Estatístico da Qualidade*. Departamento de Engenharia Alimentar, Instituto Superior de Engenharia da Universidade do Algarve, Faro (2009);
- Frandsen, J.B.W., Kiil, S., Johnsson, J.E.; Optimisation of a wet FGD pilot plant using fine limestone and organic acids. *Chemical Engineering Science*, 56, pp. 3275–3287 (2001);
- Gabelich, C.J., Williams, M.D., Rahardianto, A., Franklin, J.C., Cohen, Y.; High recovery reverse osmosis desalination using intermediate chemical demineralization. *Journal of Membrane Science*, 301, pp. 131-141 (2007);
- González, M.W., Prada, S.J.M., Romo, U.J.J. The Bootstrap – a review. *Computational Statistics*. 9, pp. 165-205 (1994);
- Goto, K.J.; States of silica in aqueous solution. I. Polymerization and depolymerization, *Journal Chemical Society of Japan*., 76, pp. 1364-1366 (1955);
- Gottlieb, M.C., Meyers, P.S.; *Method of Removing and Recovering Silica Using Modified Ion Exchange Materials*, USA, (2010);
- Grilo, L.M., Mateus, D.M.R., Alves, A.C., Grilo, H.L.; Robust control charts in industrial production of olive oil. *10th International Conference of Computational Methods in Sciences and Engineering (ICCMSE 2014)*, AIP Conf. Proc. 1618, pp. 539-542 (2014); doi: 10.1063/1.4897794;
- Hesterberg, T., Moore, D.S., Monaghan, S.; Clipson, A.; Epstein, R.; Bootstrap methods and permutation tests, In: *The practice of business statistics*. New York: W. H. Freeman, (2003);
- Hingston, F.J., Raupach, M.; The reaction between monosilicic acid and aluminium hydroxide I. Kinetics of adsorption of silicic acid by aluminium hydroxide. *Australian Journal of Soil Research*, 5, pp. 295-309 (1967);

Iler, R.K.; *The Chemistry of Silica: Solubility, Polymerization, Colloid and Surface Properties and Biochemistry*. John Wiley and Sons, New York, USA, (1979);

Indústria Química Mascia LTDA; Curso de Tratamento de Águas, http://www.mascia.com.br/cms/arquivos/curso_tratamento_aguas.pdf acesso em 04 Novembro 2015);

Kamall, R.; *Flue Gas Desulphurisation (FGD) technologies*. Cleaner coal technology programme, Department of Trade and Industry, Victoria Street, London, (2000);

Kishi, T., Matsuoka, T.; *Modern Chlor-alkali Technology*, vol. 8, Wiley-Blackwell, Chichester, UK, (2007);

Lani, B.W., Babu, M.; Phase II: the age of high velocity scrubbing. EPRI/DOE-EPA combined utility air pollutant control symposium: the mega symposium: SO₂ control technologies and continuous emission monitors, EPRI, Palo Alto, CA, U.S. Department of Energy, Pittsburgh, PA,4 and U.S. Environmental Protection Agency, Air Pollution Prevention and Control Division, Research Triangle Park, NC. TR-108683-V2, (1997);

Latkin, A.S., Parshin, B.E., Belova, T.P., Basmanov, O.L., Bezotchestvo, M.L.; A method of increasing the operating efficiency of geothermal electric power stations. *Power Technology Engineering*, 43, pp. 267-273 (2009);

Makrides, A.C., Turner, M., Slaughter, J.; Condensation of silica from supersaturated silicic acid solutions. *Journal of Colloid Interface Science*, 73, pp. 345-367 (1980);

Marshall, W.L., Warakomski, J.M.; Amorphous sílica solubilities - II. Effect of aqueous salt solutions at 25 °C. *Geochim. Cosmochim. Acta* 44, pp. 915-924 (1980);

Milne, N. A., O'Reilly, T., Sancio, P., Ostarcevic, E., Beighton, M., Taylor, K., Mullett, M., Tarquin, A. J., Gray, S. R.; Chemistry of silica scale mitigation for RO desalination with particular reference to remote operations. *Water research*, 65, pp. 107-133 (2014);

Montgomery, D.; *Introduction to Statistical Quality Control*, 4^a ed, John Wiley & Sons, New York, (2000);

Ning, R.Y., Tarquin, A., Balliew, J.E.; Seawater RO treatment of RO concentrate to extreme silica concentrations. *Desalination Water Treatment*, 22, pp. 286-291 (2010);

Ning, R.Y., Tarquin, A., Trzcinski, M.C., Patwardhan, G.; Recovery and optimization of RO concentrate from desert wells. *Desalination*, 201, pp. 315-322 (2006);

Ning, R.Y.; Discussion of silica speciation, fouling, control and maximum reduction. *Desalination*, 151, pp. 67-73 (2002);

Nordstrom, D.K., Plummer, L.N., Langmuir, D., Busenber, E., May, H.M., Jones, B.F., Parkhurst, D.L.; In: Melchior, D.C., Bassett, R.L. (Eds.), *Chemical Modelling in Aqueous Systems II*. American Chemical Society, (1990);

Oohara, C., Matsuoka, T., Kishi, T., Okuno, T.; Method of Purification of Salt Solutions for Electrolysis, (EP0987221), (2000);

Oren, Y., Korngold, E., Daltrophe, N., Messalem, R., Volkman, Y., Aronov, L., Weismann, M., Bouriakov, N., Glueckstern, P., Gilron, J.; Pilot studies on high recovery BWRO-EDR for near zero liquid discharge approach. *Desalination*, 261, pp. 321-330 (2010);

Pegop – Energia Elétrica, S.A. Informação cedida pelos colaboradores da empresa, (2015);

Polster, M., Nolan, P.S., Batyko, R.J.; Babcock & Wilcox Technologies for power plant stack emissions control. Paper N. BR-1571, U.S./Korea Electric Power Technologies Seminar Mission, Seoul, Korea, (1994);

Portal Action – Gráficos Média e Desvio Padrão, <http://www.portalaction.com.br/control-e-estatistico-do-processo/42-graficos-media-e-desvio-padrao> (acesso em 02 Outubro 2015);

Potapov, V.V., Karpov, G.A., Podverbnyi, V.M.; Removal of silica from geothermal brine. *Theoretical Foundations of Chemical Engineering*, 36, pp. 89-95 (2002);

Rahardianto, A., Gao, J., Gabelich, C.J., Williams, M.D., Cohen, Y.; High recovery membrane desalting of low salinity brackish water: Integration of accelerated seeded precipitation softening with membrane RO. *Journal of Membrane Science*, 289, pp. 123-137 (2007);

Rizzo, A.L.T., Cymrot, R.; Utilização da Técnica de Reamostragem Bootstrap em Aplicação na Engenharia de Produção. X Encontro Latino Americano de Iniciação Científica e VI Encontro Latino Americano de Pós-Graduação – Universidade do Vale do Paraíba (2006);

Ryabinin, A.I., Novoselov, A.A., Lazareva, E.A.; *Desilicification of Water*, (1972);

Sheikholeslami, R., al-Mutaz, I.S., Koo, T., Young, A.; Pretreatment and the effects of cations and anions on prevention of silica fouling. *Desalination*, 139, pp. 83-95 (2001);

Sheikholeslami, R., al-Mutaz, I.S., Tan, S., Tan, S.D.; Some aspects of silica polymerization and fouling and its pretreatment by sodium aluminate, lime and soda ash. *Desalination*, 150, pp. 85-92 (2002);

Shimono, T.; *Silica Removing Method* (JP60090091, Japan), (1985);

Tecnomat, S.A.; *Curso de Química Aplicada a Centrais Térmicas*, (1996);

Tejo Energia – Objectivos do Projecto, <http://www.tejoenergia.com/index.asp?art=69> (acesso em 07 Julho 2015);

Tejo Energia – Tecnologias a Implementar, <http://www.tejoenergia.com/index.asp?art=70> (acesso em 07 Julho 2015);

Tsukamoto, K.; Removal of Silica from Water (JP5188473, Japan), (1976);

Tsukamoto, T.; Method for Removal of Silicic Acid in Water (JP55132685 Japan), (1980);

Ueda, A., Kato, K., Mogi, K., Mroczek, E., Thain, I.A.; Silica removal from Mokai, New Zealand, geothermal brine by treatment with lime and a cationic precipitant. *Geothermics*, 32, pp. 47-61 (2003);

United States Environmental Protection Agency (US EPA). Controlling SO₂ emissions: a review of technologies. EPA/600/R-00/093; (2000);

United States Environmental Protection Agency (US EPA). Flue gas desulfurization system capabilities for coal-fired steam generators. Vol II Technical Report. EPA-600/7-78-032b; (1978);

Vani, N.T., Kasper, J., Rega, C.; HERO™ application on high silica gray water for an ACC combined cycle power plant. In: 63rd International Water Conference Annual Meeting, pp. 355-362 (2002);

Vermaat, M.B., Does, R.J.M.M., Klaassen, C.A.J.; A comparison of Shewhart individuals control charts based on normal, non-parametric, and extreme-value theory. *Quality and Reliability Engineering International*, 19, pp. 337-353 (2003);

Vladana, N.R.O., Dragana Z.Z., Branimir, N.G., Ljubinka V.R.; Improvement of chemical control in the water-steam cycle of thermal power plants. *Applied Thermal Engineering*, 31, pp. 119-128 (2011);

Wheeler, D.J.; Do you have leptokurtophobia? *Quality Digest*, (2009), <http://www.qualitydigest.com> (acedido em 02 Março 2015);

Wheeler, D.J.; Individuals Charts Done Right and Wrong, *Quality Digest* (2010), <http://www.qualitydigest.com> (acedido em 02 Março 2015);

Zheng, Y., Kiil, S., Johnsson, J.E., Zhong, Q.; Use of spray dry absorption product in wet flue gas desulphurization plants: pilot-scale experiments. *Fuel*, 81, pp. 1899-1905 (2002);

7. Anexos

Neste capítulo são apresentados todos os documentos anexos que se consideram ser importantes para a elaboração e apresentação deste relatório de estágio. Aqui são apresentados todos os procedimentos experimentais utilizados, e as tabelas com todos os resultados experimentais analíticos obtidos assim como todos os dados fornecidos pela empresa.

De seguida são apresentados todos os procedimentos experimentais utilizados nas determinações referentes a águas, carvão e gesso.

Anexo A – Procedimentos Experimentais

Neste subcapítulo de anexos os primeiros procedimentos experimentais a serem apresentados são aqueles referentes a determinações analíticas nas águas (do rio Tejo e ITA).

Anexo A.1 – Procedimentos Experimentais das Águas

Determinação do pH

1. Aplicação

A determinação do pH baseia-se na medição potenciométrica da actividade dos iões H^+ , usando um eléctrodo *standard* de hidrogénio e um eléctrodo de referência. O eléctrodo de hidrogénio consiste num eléctrodo de platina “atravessado” por hidrogénio gasoso que é borbulhado a uma pressão de 101 KPa.

Devido à dificuldade em usar o eléctrodo, opta-se normalmente por utilizar um eléctrodo de vidro.

A força electromotriz (f.e.m.) produzida no sistema do eléctrodo de vidro varia linearmente com o pH. Esta relação linear é descrita traçando a f.e.m. em função do pH para diferentes tampões. O pH das amostras é determinado por interpolação.

2. Norma de referência

SMEWW 20° ED 4500 – H⁺ B Electrometric Method.

3. Reagentes e Material Utilizado

- Padrões de pH – com os seguintes valores: 4,00; 7,00; 9,18 a 25°C (são necessárias duas soluções padrão de lotes diferentes, uma para calibração e outra para verificação);
- Solução de cloreto de potássio (3M) – Dissolver 22.37g de cloreto de potássio, em água desmineralizada, efectuando um aquecimento de modo a facilitar a dissolução. Transferir para um balão e perfazer o volume de 100 mL;
- Material de uso corrente em laboratório;
- Sonda de temperatura;
- Medidor de pH – constituído por, potenciómetro, eléctrodo de vidro e eléctrodo de referência (separados ou combinados).

4. Procedimento

4.1. Resumo

O método consiste na determinação do pH de soluções aquosas utilizando a potenciometria.

4.2. Interferências

O eléctrodo de vidro é relativamente livre de interferências por parte da cor, turvação, matéria coloidal, oxidantes, redutores e alta salinidade excepto no caso do sódio a $\text{pH} > 10$. De forma a reduzir este erro utiliza-se um eléctrodo especial de “baixo erro devido ao sódio”.

As leituras de pH são efectuadas pela temperatura de duas maneiras:

- A- Efeitos mecânicos que são causados pelas alterações nas propriedades dos eléctrodos;
- B- Efeitos químicos causados por alterações no equilíbrio.

Na primeira situação, o declive Nernstiano aumenta com a temperatura e os eléctrodos podem levar algum tempo para atingir o equilíbrio térmico. Isto pode causar instabilidade no pH durante um longo tempo.

Na segunda devido ao facto de o equilíbrio químico afectar o pH, os padrões standard têm especificado o pH a várias temperaturas.

Indicar sempre a temperatura à qual o pH é medido.

4.3. Amostragem

A amostra é recolhida em frascos de polietileno, completamente cheios e bem rolhados de modo a que não remanesça ar no frasco. A determinação do pH deve ser efectuada no mais curto intervalo de tempo possível para que sejam evitadas as trocas gasosas com a atmosfera, ou actividade biológica.

4.4. Calibração



- Efectuar uma calibração ao aparelho, sempre que a verificação semanal não cumpra os requisitos descritos em 7.2.
- Os passos a seguir para a realização da calibração do equipamento estão indicados no ponto 3.3 da instrução INST.E.01.

4.5. Verificação da Calibração

A verificação da calibração é feita, com a leitura de dois ou mais padrões, escolhidos aleatoriamente, após cada calibração e também semanalmente.

4.6. Mediação de pH

Nos pontos seguintes são indicados os passos a seguir para a realização do ensaio, sendo complementados pelas indicações para a operação do equipamento da Instrução INST.E.01.

- Ligar o equipamento na tecla  ;
- Com as teclas de direcção  mudar o menu para <<pH/°C/mV>>;
- Introduzir o eléctrodo de pH dentro da amostra;
- O valor da leitura de pH da amostra será visualizado no écran do equipamento. Quando o valor estabilizar deixará de ser visualizada a mensagem <<drifting...>>.

5. Tratamento de Resultados

Não é necessário efectuar qualquer cálculo, dado que o aparelho devolve os resultados directamente.

6. Repetibilidade e Reprodutibilidade

Não aplicável. Não se efectuam duplicados de amostra.

7. Aceitação dos Resultados

7.1. Da calibração – A aceitação da calibração, neste caso, refere-se ao valor do declive (slope) que deve ser superior a 95% e que deve ficar registada em local próprio.

7.2. Da Verificação da Calibração - O resultado obtido para o padrão de verificação, não deve variar mais do que 0.05, em relação ao valor teórico desse mesmo padrão, devendo estes resultados ficar registados.

Determinação da Condutividade

1. Aplicação

Este método aplica-se na determinação da condutividade eléctrica para todos os tipos de águas. A condutividade eléctrica pode ser utilizada para controlar a qualidade de água: águas de superfície, águas de abastecimento, provenientes de estações de tratamento, e águas residuais.

A análise exaustiva dos constituintes iónicos da água pode ser verificada, utilizando este método. Em certos casos, os valores absolutos são importantes, noutros, apenas tem interesse as variações relativas.

2. Norma de Referência

NP EN 27 888 – 1996: Qualidade de água. Determinação da condutividade eléctrica.

3. Reagentes e Material Utilizado

- Solução Padrão A de cloreto de potássio (0.01 M) – Dissolver 0.1864g de cloreto de potássio (KCl), previamente seco a 105°C durante 2 horas, em água desmineralizada. Transferir para um balão de 250 mL e perfazer o volume com água desmineralizada. Esta solução deve ser armazenada em frasco de polietileno.
- A condutividade eléctrica, desta solução a 20°C é de 1273 $\mu\text{S}/\text{cm}$.

