



ISEL

INSTITUTO SUPERIOR DE ENGENHARIA DE LISBOA
DEPARTAMENTO DE ENGENHARIA QUÍMICA



Otimização de uma ETAR da Indústria Química

MARIANA FERREIRA FRANCELINO
Licenciada em Química

Trabalho Final de Mestrado para obtenção do grau de Mestre
em Engenharia Química e Biológica

Orientadores:

Doutora Maria Teresa Loureiro dos Santos
Doutor Jaime Filipe Borges Puna

Júri:

Presidente: Doutor Rui Manuel Gouveia Filipe

Vogais:

Doutor Teodoro José Pereira Trindade
Doutor Hugo Filipe Félix Antunes da Silva
Doutora Maria Teresa Loureiro dos Santos

Dezembro de 2022

Seja forte e corajoso! Não se apavore nem desanime,
pois, o Senhor, o seu Deus, estará com você por onde você andar.

Josué 1.9

AGRADECIMENTOS

Mais um grande ciclo se encerra na minha trajetória, e gostaria de expressar a minha profunda gratidão à Deus, que me abençoou para até aqui chegar. São várias as pessoas a quem devo agradecer pela sua contribuição, direta ou indireta, mas certamente essencial para a conclusão desta dissertação.

Agradeço à Synthomer Portugal, em especial à Engenheira Paula Miranda e ao Sr. Álvaro Patrício, pela disponibilidade e ajuda prestada na realização deste projeto.

Ao ISEL/IPL, por disponibilizar o laboratório de Ambiente do Departamento de Engenharia Química, no qual se realizaram todos os ensaios laboratoriais.

À Professora Doutora Maria Teresa Loureiro dos Santos do ISEL/IPL, pela orientação, disponibilidade e por todo o conhecimento que me transmitiu.

Ao Professor Doutor Jaime Filipe Borges Puna do ISEL/IPL, pela orientação prestada na realização deste trabalho.

Não foi fácil mudar de continente, sozinha para realizar o meu sonho de estudar em outro país. Por isso, agradeço a mim, por enfrentar todos os desafios e nunca desistir.

Aos meus pais Amauri e Rute, que me ensinaram a ter fé, a ser persistente e a nunca desistir. Agradeço por sempre me proporcionarem a melhor educação possível, por apoiarem em todas as minhas decisões, por serem o meu porto seguro, meu abrigo, independente de qualquer situação. A eles, todo o meu amor e gratidão.

Agradeço às minhas irmãs, Denise e Rosana, cunhados, Diego e Claudiomar e sobrinhas, Kettlyn e Bianca, por serem meus melhores amigos, por darem-me forças e por sempre sonharem comigo, mesmo que este sonho seja a custo da saudade.

À Sandra e à Pamela, pela amizade, suporte e companheirismo. Por serem a minha família em terras portuguesas.

Ao Elias e à Rosa, que me acolheram em sua casa pelo longo período de pandemia, me apoiando a continuar os estudos em Portugal durante esse tempo difícil.

Ao meu amigo Wagner, companheiro de curso no ISEL, agradeço por ter feito esses anos de mestrado mais leves.

Obrigada a todos, familiares e amigos, que de alguma maneira fizeram parte desta etapa da minha vida.

LISTA DE SIGLAS, ACRÓNIMOS E ABREVIATURAS

Siglas/Acrónimos/ Descrição

Abreviaturas

ApR	Água para Reutilização
AR	Águas Residuais
ARB	Águas Residuais Brutas
ARD	Águas Residuais Domésticas
ARI	Águas Residuais Industriais
ART	Águas Residuais Tratadas
ARU	Águas Residuais Urbanas
APA	Agência Portuguesa do Ambiente
CBO ₅	Carência Bioquímica de Oxigénio
CQO	Carência Química de Oxigénio
COT	Carbono Orgânico Total
ISEL	Instituto Superior de Engenharia de Lisboa
ETAR	Estação de Tratamento de Águas Residuais
ETARI	Estação de Tratamento de Águas Residuais Industriais
FDS	Ficha de Dados de Segurança
FEQB	Fórum de Engenharia Química e Biológica
LA	Lamas ativadas
MF	Microfiltração
MO	Matéria Orgânica
NF	Nanofiltração
OD	Oxigénio Dissolvido
O&G	Óleos e Gorduras
OI	Osmose Inversa
SDF	Sólidos Dissolvidos Fixos
SDT	Sólidos Dissolvidos Totais
SDV	Sólidos Dissolvidos Voláteis

SFT	Sólidos Fixos Totais
SMAS	Serviços Municipalizados de Água e Saneamento de Sintra
SS _{sed}	Sólidos Sedimentáveis
SSF	Sólidos Suspensos Fixos
SST	Sólidos Suspensos Totais
SSV	Sólidos Suspensos Voláteis
SSTLM	Sólidos Suspensos Totais do Licor Misto
SSVLM	Sólidos Suspensos Voláteis do Licor Misto
ST	Sólidos Totais
SVT	Sólidos Voláteis Totais
Tr	Tempo de retenção
TFM	Trabalho Final de Mestrado
UF	Ultrafiltração
VMA	Valor Máximo Admissível
VMR	Valor Máximo Recomendável

RESUMO

Face à legislação ambiental e à crescente utilização dos recursos hídricos, a reutilização de águas residuais industriais tornou-se uma prioridade. O aumento das águas residuais industriais apresenta potenciais problemas de saúde e ambientais. Face ao exposto, o presente trabalho tem como principal objetivo otimizar o processo de coagulação/floculação de uma indústria química - resinas.

Para a realização do presente trabalho foi realizado o levantamento de dados (ex. caudais e concentrações) da estação de tratamento de águas residuais industriais da indústria das resinas e recolhidas amostras das águas residuais industriais no tanque de equalização I, nível de tratamento que antecede o processo de coagulação/floculação e sedimentação. Deste modo, realizaram-se os ensaios para otimizar a eficiência de remoção de sólidos e da carga poluente das amostras de águas residuais industriais recolhidas da estação de tratamento de águas residuais industriais.

No presente trabalho realizaram-se nove ensaios de coagulação/floculação (*Jar-test*) visando a análise dos seguintes parâmetros: pH (3 a 7) dose de coagulante (1 a 8 mL), dose de floculante (2 a 7 mL) e tipo de floculante (aniónico e catiónico). Dos resultados dos ensaios obtiveram-se as condições ótimas para tratamento das águas residuais industriais de: pH 4, 7 mL de coagulante Kemira PAX-40, 4 mL de floculante aniónico Superfloc 8555, velocidade de agitação de 150 rpm durante 1 min (mistura rápida), 30 rpm durante 10 min (mistura lenta) e sedimentação durante 30 min. Nestas condições a eficiência de remoção máxima de sólidos totais e da carga poluente foi de 92,2% para a amostra alvo de estudo.

Através da razão SST/ST conclui-se que a empresa poderá obter uma eficiência de remoção de sólidos suspensos totais de cerca de 97%, resultando na otimização do processo face aos 82,5% já alcançados.

Palavras Chaves: Águas residuais industriais, coagulação/floculação, *Jar-test*, coagulante, floculante, sólidos.

ABSTRACT

In view of environmental legislation and the increasing use of water resources, the re-use of industrial wastewater has become a priority. The increase of industrial wastewater presents potential health and environmental problems. In view of the above, the main objective of the present work is to optimise the coagulation/flocculation process of a chemical industry - resins.

In order to carry out this work, a data survey (e.g. flows and concentrations) of the industrial wastewater treatment plant of the resin industry was carried out and samples of industrial wastewater were collected in the equalization tank I, the treatment level that precedes the coagulation/flocculation and sedimentation process. In this way, the tests were carried out to optimise the efficiency of solids removal and the pollutant load of the samples of industrial wastewater collected from the industrial wastewater treatment plant.

In the present work nine coagulation/flocculation tests (Jar-test) were carried out to analyse the following parameters: pH (3 to 7) coagulant dose (1 to 8 mL), flocculant dose (2 to 7 mL) and type of flocculant (anionic and cationic). From the test results, the optimum conditions for industrial wastewater treatment were obtained: pH 4, 7 mL of Kemira PAX-40 coagulant, 4 mL of Superfloc 8555 anionic flocculant, agitation speed of 150 rpm for 1 min (rapid mixing), 30 rpm for 10 min (slow mixing) and sedimentation for 30 min. Under these conditions the maximum removal efficiency of total solids and pollutant load was 92.2% for the target study sample.

Through the TSS/TS ratio it is concluded that the company will be able to obtain a removal efficiency of total suspended solids of around 97%, resulting in the optimisation of the process compared to the 82.5% already achieved.

Keywords: Industrial wastewater, coagulation/flocculation, Jar-test, coagulant, flocculant, solids.

ÍNDICE

AGRADECIMENTOS.....	I
LISTA DE SIGLAS, ACRÓNIMOS E ABREVIATURAS.....	II
RESUMO.....	IV
ABSTRACT	V
ÍNDICE DE FIGURAS.....	IX
ÍNDICE DE TABELAS.....	XI
1. INTRODUÇÃO.....	1
1.1 Enquadramento do tema.....	1
1.2 Objetivo.....	3
1.3 Estrutura do trabalho final de mestrado.....	3
2. FUNDAMENTOS TEÓRICOS.....	6
2.1 Águas residuais industriais.....	6
2.2 Principais indústrias poluidoras.....	6
2.3 Tratamento das águas residuais industriais	12
2.3.1 Parâmetros utilizados para medir a qualidade das águas residuais ...	12
2.3.2 Sistemas de tratamento das águas residuais	19
2.3.3 Níveis de tratamento das águas residuais.....	21
2.4 Operações e processos de tratamentos utilizados numa ETARI	24
2.4.1 Nota introdutória.....	24
2.4.2 Gradagem e Tamisação.....	24
2.4.3 Equalização.....	26
2.4.4 Coagulação - Flocculação.....	27
2.4.4.1 Fatores que condicionam o processo de coagulação/floculação.....	29
2.4.4.1.1 pH da água.....	29
2.4.4.1.2 Temperatura da água	30
2.4.4.1.3 Coagulantes e Flocculantes	30

2.4.4.1.4 Ensaios de Jar-test	33
2.4.4.2 Condições operatórias em diferentes estudos de coagulação/floculação.....	35
2.4.5 Decantação	40
2.4.6 Filtração	41
2.4.7 Tratamento Biológico	43
3. ESTUDO DE CASO.....	48
3.1 Descrição da Synthomer	48
3.2 ETARI da Synthomer	49
4. MATERIAIS E MÉTODOS	56
4.1 Materiais	56
4.1.1 ARI da Synthomer	56
4.1.2 Coagulante.....	56
4.1.3 Floculantes.....	57
4.2 Métodos Analíticos.....	58
4.2.1 pH	58
4.2.2 Sólidos	59
4.2.3 Ensaios de coagulação/floculação	62
4.2.3.1 Nota introdutória – Jar-test.....	62
4.2.3.2 Ensaios de pH.....	64
4.2.3.2.1 Ensaio 1	64
4.2.3.2.2 Ensaio 2	64
4.2.3.3 Ensaios da dose de coagulante.....	65
4.2.3.3.1 Ensaio 3	65
4.2.3.3.2 Ensaio 4	65
4.2.3.3.3 Ensaio 5	65
4.2.3.4 Ensaios da dose de floculantes.....	65
4.2.3.4.1 Ensaios 6 e 7.....	65
4.2.3.4.2 Ensaios 8 e 9.....	66

5. APRESENTAÇÃO E DISCUSSÃO DE RESULTADOS	67
5.1 Caracterização da ARI da ETARI da Synthomer	67
5.2 Ensaios 1 e 2 de pH.....	72
5.3 Ensaios 3 a 5 – dose de coagulante variação na dose de Kemira PAX 40...	75
5.4 Ensaios da dose de floculantes.....	79
5.4.1 Ensaios 6 e 7 – variação na dose de Superfloc C-496	79
5.4.2 Ensaios 8 e 9 – variação na dose de Superfloc 8555	80
6. CONCLUSÕES E PERSPETIVAS FUTURAS DE TRABALHO	86
REFERÊNCIAS	88
ANEXOS.....	101
Anexo I – Resumo e Poster apresentados no FEQB 2022.....	103
Anexo II – Certificado De Participação e Slides apresentados nas Tertúlias – Green Week 2022	106
Anexo III – Boletim de Análise da ART da Synthomer.....	112
Anexo IV – Ficha de Dados de Segurança Kemira PAX-40	120
Anexo V – Ficha de Produto Superfloc 8555.....	130
Anexo VI – Ficha de Dados de Segurança Superfloc Série C-490	133
Anexo VII – Ficha de Dados de Segurança Ácido Sulfúrico	139
Anexo VIII – Dados para a determinação das eficiências de remoção de SST no processo de coagulação/floculação - Synthomer	142