- Solução Padrão B de cloreto de potássio (0.001 M) – Diluir 25 mL da solução A em água desmineralizada, e aferir a 250 mL com água. Esta solução deve ser armazenada em frasco de polietileno.
- A condutividade eléctrica, desta solução a 20°C é de 133 $\mu\text{S}/\text{cm}$.
- Material de uso corrente de laboratório;
- Condutívimetro;
- Célula de condutividade com sensor de temperatura.

4. Procedimento

4.1. Resumo

O método consiste na determinação directa da condutividade eléctrica de soluções aquosas utilizando um aparelho apropriado. A condutividade eléctrica duma solução é a medida da corrente conduzida pelos iões presentes na água (fenómeno dos condutores de segunda espécie) e depende da concentração de iões, da natureza dos iões, da temperatura da solução e da viscosidade da solução.

4.2. Interferências

Os valores da condutividade eléctrica determinados podem ser afectados por uma contaminação da amostra na célula de medida. A presença de matérias grosseiras em suspensão, de gordura ou óleo pode contaminar os eléctrodos. As interferências devidas a tais efeitos, não são facilmente detectáveis numa operação de rotina. Estas podem provocar uma modificação da constante da célula, mas o seu controlo pode ser assegurado com uma solução-padrão apropriada de cloreto de potássio.

As interferências podem igualmente resultar de uma acumulação de bolhas de ar sobre os eléctrodos quando se leva a amostra a 25°C.

As determinações em águas com condutividades eléctricas inferiores a 1 mS/cm são influenciadas pelo dióxido de carbono e amoníaco da atmosfera. Nestes casos as determinações devem ser efectuadas com aparelhos do tipo fluxo contínuo.

Quando existem águas de baixo teor de iões, pode ser importante a contribuição da condutividade eléctrica de águas muito puras.

4.3. Amostragem

A amostra é recolhida em frascos de polietileno, completamente cheios e bem rolhados de modo a que não remanesça ar no frasco. A determinação da condutividade deve ser efectuada no mais curto intervalo de tempo possível para que sejam evitadas as trocas gasosas de dióxido de carbono ou de amoníaco com a atmosfera, ou actividade biológica.





4.4. Calibração

- Efectuar uma calibração ao aparelho, sempre que a verificação semanal não cumpraos requisitos descritos em 7.1
- Os passos a seguir para a realização da calibração do equipamento estão indicados no pinto 3.3 da instrução INST.E.02.

4.5. Verificação da Calibração

A verificação da calibração é feita, com a leitura de dois padrões após a calibração e também semanalmente.

4.6. Ensaio

- Ligar o equipamento na tecla  ;
- Colocar o sensor de condutividade na amostra e premir  para dar início à leitura;
- Quando a leitura estabilizar, o equipamento fixa automaticamente o valor e no ecrã aparece  .
- Nota: Ao manter premida a tecla  , poderá alterar o modo de determinação do ponto final de automático para manual.

5. Tratamento de Resultados

Não é necessário efectuar qualquer cálculo, dado que o aparelho devolve os resultados da condutividade directamente, em $\mu\text{S}/\text{cm}$.

6. Repetibilidade e Reprodutibilidade

Não aplicável. Não se efectuam duplicados de amostras.

7. Aceitação dos resultados

7.1. Da verificação da calibração

O resultado obtido para os padrões de verificação deve cumprir os limites a seguir impostos:

Padrão de 0.01M de KCl

Tem como valores teóricos de condutividade, 1408 $\mu\text{S}/\text{cm}$ a 25 °C e 1273 $\mu\text{S}/\text{cm}$ a 20°C. Utilizar um critério de aceitação de 5%, devendo por isso os valores estar dentro do intervalo [1338-1478] para 25°C e no intervalo [1209-1336] para 20°C.

Padrão de 0.001M de KCl

Tem como valores teóricos de condutividade, 148 $\mu\text{S}/\text{cm}$ a 25°C e 133 $\mu\text{S}/\text{cm}$ a 20°C. Utilizar um critério de aceitação de 5%, devendo por isso os valores estar dentro do intervalo [141-155] para 25°C e [126-140] a 20°C.

Determinação da Alcalinidade

1. Aplicação

Este método é aplicável à análise de águas naturais e tratadas, e águas residuais, podendo ser utilizado directamente em águas com alcalinidade até 1000 mg/L. Para amostras com valores de alcalinidade superiores, deve ser utilizada uma toma para ensaio mais pequena. O limite inferior recomendado é de 20 mg/L.

2. Norma de Referência

NP EN ISSO 9963-1 – 2000 Qualidade da água. Determinação da alcalinidade. Parte 1: Determinação da alcalinidade total e da alcalinidade composta (ISSO 9963-1:1994).

3. Reagentes e Material Utilizado

- Solução de ácido clorídrico – Diluir 8.3 mL de ácido clorídrico concentrado (HCl) ($\rho = 1.19\text{g/L}$) e perfazer até 1000mL com água desmineralizada;
- Solução de ácido clorídrico (0.02 M) – Medir com pipeta 200 mL de solução de ácido clorídrico (HCl) aproximadamente 0.10 M para um balão volumétrico de 1000mL. Perfazer o volume com água desmineralizada e homogeneizar. Ou a partir de uma solução de ácido clorídrico (HCl) 1M diluir 20 mL para um balão volumétrico de 1000 mL. Perfazer o volume com água desmineralizada e homogeneizar;
- Solução Indicadora de Fenolftaleína – Dissolver 0.5 de fenolftaleína ($\text{C}_{20}\text{H}_{14}\text{O}$), diluir com água desmineralizada a 100mL e homogeneizar;
- Solução Indicadora de Verde de Bromocresol-Vermelho de Metilo) – Dissolver 0.2 g de verde de bromocresol ($\text{C}_{21}\text{H}_{14}\text{BR}_4\text{O}_5\text{S}$) E 0.015 g de vermelho de metilo ($\text{C}_{15}\text{H}_{15}\text{N}_3\text{O}_2$) em 100 mL de etanol ($\text{C}_2\text{H}_6\text{O}$). A solução deve ser armazenada em frasco de vidro escuro;
- Etanol ($\text{C}_2\text{H}_6\text{O}$);
- Material de uso corrente em laboratório.

4. Procedimento

4.1. Resumo

A amostra é titulada com uma solução ácida padronizada até aos valores finais de pH de 8,3 e 4,5. Estes pontos de viragem, que são determinados visualmente, são os pontos de equivalência seleccionados para as determinações dos três principais componentes: hidrogenocarbonato, carbonato e hidróxido. Um ponto de viragem a pH 8,3 equivale aproximadamente às concentrações de carbonato e dióxido de carbono e representa a titulação de aproximadamente todos os hidróxidos e metade dos carbonatos

presentes, permitindo a determinação da alcalinidade composta. O ponto de viragem a pH 4,5 equivale aproximadamente ao ponto de equivalência do ião hidrogénio e hidrogenocarbonato e permite a determinação da alcalinidade total da amostra.

4.2. Amostragem

A amostra é recolhida em frascos de polietileno, completamente cheios e bem rolhados de modo a que não remanesça ar no frasco.

4.3. Ensaio

- Tomar 100mL de amostra (V_4) para um Erlenmeyer de 250mL;
- Adicionar 0,1mL de solução indicadora de fenolftaleína (3.3) (se não se obtiver uma coloração rósea, considera-se como nula a alcalinidade à fenolftaleína a pH 8,3);
- Titular as amostras que apresentam coloração rósea com ácido clorídrico 0,02M (3.2) até que a cor desapareça;
- Adicionar à solução 0,1mL de solução indicadora de verde de bromocresol – vermelho de metilo;
- Continuar a titulação com a solução de ácido clorídrico 0,02M até que a cor mude de azul esverdeado para cinzento;
- Registrar o volume total (V_6) de ácido consumido.

5. Tratamento dos Resultados

$$A_T = \frac{C(HCl) \times V_6 \times 1000}{V_4} \times F_{conversão}$$

$$A_T = C(HCl) \times V_4 \times 500$$

Onde:

- A_T – Alcalinidade total a pH 4,5 (mg/L);
- $C(HCl)$ – concentração (mol/L) da solução de ácido clorídrico (HCl);
- V_4 – volume (mL) da toma para ensaio;
- V_6 – volume (mL) de solução de ácido clorídrico gasto para atingir o pH 4,5;

- $F_{\text{conversão}} - 50$.

6. Repetibilidade

Utilizar 5% como critério de aceitação entre dois ensaios da mesma amostra.

7. Aceitação dos Resultados

Em relação à repetibilidade, define-se que a aceitação entre dois ensaios sobre a mesma amostra deve ser menor que a repetibilidade.

Determinação de Cloretos

1. Aplicação

Este método é aplicável à determinação de cloretos em águas não coradas com concentrações superiores a 3 mg CL⁻/L.

2. Norma de Referência

SMEWW 21^a Ed 4500-Cl⁻ B – Argentometric Method.

3. Reagentes e Material Utilizado

- Solução Primária de Nitrato de Prata (0,1M) – preparar a solução de nitrato de prata (AgNO_3) partindo de uma ampola e perfazer o volume de 1000 mL com água desmineralizada;
- Solução Titulante de Nitrato de Prata (0,025 M) – medir 250 mL de solução mãe de nitrato de prata (0,1 M) para um balão volumétrico de 1000 mL. Perfazer o volume com água desmineralizada e homogeneizar;
- Solução Indicadora de Cromato de Potássio a 5% - dissolver 5 g de cromato de potássio (K_2CrO_4) num pouco de água desmineralizada. Adicionar solução de nitrato de prata até formação de um ligeiro precipitado vermelho.

Deixar repousar pelo menos 12 horas. Filtrar e diluir a 100 mL com água desmineralizada;

- Solução de Ácido Sulfúrico (0,05 M) – diluir 2,7 mL de ácido sulfúrico concentrado (H_2SO_4) em água desmineralizada e perfazer o volume a 1000 mL. Ou, preparar partindo de uma ampola;
- Solução de Hidróxido de Sódio (0,1 M) – Dissolver 4 g de hidróxido de sódio (NaOH) em água desmineralizada e perfazer o volume de 1000 mL. Ou, preparar partindo de uma ampola;
- Material de uso corrente em laboratório.

4. Procedimento

4.1. Resumo

A amostra neutra ou ligeiramente alcalina (pH entre 7 e 10) é titulada com nitrato de prata na presença de cromato de potássio. O ponto final é indicado pela persistência de uma cor vermelho – tijolo de cromato de prata.

4.2. Amostragem

A amostra é recolhida em frascos de polietileno, completamente cheios e bem rolhados de modo a que não remanesça ar no frasco.

4.3. Interferências

Substâncias nas concentrações normalmente encontradas nas águas potáveis não interferem, brometos, iodetos e cianetos nas mesmas concentrações que os cloretos são interferentes. Os iões sulfuretos, tiosulfatos e sulfitos também interferem, mas podem ser removidos através do tratamento com peróxido de hidrogénio. O ortofosfato em concentração superior a 25 mg/L interfere porque precipita como fosfato de prata. O ferro em concentração superior a 10 mg/L interfere devido a mascarar o ponto final.

Compostos que precipitam a pH 8,7 (certos hidróxidos) podem causar erros devido a fenómenos de oclusão.

4.4. Ensaio

- Titular directamente as amostras com pH entre 7 e 10;
- As amostras cujo pH não se encontre dentro destes limites devem ser tratadas com hidróxido de sódio ou ácido sulfúrico;
- Medir com proveta 100 mL de amostra, que se transferem para um erlenmeyer;
- Adicionar 1 mL de cromato de potássio;
- Titular com solução de nitrato de prata até aparecimento de uma cor amarelo-torrado (quando o volume de titulante exceder os 25 mL, deve-se proceder à diluição da amostra a titular);
- Registrar o volume de titulante gasto (V_1);
- Efectuar um ensaio em branco com os reagentes e 100 mL de água desmineralizada;
- Registrar o volume (V_2) de titulante gasto na titulação do ensaio em branco.

5. Tratamento de Resultados

Cálculo da concentração de cloretos:

$$Cl^- \left(\frac{mg}{L} \right) = \frac{(V_1 - V_2) \times C(AgNO_3) \times 35500}{V_{amostra}}$$

$$Cl^- \left(\frac{mg}{L} \right) = (V_1 - V_2) \times C(AgNO_3) \times 355$$

Onde:

- V_1 – volume de titulante gasto na amostra (mL);
- V_2 – volume de titulante gasto no ensaio em branco (mL);
- $C(AgNO_3)$ – concentração (mol/L) da solução de nitrato de prata.

6. Repetibilidade

Utilizar 5% como critério de aceitação entre dois ensaios da mesma amostra.

7. Aceitação dos Resultados

Em relação à repetibilidade, define-se que a aceitação entre dois ensaios sobre a mesma amostra deve ser menor que a repetibilidade.

Determinação da Dureza Total

1. Aplicação

Este método é aplicável à determinação da dureza total em águas de consumo e águas de superfície limpas.

2. Norma de Referência

SMEWW 21ªEd 2340 – C Hardness – EDTA Titrimetric Method.

3. Reagentes e Material Utilizado

- Solução Tampão – dissolver 16,9 g de cloreto de amónia (NH_4Cl) em 143 de hidróxido de amónia concentrado (NH_4OH). Adicionar 1,25 g de sal magnésiano de EDTA (Tritriplex Magnésio Dihidratado) e perfazer até 250 mL com água desmineralizada;
- Solução Padrão de EDTA (0,01 M) – pesar 3,723 g de EDTA (seco a 110°C durante 2 horas), dissolver em água desmineralizada e perfazer ovolume de 1000 mL com água desmineralizada. Ou pipetar 100 mL da solução primária de EDTA 0,1 M, preparada a partir de uma amostra, para um balão volumétrico de 1000 mL e aferir com água desmineralizada;
- Indicador Negro de Eriocromo T – triturar 0,125 g de Negro de Eriocromo T ($\text{C}_{20}\text{H}_{12}\text{N}_3\text{NaO}_7\text{S}$) e 25 g de cloreto de sódio (NaCl);
- Material de uso corrente em laboratório.

4. Procedimento

4.1. Resumo

O EDTA quando adicionado a soluções de certos metais catiónicos forma um complexo solúvel, que se identifica pela cor rósea na presença de um indicador como o negro de eriocromo T, e a pH de aproximadamente 10. Se o EDTA for adicionado como titulante, o cálcio e o magnésio complexam, e quando termina a complexação a solução muda de cor para azul, marcando o ponto final da titulação.

4.2. Amostragem

A amostra é recolhida em frascos de polietileno, completamente cheios e bem rolhados de modo a que não remanesça ar no frasco.

4.3. Interferências

Alguns metais interferem na titulação dificultando a visualização do ponto final da titulação, esta interferência pode ser minimizada pela adição à amostra de certos inibidores, antes da titulação.

A matéria orgânica suspensa e coloidal também pode interferir com o ponto final. Uma forma de eliminar esta interferência é evaporar a amostra até à secura num banho de areia, e queimar em mufla a 550 °C. dissolver o resíduo em 20 mL de ácido clorídrico (1 M), neutralizar a $\text{pH} = 7$ com hidróxido de sódio (1 M), e adicionar 50 mL de água desmineralizada; arrefecer à temperatura ambiente e continuar com o procedimento habitual.

4.4. Ensaio

- Medir com proveta 100mL de amostra para um erlenmeyer;
- Adicionar 5 mL de solução tampão (tendo a precaução de efectuar a titulação nos 5 minutos seguintes, por forma a minimizar a tendência de precipitação do carbonato de cálcio);
- Adicionar alguns grãos de indicador negro de eriocromo T em pó;

- Titular com EDTA, até à viragem de cor de rósea para azul;
- Registar o volume de titulante gasto (V_1).

5. Tratamento de Resultados

Cálculo da dureza total:

$$Dureza\ Total\ \left(\frac{mgCaCO_3}{L}\right) = \frac{C(EDTA) \times 100 \times V_1 \times 1000}{100}$$

$$Dureza\ Total\ \left(\frac{mgCaCO_3}{L}\right) = C(EDTA) \times V_1 \times 1000$$

Onde:

- V_1 – volume de titulante gasto na amostra (mL);
- $C(EDTA)$ – concentração da solução titulante (M).

6. Repetibilidade

Utilizar 5% como critério de aceitação entre dois ensaios da mesma amostra.

7. Aceitação dos Resultados

Em relação à repetibilidade, define-se que a aceitação entre dois ensaios sobre a mesma amostra deve ser menor que a repetibilidade.

Determinação da Dureza Cálcica

1. Aplicação

Este método é aplicável à determinação da dureza cálcica em águas de consumo e águas de superfície.

2. Norma de Referência

SMEWW 21ªEd 2340 – Ca B – EDTA Titrimetric Method.

3. Reagentes e Material Utilizado

- Solução Padrão de Hidróxido de Sódio (NaOH) (1 M) – preparar a solução a partir de uma ampola;
- Solução Padrão de EDTA (0,01 M) – pesar 3,723 g de EDTA (seco a 110 °C durante 2 horas), dissolver em água desmineralizada e perfazer o volume de 1000 mL com água desmineralizada. Ou pipetar 100 mL da solução primária de EDTA 0,1 M, preparada a partir de uma ampola, para um balão volumétrico de 1000 mL e aferir com água desmineralizada;
- Indicador de Murexida – triturar 0,05 g de murexida ($C_8H_8N_6O_6 \cdot H_2O$) com 25 g de cloreto de sódio (NaCl). É necessário triturar imediatamente após a adição do indicador porque este é sensível em condições alcalinas;
- Material de uso corrente em laboratório.

4. Procedimento

4.1. Resumo

A pH entre 12 e 13, na presença do indicador murexida, o EDTA vai complexar todo o cálcio, provocando assim a mudança de cor do indicador do ponto final da titulação.

4.2.Amostragem

A amostra é recolhida em frascos de polietileno, completamente cheios e bem rolhados de modo a que não remanesça ar no frasco.

4.3.Interferências

O ortofosfato precipita com o cálcio no valor de pH a que se efectua a titulação. O estrôncio e o bário induzem uma interferência positiva. E, para valores de alcalinidade elevados (acima de 300 mg/L) o ponto final pode tornar-se indistinto na análise de águas duras.

4.4.Ensaio

- Devido ao elevado pH necessário para este procedimento, a titulação deve ser efectuada imediatamente após a adição da base e do indicador;
- Medir com proveta 100 mL de amostra, que se transferem para um erlenmyer;
- Adicionar 2 mL de solução de hidróxido de sódio;
- Adicionar 0,1 a 0,2 g de indicador de murexida;
- Titular com EDTA, até à viragem de cor. No ponto final a coloração da solução é arroxeadada;
- Regista o volume de titulante gasto (V_1).

5. Tratamento de Resultados

$$\text{Dureza Cálcica} \left(\text{mg} \frac{\text{CaCO}_3}{\text{L}} \right) = C(\text{EDTA}) \times V_1 \times 1000$$

Onde:

- V_1 – volume de titulante gasto com a amostra (mL);
- C(EDTA) – concentração de titulante (M).

6. Repetibilidade

Utilizar 5% como critério de aceitação entre dois ensaios da mesma amostra.

7. Aceitação dos Resultados

Em relação à repetibilidade, define-se que a aceitação entre dois ensaios sobre a mesma amostra deve ser menor que a repetibilidade.

Determinação do Magnésio

1. Aplicação

Este método é aplicável à determinação do magnésio em águas de consumo e águas de superfície.

2. Norma de Referência

SMEWW 21^a Ed 3500 – Mg B –Calculation Method

3. Reagentes e Material Utilizado

Não Aplicável.

4. Procedimento

4.1. Resumo

O magnésio é determinado por cálculo pela diferença entre a dureza total e a dureza cálcica.

4.2. Amostragem

Não Aplicável.

4.3. Interferência

Não Aplicável.

4.4. Ensaio

Não Aplicável.

5. Tratamento dos resultados

$$\begin{aligned} \text{Magnésio} \left(\text{mg} \frac{\text{CaCO}_3}{\text{L}} \right) \\ = \text{Dureza Total} \left(\frac{\text{mgCaCO}_3}{\text{L}} \right) - \text{Dureza Cálcica} \left(\text{mg} \frac{\text{CaCO}_3}{\text{L}} \right) \end{aligned}$$

6. Repetibilidade

Utilizar 5% como critério de aceitação entre dois ensaios da mesma amostra.

7. Aceitação dos Resultados

Em relação à repetibilidade, define-se que a aceitação entre dois ensaios sobre a mesma amostra deve ser menor que a repetibilidade.

Determinação da Oxidabilidade

1. Aplicação

Este procedimento é aplicável para a determinação da oxidabilidade da água, ou seja, destina-se a determinar o oxigénio do permanganato de potássio consumido pela água em condições bem definidas.

2. Norma de Referência

NP 731 – 1969: Determinação da oxidabilidade.

3. Reagentes e Material Utilizado

- Solução de Ácido Sulfúrico (1+3) – adicionar, com precaução, um volume de ácido sulfúrico (H_2SO_4) concentrado ($d = 1,84$) a três volumes de água desmineralizada;
- Solução de Ácido Oxálico (0,005 M = 0,01 N) – dissolver 0,6303 g de ácido oxálico cristalizado ($\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$) numa solução de 50 mL de ácido sulfúrico concentrado em 900 mL de água. Arrefecer e perfazer o volume de 1000 mL com água desmineralizada;
- Solução de Permanganato de Potássio (0,002 M = 0,01 N) – dissolver 0,35 g de permanganato de potássio (KMnO_4) em água desmineralizada e perfazer o volume de 1000 mL. Ou fazer uma diluição da solução de 0,0 M (= 0,1 N) de permanganato de potássio preparada a partir de uma ampola, diluir 100 mL da solução de 0,02 M para um balão de 1000 mL e aferir com água desmineralizada;
 - Aferição da solução de permanganato de potássio 0,002 M = 0,01 N – num erlenmeyer, ferver durante 10 minutos, uma mistura de 100 mL de água desmineralizada, 10 mL de ácido sulfúrico 1+3 e 5 mL de solução de permanganato de potássio 0,002 M;

- Retirar do aquecimento, e adicionar, gota a gota, a solução de ácido oxálico até descoloração. Juntar depois, gota a gota, a solução de permanganato de potássio até leve coloração;
- Adicionar à mistura 10mL da solução de ácido oxálico e aquecer novamente. Adicionar, pouco a pouco, a solução de permanganato de potássio até leve coloração. Com o volume de titulante gasto, $V_{\text{médio}}$, calcula-se a oxidabilidade da amostra pela fórmula indicada no ponto 5 deste método.
- Bureta de precisão graduada;
- Material de uso corrente em laboratório;
- Placa de aquecimento;
- Balança com divisão de escala 0,0001 g.

4. Procedimento

4.1. Resumo

A oxidação dos compostos orgânicos da água pelo permanganato de potássio em condições bem definidas: dez minutos em ebulição num meio ácido.

4.2. Amostragem

A amostra é recolhida em frascos de polietileno, completamente cheios e bem rolhados de modo a que não remanesça ar no frasco.

4.3. Ensaio

- Se a água for turva, por exemplo de um rio, a determinação deve ser feita após uma filtração de água para análise;
- Medir com uma pipeta 100 mL de amostra para um erlenmeyer;
- Adicionar 10 mL de ácido sulfúrico e o volume de solução de permanganato de potássio gasto na aferição da mesma solução;

- Aquecer até à ebulição, mantendo durante 10 minutos, com agitação constante;
- Retirar do aquecimento, e adicionar, sem arrefecimento, 10 mL de solução de ácido oxálico, mantendo a agitação;
- Titular as amostras com a solução de permanganato de potássio até aparecer uma coloração rósea persistente;
- Registrar o volume (V) de permanganato de potássio consumido.

5. Tratamento de Resultados

$$Oxid. = \frac{V}{V_{médio}} \times 8$$

Onde:

- Oxid-oxidabilidade (mg O₂/L);
- V_{médio} – volume (mL) da solução de permanganato de potássio gasto na aferição do título;
- V - volume (mL) da solução de permanganato de potássio gasto na titulação da amostra.

6. Repetibilidade

Utilizar 5% como critério de aceitação entre dois ensaios da mesma amostra.

7. Aceitação dos Resultados

Em relação à repetibilidade, define-se que a aceitação entre dois ensaios sobre a mesma amostra deve ser menor que a repetibilidade.

Determinação da Sílica Solúvel

1. Aplicação

Este método aplica-se na determinação da sílica em águas na gama de 0 a 342 ppb ($\mu\text{g/L}$).

2. Norma de Referência

SMEWW 21^a Ed 4500-SiO₂ D – Heteropoly Blue Method.

3. Reagentes e Material Utilizado

- Solução de Ácido Amino-Naftol-Sulfónico (ANS) – em banho-maria, dissol 0,5 g de Ácido 1-Amino 2-Naftol 1-Sulfónico (ANS) em 50 mL de uma solução contendo 1 g de Sulfito de Sódio (Na_2SO_3). Após dissolução, adicionar 100 mL de uma solução contendo 30 g de Hidrogeno Sulfito de Sódio (NaHSO_3). arrefecer à temperatura ambiente e completar a 200 mL com água desmineralizada. Filtrar para um frasco de polietileno escuro. Rejeitar a solução quando esta se tornar escura;´
 - Nota: de forma a prolongar o tempo de vida do reagente, este deve ser armazenado no frio ao abrigo da luz.
- Solução de Ácido Clorídrico (1+1)- dissolver 7,5 g de ácido oxálico ($\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$) em 100 mL de água desmineralizada;
- Solução de Molibdato de Amónio – dissolver 10 g de molibdato de amónio [$(\text{NH}_4)_6\text{Mo}_7\text{O}_{24} \cdot 4\text{H}_2\text{O}$] em 100 mL de água desmineralizada;
- Material de uso corrente em laboratório.

Nota: Todos os reagentes devem ser preparados com água Millipore, guardados em frascos de polietileno, e todo o material necessário para a análise deve ser descontaminado numa solução de ácido clorídrico e ácido fluorídrico (HF).

4. Procedimento

4.1. Resumo

A sílica solúvel reage com o ião molibdato formando um complexo amarelo que é convertido num complexo azul pela redução com ácido 1-amino 2-naftol 1-sulfónico.

A concentração em sílica é determinada espectrofotometricamente a 815 nm em células de 5 cm.

4.2. Amostragem

A amostra é recolhida em frascos de polietileno, completamente cheios e bem rolhados de modo a que não remanesça ar no frasco.

4.3. Interferências

- A coloração e turbidez da amostra interferem se não se proceder a uma filtração ou diluição;
- Os fosfatos interferem, sendo eliminados pela adição de ácido oxálico;
- Elevadas concentrações de sais dissolvidos interferem no desenvolvimento de cor. Esta interferência pode ser compensada utilizando uma matriz semelhante à amostra na preparação da solução padrão ou usando a técnica da adição do padrão;
- Oxidantes fortes e agentes redutores presentes em algumas águas residuais, podem interferir no passo redutor de reacção.

4.4. Ensaio em branco

- Medir 50 mL de água desmineralizada, para um erlenmeyer de polietileno, adicionar 1 mL de ácido clorídrico (1+1) e 2 mL de ácido oxálico;
- Agitar e aguardar pelo menos 2 minutos.

4.5. Ensaio

- Medir 50 mL de amostra, para um erlenmeyer de polietileno, adicionar 1 mL de ácido clorídrico (1+1) e 2 mL de molibdato de amónio;

- Agitar e deixar repousar 5 minutos;
- Adicionar 2 mL de ácido oxálico. Agitar. Aguardar pelo menos 2 minutos, mas não mais que 15 minutos;
- Adicionar 2 mL de ANS e agitar. Aguardar 5 minutos;
- Para iniciar as leituras a 815 nm em células de 5 cm, proceder como se segue:

	Célula Referência	Célula Frente	Operação
1)	Água	Água	AUTOZERO PRINT DATA
2)	Água	Branco	PRINT DATA
3)	Branco	Branco	AUTOZERO PRINT DATA
4)	Branco	Amostra	START

5. Tratamento de Resultados

A concentração de sílica, em microgramas por litro (ppb), é obtida directamente a partir da curva de calibração.

6. Repetibilidade

Utilizar 5% como critério de aceitação entre dois ensaios da mesma amostra.

7. Aceitação dos Resultados

Em relação à repetibilidade, define-se que a aceitação entre dois ensaios sobre a mesma amostra deve ser menor que a repetibilidade.

Determinação de Sólidos (Suspensos, Dissolvidos e Totais)

1. Aplicação

Este método é aplicável a análise de águas naturais e tratadas, e águas residuais, para determinar a quantidade de sólidos suspensos, dissolvidos e totais presentes na amostra em análise.

2. Normas de Referência

- SMEWW 21^a Ed 2540 – Solids;
- SMEWW 21^a Ed 2540 B – Total Solids dried at 103-105°C;
- SMEWW 21^a Ed 2540 D – Total Suspended Solids dried at 103-105°C;
- Método Interno – Sólidos Dissolvidos.

3. Reagentes e Material Utilizado

- Banho de Areia;
- Estufa;
- Material de Filtração a Vácuo;
- Cápsulas de Porcelana;
 - Preparação da Capsula de Porcelana – secara cápsula durante 1 hora na estufa a 103-105°C. Retirar e arrefecer em excicador. Pesar (P₁) imediatamente antes de utilizar.
- Filtros de Fibra de Vidro com diâmetro de poro inferior a 1 µm;
 - Preparação do filtro: colocar o filtro na placa filtrante, aplicar o vácuo e lavar com três volumes sucessivos de 20 mL cada de água desmineralizada. Continuar a sucção até que todos os vestígios de água sejam removidos (rejeitar a água de lavagem). Secar o filtro em estufa a 103-105°C, durante 30 minutos. Arrefecer em excicador e pesar até peso constante (P₂).
- Balança com precisão de 0,1 mg;

- Excicador;
- Material de uso corrente em laboratório.

4. Procedimento

4.1. Resumo

Para determinação dos sólidos totais, uma amostra homogénea é evaporada, e seca a 103-105°C em estufa até peso constante. O aumento de peso da cápsula vazia representa o resíduo.

Em relação, aos sólidos suspensos estes são obtidos pelo resíduo retido pelo filtro aquando da filtração da amostra, sendo posteriormente seco a 103-105°C.

Os sólidos dissolvidos são obtidos por cálculo da diferença entre os sólidos totais e os sólidos suspensos.

4.2. Interferências

Águas fortemente mineralizadas, com significativas concentrações de cálcio, magnésio, cloretos e/ou sulfatos, elementos higroscópios, requerem secagem prolongada, excicção apropriada e rápida pesagem por reterem água no resíduo.

4.3. Amostragem

A amostra é recolhida em frascos de polietileno, completamente cheios e bem rolhados de modo a que não remanesça ar no frasco, deve-se verificar que o material em suspensão não adere às paredes de recipiente. A análise deve ser iniciada o mais cedo possível, e caso tenha de ser armazenada, deve permanecer a 4°C e por, não mais de 7 dias.

4.4. Ensaio

4.4.1. Determinação dos Sólidos Totais secos a 103-105°C:

- Recolher um volume representativo, de uma amostra agitada, suficiente para obter um resíduo de, pelo menos, 2,5 mg e colocar numa cápsula de porcelana previamente preparada;
 - Normalmente 250 mL de água são suficientes para obter o resíduo necessário. Em alguns casos (quando existem muitos sólidos) um volume de 50 mL pode ser suficiente para a evaporação.
- Evaporar por secagem em banho de areia;
- Colocar a cápsula em estufa a secar a 103°C durante 1 hora;
- Arrefecer em excicador, e pesar imediatamente. O peso do resíduo correspondente aos sólidos totais (P_3). O peso do resíduo dos sólidos totais corresponde a $P_1 - P_3 = m_1$.
- Repetir o processo de arrefecimento e pesagem até se obter uma variação $\leq 0,5$ mg, em relação à amostra anterior.