ÍNDICE DE FIGURAS

Figura 1. Níveis de tratamento da AR.....	23
Figura 2. Classificação de grades em função do espaçamento entre barras.....	25
Figura 3. Grades: a) limpeza manual e b) limpeza mecânica.....	25
Figura 4. Localização do tanque de equalização: a) em linha e b) paralelamente à linha....	27
Figura 5. Estrutura da dupla camada elétrica.....	28
Figura 6. Equipamento de <i>Jar-test</i> com 6 copos circulares.....	34
Figura 7. Decantador: a) retangular – ETAR de Chelas e b) circular – ETAR de Alcântara.	40
Figura 8. Decantador circular – ETAR de S. João Talha.....	40
Figura 9. Localização da operação de filtração no tratamento de AR.....	42
Figura 10. Tipologia dos filtros no tratamento de AR.....	42
Figura 11. Histórico da Synthomer Portugal.....	49
Figura 12. Esquema de tratamento da ETARI Synthomer Portugal - Fase Líquida.....	50
Figura 13. Tanque de Equalização I: a) vista geral e b) escumas.....	51
Figura 14. Tanques: a) coagulação e b) floculação.....	51
Figura 15. Decantador primário.....	52
Figura 16. Tanque de lamas mistas (lamas primárias e secundárias).....	52
Figura 17. Filtro prensa.....	53
Figura 18. Tanque de equalização II.....	53
Figura 19. Tanque de arejamento com difusores.....	54
Figura 20. Decantador secundário.....	54
Figura 21. Tanque de descarga do decantador secundário – ARI clarificada.....	54
Figura 22. Equipamentos para determinação do pH.....	59
Figura 23. Mufla HERAEUS.....	60
Figura 24. Estufa HORO.....	60
Figura 25. Cápsulas de porcelana no a) banho termostático e b) exsiccador.....	60
Figura 26. Balança analítica SARTORIUS.....	61
Figura 27. Etapas dos ensaios de coagulação/floculação.....	62
Figura 28. Equipamento de <i>Jar-test</i> marca PHIPPS & BIRD.....	63
Figura 29. Ensaio de coagulação/floculação em <i>Jar-test</i>	63
Figura 30. Eficiência de remoção de SST da ARI da Synthomer na coagulação/floculação	68
Figura 31. Determinação do pH inicial da amostra de ARI - Potenciómetro ORION 720 A..	69
Figura 32. Verificação do pH da amostra de ARI armazenada por dez meses - Potenciómetro PARKSIDE.....	70

Figura 33. Ensaio 1 e 2 – Eficiência de remoção em função do pH	74
Figura 34. Ensaio 3 – Doses de coagulante (1 a 4 mL)	76
Figura 35. Ensaio 4 – Início da mistura rápida	77
Figura 36. Ensaio 4 – Fim da mistura lenta.....	77
Figura 37. Ensaio 4 – Após 30 min de sedimentação	77
Figura 38. Ensaio 4 e 5 - Eficiência de remoção em função da dose de coagulante Kemira PAX-40	78
Figura 39. Ensaio 6 e 7 – Eficiência de remoção em função da dose de floculante Superfloc C-496.....	79
Figura 40. Ensaio 8 – Variação na dose de floculante Superfloc 8555	80
Figura 41. Ensaio 8 – Formação dos flocos durante mistura lenta	81
Figura 42. Ensaio 8 e 9 – Eficiência de remoção em função da dose de floculante Superfloc 8555.....	81
Figura 43. Evolução da eficiência de remoção de ST no processo de coagulação/floculação	85

ÍNDICE DE TABELAS

Tabela 1. Consumo médio de água de diferentes tipos de indústrias	7
Tabela 2. Caracterização das ARI de diferentes tipos de indústrias	9
Tabela 3. Diferentes tipos de sólidos presentes em AR.....	14
Tabela 4. Principais operações unitárias no tratamento de AR.....	20
Tabela 5. Principais processos unitários no tratamento de AR	20
Tabela 6. Níveis de tratamento das AR	23
Tabela 7. Natureza dos coagulantes	31
Tabela 8. Gamas de pH ótimos para coagulantes metálicos	32
Tabela 9. Sumário de condições operatórias usadas em estudos publicados de coagulação/floculação	36
Tabela 10. Indicadores da ETARI da Synthomer.....	49
Tabela 11. Propriedades físicas e químicas do coagulante Kemira PAX-40.....	57
Tabela 12. Propriedades físicas e químicas do floculante Superfloc 8555.....	57
Tabela 13. Propriedades físicas e químicas do floculante Superfloc Série C-490.....	58
Tabela 14. Parâmetros de caracterização da ARI à saída do tanque de equalização I em 2021	67
Tabela 15. Caracterização da amostra de ARI do tanque de equalização I.....	69
Tabela 16. Sólidos da ARI de cinco diferentes indústrias de tintas.....	71
Tabela 17. Ensaio 1 – pH inicial e final das amostras de ARI, volume de H ₂ SO ₄ adicionado	73
Tabela 18. Ensaio 2 – pH inicial e final das amostras de ARI, volume de H ₂ SO ₄ adicionado	73
Tabela 19. Parâmetros considerados para o cálculo de ácido sulfúrico utilizado.....	74
Tabela 20. Custo do H ₂ SO ₄ utilizado para alcançar pH 3,5 e 4,0.....	75
Tabela 21. Eficiências de remoção de SST na coagulação/floculação em função do floculante	82
Tabela 22. Parâmetros analisados antes e após coagulação/floculação	83
Tabela 23. Análise da razão SST/ST antes e após a coagulação/floculação.....	84

1. INTRODUÇÃO

1.1 Enquadramento do tema

A gestão da água e dos seus serviços é um tema prioritário na agenda internacional devido às pressões ambientais e económicas e à sua relação intrínseca com a produção de energia, adaptação às mudanças climáticas e à produção de alimentos (APA, 2021).

As controvérsias sobre a gestão da água aumentaram significativamente nas últimas décadas (Buchts *et al.*, 2021). A disponibilidade da água depende de infraestruturas adequadas para o seu tratamento e armazenamento e dos custos de tratamento que estão diretamente relacionados com a qualidade (WWAP, 2016).

As primeiras estações de tratamento de águas residuais (ETAR) entraram em funcionamento no início do século XX (Marecos do Monte *et al.*, 2016). Nas últimas décadas foram temas de estudo e debate a reutilização e o tratamento de recursos hídricos pelas ETAR urbanas e industriais (Martins *et al.*, 2010).

As águas residuais (AR) são potenciais fontes de contaminação, facto que impulsionou o projeto de construção das ETAR visando reduzir as cargas de carbono e azoto nas AR. Entretanto, quando a ETAR não opera de maneira adequada na remoção de alguns micropoluentes, os mesmos são enviados inalterados ou como metabólitos para o meio recetor (Rodayan, Segura & Yargeau, 2014).

Compostos perigosos ou tóxicos são cada vez mais encontrados em AR e face aos seus efeitos nocivos à vida humana e marinha, restrições rigorosas são impostas com relação à concentração desses compostos para descarga segura no meio recetor (Kunukcu, 2005).

Reutilizar AR resolve dois problemas em simultâneo, um económico e outro ambiental, através da redução do consumo e da descarga de efluentes (PAQUES, 2020). Deste modo, as indústrias notaram a necessidade de implantar instrumentos de gestão ambiental, visando a diminuição nos consumos de recursos e a melhor visibilidade no mercado e na sociedade, melhorando assim o seu desempenho a nível económico e ambiental (Sabença, 2013).

A reutilização de AR é uma boa prática de gestão da água e está entre as medidas previstas no Programa de Ação para a Adaptação às Alterações Climáticas (P-3AC) (Decreto-Lei n.º 119/2019). Em Portugal, a gestão dos recursos hídricos (águas superficiais e subterrâneas) é assegurada pela autoridade nacional das águas, a Agência Portuguesa do Ambiente (APA), consoante os seguintes princípios: acesso à água para todos; protegê-la como bem ambiental e a sua utilização eficiente enquanto recurso escasso. O papel da APA

é definir políticas e ferramentas de gestão para garantir a aplicação desses princípios (APA, 2021).

As AR são as águas descarregadas depois da sua utilização para diversos fins e, dependendo da sua origem, classificam-se como domésticas, industriais ou pluviais (Metcalf & Eddy, 2003). O Decreto-Lei n.º 152/97, de 19 de junho, classifica as AR como: águas residuais domésticas (ARD) derivadas do metabolismo humano e de atividades domésticas; águas residuais industriais (ARI) derivadas de qualquer tipo de atividade que não possam ser classificadas como domésticas ou pluviais; e águas residuais urbanas (ARU) sendo estas as ARD ou a mistura destas com ARI e/ou com águas pluviais.

O desenvolvimento industrial resultou num acréscimo significativo na quantidade de ARI descarregadas no meio recetor e/ou nos sistemas coletores municipais, com graves consequências ambientais, face à composição das mesmas, nomeadamente, com metais e compostos orgânicos (Metcalf & Eddy, 2003). Desta forma, é pertinente o seu tratamento em estações de tratamento de águas residuais industriais (ETARI), visando a reutilização na própria indústria e/ou descarga, cumprindo a legislação em vigor, nomeadamente as portarias sectoriais para as diversas atividades industriais ou descargas no sistema de drenagem, consoante o regulamento de drenagem de ARI para cada município, conforme o Regulamento n.º 213/2013, do município de Sintra.

A reutilização de AR favorece a oferta de água fresca, porém aumenta o preço do tratamento de efluentes, sendo imprescindíveis medidas alternativas para contornar esta situação (Sánchez-Román, Folegatti & González, 2010). Assim, é necessário o desenvolvimento de operações e processos de tratamento de AR. As operações unitárias são métodos de tratamento em que predomina a aplicação de forças físicas, e os processos unitários são os métodos de remoção de contaminantes através de reações químicas ou biológicas (Metcalf & Eddy, 2003).

Assim, processos químicos têm sido desenvolvidos para o tratamento avançado de ARI. Atualmente, as aplicações mais importantes de processos de unidade química no tratamento de ARI são para desinfecção, precipitação de fósforo e coagulação de material particulado encontrado nas ARI em vários estágios do processo de tratamento (Metcalf & Eddy, 2003).

Dentre os processos químicos no tratamento de ARI, destaca-se a coagulação devido aos bons resultados na eficiência de remoção de sólidos, da cor, da turvação (causada por matérias sólidas em suspensão) e da matéria orgânica (MO) (Alves, 2010).

A coagulação é um processo de desestabilização de partículas coloidais, suspensas e dissolvidas, através da adição de coagulantes e numa mistura rápida com a finalidade de condicionar essas partículas para posterior operação de floculação. Na floculação, a mistura lenta das AR permitirá o contacto das partículas desestabilizadas, favorecendo a agregação em flocos maiores para posterior separação sólido-líquido por sedimentação (Metcalf & Eddy, 2003; Howe *et al.*, 2012).

Os coagulantes e floculantes comumente utilizados em tratamentos de ARI são compostos inorgânicos (sais de alumínio, ferro, etc.) ou polímeros orgânicos (polieletrólitos), sendo os primeiros amplamente utilizados devido a sua elevada eficiência e baixo custo. É possível por coagulação obter um efluente límpido e substancialmente isento de matéria em suspensão (Bouranene *et al.*, 2015; Metcalf & Eddy, 2003).

Considerando que a adoção de modelos económicos mais sustentáveis é essencial num mundo de recursos e ecossistemas limitados (APA, 2019), torna-se de suma importância estudar a otimização de operações e processos de tratamento de ARI. Assim, pretende-se conhecer os fatores que influenciam a coagulação/floculação no presente trabalho, para posterior otimização dos mesmos.

1.2 Objetivo

O presente Trabalho Final de Mestrado (TFM) tem como objetivo a otimização de parte da ETARI de uma indústria química (Synthomer, indústria de resinas e especialidades químicas), através do aprimoramento do processo de coagulação/floculação, para obtenção de águas residuais tratadas (ART) com maiores eficiências de remoção de sólidos e em conformidade com a legislação em vigor face aos benefícios económicos e socioambientais.

Para atingir o objetivo, foram considerados os seguintes tópicos:

- Avaliar as condições atuais de tratamento de ARI na indústria;
- Avaliar as condições do processo de coagulação/floculação da ETARI;
- Otimizar o processo de coagulação/floculação de acordo com as tecnologias disponíveis de modo a obter um efluente mais clarificado e com maiores eficiências de remoção de sólidos;
- Avaliar a influencia os parâmetros pH e sólidos no processo de coagulação/floculação.

1.3 Estrutura do trabalho final de mestrado

O presente TFM é desenvolvido com base em revisões bibliográficas de modo a recolher informações sobre as condições experimentais e técnicas testadas no âmbito de

operações e processos de tratamentos de ARI, mais especificamente a coagulação/floculação. Com a informação recolhida são descritas as metodologias utilizadas com o intuito de comparar resultados obtidos para cada ensaio experimental com as referências pesquisadas. Por fim, são sintetizadas as principais conclusões e recomendações alcançadas com este estudo.

A presente dissertação encontra-se dividida em seis capítulos, divididos em subcapítulos e anexos.

O primeiro capítulo é de carácter introdutório, onde se apresenta o enquadramento do tema e a sua problemática, os objetivos gerais, específicos e a estrutura do trabalho.

No segundo capítulo apresentam-se os fundamentos teóricos contendo as definições de ARI e principais indústrias poluidoras, toda a sua problemática e requisitos legais que regulam o tratamento, reutilização e descarga de ARI. Apresentam-se também as operações e processos de tratamentos utilizados numa ETAR. Por fim, o processo de coagulação/floculação viável, bem como os fatores que afetam esse processo e as melhores condições operatórias, tendo por base artigos científicos, teses, relatórios e sítios *web* da especialidade.

O terceiro capítulo refere-se ao caso de estudo da Synthomer, através da sua história, das suas condições de operações e processos de tratamento na ETARI e por fim, a caracterização do efluente.

No quarto capítulo apresentam-se a parte experimental, os materiais utilizados, os reagentes, bem como os equipamentos e a descrição das metodologias dos diversos ensaios laboratoriais realizados com diferentes dosagens de coagulantes e floculantes e determinação do pH ideal da amostra face à eficiência de remoção dos sólidos. Este capítulo encontra-se dividido em dois subcapítulos, onde apresentam-se os materiais utilizados, os reagentes e os padrões, bem como os equipamentos e descrição dos métodos analíticos.

No quinto capítulo são apresentados e discutidos os resultados experimentais obtidos neste trabalho.

Por fim, no sexto capítulo, são descritas as conclusões e perspetivas futuras do trabalho, para o processo de coagulação/floculação da ETARI da Synthomer.

O presente trabalho foi alvo de apresentação de duas comunicações, uma em painel, no Fórum de Engenharia Química e Biológica (FEQB) 2022, realizado no Instituto Superior de Engenharia de Lisboa (ISEL), entre 10 e 11 de maio, e uma oral, nas Tertúlias – Green Week, promovido pelo Eco-Escolas, realizado no ISEL entre 23 e 27 de maio. Os documentos das

referidas comunicações (Resumo e Póster do Fórum, e Certificado de Participação e Slides do Green-Week) encontram-se nos Anexos I e II, respetivamente.

2. FUNDAMENTOS TEÓRICOS

2.1 Águas residuais industriais

De acordo com o Regulamento de Drenagem de Águas Residuais Industriais do Município de Sintra (2012), Capítulo I, Artigo 6º, as ARI resultam especificamente das atividades industriais previstas no Regulamento do Exercício da Atividade Industrial, ou do exercício de qualquer atividade da Classificação Portuguesa das Atividades Económicas por ramos de atividade. Qualquer estabelecimento ou instalação industrial que produza ARI é denominado por unidade industrial (SMAS SINTRA, 2012).

O Decreto-Lei n.º 119/2019, de 21 de agosto, estabelece o regime jurídico de produção de água para reutilização (ApR). Este Decreto descreve “usos industriais” como: “utilização de ApR em atividades industriais ou serviços, incluindo os sistemas de arrefecimento e as lavagens de veículos em unidades industriais”.

O destino das ARI é da responsabilidade das unidades industriais, que podem optar por instalar ETARI para tratamento e reutilização da água na própria indústria, ou para descarga da água nos coletores municipais (Justino, 2006; Brito, 2010). As ARI não podem ser descarregadas nos coletores municipais se não apresentarem biodegradabilidade semelhante à das ARD, conforme Decreto-Lei n.º 152/97. Quando as ARI não se assemelham às ARD, devem ser pré-tratadas na ETARI da própria indústria, antes de serem reutilizadas ou descarregadas (Marecos do Monte *et al.*, 2016).

Face à escassez de água com qualidade, muitas indústrias optam pelo tratamento para reutilização, diminuindo assim a descarga dos seus efluentes (Daigger, 2009). No caso da Synthomer, a ARI é tratada para reutilização e também para descarga no coletor municipal.

As ARI para descarga no coletor municipal têm de cumprir o referido no Regulamento de Drenagem de Águas Residuais Industriais do Município, que por exemplo para Sintra é o Regulamento n.º 213/2013, onde são apresentados valores máximos recomendados (VMR) e valores máximos admissíveis (VMA) para diversos parâmetros, nomeadamente pH, matéria orgânica, sólidos e substâncias perigosas características de cada atividade industrial.

2.2 Principais indústrias poluidoras

O tipo de indústria, o processo tecnológico envolvido, a existência de pré-tratamento e a recirculação de água são fatores que influenciam o caudal de ARI produzido. Para estimar o consumo de água de abastecimento, considera-se o volume de água utilizado em cada

etapa do processo; origem de água (subterrânea, rede predial, etc.) e as recirculações interna. Na produção de ARI, devem ser considerados o caudal total; pontos de descarga, englobando o processo industrial e as lavagens; padrão de descarga, contínua ou intermitente, incluindo a duração e a frequência; e o local da descarga (meio recetor ou coletor municipal). Em alguns casos a ARI pode ser misturada com ARD e com águas pluviais (von Sperling, 2007a).

Quando não existem dados específicos disponíveis para a indústria, pode-se utilizar os descritos na Tabela 1, como um ponto de partida para permitir a estimativa do caudal. A utilização de referências bibliográficas relativas ao processo industrial em foco, é essencial, visto que existe uma grande variação nos valores de consumo para o mesmo tipo de indústria (von Sperling, 2007a).

Tabela 1. Consumo médio de água de diferentes tipos de indústrias

TIPOLOGIA DA INDÚSTRIA	ATIVIDADE INDUSTRIAL	UNIDADE	CONSUMO DE ÁGUA (m ³ /UNIDADE)	REFERÊNCIA
Química	Polímero	1 t de polímero	7,31	Alkaya & Demirer, 2015
	Borracha sintética	1 t de borracha	500	von Sperling 2005; 2007a
	Amónia	1 t de amónia	100-130	
	Petróleo	1 t de petróleo	7-30	
	Lactose	1 t de lactose	600-800	
	Tinturaria	1 empregado	110L/d	
	Produtos farmacêuticos	1 t de vitaminas	10-30	
Têxtil	Tecido	1 t de tecido	20-600*	
Alimentar	Padaria	1 t de pão	2-4	Saraiva <i>et al.</i> , 2009
	Laticínios	1000 L de leite	1-10	
	Adega	1000 L vinho	1,41-4,35	Saraiva <i>et al.</i> , 2018
	Matadouro	1 vaca ou 2,5 porcos	0,5-3,0	von Sperling 2005; 2007a
	Cervejaria	1000 L de cerveja	5-20	
Curtumes	Curtume	1 t de curtume	20-40	
Celulose e Papel	Fábricas de papel	1 t de papel	20-250	von Sperling 2005; 2007a
	Celulose e papel integrados	1 t de produto	200-250	
	Transporte da madeira	1 t de madeira	50	Man <i>et al.</i> , 2018

*Variação no consumo a depender do tipo de fio processado

As unidades industriais com elevados consumos de água e descarga de AR são potenciais contaminadores do ambiente (Caetano, 1996). A indústria química é uma das maiores consumidoras de água e produz ARI com elevado teor de sólidos, resíduos perigosos e não perigosos (Alkaya & Demirer, 2015).

A indústria química de polímeros é o setor que mais cresce no mundo devido à crescente demanda de seus produtos. Pouca atenção tem sido dada ao tratamento de ARI poliméricas por processo físico-químico.

A madeira, o metal e muitos outros produtos estão sendo substituídos pelos polímeros devido às suas propriedades mecânicas e termofísicas únicas. A alta procura por polímeros resultou em uma grande quantidade de ARI poliméricas que precisam ser tratadas para descarga ou para reutilização a fim de proteger o ambiente e a vida aquática (Sher; Malik & Liu 2013).

As ARI da indústria de tintas têm sido uma importante fonte de poluição ambiental, pois produzem ARI contendo alta CQO, turvação, MO, sólidos suspensos totais (SST) e metais pesados. As tintas possuem muitas vezes misturas de compostos de estrutura química desconhecida. Além disso, a composição das ARI deste tipo de indústria varia de acordo com o modo de produção específico de cada unidade industrial. Geralmente consistem nas águas de lavagem dos tanques de mistura, onde são postos em contato diferentes constituintes orgânicos e inorgânicos, para que se obtenha o produto específico (Aniyikaiye *et al.*, 2019; Nair, Manu & Azhoni, 2021).

A mitigação dos efeitos nocivos deste tipo de indústria no ambiente e na saúde humana, através das alterações na composição de determinadas substâncias, resultará em melhorias em quase toda a cadeia produtiva industrial (Menezes, Kneipp, Barbieri & Gomes, 2011).

Os parâmetros químicos e físicos das ARI estão diretamente relacionados com a tipologia de cada processo industrial (Justino, 2006), como pode ser observado na Tabela 2

Os parâmetros apresentados na Tabela 2, nomeadamente o pH, a carência bioquímica de oxigénio (CBO_5), a carência química de oxigénio (CQO) e os sólidos são descritos no subcapítulo 2.3.1.

Tabela 2. Caracterização das ARI de diferentes tipos de indústrias

TIPOLOGIA DA INDÚSTRIA	PARÂMETROS QUÍMICOS					REFERÊNCIA
	pH	CBO ₅ (mg/L O ₂)	CQO (mg/L O ₂)	SST (mg/L)	ST (mg/L)	
Química*	8,20-12,20	-	2890-16500	480-3240	-	Synthomer, 2021
Têxtil	6,85-11,30	200	1,2-2981	< 3	1,95	Marques <i>et al.</i> , 2017; Manenti <i>et al.</i> , 2014
Alimentar	7,31	418-2500	1118-3000	120-1500	-	Brito, 2010; Justino, 2006
Curtumes	7,37-8,60	339-7250	1519-4500	240	-	Brito, 2010; CETESB, 2015
Papel	7,00	134-335	625-1596	264-695	-	Silva, 2019; Venâncio, 2020
Farmacêutica	6,68-8,20	280-1700	510-4230	27-3777	-	Ambrósio <i>et al.</i> , 2017; Fortunato, 2014

*Os parâmetros referentes à indústria química, foram retirados do boletim de análises de amostras de ARI do tanque de equalização I da Synthomer, indústria de resinas e especialidades químicas, referente ao mês de julho de 2021 que é alvo de estudo.

Independente do tipo de indústrias, os critérios sociais e ambientais devem apresentar-se integrados durante o desenvolvimento de novos produtos e processos.

Num estudo sobre várias indústrias químicas, feito por Menezes, Kneipp, Barbieri & Gomes (2011), evidenciou-se que, os impactos das inovações tecnológicas sob o capital natural e social, a preocupação com a avaliação das substâncias utilizadas, os investimentos em práticas de redução da água de consumo e a redução dos efluentes industriais foram frequentes em todas as indústrias.

A indústria farmacêutica origina compostos que são descarregados nos sistemas aquáticos, causando efeitos crónicos no homem e noutros organismos vivos. Apesar dos produtos farmacêuticos aparecerem nos sistemas aquáticos, com concentrações baixas, são considerados poluentes emergentes problemáticos, devido à continua descarga e à persistência em processos convencionais de degradação biológica (Venditti, Arenz-Leufen, Köhler, Klepiszewski & Cornelissen, 2014).

Geralmente, o processo produtivo das indústrias farmacêuticas engloba as seguintes etapas: fermentação, síntese orgânica, extração e formulação. Cada etapa origina efluentes

descontínuos por apresentarem características e quantidades variadas (Dias, 2011). A utilização de produtos farmacêuticos tem crescido exponencialmente a nível mundial, sendo cada vez mais utilizados, devido aos avanços da indústria farmacêutica e ao aumento da prestação de cuidados de saúde (Souza, 2015).

A indústria têxtil gera ARI com diversos poluentes, sendo uma das maiores consumidoras de água. O consumo de água depende do tipo de fibra processada, do equipamento utilizado, dos processos húmidos, dos substratos envolvidos, do produto final e da localização geográfica da indústria (Mirza *et al.*, 2020; Freitas, 2002).

Os corantes são um dos principais poluentes nas ARI da indústria têxtil, sendo considerados substâncias orgânicas complexas com alta absorvidade. Estes compostos devido à sua estrutura química complexa, de difícil biodegradação, necessitando de tratamento prévio antes de serem descarregados no meio recetor e/ou nos sistemas coletores municipais (Saggiaro, 2014; Zanoni & Yamanaka, 2016). Os corantes são classificados de acordo com sua estrutura (azo, antraquinóides, indigóide, etc); classe (ácidos, básicos, diretos, dispersos, reativos, etc.); e de acordo com o substrato onde vão ser aplicados (algodão, lã, nylon, celulose, poliéster, etc.) (Zanoni & Yamanaka, 2016).

A indústria têxtil é responsável por cerca de 20% da poluição da água potável à escala mundial. Esse tipo de indústria necessita de muita água no cultivo de algodão e de outras fibras. A nível mundial, a produção têxtil e de vestuário consumiu 79 mil milhões m³ de água em 2015 (Parlamento Europeu, 2021).

Justino, 2006, refere alguns dos principais setores da indústria alimentar e das bebidas, como: a fabricação de produtos à base de carne; a preparação e conservação de frutos e de produtos hortícolas; as indústrias do leite e derivados, a fabricação de alimentos para animais de criação, a panificação e a indústria do vinho.

No setor alimentar, considera-se a indústria de laticínios como sendo a maior produtora de AR em diversos países (Onet, 2010). Os efluentes líquidos gerados nos processos de produção de laticínios possuem elevados teores de SST, gorduras e nutrientes (Andrade, 2011).

A indústria alimentar de origem animal e vegetal produz efluentes diferentes: No primeiro caso os efluentes são muito carregados em MO devido à presença de sangue e ao conteúdo intestinal. No segundo caso, o processamento de alimentos de origem vegetal produz efluentes na etapa do cozimento, que geralmente são ricos em MO vegetal e contêm

sal, aromatizantes, corantes e ácidos ou bases. Também podem estar presentes elevadas quantidades de óleos e gorduras (O&G) (Onet, 2010).