4.4.2. Determinação dos Sólidos Suspensos Totais secos a 103-105°C:

- Homogeneizar a amostra, e filtrar 250 mL;
- Lavar o filtro com três volumes de água desmineralizada, de 10 mL cada, permitindo uma completa drenagem entre cada lavagem, e continuar a sucção durante mais 3 minutos;
- Levar o filtro a secar em estufa por 30 minutos a 103-105°C. arrefecer em excicador e pesar (P_4). O peso do resíduo dos sólidos suspensos totais corresponde a $P_2 - P_4 = m_2$;
- Repetir o ciclo até que se verifique uma variação $\leq 0,5$ mg, em relação à amostra anterior.

5. Tratamento de Resultados

5.1. Cálculo dos Sólidos Totais secos e dos Sólidos Suspensos Totais:

$$\text{Sólidos} \left(\frac{\text{mg}}{\text{L}} \right) = \frac{m_y}{V_{\text{amostra}}} \times 1000$$

Onde:

- m_1 – massa do resíduo dos sólidos totais secos (g);
- m_2 – massa do resíduo dos sólidos suspensos secos (g);
- V_{amostra} – volume de amostra em litros (L).

5.2.Cálculo dos Sólidos Dissolvidos Totais secos

$$\text{Sólidos Dissolvidos } \left(\frac{mg}{L}\right) = \text{Sólidos Totais } \left(\frac{mg}{L}\right) - \text{Sólidos Suspensos } \left(\frac{mg}{L}\right)$$

6. Repetibilidade

Utilizar 5% como critério de aceitação entre dois ensaios da mesma amostra.

7. Aceitação dos Resultados

Em relação à repetibilidade, define-se que a aceitação entre dois ensaios sobre a mesma amostra deve ser menor que a repetibilidade.

Determinação dos Sulfatos

1. Aplicação

Este método é aplicável à determinação de sulfatos em águas com concentrações superiores a 10 mg/L.

2. Norma de Referência

SMEWW 21ª Ed 4500-SO₄²⁻ C – Gravimetric Method whit Ignition of Residue

3. Reagentes e Material Utilizado

- Solução de Ácido Clorídrico (1+1) (HCl);
- Solução de Cloreto de Bário – Dissolver 100 g de cloreto de bário (BaCl₂) em água desmineralizada e perfazer o volumede 1000 mL. Filtrara a solução através de uma membrana filtrante;

- Solução de Nitrato de Prata – utilizar a solução titulante do método de determinação de cloretos;
- Medidor de pH;
- Banho de Areia;
- Balança com precisão de 0,1 mg;
- Estufa;
- Mufla;
- Equipamento para Filtração;
- Filtro (ou membrana filtrante com porosidade de 0,45 μm , ou filtro com baixa quantidade de cinzas);
- Material de uso corrente em laboratório.

4. Procedimento

4.1. Resumo

Os sulfatos, precipitam a sulfato de bário, numa solução de ácido clorídrico pela adição de cloreto de bário.

A precipitação é levada a cabo próximo da temperatura de ebulição. Após um período de digestão, o precipitado é filtrado, lavado com água quente (até se apresentar livre de cloretos), queimado e pesado como sulfato de bário (BaSO_4).

4.2. Amostragem

A amostra é recolhida em frascos de polietileno, completamente cheios e bem rolhados de modo a que não remanesça ar no frasco. Para evitar a degradação da amostra, esta deve ser armazenada a uma temperatura inferior a 4°C.

4.3. Interferências

O método gravimétrico para determinação de sulfatos encontra-se sujeito a muitas interferências tanto positivas como negativas:

- Interferências que conduzem a valores elevados – matéria suspensa, sílica, precipitação do cloreto de bário, nitratos;

- Interferências que conduzem a valores reduzidos – metais pesados, como ferro e crómio, que interferem com a precipitação dos sulfatos e formam sulfatos de metais pesados.

4.4. Ensaio

- Medir com proveta 250 mL de amostra previamente filtrada;
- Adicionar 2 mL de ácido clorídrico 1+1 e aquecer até à ebulição;
- Adicionar 5 mL de cloreto de bário;
- Deixar repousar o precipitado abaixo da temperatura de ebulição no mínimo por 2 horas, mas se possível durante uma noite;
- Filtrar o precipitado e lavar com pequenas porções de água desmineralizada quente, até que a água de lavagem esteja livre de cloretos, efectuando o teste com a solução de nitrato de prata;
- Colocar o filtro e o precipitado num cadinho pesado (m_1) e levar à mufla a 800°C durante uma hora;
- Arrefecer em excicador e pesar o cadinho com o precipitado (m_2).

5. Tratamento de Resultados

$$SO_4^{2-} \left(\frac{mg}{L} \right) = \frac{(m_2 - m_1) \times 411,6}{V_{amostra}} \times 1000$$

$$SO_4^{2-} \left(\frac{mg}{L} \right) = (m_2 - m_1) \times 1646,4$$

Sendo:

- m_1 – massa do cadinho vazio antes de ir à mufla;
- m_2 – massa do cadinho com resíduo após sair da mufla;

6. Repetibilidade

Utilizar 5% como critério de aceitação entre dois ensaios da mesma amostra.

7. Aceitação dos Resultados

Em relação à repetibilidade, define-se que a aceitação entre dois ensaios sobre a mesma amostra deve ser menor que a repetibilidade.

Determinação da Turvação

1. Aplicação

Este método é aplicável à determinação da turvação da água sendo que se podem utilizar quatro métodos: dois métodos semi-quantitativos, e dois métodos quantitativos em que se utilizam turbidímetros ópticos.

2. Norma de Referência

- NP EN ISSO 27027 – 1997: Qualidade da água. Determinação da turvação.
- SMEWW 21ª Ed 2130 – Turbidity B – Nephelometric Method.

3. Reagentes e Material Utilizado

- Amostra;
- Turbidímetro Óptico.

4. Procedimento

4.1. Resumo

A turvação dos líquidos resulta da presença de substâncias não dissolvidas, finamente dispersas. A turvação pode ser determinada pela medição da atenuação do fluxo luminoso quando da sua passagem através do líquido ou pela medição da intensidade da luz difundida.

4.2. Interferências

Podem obter-se falsos resultados, quando as células de vidro para leitura de amostras se encontrem sujas, ou a amostra apresentar bolhas de ar.

Outro factor que pode influenciar a leitura da turvação é a amostra corada, uma vez que a coloração da água em análise dissolve as substâncias que absorvem a luz, causando baixos valores de turvação.

4.3. Amostragem



O material de vidro susceptível de estar em contacto com a amostra, deve estar cuidadosamente limpo. Lava-se com ácido clorídrico ou com detergente.

Recolhem-se as amostras em frascos de vidro rolhados e efectuam-se as determinações tão cedo quanto possível após a colheita. Se for inevitável uma armazenagem, conservam-se as amostras a baixa temperatura ao abrigo da luz, e não mais de 24h.

4.4. Calibração

Efectuar uma calibração ao aparelho a cada três meses. Os passos para a calibração encontram-se descritos no manual do equipamento.

4.5. Ensaio

- Ligar o equipamento na tecla  , e aguardar pelo menos 30 minutos;
- Enxaguar o interior da célula com três porções de amostra. Rejeitar essa amostra;
- Encher completamente a célula com mais uma porção de amostra e tapá-la. Assegurar que toda a superfície exterior se encontra limpa e seca
- Colocar a célula no poço óptico, e premir  ;

- Rodar a célula num raio de 360°, até obter o menor valor de leitura. Esse será o menor valor de leitura da amostra.

5. Tratamento de Resultados

Não é necessário efectuar qualquer cálculo, dado que o aparelho devolve os resultados da turvação directamente, em NTU.

6. Repetibilidade

Não aplicável. Não se efectuam duplicados de amostras.

7. Aceitação dos resultados

Não aplicável.

Determinação do Dióxido de Carbono

1. Aplicação

Este método aplica-se à determinação do dióxido de carbono (CO₂) em águas.

2. Norma de Referência

SMEWW 21ª Ed 4500-CO₂ C – Titrimetric Method for Free Carbon Dioxide

3. Reagentes e Material Utilizado

- Solução Primária de Hidróxido de Sódio (NaOH) (1 M) – diluir uma ampola de solução de hidróxido de sódio (1 g/L) em água desmineralizada, e aferir a 1000 mL;
- Solução Titulante de Hidróxido de Sódio (0,04 M) – diluir 40 mL de solução primária de hidróxido de sódio (1 M), para um balão volumétrico de 1000 mL. Perfazer o volume com água desmineralizada e homogeneizar;

- Solução Indicadora de Fenolftaleína – dissolver 0,5 g de fenolftaleína ($C_{20}H_{14}O_4$) em 50 mL de etanol (C_2H_6O), diluir com água desmineralizada a 100 mL e homogeneizar;
- Etanol;
- Material de uso corrente em laboratório.

4. Procedimento

4.1. Resumo

Da reacção do NaOH com o dióxido de carbono livre forma-se bicarbonato de sódio. O ponto final da reacção é indicado pelo desenvolvimento da cor rosa característica da fenolftaleína no ponto de equivalência a $pH = 8,3$. Este método tornar-se muito rápido e fácil de utilizar em determinações de rotina ou no campo, se bem que o resultado apresenta apenas uma aproximação do valor real de CO_2 presente na amostra.

4.2. Amostragem

Mesmo que se tenha grande cuidado na recolha da amostra pode verificar-se perda de CO_2 livre, o mesmo acontece no armazenamento. Quando a determinação em campo se torna impraticável, a amostra é recolhida em frascos de polietileno, enchendo-os completamente fechando com cuidado, evitando agitação e exposição prolongada ao ar, mantendo a amostra a uma temperatura inferior à da recolha, e analisar a amostra o mais rápido possível para minimizar o efeito de trocas do CO_2 .

4.3. Interferências

Os catiões e aniões que provocam distúrbios quantitativos no normal equilíbrio CO_2 -carbonato, interferem na determinação. Resultados mais elevados podem ser obtidos pelo contributo de iões metálicos que precipitam em soluções alcalinas, como o alumínio, crómio, cobre e ferro (este último não deve exceder uma concentração de 1,0 mg/L). Erros positivos podem também ser causados por bases fracas, como a amónia, ou aminas, e por sais de ácidos fracos e bases fortes, como o borato, nitrito, fosfato,

silicato e sulfito. Tais substâncias não devem exceder 5% da concentração de CO₂. Os erros negativos podem ser introduzidos por sólidos dissolvidos totais elevados, como os encontrados na água do mar, ou pela adição de excesso de indicador.

4.4. Ensaio

- Pipetar 100L de amostra, que se transferem para um erlenmeyer, encostando a ponta da pipeta ao fundo, e descarregando a amostra sem agitação;
- Adicionar 5 gotas de indicador de fenolftaleína;
- Titular com NaOH 0,04 M, até viragem de cor. No ponto final a coloração da solução é rosa;
- Registrar o volume de titulante gasto (V₁).

5. Tratamento de Resultados

$$CO_2 \text{ livre} \left(\frac{mg \ CO_2}{L} \right) = C(NaOH) \times V_1 \times 440$$

Onde:

- V₁ – Volume de titulante gasto com a amostra (mL);
- C(NaOH) – Concentração de Titulante (M).

6. Repetibilidade

Utilizar 5% como critério de aceitação entre dois ensaios da mesma amostra.

7. Aceitação dos Resultados

Em relação à repetibilidade, define-se que a aceitação entre dois ensaios sobre a mesma amostra deve ser menor que a repetibilidade.

Depois da exposição de todos os procedimentos experimentais relativos à análise de amostras de água, segue-se a exposição dos procedimentos experimentais relativos às amostras de carvão.

Anexo A.2 – Procedimentos Experimentais do Carvão

Preparação de Amostras

1. Aplicação

Este método aplica-se na preparação de qualquer amostra de carvão destinada a ser analisada pelo Laboratório Químico.

2. Norma de Referência

- ASTM D2013 Standard Method of Preparing Coal Samples for Analysis;
- ISSO/NP 13909-4 Hard Coal and Coke – Mechanical sampling – Part 4: Coal preparation of test samples.

3. Material Utilizado

- Estufa com circulação de ar;
- Balança (com indicação mínima de 0,5 g);
- Divisores Retsch PT;
- Tabuleiros em alumínio (aprox. 25 x 40 cm).

4. Procedimento

4.1.Registo da amostra:

Todas as amostras recolhidas, são introduzidas e geradas na base de dados “Labway”, pelos operadores de recolha. Estas amostras após distribuição das análises, têm atribuída uma identificação com um nº único, da nova base de dados de Labway.

Todas as amostras que entram no laboratório são registadas no impresso “Registo de Entrada de Amostras de Carvão”, sendo atribuída uma identificação do tipo CN/AA (a pedido do cliente interno), em que:

- C – abreviatura do carvão;

- N – número sequencial (inicia em 1 no princípio do ano);
- AA – últimos dois dígitos do ano.

Neste impresso são registados os elementos (se conhecidos) que fazem parte da identificação da amostra, nomeadamente:~

- Data de entrada no Laboratório;
- Tipo de carvão;
- Data e hora de amostragem;
- Tipo de amostragem (manual ou automática);
- Local de amostragem;
- Toneladas de carvão amostradas;
- Identificações complementares (observações);
- Responsável pela amostragem (ex. Dep. Carvão, Carbopego, Cliente, etc.);
- Identificação do analista;
- Identificação da amostra.

Após geração da amostra no Labway, é possível imprimir uma folha de trabalho, que tem os seguintes dados:

- Tipo de carvão;
- Data de amostragem;
- Proveniência da amostra (Amostrador, Porto de carga, Sines, Cliente externo);
- Número de amostra automático e identificação CN/AA;
- Data de entrada no Laboratório;
- Toneladas abastecidas.

Registar as condições ambientais da sala de preparação de amostras (temperatura)

4.2.Verificações preliminares

Limpeza do Material – os moinhos, divisores, rifles, tabuleiros e frascos utilizados devem encontrar-se limpos. Para tal, entre duas amostras devem sempre seguir-se as instruções de limpeza.

4.3.Preparação da amostra

Chegam ao laboratório dois recipientes da mesma amostra, um com ± 1 Kg de amostra, de 3 mm de granulometria e outro com $\pm 2,5$ Kg de amostra, de 10 mm de granulometria. A amostra de 10 mm segue o procedimento da Determinação da humidade total. Já a mostra de 3 mm é tratada da seguinte forma:

- Coloca-se a amostra num tabuleiro identificado e com o número da amostra (não é necessário registar o peso) e vai secar na estufa a 30°C durante ± 6 horas;
- Retira-se o tabuleiro da estufa e mói-se na totalidade a $250\ \mu\text{m}$;
- Divide-se no divisor pequeno (dos oito frascos);
- Recolhe-se quatro frascos para homogeneizar e colocar num frasco bem fechado e identificado com o número da amostra e entrega-se no laboratório acompanhada com o respectivo registo para analisar;
- Os restantes quatro frascos colocam-se num saco também ele identificado e fechado em vácuo para testemunho

Frascos com as amostras finais

Estes frascos devem ser convenientemente fechados, não devendo ser utilizadas tampas que não adiram perfeitamente ao frasco ou se encontrem estaladas, furadas, etc. Após marcação com o nº da amostra colocar os fracos com as amostras no laboratório.

Testemunhos

As amostras para testemunhos devem ser fechadas sob vácuo em saco plástico, devendo verificar-se no final que se encontram perfeitamente selados (devem ser marcados os sacos com o número da amostra de forma indelével).

Restos das amostras (rejeitados nas divisões)

O carvão excedente na preparação da amostra deve ser colocado no recipiente específico existente na sala de preparação, para posterior queima, não devendo por isso ser misturado com outros resíduos (papel, sacos, etc.).

5. Tratamento de resultados

Não aplicável.

6. Repetibilidade

Não aplicável.

7. Aceitação de Resultados

Não aplicável.

Determinação da Humidade Total

1. Aplicação

Este método é utilizado para a determinação da Humidade Total em amostras de carvão de diâmetro iguais ou inferiores a 10 mm.

2. Norma de Referência

ISSO 589 Hard Coal – Determination of total moisture.

3. Material Utilizado

- Tabuleiros em alumínio ($\pm 25 \times 40$ cm);
- Estufa com circulação de ar e regulação possível entre 105 e 110°C;
- Balança com divisão de escala 0,1 g.