A indústria de curtumes utiliza água nos principais processos de produção e nas lavagens da pele, das máquinas e do local de trabalho. Nos últimos anos, a nível da Europa tornou-se pertinente reduzir o consumo de água por unidade de produto para indústria de curtumes (FESETE, 2012). O consumo médio de água em 2016/2018 foi de 0,121 m³ para produzir 1 m² de couro acabado, o que corresponde a uma redução de cerca de 7% no consumo de água relativamente aos anos 2010/2011 (APIC, 2020).

A indústria de papel e celulose consome elevadas quantidades de água o que acarreta consideráveis efluentes com diversos contaminantes, destacando-se a MO, SST, compostos de azoto e halogenetos orgânicos adsorvíveis, (Ashrafi, Yerushalmi & Haghigat, 2015). Apesar das evoluções tecnológicas e do sucesso económico desta indústria, ainda são elevados, o consumo de água e de matéria-prima (biomassa) e a emissão de contaminantes na atmosférica e nos sistemas aquáticos (Li & Ma, 2015).

2.3 Tratamento das águas residuais industriais

2.3.1 Parâmetros utilizados para medir a qualidade das águas residuais

Os parâmetros utilizados na caracterização das ARI, como a temperatura, o pH, os sólidos, a CBO₅ e a CQO são descritos a seguir.

❖ *Temperatura*

A temperatura da água é um parâmetro indispensável no tratamento de AR, sendo influenciada pela localização geográfica e pelas descargas de AR quentes nos coletores. O aumento da temperatura da água resulta no incremento da solubilidade de solutos sólidos e líquidos; em contrapartida, resulta na diminuição da viscosidade, da densidade, da tensão superficial e da solubilidade de solutos gasosos, afetando negativamente a eficiência dos processos aeróbios do tratamento de AR devido à baixa concentração de oxigénio dissolvido (OD) (Marecos do Monte *et al.*, 2016).

O incremento da temperatura proporciona o aumento nas velocidades das reações químicas e bioquímicas, que, junto com a diminuição da quantidade de oxigénio nas águas superficiais, o que compromete a eficiência dos processos aeróbios do tratamento de AR podendo originar condições críticas nos meses de verão (Metcalf & Eddy, 2003).

Em termos biológicos, cada microrganismo apresenta um crescimento ótimo dentro dum intervalo de temperatura específico, mesmo podendo sobreviver dentro de limites mais amplos (Metcalf & Eddy, 2003; Marecos do Monte, Santos & Barreiros, 2018).

A influência da temperatura na velocidade das reações pode ser descrita pela equação de Arrhenius (Expressão 1).

$$K_T = K_{20} \theta^{(T-20)} \quad (1)$$

Onde:

K_T – Constante de velocidade da reação à temperatura T (1/d);

K_{20} – Constante de velocidade da reação à temperatura de referência de 20 °C (1/d);

θ – Constante de Arrhenius (adimensional);

T – Temperatura (°C).

Os valores de θ estão compreendidos, geralmente, entre 1,01 e 1,09, e são inversamente proporcionais a temperatura. A equação de Arrhenius mostra como a constante de velocidade da reação K_T é diretamente proporcional à temperatura. Por este motivo, em condições onde a temperatura é baixa corresponde a ter velocidades de reações mais baixas, quanto a isso, pode-se recorrer a processos em reatores aquecidos.

Indústrias que utilizam águas superficiais como água de refrigeração, devem considerar a temperatura de entrada da água nas unidades industriais e a temperatura da ARI descarregada no meio recetor, por forma a não provocar uma variação que ponha em causa a qualidade desse meio. Se a diferença de temperatura entre a água a ser descarregada e o meio recetor e/ou os sistemas coletores municipais for muito elevada, pode apresentar consequências drásticas, principalmente quando descarregada em meio aquático (Metcalf & Eddy, 2003).

Conforme o Regulamento n.º 213/2013, o VMA para a temperatura das ARI a serem verificadas à entrada do sistema de drenagem municipal é de 30 °C.

❖ pH

O pH tem um efeito significativo em muitos processos de tratamento e é um dos parâmetros de qualidade da água mais importantes (Howe *et al.*, 2012), pois indica o carácter ácido, neutro ou básico da água. A escala de pH varia entre 0 e 14. O pH 7 representa a água no estado neutro, valores de pH inferiores a 7 referem-se ao carácter ácido, e superiores a 7, correspondem ao carácter básico da água (Marecos do Monte *et al.*, 2016).

A medição do pH é usada em quase todas as fases de abastecimento de água e no tratamento de AR como por exemplo, na neutralização ácido-base, na precipitação, na coagulação, na desinfecção, no controle de corrosão e na atividade microbiana (APHA, 2017).

A concentração de iões hidrogenião $[H_3O^+]$ é avaliada por meio do pH, sendo definido como o logaritmo negativo (na base 10) da concentração de iões hidrogenião (Expressão 2). A concentração de iões hidrogenião é proveniente da dissociação das moléculas de água (Expressão 3) (Metcalf & Eddy, 2003).

$$pH = -\log [H_3O^+] \quad (2)$$



As ARI com valores extremos de pH (fortemente ácido ou básico) são difíceis de tratar, afetam a vida aquática e a taxa de crescimento microbiano. O pH muito ácido contribui para a corrosividade das águas de abastecimento e o pH muito básico favorece as incrustações (von Sperling, 2005).

Assim como a temperatura, o pH do conteúdo de reatores biológicos também afeta a atividade microbiana, pois são fatores que influenciam a velocidade das reações químicas e bioquímicas. Valores de pH acima de 9,5 e abaixo de 4,0 não são adequados para a maior parte dos microrganismos, sendo o intervalo entre 6,0 e 8,0 considerado ótimo.

Nos processos de tratamento de AR, cada coagulante atua numa faixa de pH específica, por isso, geralmente deve-se corrigir o valor de pH antes e/ou depois da adição de substâncias químicas (von Sperling, 2005).

Conforme o Regulamento n.º 213/2013, o VMA para o pH das ARI a serem verificadas à entrada do sistema de drenagem municipal é de 5,5 a 9,5.

A influência da temperatura e do pH no processo de coagulação/floculação é desenvolvida no subcapítulo 2.4.3.1.

❖ **Sólidos**

As AR contêm uma multiplicidade de materiais sólidos que variam de trapos a partículas coloidais (Metcalf & Eddy, 2003).

Os sólidos sedimentáveis (SS_{sed}), expressos em mL/L, são determinados pelo método volumétrico – quantificados pelo volume de lamas que sedimentam num cone *Imhoff* ao fim de determinado tempo. Com exceção dos sólidos sedimentáveis, todos os outros sólidos são expressos em mg/L e caracterizados pelo método gravimétrico – pesagem da amostra, que permanece como resíduo após evaporação, secagem ou calcinação, a uma temperatura preestabelecida e por um tempo determinado (Garcez, 2004; APHA, 2017).

Os ST são divididos através da ignição em SVT (voláteis) e SFT (não voláteis), ou através da filtração em sólidos dissolvidos totais (SDT) (filtráveis) e SST (não filtráveis), sendo estas partículas relativamente grandes, como por exemplo, as lamas, que não se dissolvem (von Sperling, 2007a; APHA, 2017). O Decreto-Lei n.º 152/97 impõe que a dimensão do poro do filtro seja de 0,45 μ m. Os diferentes tipos de sólidos presentes em AR são descritos na Tabela 3.

Tabela 3. Diferentes tipos de sólidos presentes em AR
(von Sperling, 2007a; Metcalf & Eddy, 2003)

TIPOS DE SÓLIDOS	DESCRIÇÃO
Sólidos Totais	São os sólidos que permanecem após evaporação e secagem a 103-105 °C. Os ST podem ser divididos em SST e SDT quando aplicada a filtração ou podem ser divididos em SVT e SFT quando aplicada ignição a 550 ± 50 °C.
Sólidos Voláteis Totais	São a massa dos ST que volatizam após ignição.
Sólidos Fixos Totais	São a massa dos ST que permanecem na cápsula após ignição.
Sólidos Suspensos Totais	São a massa dos ST retidos num filtro com tamanho de poro de 0,45 – 2 µm (não filtráveis) e secos a 103 – 105 °C.
Sólidos Dissolvidos Totais	São a massa dos ST que passam através dum filtro com tamanho de poro de 0,45 – 2 µm (filtráveis) e secos a 180 °C.
Sólidos Suspensos Fixos	São a massa dos SST que permanecem na cápsula após ignição.
Sólidos Suspensos Voláteis	São a massa dos SST que volatizam após ignição.
Sólidos Dissolvidos Fixos	São a massa dos SDT que permanece na cápsula após ignição.
Sólidos Dissolvidos Voláteis	São a massa dos SDT que volatizam após ignição.
Sólidos Sedimentáveis	São o volume de sólidos que sedimentam num cone <i>Imhoff</i> (1 L) ao fim de 1 h.

No tratamento de AR, os sólidos podem ser classificados de acordo com tamanho (filtráveis ou não filtráveis), as características químicas (orgânicos – voláteis ou inorgânicos – fixos) e pela capacidade de sedimentação (sedimentáveis e não sedimentáveis) (von Sperling, 2007a).

De acordo com o Decreto-Lei n.º 152/97 relativo a descarga de ARU, a concentração máxima de SST de ART descarregadas no meio recetor deve ser de 35 mg/L, com uma redução mínima de 90% em relação à carga do efluente. O método de referência de mediação dos SST é “Filtração de uma amostra representativa através de um filtro de membrana de 0,45mm. Secagem a 105 °C e pesagem.”

❖ **Carência Bioquímica de Oxigénio**

O parâmetro mais utilizado para medição de poluição orgânica aplicado às AR e águas superficiais é a CBO₅ (20) (Metcalf & Eddy, 2003). Este parâmetro mede o oxigénio consumido pelos microrganismos na oxidação bioquímica da MO após 5 dias, a uma temperatura constante de 20 °C. A CBO mede indiretamente a quantidade de MO biodegradável numa amostra de águas (Marecos do Monte *et al.*, 2016).

A CBO_5 pode ser determinada por dois métodos, o método direto e o método das diluições. O método direto da determinação analítica da CBO_5 é indicado para calcular a CBO_5 em concentrações muito baixas, não sendo aplicado para AR. Este método consiste em encher com amostra, no mínimo dois frascos de Winkler de volume calibrado, até transbordar. Um frasco é para determinar o oxigénio no próprio dia e o outro é para deixar incubar por 5 dias a 20 °C. Mede-se o OD inicialmente e após a incubação para calcular a CBO a partir da diferença entre a OD inicial e final (APHA, 2017).

O método das diluições para a CBO_5 é indicado para AR com carga orgânica superior a 8-9 mg/L, nas quais a MO biodegradável consome quase todo o OD. A concentração de CBO na maioria das AR excede a concentração de OD disponível numa amostra saturada de oxigénio. Portanto, é necessário diluir a amostra antes da incubação para equilibrar a carência e o suprimento de oxigénio. A diluição é feita com uma água não poluída, chamada por “água de diluição” composta por água destilada, nutrientes, solução tampão e caso seja necessário pode levar ainda a semente (microrganismos) (APHA, 2017).

Os microrganismos naturalmente presentes na água necessitam de nutrientes (azoto e fósforo) para realizarem a ação metabólica (consumo de oxigénio para metabolizar a MO). Em águas pobres em certos nutrientes, geralmente efluentes industriais, são adicionados azoto e fósforo à água de diluição, que é tamponada para garantir que o pH da amostra incubada permaneça numa faixa adequada para o crescimento bacteriano (APHA, 2017).

O OD pode ser medido pelo método eletroquímico com elétrodos específicos ou pelo método de Winkler. O nome foi dado em homenagem ao L. W. Winkler que desenvolveu este método de determinação do OD (APHA, 2017).

O tempo de incubação e o volume do frasco (273 – 275 mL) podem variar para adaptar-se às características específicas de cada amostra, sendo que a temperatura padrão é de 20 °C. As condições de dias de incubação e temperatura são expressas por $CBO_5(20)$, $CBO_7(20)$ ou $CBO_{20}(20)$, sendo que, o número no índice representa os dias, e o número entre parênteses representa a temperatura em graus celsius (APHA, 2017; Marecos do Monte *et al.*, 2016).

A $CBO_u(20)$ é a Carência Bioquímica de Oxigénio Última que representa praticamente toda a MO consumida geralmente ao final de 20 dias (CBO_{20}), pelos microrganismos na estabilização bioquímica da MO (von Sperling, 2007a).

A CBO padrão é expressa como $CBO_5(20)$, e apesar do tempo de incubação de referência ser de 5 dias, este pode ser substituído por um período de 7 dias, devido às

questões laboratoriais (Marecos do Monte *et al.*, 2016). No entanto, tem sempre de ser feita a conversão para CBO_5 para efeitos de comparação de acordo com a legislação, por exemplo o Decreto-Lei n.º 152/97 define a CBO_5 como “a determinação do OD antes e depois da incubação de cinco dias a 20°C”.

A oxidação bioquímica ocorre a uma velocidade k proporcionalmente à concentração de CBO_t presente na água no instante t . A MO vai sendo degradada ao longo do tempo, há compostos que são logo degradados e há compostos mais difíceis de degradar.

Uma vez que se disponha dum valor de CBO_t determinado experimentalmente, é possível calcular a CBO_u , e também realizar a conversão das CBO_7 para CBO_5 . A CBO_5 em função do tempo pode ser determinada a partir da Expressão 4 (Metcalf & Eddy, 2003; Marecos do Monte *et al.*, 2016).

$$CBO_t = CBO_u (1 - e^{-kt}) \quad (4)$$

Onde:

CBO_t – CBO presente na água no instante t (mg O_2/L);

CBO_u – CBO última (mg O_2/L);

k – Constante da velocidade da reação (1/d);

t – Tempo (d).

De acordo com o Decreto-Lei n.º 152/97 relativo a descarga de ARU, a concentração máxima de CBO_5 de ART descarregadas no meio receptor deve ser de 25 mg/L O_2 , com uma redução mínima de 70 – 90% em relação à carga do efluente. O método de referência de mediação da CBO é “Amostra homogeneizada, não filtrada e não decantada. Determinação do OD antes e depois da incubação de cinco dias a 20 ± 1 °C, na total ausência de luz. Adição de um inibidor da nitrificação”. No Regulamento n.º 213/2013 a CBO_5 tem um VMR de 300 mg/L O_2 e um VMA de 800 mg/L O_2 .

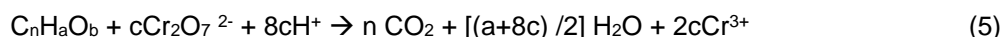
❖ **Carência Química de Oxigénio**

A CQO é definida como a quantidade dum oxidante específico que reage com uma parte da amostra sob condições controladas (APHA, 2017).

A análise de CQO é feita para avaliar indiretamente a MO oxidável presente em AR, através da quantidade de oxigénio (mg /L O_2) consumido na oxidação química desta MO pelo dicromato de potássio ($K_2Cr_2O_7$) – forte agente oxidante. Esta reação ocorre em meio ácido (H_2SO_4), a elevadas temperaturas, na presença de catalisador sulfato de prata (Ag_2SO_4) e na presença de outras substâncias, no caso de existirem determinados iões na AR, como por exemplo o cloreto, para o qual deve-se usar o inibidor (Hg_2SO_4) que complexa os iões cloreto

a fim de retirá-los da água e evitar sua interferência com o dicromato, dando um resultado alterado. O oxigénio é mais ou menos consumido na água em função da maior ou menor quantidade de MO, respetivamente (Metcalf & Eddy, 2003).

O método de dicromato de potássio (método 5220) do *Standard Methods* (APHA, 2017), consiste na medição da CQO através duma reação redox, onde uma determinada quantidade de dicromato de potássio ($K_2Cr_2O_7$) reduz de Cr^{6+} para Cr^{3+} (Expressão 5) oxidando assim a MO presente na água.



Onde:

$$c = [(2/3)n + a/6 - b/3]$$

As proporções volumétricas de dicromato, amostra e ácido devem ser 1:2:3. A determinação de CQO é feita por titulação do dicromato não reduzido na reação redox com o ferro como agente redutor, que oxida de Fe^{2+} para Fe^{3+} , como mostrado na Expressão 6.



A CQO pode ser quantificada por diversos métodos, sendo os principais o método de refluxo aberto e o método de refluxo fechado do *Standard Methods*. O método de refluxo aberto titulométrico (5220 B) é adequado para uma ampla gama de resíduos onde se requer maior número de amostra (cerca de 50 mL). O equipamento de refluxo aberto pode ser um digestor e consiste em balões de fundo redondo de 500 ou 250 mL, condensador a água e manta de aquecimento.

Os métodos de refluxo fechado dividem-se em titulométrico (5220 C) e colorimétrico (5220 D), o procedimento de preparo e digestão das amostras é o mesmo para ambos. Pode-se utilizar o método titulométrico para amostra com elevada turvação e cor residual após digestão com o dicromato. Apresenta desvantagens na precisão do resultado final, sendo este visual e sem padronização do ponto final da titulação, e requer consumo e preparo de agente titulante e indicador.

O método colorimétrico utiliza o espectrofotómetro na gama do visível pois durante a digestão da amostra, o Cr^{6+} de coloração amarela reduz para Cr^{3+} de coloração verde. Este método utiliza tubos de 5 a 10 mL de mistura reacional, sendo estes mais económicos no uso de reagentes e geram menores quantidades de resíduos perigosos. O método colorimétrico deve ser usado em amostras que não contém cor ou turvação, por isso requerem maior homogeneização para obter resultados confiáveis. Este método é mais preciso por não depender da percepção do analista. Os compostos orgânicos voláteis são completamente

oxidados no sistema fechado devido ao melhor contato com o oxidante (APHA, 2017; Metcalf & Eddy, 2003).

De acordo com o Decreto-Lei n.º 152/97 relativo a descarga de ARU, a concentração máxima de CQO de ART descarregadas no meio recetor, deve ser de 125 mg/L O₂, com uma redução mínima de 75% em relação à carga das águas residuais brutas (ARB). O método de referência de medição da CQO é “amostra homogeneizada, não filtrada, não decantada. Dicromato de potássio.” No Regulamento n.º 213/2013 a CQO tem um VMR de 600 mg/L O₂ e um VMA de 1200 mg/L O₂.

Quando se quantifica a CQO e a CBO de determinada água, os valores de CQO são geralmente maiores que os de CBO, visto que o dicromato oxida quimicamente a MO biodegradável e a não biodegradável. Os valores de CBO e de CQO seriam teoricamente iguais numa água, se todos os compostos orgânicos fossem fácil e igualmente biodegradáveis (Marecos do Monte *et al.*, 2016).

A razão CBO₅/CQO é utilizada pois a determinação da CQO, considerando o tempo para ebulição e titulação, leva cerca de 3h e a CBO leva no mínimo 5 dias. Ou seja, quando a CBO₅/CQO é elevada (maior que 0,5), significa que esta água possui uma grande fração biodegradável – uso de tratamentos biológicos. Quando a razão é intermédia (0,3 – 0,5), analisa-se a viabilidade de aplicar tratamentos biológicos, pois a fração inerte ou não biodegradável é elevada. Para razão baixa (menor que 0,3), indica-se tratamentos físicos-químicos, pois a fração não biodegradável é muito elevada (Marecos do Monte *et al.*, 2016; von Sperling 2007a).

2.3.2 Sistemas de tratamento das águas residuais

O tratamento de AR é realizado por operações e por processos químicos ou biológicos, a depender das características da água. Na seleção do tipo de tratamento consideram-se critérios como eficiência de remoção, segurança, produção de lamas, custos de construção e operação, espaço requerido, impacto no meio recetor e reutilização (Mojiri & Aziz, 2014; APHA, 2017; Araújo, Malpass, Urias & Cunha 2014).

Os sistemas de tratamento de AR dividem-se em: operações e processos químicos unitários de tratamento da fase líquida; processos biológicos (mecanizados ou naturais) da fase líquida; tratamento das fases sólida (lamas) e gasosa (biogás e desodorização) (Marecos do Monte *et al.*, 2016; von Sperling 2007a).

A remoção dum constituinte da água é feita explorando as diferenças entre este constituinte e a água; isto é, se todas as propriedades físicas, químicas e biológicas dum composto fossem idênticas às das moléculas de água, seria impossível removê-lo (Howe et al., 2012).

Os métodos de tratamento em que ocorrem fenómenos predominantemente físicos designam-se por operações unitárias. Os tratamentos em que ocorrem predominantemente fenómenos químicos ou biológicos, designam-se por processos unitários. O custo dos aditivos químicos, a formação de subprodutos e o problema ambiental da descarga de grandes quantidades de lamas químicas desfavorecem este processo de tratamento (Samer, 2015).

As operações e os processos unitários mais utilizados em tratamento de AR são apresentados nas Tabelas 4 e 5, respetivamente.

Tabela 4. Principais operações unitárias no tratamento de AR
(Adaptado de Metcalf & Eddy, 2003 e Hendricks, 2011)

OPERAÇÕES UNITÁRIAS	PRINCÍPIO
Gradagem	Remover sólidos suspensos grosseiro
Tamisação	Remover sólidos suspensos de menores dimensões
Equalização	Equalizar caudais e cargas poluentes
Desarenação	Remover areias
Floculação	Agregar partículas sólidas em suspensão
Sedimentação	Remover partículas sólidas em suspensão por ação gravítica
Filtração	Remover partículas sólidas finas
Filtração por membrana	Barreira física sob uma membrana porosa com poros nas dimensões dos Dalton. A filtração por membranas inclui a nanofiltração (NF), a ultrafiltração (UF) ou microfiltração (MF) e osmose inversa (OI)
Arejamento	Promover a adição de O ₂ dissolvido na AR
Armazenamento	Armazenar antes da reutilização e conservar a ART antes da distribuição

Tabela 5. Principais processos unitários no tratamento de AR
(Adaptado de Metcalf & Eddy, 2003 e Hendricks, 2011)

PROCESSOS UNITÁRIOS	PRINCÍPIO
Coagulação	Desestabilizar partículas coloidais
Precipitação química	Precipitar poluentes dissolvidos e/ou em suspensão para removê-los por decantação e/ou filtração
Neutralização	Controlar o pH da AR, seja ácida ou básica, para manter o pH em torno de 7
Estabilização	Corrigir pH e teor de cálcio
Adsorção	Remover substâncias dissolvidas
Desinfecção	Eliminar microrganismos (patogênicos e outros)
Tratamento biológico aeróbio	Degradar a MO decomposta de acordo com o processo oxidativo, através de microrganismos aeróbios
Tratamento biológico anaeróbio	Converter parte da MO em gases (ex. CH ₄ e CO ₂) através de microrganismos anaeróbios

2.3.3 Níveis de tratamento das águas residuais

As operações e os processos unitários descritos no ponto anterior, podem ser classificados em: tratamento preliminar, primário, secundário e terciário e avançado (Metcalf & Eddy, 2003; Mojiri & Aziz, 2014).

O tratamento preliminar consiste numa combinação de operações unitárias como: gradagem para a remoção de sólidos grosseiros presentes nas AR que podem interferir nos processos e operações de tratamento a jusante, desarenação, remoção de O&G e equalização de caudais e de cargas poluente. No tratamento preliminar libertam-se alguns odores que devem ser tratados na fase gasosa. Os sólidos grosseiros removidos no tratamento preliminar evitam desgastes mecânicos e o aumento dos custos de manutenção dos equipamentos (Metcalf & Eddy, 2003; U.S. EPA, 2000).

O tratamento primário envolve o uso de tanques de decantação para remoção de materiais flutuantes e sedimentáveis encontrados nas AR (Metcalf & Eddy, 2003; Mojiri & Aziz, 2014). O tratamento primário pode ser constituído por tratamentos físicos e/ou químicos tendo como objetivo a decantação das partículas sólidas em suspensão e a redução da CBO₅ das AR de no mínimo 20% e a redução dos SST de no mínimo 50% (Decreto-Lei n.º 152/97).

Após o tratamento primário, a água ainda contém grandes quantidades de material dissolvido e coloidal (MO solúvel) que é removido no tratamento secundário por processos químicos e/ou biológicos (Mojiri & Aziz, 2014; Samer, 2015).

O processo de tratamento biológico consiste em remover a MO solúvel e em controlar o ambiente necessário para o crescimento ideal dos microrganismos envolvidos. Os microrganismos que já existem no ambiente vão ser aplicados nos processos biológicos em

condições ideais, como: pH, temperatura, micronutrientes, etc. (Spellman, 2003; Cheremisinoff, 2002).

No tratamento terciário há a remoção de compostos orgânicos recalcitrantes, bem como o excesso de nutrientes, como azoto e fósforo (Mojiri & Aziz, 2014). Também é chamado por tratamento químico devido à utilização de substâncias químicas para tratar as AR e criar mudanças nos poluentes para permitir a sua remoção. As mudanças podem incluir a formação de flocos ou uma massa de partícula mais pesada removida por operações físicas. Assim, emprega-se geralmente processos químicos e operações físicas em paralelo (U.S. EPA, 2013). O custo dos aditivos químicos e o problema ambiental da descarga de grandes quantidades de lamas químicas desfavorecem este processo de tratamento (Samer, 2015).

O nível de tratamento avançado é utilizado quando a água residual tratada (ART) precisa ser reutilizada para aplicações em que certa qualidade é requerida. Este tratamento tem como objetivo remover poluentes dissolvidos ainda presentes em concentrações residuais e que não foram removidos nos níveis de tratamento anteriores (Marecos do Monte *et al.*, 2016).

Os níveis de tratamento de AR numa ETAR são organizados em fileiras que depuram a fase líquida, tratam a fase sólida e a fase gasosa de acordo com a sensibilidade do meio recetor e/ou da reutilização do efluente. A fileira de tratamento pode ser mais ou menos complexa, tendo apenas o tratamento primário quando a descarga da ART ocorre em meio menos sensível; ou atingir o tratamento terciário ou avançado para casos de reutilização para determinadas aplicações.

As operações e processos devem tratar a ARB com o objetivo de atingir a qualidade da ART requerida na licença de descarga da ETAR. Essa licença é emitida pela autoridade competente do Ministério do Ambiente, com base na legislação relativa à descarga no meio recetor, como por exemplo o Decreto-Lei n.º 152/97, caso o destino desse efluente não seja a reutilização (Marecos do Monte *et al.*, 2016).

No caso das ARI descarregadas nos coletores municipais a qualidade das mesmas é definida de acordo com o Regulamento de Drenagem de Águas Residuais Industriais do Município da indústria, que no caso de Sintra é o Regulamento n.º 213/2013.