4. Procedimento

A amostra chega ao laboratório num recipiente identificado com $\pm 2,5$ Kg de amostra a 10 mm de granulometria.

- Distribuir a amostra por dois tabuleiros previamente tarados (registar os pesos na folha de trabalho). A quantidade de amostra não deve ultrapassar uma altura de $\pm 2,5$ cm (colocar, aproximadamente, um quilograma em cada tabuleiro);
- Pesar os tabuleiros com a amostra e registar o peso respectivo;
- Colocar os tabuleiros na estufa com uma temperatura a $\pm 106^\circ\text{C}$. Cada tabuleiro deve ser marcado com o número da amostra e a hora de entrada na estufa;

- Deixar secar na estufa durante 2 horas e 30 minutos;
- Após a secagem pesar e registar;
- Colocar novamente as amostras na estufa durante um período de 45 min;
- Após a secagem pesar e registar;
- Verificar a variação entre as pesagens do 1º e 2º períodos de secagem:
 - Variação < 2g_[1] => ensaio está terminado;
 - Variação > 2g_[1] => repetir o ciclo de pesagem e secagem até que se verifique a condição acima indicada.

[1] – De acordo com a norma portuguesa NP 4323-1999 baseada na norma ISSO 589-03.

5. Tratamento de Resultados

A Humidade Total (M) expressa em % de massa obtém-se pela expressão:

$$M = \frac{(m_2 - m_3)}{(m_2 - m_1)} \times 100$$

Em que:

- m₁ – peso do tabuleiro;
- m₂ – peso do tabuleiro com amostra antes de secagem;
- m₃ – peso do tabuleiro com amostra após o último período de secagem.

Depois de determinada a humidade os registos dos pesos são entregues no laboratório e as analistas transcrevem todos os resultados para os registos.

Calcular e registar a média (considerar o valor arredondado à casa decimal).

6. Repetibilidade

A diferença em valor absoluto, entre o resultado de dois testes efectuando sobre tomas da mesma amostra, pelo mesmo operador, utilizando o mesmo equipamento não deve exceder os intervalos de repetibilidade abaixo indicados:

Ensaio	Limite Repetibilidade (abs)
Humidade Residual (% m/m)	0,3%
Humidade Total (% m/m)	0,5%

7. Aceitação dos Resultados

Considera-se aceite o resultado médio entre os dois ensaios se não for excedido o valor de repetibilidade. Se isso não acontecer, repete-se o ensaio.

Determinação do Enxofre

1. Aplicação

Este procedimento é aplicável para a determinação do enxofre no carvão de um processo industrial.

2. Norma de Referência

ASTM D 4239 Standard Test Methods for Sulfur in the Analysis Sample of Coal and Coke Using High Temperature Tube Furnace Combustion. Method A (1350°C).

3. Material Utilizado

- Analisador Truspec S;
- Balança com divisão de escala 0,1 mg;
- Barquinhas de combustão;
- Oxigénio (com pureza > 99,5%).

4. Procedimento

4.1. Resumo

A toma para análise de carvão é queimada a uma temperatura mínima de 1350°C em atmosfera de oxigénio, após passagem através de um agente oxidante, são encaminhados para um detector de infravermelho, onde o SO₂ formado na combustão é medido.

4.2. Preparação da amostra

A amostra é preparada de acordo com o Procedimento de Preparação de Amostras de Carvão, devendo ter uma granulometria < a 250 µm.

4.3. Ensaio

Nos pontos seguintes são indicados os passos a seguir para a realização do ensaio, sendo complementados pelas indicações para a operação do equipamento.

- Ligar o forno e o analisador;
- Seleccionar o método de trabalho;
- Aguardar que a temperatura do forno atinja os 1350°C;
 - Notas:
 - Verificar que a balança se encontra com a respectiva tampa de protecção;
 - Verificar que o caudal de gás no forno é de 4 L e no analisar de 3 L;
 - Devem ser efectuados dois ensaios prévios para a estabilização do aparelho, sendo por isso rejeitados;
- Abrir o oxigénio e introduzir a identificação da amostra;
- Colocar a barquinha na balança;
- Pesar rigorosamente até 0,1 mg, 300-350 mg de amostra na barquinha e transferir o peso para o equipamento;
- Retirar a barquinha da balança e agitar cuidadosamente de modo a formar uma camada uniforme por toda a superfície;
- Pressionar “Analyse” e aguardar que apareça a mensagem “Start Integration”;
- Introduzir rapidamente a barquinha no forno, empurra-la até ao fundo (zona mais quente), e fechar o forno;
- Quando terminar o ensaio o equipamento emite um sinal sonoro e imprime o resultado;
- Abrir o forno e retirar a barquinha para limpeza;
- Repetir o ensaio.

5. Tratamento de Resultados

5.1. Resultados na base “como seco ao ar”:

O equipamento efectua automaticamente os cálculos, imprimindo os resultados na base “seco ao ar” / “seco”. Os registos de impressão devem ser agrafados ao registo da amostra.

5.2. Resultados na base “como seco”:

Para obtenção do valor nesta base multiplicar o valor obtido “como seco ao ar” pelo seguinte factor:

$$\frac{100}{100 - Mad}$$

em que *Mad* é o valor da humidade para análise determinada de acordo com o procedimento da Análise Imediata.

5.3. Resultados na base “como recebido”

Para obtenção do valor nesta base multiplicar o valor obtido “como seco ao ar” pelo seguinte factor:

$$\frac{(100 - Mar)}{(100 - Mad)}$$

em que *Mad* é o valor da humidade para análise determinada de acordo com o procedimento da Análise Imediata e *Mar* é o valor da Humidade Total determinada de acordo com o procedimento de determinação da Humidade Total.

6. Repetibilidade

A diferença, em valor absoluto, entre o resultado de 2 testes consecutivos efectuados sobre tomas da mesma amostra, no mesmo laboratório e pelo mesmo laboratório e pelo mesmo analista não deve exceder o intervalo de repetibilidade *I(r)*. Quando tal diferença exceder o intervalo de repetibilidade há razões para suspeitar de um ou dos dois resultados.

Calcular os intervalos de repetibilidade, usando a seguinte equação (valores para um intervalo de confiança de 95%):

$$I(r) = 0.02 + 0.03X$$

em que X é a média dos dois resultados (na base como “seco”).

7. Aceitação dos Resultados

Considera-se aceite o resultado médio entre os dois ensaios se não for excedido o valor de repetibilidade. Se isso não se verificar para uma das características, repete-se o ensaio e aceita-se o resultado segundo o procedimento.

Análise Imediata

1. Aplicação

Este procedimento é aplicável para a Determinação da Humidade, Voláteis, Cinzas e Carbono Fixo em amostras de Carvão através de um processo industrial.

2. Norma de Referência

ASTM D 7582 Standard Test Methods for Proximate Analyses of the Analyses Sample of Coal and Coke by Instrumental Procedures.

3. Material Utilizado

- Analisador “LECO TGA 701”;
- Cadinhos de porcelana com tampa;
- Azoto N60;
- Oxigénio N50;
- Balança com divisão de escala 0,0001 g.

4. Procedimento

4.1. Resumo

A humidade é determinada pela perda de massa da amostra aquecida em condições controladas de temperatura, tempo, atmosfera, massa da atmosfera e especificações do aquecimento. O valor da humidade é usado para calcular outros resultados analíticos na base seca.

A matéria volátil é determinada pela perda de massa da amostra seca quando aquecida em condições rigidamente controladas. Se necessário a medida de perda de massa pode ser dada após correcção do conteúdo em humidade.

O teor em cinzas é determinado pelo peso do resíduo remanescente após queima do carvão, em condições controladas de massa da amostra, temperatura, tempo, atmosfera e especificações do equipamento.

O carbono fixo é um valor calculado, obtido pela diferença para 100 da soma das percentagens de humidade, cinza e voláteis.

As principais condições de ensaio são as constantes no quadro seguinte:

Determinação	Cadinho	Temperatura	Tipo de Gás	Final do Ensaio
Humidade	Sem tampa	107 ± 3°C	Azoto	Até peso constante
Voláteis	Com tampa	950 ± 20°C	Azoto	7 minutos
Cinzas	Sem tampa	750 ± 15°C	Oxigénio ou Ar	Até peso constante

4.2.Preparação da amostra

A amostra é preparada de acordo com o procedimento de Recepção e Preparação de Amostras de Carvão, devendo ter uma granulometria < a 250 µm.

4.3.Ensaio

A Humidade, Voláteis e Cinzas são determinados sequencialmente no mesmo equipamento (TGA 701), colocando a amostra no forno e iniciando o processamento automático da amostra.

Nos pontos seguintes são indicados os passos a seguir para a realização do ensaio, sendo complementados pelas indicações para a operação do equipamento na Instrução do Equipamento:

Antes de iniciar o ensaio, seleccionar o programa pretendido

- Abrir as garrafas de gases, regular a pressão de saída para 2,8 Kg/cm² e regular o caudal para 9 litros por minuto;
- Ligar o equipamento;
- Introduzir a identificação das amostras, seleccioná-las e pressionar “Analyse” ou “F5”;
- Colocar os cadinhos necessários aos ensaios a efectuar e o cadinho de referência na posição respectiva;
- Após pesagem dos cadinhos, pesar rigorosamente até 0,01g, entre 0,8 e 1,2 g de amostra em cada cadinho (excepto no de referência);
- Automaticamente é iniciada a determinação da humidade;
- Após indicação de fim de determinação de humidade, colocar as tampas nos cadinhos;
- O aparelho inicia a determinação dos voláteis;
- Após indicação de fim da determinação e arrefecimento do forno retirar as tampas;
- Automaticamente é iniciada a determinação das cinzas;
- Após conclusão do ensaio e impressão dos resultados, retirar os cadinhos para limpeza, fechar as garrafas e desligar o equipamento.

5. Tratamento de Resultados

5.1. Resultados na base “como seco ao ar”:

O equipamento efectua automaticamente os cálculos, imprimindo os resultados na base “seco ao ar” / “seco” para cada um dos parâmetros.

Os registos de impressão devem ser agrafados ao registo da amostra. Neste registo são inscritos os resultados dos dois ensaios na base “seco ao ar” / “seco” de:

- Humidade da amostra;
- Materiais Voláteis;
- Cinzas.

Calcula-se a média dos dois resultados e regista-se o valor.

5.2. Resultados na base “como seco”:

Para obtenção do valor nesta base multiplicar o valor obtido “como seco ao ar” pelo seguinte factor:

$$\frac{100}{100 - Mad}$$

em que *Mad* é o valor da humidade para análise.

5.3. Resultados na base “como recebido”

Para obtenção do valor nesta base multiplicar o valor obtido “como seco ao ar” pelo seguinte factor:

$$\frac{(100 - Mar)}{(100 - Mad)}$$

em que *Mad* é o valor da humidade para análise e *Mar* é o valor da Humidade Total determinada de acordo com o procedimento de determinação da Humidade Total.

5.4. Determinação do Carbono Fixo, por cálculo:

A partir dos resultados obtidos a partir da análise imediata, é calculada a percentagem de carbono fixo na amostra segundo a seguinte expressão:

$$\%C_{fixo} = 100 - (Hu_{análise} + Voláteis + Cinzas)$$

Sendo esta percentagem, o valor de carbono fixo, na base seco ao ar;

$$\%C_{fixo} = 100 - (Voláteis + Cinzas)$$

Esta percentagem, é o valor de carbono fixo, como seco.

6. Repetibilidade

A diferença, em valor absoluto, entre o resultado de 2 testes consecutivos efectuados sobre tomas da mesma amostra, no mesmo laboratório e pelo mesmo laboratório e pelo mesmo analista não deve exceder o intervalo de repetibilidade $I(r)$. Quando tal diferença exceder o intervalo de repetibilidade há razões para suspeitar de um ou dos dois resultados.

Calcular os intervalos de repetibilidade, usando a seguinte equação (valores para um intervalo de confiança de 95%):

$$\text{Humidade } I(r) = 0.21$$

$$\text{Voláteis } I(r) = 0.36$$

$$\text{Cinzas } I(r) = 0.19$$

em que X é a média dos dois resultados.

7. Aceitação dos Resultados

Considera-se aceite o resultado médio para cada uma das características se a diferença (valor absoluto) entre os dois ensaios se não for excedido o valor de repetibilidade para cada uma das características. Se isso não se verificar para uma das características, repete-se o ensaio e aceita-se o resultado segundo o procedimento.

Relativamente a procedimentos experimentais, resta apenas apresentar aqueles referentes às amostras de gesso.

Anexo A.3 – Procedimentos Experimentais do Gesso

Determinação da Humidade (gravimétrico)

1. Aplicação

Este método aplica-se À determinação da humidade do gesso pelo método gravimétrico. A determinação da humidade é o ponto crítico do controlo da qualidade do gesso, pelo que o seu valor deve ser inferior a 10%.

2. Norma de Referência

VGB – Instruction sheet: analysis of FGDP gypsum: Determination of moisture, F – gravimetric (Determinação da humidade, F – gravimetria).

3. Reagentes e Material Utilizados

3.1. Material:

- Estufa a 40°C;
- Balança analítica;
- Caixa de Petri;
- Espátula.

4. Procedimento

4.1. Resumo do método

A amostra de gesso é submetida a uma temperatura de 40°C (para que todas as propriedades do gesso permaneçam intactas), até peso constante, sendo o cálculo da

humidade baseado nas massas da amostra antes e depois de esta ser submetida à temperatura de 40°C.

4.2.Determinação

- Pesar a caixa de Petri vazia e registar a sua massa como m_1 ;
- Pesar aproximadamente $20g \pm 0,1g$ da amostra de gesso e registar a massa do conjunto como m_2 ;
- Secar na estufa a uma temperatura de 40°C durante aproximadamente 2 horas e 15 minutos;
- Arrefecer no excicador e pesar de imediato;
- Colocar na estufa mais 30 minutos e voltar a pesar;
- Repetir os pontos anteriores até se obter peso constante e registar como m_3 ;
- Calcule a humidade da amostra como indicado no ponto seguinte.

Nota – As amostras devem ser analisadas em duplicado.

5. Tratamento de Resultados

$$H (\%) = \frac{(m_2 - m_3)}{(m_2 - m_1)} \times 100 \left(\frac{g}{g} \right)$$

Onde:

- m_1 – massa da caixa de Petri vazia;
- m_2 – massa do conjunto caixa de Petri + gesso húmido (g);
- m_3 – massa do conjunto caixa de Petri + gesso após secagem a $T = 40^\circ\text{C}$ (g);

6. Repetibilidade

Não aplicável.

7. Aceitação dos Resultados

Não aplicável.

Determinação do grau de Pureza (gravimétrico)

1. Aplicação

Este método aplica-se à determinação do grau de pureza do gesso por gravimetria.

2. Norma de Referência

VGB – Instrution sheet: analyses of FGDP gypsum; Determination of gypsum contente (degree of purity, R°). (Determinação do grau de pureza do gesso – método gravimétrico).

3. Reagentes e Material Utilizados

3.1. Material

- Cadinho de porcelana;
- Espátula;
- Mufla a 360°C;
- Balança analítica;
- Excicador.

4. Procedimento

4.1. Resumo do Método

Este método consiste em determinar o grau de pureza do gesso por diferença de massas, sendo a amostra submetida a uma temperatura de 360°C.

4.2. Determinação

- Pesar um cadinho de porcelana e registar a massa como m_1 ;
- Pesar $3 \text{ g} \pm 0,1 \text{ mg}$ de gesso seco para o cadinho de porcelana e registar a massa do conjunto como m_2 ;
- Colocar o cadinho com o gesso na mufla a 360°C para desidratação durante 50 minutos, até peso constante;

- Arrefecer num excicador durante 20 minutos, pesar e registar a massa como m_3 ;
- Calcular o grau de cristalização da água, KW, e o grau de pureza, R° , como indicado no ponto seguinte.

Nota: todas as amostras devem ser analisadas em duplicado.