O esquema com os diferentes níveis de tratamento de AR é descrito na Figura 1.

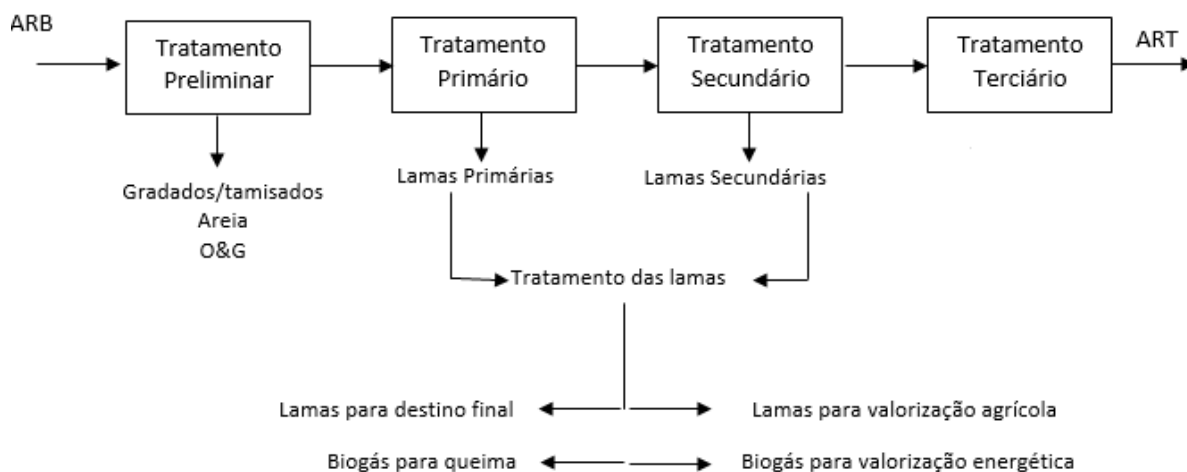


Figura 1. Níveis de tratamento da AR

Os níveis de tratamento e os processos e operações utilizadas podem ser vistas resumidamente na Tabela 6.

Tabela 6. Níveis de tratamento das AR

(Adaptado de Marecos do Monte *et al.*, 2016 e von Sperling, 2007a)

NÍVEIS DE TRATAMENTO	BREVE DESCRIÇÃO	OPERAÇÕES E PROCESSOS UNITÁRIOS
Preliminar	Remoção de resíduos e sólidos grosseiros	<ul style="list-style-type: none"> • Gradagem e Tamisação • Desarenação • Remoção de O&G • Equalização
Primário	Remoção de sólidos suspensos facilmente sedimentáveis e MO	<ul style="list-style-type: none"> • Coagulação • Flotação • Sedimentação
Secundário	Remoção de MO biodegradável (em solução ou suspensão) e sólidos suspensos finais	<ul style="list-style-type: none"> • Decantação assistida • Lamas ativadas (LA) • Leitos percoladores • Discos biológicos • Reator de membranas • Lagoas de estabilização • Coagulação/floculação • Flotação
Terciário	Remoção de nutrientes como compostos de azoto e/ou fósforo para prevenir a eutrofização do meio recetor	<ul style="list-style-type: none"> • LA • Filtros biológicos • Reator de membranas • Desinfeção
Avançado	Remoção de poluentes dissolvidos não removidos nos níveis de tratamentos precedentes	<ul style="list-style-type: none"> • MF, UF e NF • OI • Adsorção com carvão ativado • Permuta iónica • Desinfeção

O Decreto-Lei n.º 152/97, descreve eutrofização como o “enriquecimento do meio aquático com nutrientes, sobretudo compostos de azoto e ou de fósforo, que provoque o crescimento acelerado de algas e de formas superiores de plantas aquáticas, perturbando o equilíbrio biológico e a qualidade das águas em causa”.

Os parâmetros fósforo total e azoto total são aplicados em zonas sensíveis sujeitas a eutrofização. O método de referência de medição é a espectrofotometria de absorção molecular. A identificação das zonas sensíveis e das zonas menos sensíveis é revista pelo menos de quatro em quatro anos, mediante proposta da Agência Portuguesa do Ambiente (APA). O Decreto-Lei n.º 77/2021, de 27 de agosto altera o quadro aplicável às zonas sensíveis relativas ao tratamento de ARU previsto no Decreto-Lei n.º 152/97.

2.4 Operações e processos de tratamentos utilizados numa ETARI

2.4.1 Nota introdutória

As operações e processos de tratamentos de ARI utilizados numa ETARI são descritos, genericamente, neste subcapítulo.

Como o processo de coagulação/floculação é o objeto de estudo do presente TFM é abordado de maneira mais específica no subcapítulo 2.4.3.

2.4.2 Gradagem e Tamisação

Geralmente, a primeira operação de tratamento numa ETAR é a gradagem, na qual removem-se os sólidos grosseiros que ficam retidos nas grades. Os materiais sólidos recolhidos pelas grades são denominados por gradados, sendo estes os primeiros subprodutos gerados no tratamento das AR (Marecos do Monte *et al.*, 2016).

As grades podem ser classificadas em função do espaçamento entre barras (grades grossas, médias, finas e microgrades) (Figura 2) e do tipo de limpeza aplicada (manual ou mecânica) (Figura 3).

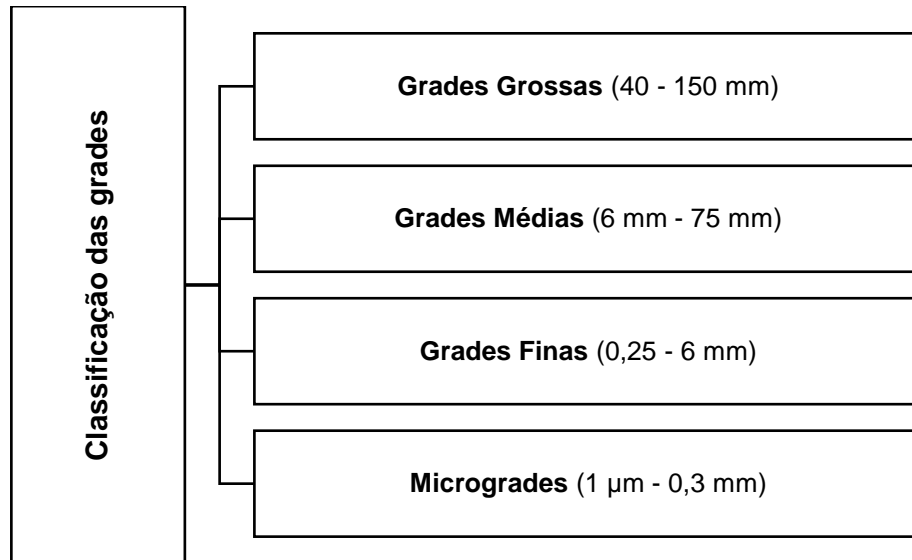


Figura 2. Classificação de grades em função do espaçamento entre barras
(Adaptado de Davis, 2010; Metcalf & Eddy, 2003 e Qasim & Zhu, 2018)

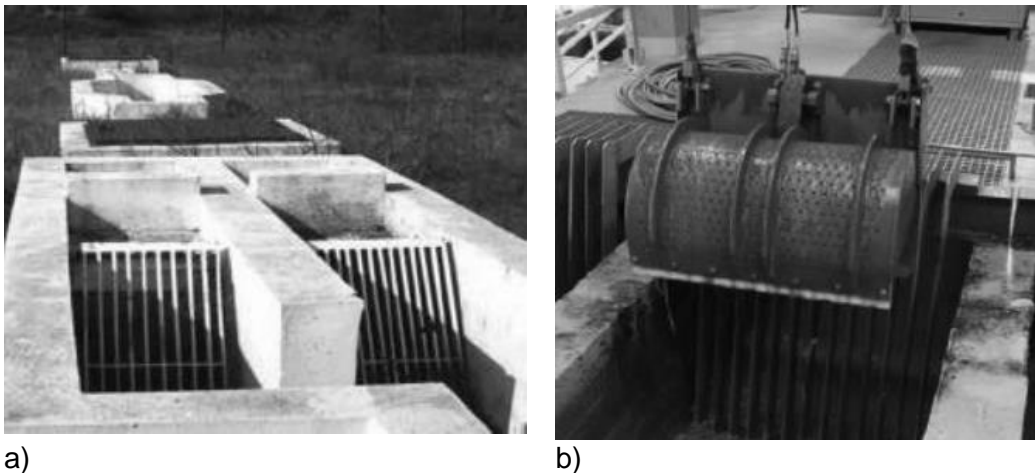


Figura 3. Grades: a) limpeza manual e b) limpeza mecânica
(Marecos do Monte *et al.*, 2016)

A limpeza manual pode ser feita por meio dum ancinho ou pente com dentes que deslizam entre as barras e retiram os gradados para um tabuleiro perfurado, onde a AR escorre e é posteriormente enviada para a próxima etapa de tratamento. As grades limpas manualmente requerem pouca ou nenhuma manutenção do equipamento e fornecem uma boa alternativa para ETAR com caudais menores e canais de reserva.

A limpeza mecânica é adequada para caudais elevados e maiores quantidades de gradados. Os custos de mão de obra são geralmente menores e oferecem melhores condições de retenção de sólidos, em contrapartida, apresenta altos custos de manutenção

do equipamento. A limpeza mecânica é caracterizada em diversos tipos, como: acionada por corrente; acionada por cabo; funcionamento alternado; parabólica ou catenária.

A remoção de sólidos de menores dimensões é designada por tamisação. Esta operação é classificada de acordo com a abertura da malha: menor que 0,5 mm - microtamisação; entre 0,2 e 6 mm - macrotamisação. Os tamisadores/malhas são classificados em fixos (*static screens*), de tambor rotativo (*drum screens*) e em barras que sobem por passos (*step screens*) (Metcalf & Eddy, 2003; Marecos do Monte *et al.*, 2016).

2.4.3 Equalização

Os volumes das ARI a serem tratadas numa ETARI, não fluem a uma taxa constante, pois traduzem a variação de caudal e carga poluente dos vários processos numa indústria. Essa variação pode prejudicar as operações e os processos de tratamentos (Davis, 2010), tornando necessária a implementação da operação de equalização em ETAR que apresentam uma elevada variação de caudais devido à entrada de água pluvial ou das variações de cargas poluentes associada às ARI.

Para os caudais equalizados é possível atingir valores quase constantes, mas para as cargas poluentes não, sendo possível diminuir as suas flutuações (Marecos do Monte *et al.*, 2016).

Implementar esta operação pode reduzir a dimensão e o custo das unidades de tratamento; também é possível melhorar as eficiências de remoção numa ETARI e a sua capacidade útil. O volume para um tanque de equalização é determinado a partir de diagramas de massa baseados em padrões de fluxo diários médios (Lin, 2007; Davis, 2010).

A equalização permite o armazenamento das AR por um tempo determinado e a sua homogeneização por agitação mecânica ou pneumática. Os tanques de equalização são normalmente equipados com agitadores mecânicos, que permitem agitar e arejar. Se os tanques tiverem uma altura significativa, pode ser necessário instalar um sistema de arejamento separado para homogeneizar a carga poluente, manter as condições aeróbias e para minimizar a deposição de SST (Metcalf & Eddy, 2003; Hendricks, 2011).

A localização do tanque de equalização relativamente aos outros tratamentos pode ser (1) em linha ou (2) paralelamente à linha (Figura 4), também designado por tanque de retenção de excessos. No primeiro caso permite equalizar caudais e amortecer as flutuações das cargas poluentes, enquanto que o segundo caso permite apenas diminuir as flutuações de caudais em tempo húmido (Davis, 2010; Qasim & Zhu, 2018).

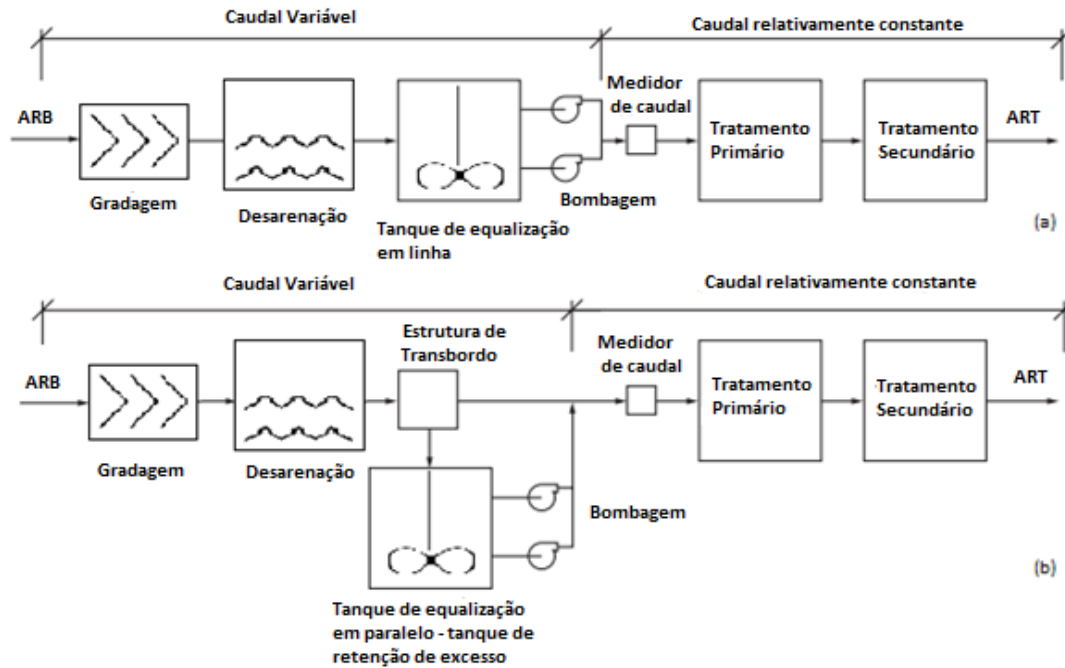


Figura 4. Localização do tanque de equalização: a) em linha e b) paralelamente à linha
 (Adaptado de Metcalf & Eddy, 2003)

2.4.4 Coagulação - Flocculação

Das várias operações e processos de tratamento descritos no subcapítulo 3.1 que fazem parte da ETAR da Synthomer, a coagulação/floculação é o tratamento alvo de estudo do presente trabalho, por esta razão é descrito mais detalhadamente.

A coagulação/floculação consiste na adição de substâncias químicas (coagulantes e floculantes) nos tanques de coagulação e floculação, que alteram o estado físico dos SST, solúveis e coloidais, para posterior remoção dos agregados formados (Awaleh & Soubaneh, 2014; Methneni *et al.*, 2020; Borba, 2001). Descreve-se a seguir o processo de coagulação e a operação de floculação no tratamento de ARI.

O objetivo da coagulação é a destabilização de partículas durante a mistura rápida, através da adição de coagulantes. Posteriormente ocorre a formação de flóculos, com a adição de floculantes promovendo a aglutinação das partículas durante a mistura lenta.

A posterior remoção dos sólidos da água ocorre por uma operação de separação sólido-líquido, como a decantação, flotação ou filtração (Awaleh & Soubaneh, 2014; Methneni *et al.*, 2020; Borba, 2001).

Numa água, a carga superficial negativa das partículas concentra contra iões positivos para satisfazer a eletroneutralidade, formando assim duas camadas, designadas por camada de adsorção fixa (camada de Stern) e camada difusa.

Cargas negativas e um campo elétrico estão presentes na camada difusa, os quais atraem o excesso de catiões e repelem os aniões, os quais não estão numa posição fixa. Aqui a carga elétrica é zero e a eletroneutralidade é satisfeita.

As camadas de Stern e a Difusa são conhecidas como dupla camada elétrica. A diferença de potencial entre os limites de camada fixa e o seio da solução é designada por potencial zeta (Howe *et al.*, 2012).

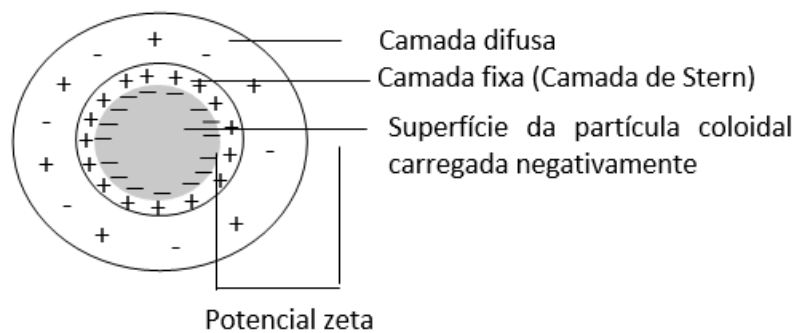


Figura 5. Estrutura da dupla camada elétrica

(Adaptado de Alves, 2010)

A teoria da interação entre partículas é baseada na relação das forças repulsivas e atrativas em duas partículas carregadas à medida que elas se aproximam (Metcalf & Eddy, 2003). Com isso, o objetivo da adição de iões na água é a diminuição da força eletrostática de repulsão entre as partículas, ou seja, a redução do potencial zeta para ocasionar a aglutinação das partículas. Nessa desestabilização, podem ocorrer diversos mecanismos (Marecos do Monte *et al.*, 2016; Howe *et al.*, 2012):

1. Compressão da dupla camada elétrica;
2. Neutralização de carga das partículas provocando a redução das forças de repulsão;
3. Adsorção e formação de pontes entre partículas;
4. Aprisionamento das partículas num precipitado.

Em águas a maioria das partículas tem cargas negativas na faixa de pH neutro (6 a 8). Para desestabilizar as partículas através da neutralização da carga na sua superfície, adiciona-se sais metálicos hidrolisados com carga positiva, sais metálicos pré-hidrolisados e

polímeros orgânicos catiónicos. Assim, elimina-se a dupla camada elétrica e as forças de atração (van der Waals) promovem a união das partículas (Howe *et al.*, 2012).

Quando adicionado o processo de coagulação antes da operação de decantação primária, aumenta-se significativamente a eficiência de remoção de SST, CBO₅ e CQO no tratamento primário. A eficiência de remoção de SST, por exemplo, pode aumentar de 40 a 70% para 60 a 90% (Marecos do Monte, Santos, Barreiros & Albuquerque, 2016).

A operação de floculação caracteriza-se pela aglutinação das partículas resultantes da coagulação. Na prática, a coagulação/floculação acontecem quase que simultaneamente, por isso, não se deve tratá-las de maneira isolada (Borba, 2001).

O objetivo da floculação é colocar as partículas em contacto para ocorrerem colisões e crescimento dos flóculos até um tamanho que possibilite sedimentação. Deve haver mistura suficiente para colocar os flocos em contato e evitar que estes sedimentem no tanque de floculação (Davis, 2010).

Sólidos de pequena dimensão não sedimentam facilmente. Em razão do tamanho extremamente pequeno das partículas e à existência de carga superficial, o processo de aglutinação para aumento da sua massa e sedimentação, torna-se um desafio, principalmente para as indústrias com elevados caudais de ARI (Nasser & James, 2006).

Alguns fatores influenciam o processo de coagulação/floculação, como: o pH da água, a temperatura da água, tipo e dose de coagulante, tipo e dose de floculante e velocidade de agitação no ensaio de *Jar-test* (Spellman, 2014).

2.4.4.1 Fatores que condicionam o processo de coagulação/floculação

2.4.4.1.1 pH da água

Como referido no subcapítulo 2.3.1, o pH afeta significativamente muitos dos processos de tratamento numa ETAR e é um dos parâmetros de qualidade da água mais importantes. Na coagulação, o pH é um dos fatores que condicionam a eficiência deste processo (Som, Ramlee, Puasa & Hamid, 2021; von Sperling, 2005).

A basicidade da água é importante na coagulação, pois os sais de alumínio e de ferro são ácidos fortes. Se a basicidade for muito baixa, a adição duma alta dose de sais de alumínio pode levar o pH abaixo da faixa ideal e uma base deverá ser adicionada. A faixa de pH ideal corresponde à região de solubilidade mínima de 5,5 a 7,5 para alumínio e de 5 a 8,5 para sais férricos. Alternativamente, a água com alta basicidade pode requerer ácido além do coagulante para baixar o pH para a faixa ideal (Howe *et al.*, 2012).

Cada coagulante associa-se a uma ou duas gamas ótimas de pH, as quais correspondem ao ponto isoelétrico do coagulante, onde se verifica o grau máximo de precipitação. Para o ajuste do pH, adiciona-se diferentes reagentes, como o ácido sulfúrico e o carbonato de sódio, para diminuir ou aumentar o pH, respetivamente (Silva, 2010).

Djeffal *et al.* (2021), relatam que o ajuste de pH das águas lixivantes de aterro sanitário de $7,5 \pm 0,2$ para $3,5 \pm 0,2$, resultou num sobrenadante mais clarificado do que sem o ajuste de pH.

De acordo com Som, Ramlee, Puasa & Hamid (2021), no tratamento de ARI da indústria do tingimento, a menor concentração de SST final foi alcançada com pH igual a 5, com diferentes doses de coagulante, sendo que o pH 9 registou a maior concentração de SST final e conseqüentemente a menor eficiência de remoção.

2.4.4.1.2 Temperatura da água

Para temperaturas baixas, as AR sofrem negativamente na eficiência de remoção do processo de coagulação/floculação devido à velocidade mais baixa das reações e ao aumento da viscosidade da água. Baixas temperaturas prejudicam a mistura uniforme do coagulante na água e também a sedimentação dos flóculos, o que reduz a eficiência do processo e requer maiores volumes de coagulante (Marecos do Monte *et al.*, 2016).

Temperaturas mais altas favorecem na clarificação da água, na redução dos níveis de SST e turvação e num menor consumo de reagentes (Alves, 2010).

Djeffal *et al.* (2021), relatam que com o aumento da temperatura observou-se diminuição na clarificação do sobrenadante e aumento na CBO_5 nos ensaios de *Jar-test* de águas lixivantes. A diminuição da eficiência da clarificação com o incremento da temperatura pode ser explicada pelo facto de a temperatura alterar a viscosidade do meio, a concentração de gás dissolvido e a pressão de vapor.

2.4.4.1.3 Coagulantes e Floculantes

Genericamente, coagulante é uma substância química adicionada para desestabilizar as partículas coloidais nas AR e floculante é uma substância química tipicamente orgânica, adicionada para melhorar a floculação (Metcalf & Eddy, 2003).

A dose mínima de um reagente é o volume necessário para atingir maiores eficiências de remoção no processo de coagulação/floculação. Quantidades muito baixas de coagulante e/ou floculante não permitem o desenvolvimento desejável de flocos, inviabilizando a otimização do processo. Doses muito elevadas favorecem a formação de flocos em excesso em detrimento do seu desenvolvimento em termos de dimensões e densidade (Silva, 2010).

❖ **Coagulantes**

Os coagulantes utilizados no tratamento de AR podem ser de natureza inorgânica, como os sais de metal, ou orgânica, como os polielectrólitos (Tabela 7).

Tabela 7. Natureza dos coagulantes

(Alves, 2010)

Natureza	Exemplo
Inorgânica	Cloreto de alumínio $AlCl_3$
	Sulfato férrico $Fe_2(SO_4)_3$
	Sulfato ferroso $FeSO_4$
	Aluminato de sódio $NaAlO_2$
	Cloreto férrico $FeCl_3$
	Sulfato de alumínio ou "alúmen" $Al_2(SO_4)_3$
Orgânica	Poliacrilamida (não iónico)
	Poliacrilamida hidrolisada (aniónico)
	Polivinilamina (catiónico)

Coagulantes inorgânicos são frequentemente utilizados, pois apresentam baixo custo e são eficientes na remoção de sólidos (Lee, Robinson & Chong, 2014).

Para a correta seleção do coagulante, deve-se considerar alguns fatores que podem afetar a coagulação, como: o pH, a variação da temperatura, outros iões presentes na água, MO e também o custo e disponibilidade do reagente no mercado, tal como a operação de separação dos SST utilizada após a coagulação/floculação (Marecos do Monte *et al.*, 2016; Qasim & Zhu, 2018).

A escolha do coagulante e da dose ótima a adicionar à água são igualmente importantes. Quantidades excessivas de coagulante tem um efeito contrário devido à inversão das cargas elétricas da dupla camada das partículas coloidais, causando a contínua repulsão entre elas.

Cada coagulante tem gamas ótimas de pH em que deve ser utilizado. As gamas de pH ótimas para os coagulantes metálicos mais utilizados são apresentados na Tabela 8.

Tabela 8. Gamas de pH ótimos para coagulantes metálicos
(Alves, 2010)

COAGULANTE	pH
Sulfato ferroso clorado	3,5 – 6,5 e \geq 8,5
Cloreto férrico	3,5 – 6,5 e \geq 8,5
Sulfato férrico	3,5 – 7,0 e \geq 8,5
Sulfato de alumínio	4,0 – 7,0
Sulfato ferroso	\geq 8,5

Mailler *et al.* (2020) compararam seis coagulantes comerciais: FeCl_3 , AlCl_3 , Alufer (mistura de AlCl_3 e FeCl_3), PAX-18 PAX-XL19 e Nicasal (Al-N-S) e observaram que, numa determinada dose aplicada dos diferentes coagulantes, as eficiências de remoção de SST e P-PO_4^{3-} em ARU foram similares. Observou-se ainda uma velocidade de sedimentação semelhante, indicando que os desempenhos na eficiência de remoção dos sólidos seriam os mesmos para toda a faixa de velocidades ascendentes e que a fonte e o tipo de catião não têm efeito significativo sobre os desempenhos físico-químicos de sedimentação. Assim, os diferentes resultados entre coagulantes, apresentados na literatura, podem ser explicados por questões metodológicas.

Zouboulis, Traskas & Samaras (2008) realizaram ensaios para otimização da coagulação numa ETA. Os autores relataram que o coagulante PAX foi mais eficiente que o alúmen, pois em dosagens mais baixas resultou numa água tratada com baixa turvação e teor residual de alumínio. Observaram ainda que o PAX, por conter espécies com alta carga negativa, é considerado um coagulante mais eficiente que o alúmen.

Aziz *et al.* (2007) no tratamento para remoção de cor de águas lixivantes de aterro, apontam que o ajuste do pH a 4 e a utilização da dose ótima de coagulante permitiram obter eficiências de remoção da cor da AR superiores a 94%.