5. Tratamento de Resultados

O grau de cristalização da água, KW, é dado por:

$$KW (\%) = \frac{(m_2 - m_1) - (m_3 - m_1)}{(m_2 - m_1)} \times 100 \left(\frac{g}{g} \right)$$

Onde:

- m_1 – massa do cadinho vazio (g);
- m_2 – massa do cadinho com gesso seco a 40°C (g);
- m_3 – massa do cadinho com gesso seco a 360°C (g).

o grau de pureza (R°) é obtido a partir do grau de cristalização do teor em água no gesso, (KW), e é dado por:

$$R^\circ (\%) = \frac{KW}{20,9275} \times 100$$

Nota: o factor 20,9275 corresponde à água na forma cristalina presente no gesso $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ e encontra-se em percentagem mássica.

6. Repetibilidade

Não aplicável.

7. Aceitação dos Resultados

Não aplicável.

Determinação do Teor de Cloretos

1. Aplicação

Este procedimento é aplicável à determinação do teor em cloretos no gesso, sendo o resultado expresso em ppm de Cl^- .

Para a unidade de produção de gesso em causa, teor de cloretos no gesso não pode exceder os 100 ppm (0,01%).

2. Norma de Referência

NP EN 196-2 (2006): - Método de ensaio dos cimentos – parte 2: Análise Química dos Cimentos.

3. Reagentes e Material Utilizados

3.1. Reagentes:

- Ácido Nítrico Concentrado;
- Ácido Nítrico (1+2) – como auxílio de uma proveta juntar 500 mL de ácido nítrico concentrado a 1 L de água desmineralizada;
- Ácido Nítrico (1+100) – com o auxílio de uma proveta juntar 10 mL de ácido nítrico concentrado a 1L de água desmineralizada;
- Ampola de Nitrato de Prata (AgNO_3) 0,1 mol/L;
- Solução de Nitrato de Prata 0,05 mol/L – diluir 250 mL da solução de nitrato de prata 0,1 mol/L para um balão volumétrico de 500 mL e aferir com água desmineralizada;
- Ampola de Tiocianato de Amónia (NH_4SCN) 0,1 mol/L;
- Solução de Tiocianato de Amónia – diluir 250 mL da solução de tiocianato de amónia 0,1 mol/L para um balão volumétrico de 500 mL e aferir com água desmineralizada;
- Sulfato de Amónia e Ferro III ($(\text{NH}_4)\text{Fe}(\text{SO}_4)_2 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$);
- Solução de Indicador – a 100 mL de uma solução saturada fria de sulfato de amónia e ferro II (aprox. 21 g de sulfato de amónia e ferro III) (esta solução

deve ser feita com aquecimento e posteriormente deixar arrefecer à temperatura ambiente), adicionar 10 mL de ácido nítrico (1+2);

- Água desmineralizada.

3.2. Material:

- Balança analítica;
- Excicador;
- Placa de agitação e aquecimento;
- Material de uso corrente de laboratório;
- Bureta de 10 mL graduada em 0,1 mL;
- Papel de filtro grosso (diâmetro dos poros: cerca de 20 μm).

4. Procedimento

4.1. Resumo do método

A amostra de gesso é fervida com ácido nítrico de modo a decompô-lo e a remover interferências. Os cloretos precipitam através da adição da solução de nitrato de prata onde precipita AgCl após ferver a solução, o precipitado é lavado com ácido nítrico diluído. O filtrado e as águas de lavagem são arrefecidas à temperatura ambiente e o excesso de nitrato de prata é titulado com uma solução de tiocianato de amónia usando indicador de sulfato de amónia e ferro II.

4.2. Aferição de Soluções

As soluções de Nitrato de Prata 0,05 M, e tiocianato de Amónia 0,05M devem ser aferidas de acordo com o procedimento de aferição de soluções.

4.3. Determinação

- Pesar $5,00 \pm 0,05$ g de gesso seco a 40 °C para um copo de 250 mL;
- Com o auxílio de uma proveta adicionar 50 mL de água desmineralizada e 50 mL de ácido nítrico, HNO_3 (1+2);
- Levar a solução à ebulição, agitando de vez em quando, e deixar ferver durante 1 minuto;

- Retirar da fonte de calor e juntar com uma pipeta exactamente 5 mL da solução de nitrato de prata, AgNO_3 , 0,05 mol/L;
- Ferver a solução durante 1 minuto, no máximo 2 minutos, e filtrar em papel de filtro grosso;
- Lavar com ácido nítrico diluído, (1+100), até que o volume da solução filtrada atinja cerca de 200 mL;
- Arrefecer o filtrado no escuro até à temperatura ambiente;
- Juntar 5 mL de indicador ao branco e titular com a solução de tiocianato de amónia, 0,05 mol/L – V_{br} ;
- Juntar 5 mL de indicador à amostra e titular com a solução de tiocianato de amónia, 0,05 mol/L – V ;
- Calcular o teor de cloretos de acordo com o ponto seguinte.

Nota: todas as amostras devem ser analisadas em duplicado.

5. Tratamento de Resultados

O teor de cloretos deve ser calculado pela seguinte expressão:

$$\text{Cl}^- (\text{ppm}) = \frac{(V_{br} - V) \times 8,8625 \times 10^3}{m \times V_{br}}$$

Onde:

- Cl^- - teor de cloretos da amostra, em ppm;
- V_{br} – Volume gasto na titulação do branco, em mL;
- V – Volume gasto na titulação da amostra, em mL;
- m – massa de amostra pesada, em g.

6. Repetibilidade

Não aplicável.

7. Aceitação dos Resultados

Não aplicável.

Determinação do dióxido de enxofre, SO₂, como sulfito de cálcio (titulação com iodeto)

1. Aplicação

Este método é usado para determinação de sulfito de cálcio hemi-hidratado em unidades de dessulfuração para tratamento dos gases de queima. O valor obtido nesta determinação tem que ser inferior a 0,25%.

2. Norma de Referência

- VGB-M 701 e Instruction Sheet: method 7.4. Determination of sulfur dioxide, SO₂, as hemihydrated calcium sulfite (titrimetric whit iodine) (Determinação de dióxido de enxofre, SO₂, como sulfito de cálcio hemi-hidratado com iodeto).
- EPRI, method M2-Sulfite by iodine-thiosulfate titration.

3. Reagentes e Material Utilizados

3.1.Reagentes:

- Ampola de Iodo (I₂) 0,05 mol/L;
- Ampola de tiosulfato de sódio (Na₂S₂O₃) 0,1 M;
- Água desmineralizada;
- Ácido Sulfúrico (1+1);
- Indicador de amido (Dissolver 10 g de amido em 500 mL de água desmineralizada a ferver; deixar arrefecer).

3.2.Material:

- Placa de agitação e aquecimento;
- Balança analítica;
- Excicador;
- Bureta graduada de 10 mL;
- Material de uso corrente de laboratório.

4. Procedimento

4.1. Resumo do método

Este método consiste em adicionar uma quantidade de iodo em excesso à amostra de gesso seco; seguidamente este excesso de iodo é titulado por retorno com uma solução de tiosulfato de sódio. A quantidade de iodo a que foi consumida pelo sulfito é determinada por diferença e é usada para calcular a concentração de sulfitos na amostra.

4.2. Aferição de Soluções

As soluções de Iodo 0,05 mol/L e Tiosulfato de Sódio 0,1 M devem ser aferidas de acordo com o procedimento de aferição de soluções.

4.3. Determinação

- Pesar $1 \text{ g} \pm 0,001 \text{ g}$ de gesso seco e coloque num copo de 250 mL;
- Adicionar 2 mL de iodo e registe este volume como V_1 ;
- Adicionar 50 mL de água desmineralizada;
- Adicionar 2 mL de ácido sulfúrico;
- Deixar a solução a agitar durante 5 minutos;
- Juntar 100 mL de água desmineralizada;
- Nesta altura é possível começar a titulação com tiosulfato de sódio até que a solução apresente uma cor amarelo palha; adicionar 2 mL de indicador de amido até a solução ficar azul o suficiente de modo que se note o ponto final da titulação (a cor azul desaparece por completo);
- Registrar o volume de tiosulfato gasto na determinação como V_2 .

Nota: todas as amostras devem ser analisadas em duplicado.

5. Tratamento de Resultados

A percentagem de sulfito de cálcio hemi-hidratado ($\% \text{CaSO}_3 \cdot 1/2\text{H}_2\text{O}$), tendo em conta que 1 mL da solução de iodo é equivalente a $3,203 \times 10^{-3} \text{ g}$ de SO_2 , é dada por:

$$(\%) \text{Sulfito de Cálcio} = \frac{3,203 \times 10^{-3} \times (V_1 - V_2) \times 2,0161 \times 100}{E} \left(\frac{g \cdot mL}{mL \cdot g} \right)$$

$$(\%) \text{Sulfito de Cálcio} = \frac{0,6458 \times (V_1 - V_2)}{E} \left(\frac{g \cdot mL}{mL \cdot g} \right)$$

Onde:

- V_1 – volume de iodo aplicado na amostra (mL);
- V_2 – volume de tiosulfato de sódio gasto na titulação (mL);
- E – massa de gesso usada (g);
- 2,0161 – razão entre as massas moleculares do Sulfito de cálcio e dióxido de enxofre.

6. Repetibilidade

Não aplicável.

7. Aceitação dos Resultados

Não aplicável.

Determinação do dióxido de carbono (CO_2) como a soma de carbonato de cálcio (CaCO_3) e do carbonato de magnésio (MgCO_3)

1. Aplicação

Este procedimento é aplicável à determinação de carbonatos no gesso, sendo o resultado expresso em % CaCO_3 .

2. Norma de Referência

VGB – Instruction sheet: analysis of FGDP gypsum: Determination of carbon dioxide as the sum of calcium carbonate, CaCO_3 , and magnesium carbonate, MgCO_3 ;

(Determinação do dióxido de carbono como a soma de carbonato de cálcio (CaCO_3) e do carbonato de magnésio (MgCO_3)).

3. Reagentes e Material Utilizados

3.1. Reagentes:

- Ampola de ácido Clorídrico (HCl) 0,1 mol/L;
- Ampola de Hidróxido de Sódio (não) 0,1 mol/L;
- Peróxido de hidrogénio (H_2O_2) a 3% - Transferir 10 mL de uma solução de H_2O_2 a 30% para um balão volumétrico de 100 mL e aferir com água desmineralizada;
- Indicador Tashiro (adquirido comercialmente);
- Água desmineralizada.

3.2. Material

- Balança analítica;
- Placa de agitação e aquecimento;
- Material de uso corrente de laboratório;
- Bureta de 25 mL.

4. Procedimento

4.1. Resumo do método

A determinação de carbonatos do gesso é importante, na medida em que permite ver o grau de conversão no reactor, ou seja, a quantidade de carbonatos presente no gesso indica aparte de carbonatos (calcário) que não reagiu para formar gesso. Ambos os compostos, carbonato de cálcio e de magnésio dependem da matéria-prima que utilizam, isto é, está directamente relacionado com a pureza do calcário.

Esta determinação é baseada numa medição ácida indirecta, onde se usa peróxido de hidrogénio (H_2O_2) para eliminar possíveis perturbações devido à presença de sulfitos. Este método é aplicável a teores de carbonatos que variem entre 0,1 e 2%. A gama de medida pode ser aumentada pelo aumento proporcional da quantidade de ácido ou pelo aumento da concentração do ácido.

4.2. Aferição de Soluções

As soluções de ácido clorídrico 0,1 M e hidróxido de sódio 0,1 M devem ser aferidas de acordo com o procedimento de aferição de soluções.

4.3. Determinação

- Pesar $1 \text{ g} \pm 0,0001 \text{ g}$ de gesso seco para um copo de 400 mL e registar como E;
- Com uma proveta, adicionar cerca de 10 mL de água desmineralizada e 6 gotas de peróxido de hidrogénio e aguardar 2 minutos;
- Adicionar exactamente, 20 mL de HCl e registar este volume como V_1 ;
- Deixar reagir durante cerca de 2 minutos;
- Seguidamente, juntar com o auxílio de uma proveta, 20 mL de água desmineralizada;
- Aquecer a mistura durante 15 minutos, aproximadamente, numa gama de temperatura entre os 50°C e os 70°C ;
- Deixar a solução arrefecer até à temperatura ambiente e juntar, com uma proveta, 200 mL de água desmineralizada e agitar durante 5 minutos;
- Por fim, juntar 20 gotas do indicador Tashiro e titular o excesso de ácido clorídrico com o hidróxido de sódio. O indicador promove uma mudança de cor de violeta para verde, apresentando uma cor cinzenta antes de ficar totalmente verde;
- Registar o volume de NaOH gasto na titulação como V_2 ;
- Calcular a $\% \text{CaCO}_3$ de acordo com o ponto seguinte.

5. Tratamento de Resultados

Para este cálculo é preciso ter em conta que 1 mL de HCl é equivalente a $2,2005 \times 10^{-3} \text{ g}$ de CO_2 .

$$\% \text{CaCO}_3 = \frac{0,0022(V_1 - V_2) \times 2,274 \times 100}{E} \left(\frac{\text{g. mL}}{\text{mL. g}} \right)$$

$$\% \text{CaCO}_3 = \frac{0,5(V_1 - V_2)}{E}$$

Onde:

- V_1 – volume de HCl 0,1 N usado (mL);
- V_2 – volume de NaOH 0,1 N gasto na titulação (mL);
- E – quantidade de massa de gesso inicial usada (g);
- 0,0022 – 1 mL de HCl é equivalente a $2,2005 \times 10^{-3}$ g de CO_2 ;
- 2,274 – razão entre as massas moleculares do CaCO_3 e CO_2 .

6. Repetibilidade

Não aplicável.

7. Aceitação dos Resultados

Não aplicável.

No anexo seguinte, são apresentadas as tabelas com todos os resultados obtidos durante o período de estágio.

Anexo B – Resultados Obtidos

Neste subcapítulo de anexos, apresentam-se os resultados obtidos nas análises realizadas à água do rio, à água da ITA, ao carvão e ao gesso.

Anexo B.1 – Resultados Obtidos nas Análises Realizadas à Água do Rio Tejo.

Neste anexo são apresentados os resultados obtidos em todas as análises realizadas.

Tabela B.1.1 - Valores determinados nas análises efectuadas à água do rio Tejo.

Data	Temperatura	pH	Condutividade	Alcalinidade total	Cloretos	Dureza Total	Cálcio	Magnésio	Oxidabilidade ao KMnO ₄	Sílica Solúvel	Sulfatos	Sól. Totais	Sól. Suspensão	Sólidos Dissolvidos	Turvação		
Amostra	(°C)	-	(µS/cm)	(mg CaCO ₃ /L)	(mg Cl/L)	(mg CaCO ₃ /L)	(mg CaCO ₃ /L)	(mg CaCO ₃ /L)	(mg O ₂ /L)	(µg SiO ₂ /L)	(mg SO ₄ ²⁻ /L)	(mg/L)	(mg/L)	(mg/L)	NTU		
Fevereiro	11/fev	15,0	7,3	157,3	31,5	17,3	53,0	32,0	21,0	5,6	9397,1	18,8	160,0	-	-	1,7	
		14,8	7,5	161,6	31	16,4	62,0	31,0	31,0	5,0	9388,4	18,8	120,0	1,2	118,8	1,4	
		18,2	7,4	164,1	30,0	17,3	43,0	27,0	16,0	4,8	9375,9	17,9	120,0	1,6	118,4	1,2	
		20,4	7,5	172,9	32,5	15,1	54,0	38,0	16,0	4,7	7709,1	23,5	120,0	0,8	119,2	1,1	
		20,5	7,5	173,1	-	-	-	-	-	-	7841,3	-	120,0	-	-	-	1,1
	11/fev	17,8	7,4	165,8	31,3	16,5	53,0	32,0	21,0	5,0	8742,4	19,7	128,0	1,2	118,8	1,3	
	16/fev	20,2	7,2	183,2	32,5	17,8	60,0	36,0	24,0	1,8	7441,0	14,8	200,0	0,4	199,6	0,8	
		19,9	7,3	186,0	34,5	17,8	55,0	35,0	20,0	2,8	7371,6	22,9	160,0	0,4	159,6	0,9	
		19,4	7,3	201,0	34,5	18,2	56,0	39,0	17,0	3,2	7744,9	25,8	80,0	0,0	80,0	0,7	
		20,0	7,0	201,0	33,0	16,9	64,0	42,0	22,0	3,8	7628,6	26,3	80,0	0,0	80,0	0,8	
		20,0	7,2	202,0	32,0	17,8	62,0	35,0	27,0	3,2	7492,5	-	80,0	-	-	0,4	
	16/fev	19,9	7,2	194,6	33,3	17,7	59,4	37,4	22,0	3,0	7535,7	22,5	120,0	0,2	129,8	0,7	
	Março	03/mar	17,5	6,9	203,0	35,0	18,6	64,0	42,0	22,0	4,1	5167,9	32,9	160,0	2,0	158,0	0,7
			17,1	7,0	207,0	37,0	18,2	67,0	41,0	26,0	4,6	4983,9	34,2	160,0	1,6	158,4	0,7
			20,8	6,8	220,0	37,0	19,5	64,0	43,0	21,0	4,0	5048,1	31,9	120,0	0,8	119,2	1,1
			20,9	7,2	219,0	37,0	19,5	67,0	43,0	24,0	3,2	3247,2	34,2	200,0	3,6	196,4	0,6
20,3			7,3	217,0	38,0	20,4	69,0	45,0	24,0	5,0	2759,7	-	-	-	-	1,1	
03/mar		19,3	7,1	213,2	36,8	19,3	66,2	42,8	23,4	4,2	4241,4	33,3	160,0	2,0	158,0	0,8	
17/mar		17,0	7,4	221,0	40,0	21,3	76,0	52,0	24,0	7,3	2319,6	35,1	160,0	2,4	157,6	1,4	
		16,1	7,5	228,0	39,0	21,7	79,0	41,0	38,0	8,6	1810,2	33,3	160,0	4,8	155,2	1,1	
		20,0	7,5	231,0	40,5	20,9	72,0	44,0	28,0	8,0	2436,1	35,4	120,0	7,2	112,8	1,1	
		19,9	7,5	232,0	42,0	22,2	74,0	43,0	31,0	10,9	2416,7	32,6	160,0	8,0	152,0	1,3	
	19,8	7,5	233,0	40,5	21,7	76,0	41,0	35,0	10,7	2543,0	34,7	-	6,8	-	1,2		

Estudo Analítico dos Processos de Tratamento de Água e de Dessulfuração dos Gases de Combustão da Central Termoelétrica do Pego

Data	Temperatura	pH	Condutividade	Alcalinidade total	Cloretos	Dureza Total	Cálcio	Magnésio	Oxidabilidade ao KMnO ₄	Sílica Solúvel	Sulfatos	Sól. Totais	Sól. Suspensão	Sólidos Dissolvidos	Turvação
Amostra	(°C)	-	(µS/cm)	(mg CaCO ₃ /L)	(mg Cl/L)	(mg CaCO ₃ /L)	(mg CaCO ₃ /L)	(mg CaCO ₃ /L)	(mg O ₂ /L)	(µg SiO ₂ /L)	(mg SO ₄ ²⁻ /L)	(mg/L)	(mg/L)	(mg/L)	NTU
17/mar	18,6	7,5	229,0	40,4	21,6	75,4	44,2	31,2	9,1	2305,1	34,2	150,0	5,8	144,4	1,2
24/mar	16,9	7,3	217,0	40,0	21,7	68,0	43,0	25,0	7,1	4073,4	34,7	160,0	13,2	146,8	0,8
	16,1	7,5	226,0	38,5	21,3	71,0	45,0	26,0	7,7	4000,8	34,6	120,0	7,6	112,4	0,9
	19,7	7,4	232,0	40,0	21,3	66,0	42,0	24,0	7,0	2933,5	35,6	160,0	11,2	148,8	1,0
	20,3	7,5	232,0	41,0	20,0	67,0	44,0	23,0	5,7	1531,7	34,2	160,0	4,0	156,0	0,6
	20,3	7,5	233,0	41,0	20,9	71,0	42,0	29,0	6,4	2920,2	35,2	160,0	6,8	153,2	0,5
24/mar	18,7	7,4	228,0	40,1	21,0	68,6	43,2	25,4	6,8	3091,9	34,9	152,0	8,6	143,4	0,7
07/abr	19,5	7,3	262,0	47,0	23,1	79,0	47,0	32,0	6,5	2161,2	44,1	160,0	31,6	128,4	0,6
	19,7	7,7	250,0	43,0	23,1	76,0	45,0	31,0	9,1	1332,4	41,3	240,0	32,4	207,6	0,6
	22,0	7,4	273,0	44,0	24,0	75,0	45,0	30,0	6,8	3046,6	45,6	160,0	33,6	126,4	0,6
	20,9	7,3	275,0	46,0	22,2	73,0	46,0	27,0	7,3	1971,3	42,3	120,0	20,4	99,6	0,5
	21,2	7,3	274,0	45,0	23,1	80,0	48,0	32,0	6,5	1654,2	42,3	120,0	16,8	103,2	0,5
07/abr	20,7	7,4	266,8	45,0	23,1	76,6	46,2	30,4	7,2	2033,1	43,1	160,0	27,0	133,0	0,6
28/abr	20,1	7,3	273,0	49,5	22,2	79,0	51,0	28,0	6,2	3915,9	45,3	200,0	8,8	191,2	1,1
	19,4	7,3	277,0	50,0	23,1	80,0	51,0	29,0	6,9	3910,2	44,3	160,0	12,0	148,0	1,1
	20,7	7,4	281,0	50,0	22,6	80,0	52,0	28,0	6,1	3034,6	43,8	200,0	16,8	183,2	0,9
	20,6	7,4	283,0	51,0	23,5	80,0	51,0	29,0	6,6	3814,3	42,5	160,0	11,6	148,4	0,9
	20,4	7,5	285,0	49,0	24,4	81,0	48,0	33,0	6,9	3325,9	43,8	200,0	13,6	186,4	1,1
28/abr	20,2	7,4	279,8	49,9	23,2	80,0	50,6	29,4	6,5	3600,2	43,9	184,0	12,6	171,4	1,0

Nota: os valores a negrito correspondem às médias das observações realizadas às amostras recolhidas nas diferentes datas.

Anexo B.2 - Resultados Obtidos nas Análises Realizadas à Água da ITA

Relativamente aos resultados obtidos nas análises realizadas à água da ITA, são apresentados todos os valores obtidos assim como os valores médios das determinações efectuadas.

Tabela B.2.1 – Resultados analíticos obtidos nas análises efectuadas à água recolhida nas cadeias de tratamento da ITA.

		pH	Condutividade	Alcalinidade	Cloretos	Oxidabilidade	Dióxido de Carbono	Dureza	Cálcio	Magnésio	Silica Soluvel	Turvação	Sulfatos	
		-	($\mu\text{S/cm}$)	($\text{mg CaCO}_3/\text{L}$)	($\text{mg Cl}^-/\text{L}$)	($\text{mg O}_2/\text{L}$)	($\text{mg CO}_2/\text{L}$)	($\text{mg CaCO}_3/\text{L}$)	($\text{mg CaCO}_3/\text{L}$)	($\text{mg CaCO}_3/\text{L}$)	($\mu\text{g SiO}_2/\text{L}$)	NTU	($\text{mg SO}_4^{2-}/\text{L}$)	
18 de Fevereiro	Entrada da ITA	7,2	178,60	35,0	22,2	2,0		55,0	33,0	22,0	6039,5 5692,0	5865,8	1,100	22,1
	Decantador	6,4	207,00	17,0	35,1	0,8		57,0	30,0	27,0	5608,1 5571,6	5589,9	0,230	24,0
	Filtros/Cisterna	6,5	214,00	16,0	37,3	0,6		60,0	32,0	28,0	5600,6 5965,2	5782,9	0,010	19,3
	Catião 1	2,4	656,00	0,0	30,6	0,7	79,2	0,0	0,0	0,0	5647,0 6123,1	5885,1	0,010	
	Desgaseificador	2,5	652,00	0,0	37,3	0,7	70,4	0,0	0,0	0,0	5780,6 5920,2	5850,4	0,010	
	Aniã 1	6,0	0,39	1,5	2,2	0,4		0,0	0,0	0,0	7,5 4,5	6,0	0,010	
	Leito Misto 2	5,7	0,72	0,5	1,3	0,0		0,0	0,0	0,0	5,6 4,8	5,2	0,010	

		pH	Condutividade	Alcalinidade	Cloretos	Oxidabilidade	Dióxido de Carbono	Dureza	Cálcio	Magnésio	Silica Solúvel		Turvação	Sulfatos
		-	($\mu\text{S/cm}$)	($\text{mg CaCO}_3/\text{L}$)	($\text{mg Cl}^-/\text{L}$)	($\text{mg O}_2/\text{L}$)	($\text{mg CO}_2/\text{L}$)	($\text{mg CaCO}_3/\text{L}$)	($\text{mg CaCO}_3/\text{L}$)	($\text{mg CaCO}_3/\text{L}$)	($\mu\text{g SiO}_2/\text{L}$)		NTU	($\text{mg SO}_4^{2-}/\text{L}$)
	Tanque 1	5,5	0,73	0,5	1,3	0,0		0,0	0,0	0,0	4,0	4,5	0,010	
											4,9			
25 de Fevereiro	Entrada da ITA	7,2	199,80	37,0	22,2	3,2		71,0	39,0	32,0	4606,7	4447,1	0,680	28,3
											4287,5			
	Decantador	6,4	220,00	16,5	37,7	0,6		74,0	38,0	36,0	4342,9	4443,9	0,020	26,8
											4544,9			
	Filtros/Cisterna	6,4	232,00	18,0	37,3	0,4		69,0	36,0	33,0	4676,4	4789,9	0,010	21,7
											4903,3			
	Catião 2	2,7	684,00		40,8	1,1	89,8	0,0	0,0	0,0	4546,4	5271,3	0,010	21,6
											5996,1			
Desgaseificador	2,7	690,00		36,4	1,1	77,4	0,0	0,0	0,0	4594,7	4565,0	0,010	20,4	
										4535,2				
Anião 2	5,7	0,60		0,9	0,3		0,0	0,0	0,0	5,9	6,4	0,010	13,7	
										6,9				
Leito Misto 2	6,3	0,75		0,0	0,4		0,0	0,0	0,0	5,1	5,7	0,010	0,5	
										6,3				
Tanque 1	6,6	0,69		0,0	0,1		0,0	0,0	0,0	5,4	6,8	0,010	0,5	
										8,3				
10 de Março	Entrada da ITA	7,1	224,00	39,5	24,0	8,3		72,0	41,0	31,0	2321,8	2708,8	0,480	31,1
											2708,8			
	Decantador	6,4	239,00	20,0	38,2	3,9		70,0	40,0	30,0	2541,1	3428,6	0,150	27,7
										3428,6				
Filtros/Cisterna	6,5	235,00	23,0	37,7	4,7		67,0	44,0	23,0		2898,0	3174,7	0,040	27,2

		pH	Condutividade	Alcalinidade	Cloretos	Oxidabilidade	Dióxido de Carbono	Dureza	Cálcio	Magnésio	Silica Solúvel	Turvação	Sulfatos	
		-	(µS/cm)	(mg CaCO ₃ /L)	(mg Cl ⁻ /L)	(mg O ₂ /L)	(mg CO ₂ /L)	(mg CaCO ₃ /L)	(mg CaCO ₃ /L)	(mg CaCO ₃ /L)	(µg SiO ₂ /L)	NTU	(mg SO ₄ ²⁻ /L)	
											3174,7			
	Catião 2	2,6	697,00	0,0	39,9	4,3	93,3	0,0	0,0	0,0	3171,2 3405,1	3405,1	0,010	27,5
	Desgaseificador	2,6	700,00	0,0	38,2	4,0	71,3	0,0	0,0	0,0	3076,9 3248,8	3248,8	0,010	28,6
	Anião 2	5,5	0,83	0,0	8,9	3,0		0,0	0,0	0,0	0,3 5,0	5,0	0,010	0,3
	Leito Misto 1	5,7	0,67	0,0	4,0	2,5		0,0	0,0	0,0	0,3 4,6	4,6	0,010	0,2
	Tanque 2	5,8	0,68	0,0	4,0	1,3		0,0	0,0	0,0	7,8 5,7	5,7	0,010	0,2
8 de Abril	Entrada da ITA	7,3	268,00	45,0	27,1	7,33		78,0	48,0	30,0	2056,3 2568,2	2312,3	0,480	43,8
	Decantador	6,7	280,00	33,0	39,1	6,57		80,0	44,0	36,0	2386,6 2681,5	2534,1	0,090	40,3
	Filtros/Cisterna	7,0	281,00	31,0	36,4	4,29		79,0	46,0	33,0	3449,8 2789,4	3119,6	0,010	40,7
	Catião 3	2,7	766,00	0,0	33,7	4,95	96,8	0,0	0,0	0,0	2379,8 2781,5	2580,7	0,010	36,4
	Desgaseificador	2,8	770,00	0,0	35,5	4,95	88,0	0,0	0,0	0,0	2010,0 2663,3	2336,7	0,010	32,6
	Anião 3	6,6	1,11	0,0	4,4	2,19		0,0	0,0	0,0	3,9 5,8	4,9	0,010	0,3

		pH	Condutividade	Alcalinidade	Cloretos	Oxidabilidade	Dióxido de Carbono	Dureza	Cálcio	Magnésio	Silica Solúvel	Turvação	Sulfatos	
		-	($\mu\text{S/cm}$)	(mg CaCO_3/L)	(mg Cl^-/L)	(mg O_2/L)	(mg CO_2/L)	(mg CaCO_3/L)	(mg CaCO_3/L)	(mg CaCO_3/L)	($\mu\text{g SiO}_2/\text{L}$)	NTU	(mg $\text{SO}_4^{2-}/\text{L}$)	
	Leito Misto 2	6,1	0,58	0,0	2,7	1,86		0,0	0,0	0,0	2,9	2,9	0,010	0,2
											2,9			
	Tanque 1	6,4	0,70	0,0	2,7	1,71		0,0	0,0	0,0	3,0	3,8	0,010	0,2
											4,6			
16 de Abril	Entrada da ITA	7,4	259,00	45,0	25,7	6,33		78,0	46,0	32,0	2369,0	2363,8	0,720	42,3
											2358,5			
	Decantador	6,8	282,00	33,0	37,3	3,14		70,0	47,0	23,0	2279,3	1990,8	0,070	41,5
											1702,2			
	Filtros/Cisterna	7,1	288,00	36,0	38,2	5,14		76,0	42,0	34,0	3062,7	2409,7	0,010	38,9
											1756,7			
	Catião 1	2,7	791,00	0,0	31,1	5,14	131,1	0,0	0,0	0,0	1890,8	2203,0	0,010	34,9
											2515,2			
Desgaseificador	2,7	791,00	0,0	32,8	4,48	96,8				2200,4	2162,6	0,010	37,5	
							0,0	0,0	0,0	2124,7				
Anião 1	5,6	0,84	0,0	6,2	1,14					6,2	5,9	0,010	0,3	
							0,0	0,0	0,0	5,6				
Leito Misto 2	6,0	0,76	0,0	1,8	1,14					4,8	4,2	0,010	0,5	
							0,0	0,0	0,0	3,6				
Tanque 1	5,9	0,69	0,0		0,48					3,7	4,0	0,010	0,5	
				1,8			0,0	0,0	0,0	4,4				

Tabela B.2.2 – Valores médios das determinações analíticas efectuadas à água desmineralizada produzida na ITA.

	pH	Condutividade	Alcalinidade	Cloretos	Oxidabilidade	Dióxido de Carbono	Dureza	Cálcio	Magnésio	Sílica Solúvel	Turvação	Sulfatos
	-	($\mu\text{S}/\text{cm}$)	($\text{mg CaCO}_3/\text{L}$)	($\text{mg Cl}/\text{L}$)	($\text{mg O}_2/\text{L}$)	($\text{mg CO}_2/\text{L}$)	($\text{mg CaCO}_3/\text{L}$)	($\text{mg CaCO}_3/\text{L}$)	($\text{mg CaCO}_3/\text{L}$)	($\mu\text{g SiO}_2/\text{L}$)	NTU	($\text{mg SO}_4^{2-}/\text{L}$)
Entrada da ITA	7,24	225,88	40,30	24,23	5,45		70,80	41,40	29,40	3539,53	0,69	33,52
Decantador	6,52	245,60	23,90	37,45	3,01		70,20	39,80	30,40	3597,43	0,11	32,07
Filtros/Cisterna	6,69	250,00	24,80	37,36	3,01		70,20	40,00	30,20	3855,35	0,02	29,54
Catião	2,65	718,80	0,00	35,23	3,24	98,03	0,00	0,00	0,00	3869,01	0,01	30,09
Desgaseificador	2,65	720,60	0,00	36,03	3,04	80,78	0,00	0,00	0,00	3632,67	0,01	29,80
Anião	5,86	0,75	0,38	4,53	1,41		0,00	0,00	0,00	5,61	0,01	3,66
Leito Misto	5,95	0,70	0,16	1,96	1,18		0,00	0,00	0,00	4,53	0,01	0,35
Tanque	6,04	0,70	0,16	1,96	0,72		0,00	0,00	0,00	5,18	0,01	0,35

Anexo B.3 – Resultados Obtidos nas Análises Realizadas ao Carvão

Tabela B.3.1 – Resultados, nas diferentes bases de cálculo, obtidos nas análises efectuadas aos diferentes tipos de carvão.

Data da análise	Carvão	% Enxofre "como seco ao ar"	Mad	% Enxofre "como seco"	Mar	% Enxofre "como recebido"
05/mai	Cerrejón-233	0,73853	4,53	0,77357	10,5	0,69235
		0,73634	4,52	0,77120		0,69022
	La Loma-232	0,59420	8,75	0,65118	13,7	0,56197
		0,60371	8,69	0,66117		0,57059
11/mai	La Loma-232	0,63175	7,86	0,68564	13,1	0,59582
		0,63620	7,84	0,69032		0,59989
	Cerrejón-233	0,67947	3,95	0,70741	9,9	0,63738
		0,68216	3,95	0,71021		0,63990
13/mai	La Loma-232	0,60025	7,69	0,65025	13,4	0,56312
		0,60432	7,70	0,65473		0,56700
	Cerrejón-233	0,78392	3,44	0,81185	9,9	0,73147
		0,79386	3,48	0,82248		0,74106
18/mai	Cerrejón-233	0,73682	3,31	0,76204	10,2	0,68432
		0,75337	3,29	0,77900		0,69954
	La Loma-232	0,61526	6,88	0,66072	13,9	0,56888
		0,60969	6,84	0,65445		0,56349
25/mai	La Loma-232	0,70875	7,30	0,76456	13,9	0,65829
		0,68903	7,29	0,74321		0,63990
	Cerrejón-233	0,77595	3,83	0,80685	10,2	0,72455
		0,77684	3,89	0,80828		0,72584
01/jun	Cerrejón-233	0,79381	4,32	0,82965	11,1	0,73756
		0,80043	4,33	0,83666		0,74379
	Cerrejón-234	0,76275	5,13	0,80399	11,0	0,71556
		0,75875	5,14	0,79986		0,71188
03/jun	Cerrejón-234	0,73320	3,75	0,76177	10,0	0,68559
		0,74242	3,67	0,77070		0,69363
08/jun	Cerrejón-233	0,75032	4,61	0,78658	9,3	0,71343
		0,76405	4,59	0,80081		0,72633
	Cerrejón-234	0,68173	3,93	0,70962	10,6	0,63440
		0,70924	3,91	0,73810		0,65986
	Cerrejón-233	0,76078	3,90	0,79165	10,2	0,71091
		0,76633	3,89	0,79735		0,71602
15/jun	Cerrejón-234	0,75683	4,74	0,79449	10,2	0,71345
		0,75899	4,76	0,79692		0,71564
	Cerrejón-233	0,74264	5,03	0,78197	10,2	0,70221
		0,73841	5,03	0,77752		0,69821

Data da análise	Carvão	% Enxofre "como seco ao ar"	Mad	% Enxofre "como seco"	Mar	% Enxofre "como recebido"
	Cerrejón-234	0,69100	4,89	0,72653	10,4	0,65097
		0,69148	4,93	0,72734		0,65169
	Cerrejón-233	0,72007	5,34	0,76069	9,5	0,68843
		0,71727	5,36	0,75789		0,68589
	Cerrejón-234	0,69092	4,95	0,72690	9,5	0,65785
		0,70629	4,91	0,74276		0,67220
17/jun	Cerrejón-233	0,74243	4,32	0,77595	10,0	0,69836
		0,75009	4,30	0,78379		0,70541
	Cerrejón-234	0,70144	4,58	0,73511	10,9	0,65498
		0,70544	4,58	0,73930		0,65872
22/jun	Cerrejón-233	0,71499	4,37	0,74766	9,2	0,67888
		0,71287	4,35	0,74529		0,67672
	Cerrejón-234	0,76214	3,71	0,79150	10,5	0,70840
		0,75427	3,69	0,78317		0,70094
	Cerrejón-233	0,74590	3,23	0,77080	9,9	0,69449
		0,74434	3,26	0,76942		0,69325
24/jun	Cerrejón-234	0,72077	4,88	0,75775	10,1	0,68122
		0,72880	4,92	0,76651		0,68909
	Cerrejón-234	0,76717	4,63	0,80441	10,6	0,71915
		0,77609	4,69	0,81428		0,72797
03/jul	Cerrejón-234	0,71847	4,32	0,75091	10,6	0,67131
		0,72247	4,30	0,75493		0,67491
	Cerrejón-234	0,74775	5,29	0,78952	10,7	0,70504
		0,76240	5,30	0,80507		0,71893
	Cerrejón-234	0,83125	4,81	0,87325	10,4	0,78244
		0,83454	4,80	0,87662		0,78545
03/jul	Cerrejón-234	0,72643	5,78	0,77099	9,6	0,69698
		0,72556	5,77	0,76999		0,69607
	Cerrejón-234	0,75245	4,78	0,79022	9,8	0,71278
		0,75847	4,75	0,79629		0,71826
	Cerrejón-234	0,72799	4,21	0,75999	10,9	0,67715
		0,73004	4,18	0,76189		0,67884
	Cerrejón-234	0,77209	4,43	0,80788	9,7	0,72951
		0,77075	4,43	0,80648		0,72825
	Cerrejón-234	0,75676	4,65	0,79367	10,8	0,70795
		0,75643	4,67	0,79349		0,70779
08/jul	Cerrejón-234	0,79765	3,93	0,83028	10,0	0,74725
		0,80730	3,93	0,84032		0,75629
	Cerrejón-235	0,70274	3,77	0,73027	10,1	0,65651
		0,69645	3,76	0,72366		0,65057
10/jul	Cerrejón-234	0,70948	4,78	0,74510	9,4	0,67506

Data da análise	Carvão	% Enxofre "como seco ao ar"	Mad	% Enxofre "como seco"	Mar	% Enxofre "como recebido"
		0,70821	4,79	0,74384		0,67392
	Cerrejon-235	0,72474	4,56	0,75937	10,3	0,68115
		0,73297	4,56	0,76799		0,68889
15/jul	Cerrejon-234	0,78848	5,04	0,83033	10,6	0,74231
		0,78126	5,07	0,82299		0,73575
	Cerrejon-235	0,75617	4,93	0,79538	10,0	0,71584
		0,76254	4,94	0,80217		0,72195
23/jul	Cerrejon-235	0,71167	4,27	0,74341	10,1	0,66833
		0,71071	4,27	0,74241		0,66743
	Cerrejon-235	0,83522	4,14	0,87129	11,3	0,77284
		0,82915	4,13	0,86487		0,76714
29/jul	Cerrejon-235	0,72600	3,42	0,75171	9,8	0,67804
		0,72912	3,39	0,75470		0,68074
	Cerrejon-235	0,82763	3,29	0,85579	11,3	0,75908
		0,82039	3,31	0,84847		0,75260
31/jul	Cerrejon-235	0,77838	6,26	0,83036	9,6	0,75065
		0,76799	6,27	0,81936		0,74071
	Cerrejon-235	0,81923	4,82	0,86072	10,0	0,77464
		0,82632	4,72	0,86725		0,78053

Anexo B.4 – Resultados Obtidos nas Análises Realizadas ao Gesso

Em primeiro lugar são apresentados os resultados obtidos durante as análises que eram efectuadas a todas as amostras recepcionadas no laboratório.

Tabela B.4.1 – Valores de humidade, pureza e sulfitos do gesso determinados para as amostras de gesso do grupo 1.

Data da amostra	Grupo 1				
	Água de lavagem	Gesso			
	Condutividade	Humidade (%)	Grau de cristalização	Pureza (% sulfato de cálcio)	Sulfitos (% Sulfito de cálcio)
27/mai	1164	5,92	19,94	95,27	0,13
		5,91	19,93	95,23	0,16
01/jun	500	8,08	19,78	94,52	0,29
		7,53	19,84	94,81	0,32
03/jun	474	7,52	19,86	94,91	0,26
		7,59	19,81	94,66	0,23
08/jun	434	7,11	19,50	93,16	0,39
		7,09	19,56	93,46	0,39
10/jun	1094	7,17	19,87	94,96	0,26
		6,87	19,81	94,64	0,23
15/jun	460	7,68	20,47	97,82	0,35
		7,85	20,50	97,96	0,39
17/jun	683	6,59	20,49	97,92	0,36
		6,36	20,48	97,85	0,39
22/jun	431	6,51	20,43	97,64	0,32
		6,41	20,46	97,75	0,35
24/jun	497	6,48	20,45	97,72	0,26
		6,53	20,45	97,74	0,29
29/jun	442	7,95	20,42	97,57	0,36
		8,57	20,39	97,42	0,39
01/jul	450	7,15	20,45	97,71	0,42
		6,98	20,47	97,83	0,45
06/jul	761	6,40	19,20	91,74	0,45
		6,64	19,30	92,23	0,42
08/jul	631	7,52	20,34	97,21	-
		7,43	20,37	97,33	-
13/jul	529	7,98	20,00	95,55	0,48
		7,97	19,98	95,47	0,45
15/jul	2320	8,73	20,38	97,38	0,45
		8,64	20,38	97,38	0,39
20/jul	460	16,69	20,38	97,36	0,42

		Grupo 1			
		Água de lavagem	Gesso		
Data da amostra	Condutividade	Humidade (%)	Grau de cristalização	Pureza (% sulfato de cálcio)	Sulfitos (% Sulfito de cálcio)
		15,98	20,38	97,38	0,45
23/jul	527	10,13	18,41	-	-
		10,08	18,58	-	-
27/jul	515	6,69	20,34	97,17	0,39
		6,61	20,28	96,92	0,39
29/jul	1254	4,90	20,28	96,93	-
		4,88	20,29	96,96	-

Tabela B.4.2 – Valores de humidade, pureza e sulfitos do gesso determinados para as amostras de gesso do grupo 2.

		Grupo 2			
		Água de lavagem	Gesso		
Data da amostra	Condutividade	Humidade (%)	Grau de cristalização	Pureza (% sulfato de cálcio)	Sulfitos (% sulfito de cálcio)
15/abr	284	8,08	20,57	98,29	0,16
		8,33	20,56	98,27	0,13
04/mai	1430	8,31	20,05	95,82	0,35
		8,60	20,04	95,74	0,32
06/mai	283	8,36	-	-	-
		8,02	-	-	-
11/mai	311	7,72	19,96	95,37	0,36
		7,83	19,93	95,26	0,32
13/mai	336	7,19	20,50	97,95	0,19
		7,37	20,36	97,30	0,23
18/mai	3150	7,58	20,50	97,94	0,32
		7,34	20,50	97,98	0,29
20/mai	2160	7,38	20,51	98,02	0,23
		7,50	20,58	98,32	0,19
25/mai	469	6,74	20,50	97,97	-
		6,86	20,52	98,07	-
27/mai	603	8,15	19,96	95,36	0,13
		8,29	19,93	95,23	0,16
01/jun	478	7,16	19,81	94,68	0,29
		7,09	19,92	95,21	0,26
03/jun	468	8,19	19,86	94,88	0,29
		7,87	19,88	94,98	0,32

		Grupo 2			
		Água de lavagem	Gesso		
Data da amostra	Condutividade	Humidade (%)	Grau de cristalização	Pureza (% sulfato de cálcio)	Sulfitos (% sulfito de cálcio)
08/jun	460	7,94	19,47	93,04	0,39
		7,73	19,54	93,36	0,36
10/jun	442	7,61	19,87	94,95	0,32
		7,59	19,84	94,82	0,35
15/jun	641	7,73	20,46	97,78	0,32
		7,86	20,48	97,85	0,32
17/jun	1171	5,76	20,45	97,73	0,32
		5,98	20,44	97,66	0,29
22/jun	423	5,97	20,44	97,67	0,23
		6,34	20,42	97,55	0,26
24/jun	430	4,94	20,42	97,56	0,36
		4,88	20,44	97,68	0,32
29/jun	440	6,96	19,99	95,50	0,45
		7,02	20,09	96,02	0,42
01/jul	551	6,61	20,42	97,57	0,35
		6,39	20,43	97,62	0,35
06/jul	2460	7,47	19,14	91,47	0,42
		7,47	19,29	92,19	0,39
08/jul	4260	7,14	20,34	97,18	-
		7,16	20,33	97,14	-
13/jul	476	5,09	20,02	95,66	0,42
		5,89	20,03	95,71	0,42
15/jul	3450	11,85	20,33	97,15	0,55
		12,86	20,37	97,33	0,52
20/jul	461	6,16	20,31	97,05	0,42
		5,82	20,36	97,31	0,39
23/jul	12010	9,25	17,88	-	-
		9,50	18,08	-	-
27/jul	520	4,83	20,39	97,43	0,35
		5,18	20,34	97,17	0,32
29/jul	2110	5,43	20,27	96,84	-
		5,50	20,30	96,98	-

São apresentados também os resultados obtidos nas análises realizadas mensalmente, a uma das amostras recepcionadas.

Tabela B.4.3 – Valores obtidos nas análises mensais de gesso realizadas.

Data da amostra	Grupo	Água de lavagem	Gesso					
		Condutividade (µS/cm)	Humidade (%)	Cloretos (mg/Kg Cl)	KW	Pureza (% sulfato de cálcio)	Sulfitos (% sulfito de cálcio)	Carbonatos (% carbonato de cálcio)
04/mai	2	1430	8,31	18,63	20,1	95,8	0,35	0,42
			8,60	18,64	20,0	95,7	0,32	0,40
12/mai	2	311	7,72	0	19,96	95,37	0,36	0,27
			7,83	0	19,93	95,26	0,32	0,25
27/mai	1	1164	5,92	17,2	19,94	95,27	0,13	0,75
			5,91	51,6	19,93	95,23	0,16	0,80
03/jun	1	474	7,52	29,44	19,86	94,91	0,26	0,70
			7,59	36,89	19,81	94,66	0,23	0,75
03/jun	2	468	8,19	11,01	19,86	94,88	0,29	0,67
			7,87	7,36	19,88	95,00	0,32	0,62
01/jul	1	450	7,15	17,89	20,45	97,71	0,42	0,45
			6,98	17,89	20,47	97,83	0,45	0,42
01/jul	2	551	6,61	17,90	20,42	97,57	0,35	0,70
			6,39	35,79	20,43	97,62	0,35	0,70

Anexo C – Emissões de SO₂

Tabela C.1 – Valores de emissão de SO₂ para a atmosfera dos grupos 1 e 2, referentes ao mês de Junho (Pegop, 2015).

Dia do Mês	Emissão de SO ₂ (mg/Nm ³)	
	Grupo 1	Grupo 2
01	114	119
02	112	115
03	129	119
04	125	129
05	117	128
06	119	119
07	117	121
08	123	120
09	129	121
10	123	118
11	104	116
12	107	116
13	124	Grupo parado
14	137	Grupo parado
15	129	109
16	133	103
17	133	101
18	121	97
19	144	103
20	127	73
21	129	82
22	107	112
23	133	119
24	152	105
25	136	116
26	149	99
27	110	81
28	141	81
29	139	79
30	122	86