❖ **Floculantes**

Os floculantes classificam-se em função da sua natureza (inorgânicos ou orgânicos); da sua origem (sintéticos ou naturais); e em função da carga elétrica (aniónicos, catiónicos ou não iónicos) (Alves, 2010).

A adição de floculantes não é obrigatória, porém a eficiência desta operação pode ser melhorada pela adição de reagentes, pois torna os coágulos (micro-flóculos) mais pesados e

de maior dimensão. O mecanismo predominante da floculação é físico (colisão entre partículas) e as forças envolvidas nesta operação são de natureza iónica.

Utiliza-se, geralmente, floculantes aniónicos para as AR predominantemente minerais e floculantes catiónicos para as AR orgânicas. Por exemplo, uma vez que os pequenos coloides têm carga positiva à superfície, ao adicionar um floculante aniónico, o floculante cria pontes entre as partículas formando flocos de maior dimensão, facilitando a precipitação (Alves, 2010; Davis, 2010). Os floculantes podem ser de origem natural, como a sílica, a bentonite, certas argilas, o CaCO_3 (que constitui um bom floculante com o coagulante cloreto férrico) e o carvão ativado em pó, e também de origem sintética, como os polieletrólitos, cada vez mais utilizados na floculação pois reduzem a produção de lamas e os custos em reagentes (Marecos do Monte *et al.*, 2016).

Golob, Vinder & Simonič (2005) relataram uma ineficiência do processo de coagulação/floculação quando utilizado apenas o coagulante inorgânico no tratamento de ARI da indústria de tingimento, uma vez que nenhuma reação ou flóculo foram observados. Já ao utilizarem o floculante catiónico (2,5 mL/L), obtiveram uma redução quase completa na concentração de corante (98%), uma diminuição no carbono orgânico total (COT) em 50% e na CQO em 45%, enquanto a biodegradabilidade aumentou em 50%. Ao utilizar o dobro da quantidade de floculante (5 mL/L) obteve-se um acréscimo apenas na remoção do corante.

Os polieletrólitos podem ser utilizados isoladamente como coagulantes ou como floculantes (Marecos do Monte *et al.*, 2016). A floculação auxiliada por polímero de alto peso molecular e subsequente sedimentação em espessantes ou centrífugas é uma operação muito vantajosa. Vários tipos de floculantes poliméricos são usados. Destes, as poliácridamidas formam o tipo mais comum de floculante polimérico e são empregues devido à sua eficácia como floculantes e capacidade de produzir um bom desempenho de sedimentação a um custo relativamente baixo (Nasser & James, 2006).

2.4.4.1.4 Ensaios de Jar-test

O *Jar-test* é um equipamento utilizado para a simulação, em escala laboratorial, do processo de coagulação/floculação, através duma sequência completa de: coagulação (mistura rápida), floculação (mistura lenta) e sedimentação.

Devido às reações e mecanismos concorrentes que ocorrem no processo de coagulação, a seleção do coagulante e da dose são, normalmente, determinadas primeiro empiricamente em escala laboratorial e posterior cálculo para uso à escala industrial na ETAR, tendo em conta o caudal de AR tratados diariamente (Som *et al.*, 2021; Spellman, 2014).

O *Jar-test* é utilizado para: determinação do pH ótimo; tipo e dose ótima de coagulante e floculante, grau de agitação e o tempo ótimo de sedimentação. A agitação neste processo visa criar condições para que, em poucos segundos, o coagulante seja uniformemente distribuído por toda a massa de água (Silva, 2010; Marecos do Monte *et al.*, 2016).

É possível também calcular a alcalinidade consumida no doseamento e também o precipitado formado (Som *et al.*, 2021; Spellman, 2014).

O equipamento de *Jar-test* consiste geralmente em seis copos descontínuos de igual volume de AR, cada um equipado com um misturador de pás, doseadores simultâneos de coagulante com suporte para tubos de ensaios, temporizador e controle de velocidade. Os copos podem ser circulares (Figura 6) ou quadrados. Os copos quadrado são usados para evitar o fluxo de vórtice, que pode ocorrer quando são utilizados recipientes circulares (Qasim and Zhu 2018; Spellman 2014).



Figura 6. Equipamento de *Jar-test* com 6 copos circulares
(Davis, 2010)

No processo de coagulação, a dispersão do coagulante em água é chamada de “mistura rápida” e na operação de floculação, a velocidade de agitação é genericamente referida por “mistura lenta”, ambos devido ao gradiente de velocidade G (s^{-1}) (Davis, 2010). O termo mistura lenta refere-se apenas a velocidade de agitação e não a homogeneização da amostra, visto que o objetivo é apenas aglomerar os coágulos para a formação de flóculos de maiores dimensões (Marecos do Monte, Santos, Barreiros & Albuquerque, 2016).

A mistura rápida ocasiona a difusão dos reagentes e a quebra da barreira energética repulsiva entre reagentes e partículas, resultando nos coágulos primários, que terão significativa influência sobre a cinética dos processos posteriores (Fagundes, 2009).

2.4.4.2 Condições operatórias em diferentes estudos de coagulação/floculação

Foram feitos levantamentos de diversos estudos sobre coagulação/floculação, publicados entre 2005 e 2022, onde foi possível obter os diferentes parâmetros operacionais (tempo e velocidade de agitação, dose e tipo de coagulante e floculante), no tratamento de AR de diversas origens, nomeadamente: ARI (polímeros, tintas de impressão, tintas à base de água, têxtil, curtimenta, tingimento, produção de telhas, processamento de café, óleos lubrificantes, óleo de palma, cerâmica, matadouro e colas), ARU, ARD e AR de retrolavagem de filtros e lixivantes (Tabela 9).

Das condições operatórias utilizadas nos processos coagulação/floculação, seguidos de sedimentação em cada estudo analisado, verificou-se que a mistura rápida (coagulação) apresenta uma velocidade de agitação entre 100 e 350 rpm, com uma duração entre 0,5 e 15 min.

Observou-se ainda que a mistura lenta (floculação) apresenta uma velocidade de agitação entre 20 e 200 rpm, com duração de 5 a 30 min e uma sedimentação com duração entre 5 e 60 min.

Dos vários coagulantes e/ou floculantes utilizados em cada estudo, são apresentados na Tabela 9 os coagulantes e floculantes que resultaram em melhores eficiências de remoção, nomeadamente para ST, SST, turvação, CQO, CBO₅, COT e cor, a depender do estudo realizado.

Tabela 9. Sumário de condições operatórias usadas em estudos publicados de coagulação/floculação

REFERÊNCIA	AMOSTRA	COAGULAÇÃO (rpm/min)	FLOCULAÇÃO (rpm/min)	SEDIMENTAÇÃO (min)	COAGULANTE	FLOCULANTE	pH	EFICIÊNCIA DE REMOÇÃO (%)
Flores <i>et al.</i> , 2022	ARI cerâmica	150/5	50/30	60	35% coagulante natural e 65% de Sulfato férrico	-	7,0	Turvação: 74 COT: 79 SST: 94
Macczak <i>et al.</i> , 2022	AR de retrolavagem de filtros	250/1	25/15	30	PAX XL10	1 - Superfloc C-492 2 - Superfloc A150HMW	7,7	Turvação: 1 - 94 2 - 97
Zampeta <i>et al.</i> , 2022	ARI de tintas de impressão	250/3	150/10	2 h: s/ floculante 5 min: c/ floculante	PAX (cloreto de polialumínio)	DF971 (Poliacrilamida aniónica)	8,0	Cor, CQO e SST: 96 – 98
Ayed <i>et al.</i> , 2021	ARI têxtil	267/1	24/20	60	Cloreto férrico	-	9,7	Cor: 81,82 CQO: 76,17 Fenol: 35,69
Djeffal <i>et al.</i> , 2021	AR lixiviantes	250/15	-	Centrifugação em 3000 rpm/30 min para quantificar os SST	Cloreto férrico	-	3,5	Turvação: 99,4
Som <i>et al.</i> , 2021	ARI de tingimento	120/1	-	60	Coagulante natural (<i>Hylocereus undatus</i>)	-	5,0	Turvação: 62,81 CQO: 59,57 SST: 57,23
Gökçek e Özdemir, 2020	ARI de matadouro	150/1	-	10	Al	-	6,5	CQO: 75,25 Turvação: 90,16 SST: 91,18

Tabela 9. Sumário de condições operatórias usadas em estudos publicados de coagulação/floculação (continuação)

REFERÊNCIA	AMOSTRA	COAGULAÇÃO (rpm/min)	FLOCULAÇÃO (rpm/min)	SEDIMENTAÇÃO (min)	COAGULANTE	FLOCULANTE	pH	EFICIÊNCIA DE REMOÇÃO (%)
Mailler <i>et al.</i> , 2020	ARU	200/2	200/5	5	Cloreto férrico, Cloreto de alumínio, Alufer, PAX-18, PAX- XL19 e Nicasal	Superfloc A110- HMW	7,2- 8,5	SST: 85-99 P: 80-99*
Huzir <i>et al.</i> , 2019	ARI óleo de palma	250/3	30/30	42	Sulfato de alumínio		6,0	CQO: 52,36 ST: 84,94
Silva <i>et al.</i> , 2018	ARI de óleos lubrificados refinados	120/3	80/5	30	Aquafloc 19	FX AS6	6,5	Turvação: 99,60 CQO: 26,80 Cor: 76,00
Abadi <i>et al.</i> , 2016	ARI telha	100/1	20/10	30	PAX (cloreto de polialumínio)		7,0	Turvação: 99,92 SST: 17,74 SDT: 99,93 ST: 89,80 CQO: 75,00
Silva <i>et al.</i> , 2016	ARI de tintas à base de água	100/1	40/20	30	Sulfato de alumínio		6,9	CQO: 85,00 ST: 97,00
Freitas <i>et al.</i> , 2015	ARI têxtil	120/ 1/2	20/15	60	Cloreto Férrico (88 mg/L) + Coagulante da mucilagem de quiabo (3,2 mg/L)	-	6,0	Turvação: 97,24 CQO: 85,69 Cor: 93,57

Tabela 9. Sumário de condições operatórias usadas em estudos publicados de coagulação/floculação (continuação)

REFERÊNCIA	AMOSTRA	COAGULAÇÃO (rpm/min)	FLOCULAÇÃO (rpm/min)	SEDIMENTAÇÃO (min)	COAGULANTE	FLOCULANTE	pH	EFICIÊNCIA DE REMOÇÃO (%)
Silva, 2015	ARI de colas	150/3	20/15	30	PAX 18	Ambifloc 560	6,3	Turvação: 99,87 Cor: 99,85 SST: 99,87 CQO: 90,12
Sher <i>et al.</i> , 2013	ARI polímeros	200/5	40/5	30	Sulfato de alumínio	Floculante aniónico – Magnafloc 155	6,0 – 8,0	Turvação: 99,0 CQO: 98,0 SST: 91,0
Borchate <i>et al.</i> , 2012	ARI curtimenta de vegetais	150/5	30/30	60	PAX (cloreto de polialumínio)	CA-3130	4,0	CQO: 42,0 SST: 80,0 Cor: 89,0
Cacheira <i>et al.</i> , 2012	ARI de tingimento	150/3	20/15	15	Sulfato de alumínio	Floculante aniónico – Magnafloc 155	9,0	Cor: sem floc. 93,0 com floc. 100,0
Hazourli <i>et al.</i> , 2012	ARI de tingimento	200/2	40/17	30	Sulfato de alumínio	Floculante catiónico	5,3	Turvação: 99,4 CQO: 96,8 CBOs: 98,2 SST: 96,7
Silva, 2010	ARU	100/1	40/15	30	Benolex 50		6,0	SST: 91,2 CQO: 43,6 CBOs: 41,5
Trindade <i>et al.</i> , 2007	ARD	120/1	30/10	-	Sulfato de alumínio	FX AE333	6,0	Turvação: 78,0 CQO: 68,0

Tabela 9. Sumário de condições operatórias usadas em estudos publicados de coagulação/floculação (continuação)

REFERÊNCIA	AMOSTRA	COAGULAÇÃO (rpm/min)	FLOCULAÇÃO (rpm/min)	SEDIMENTAÇÃO (min)	COAGULANTE	FLOCULANTE	pH	EFICIÊNCIA DE REMOÇÃO (%)
Golob, Vinder e Simonič, 2005	ARI têxtil	100/2	20/20	30-150	Sulfato de alumínio	Floculante catiónico (Colfloc RD-Ciba)	7,0	Cor: 98,0 COT: 56,0 CQO: 58,0 CBO ₇ : 50,0
Aziz <i>et al.</i> , 2007	AR lixiviantes	350/1	50/19	60	Cloreto férrico	-	4,0	Cor: 92,0 Turvação: 95,0 SST: 94,0 CQO: 51,0

* Os resultados foram semelhantes para os 6 coagulantes numa mesma dose determinada

2.4.5 Decantação

A decantação é uma operação de remoção de SST na AR, que sedimentam por ação gravítica no fundo do decantador, do líquido/sobrenadante clarificado. Os sólidos sedimentados, denominados por lamas, são encaminhados para o tratamento da fase sólida. O sobrenadante clarificado é descarregado pela lateral do decantador retangular (Figura 7 a)), ou pelo perímetro da circunferência, no caso de decantadores circulares (Figura 7 b)), sem arrastar as escumas ou as lamas sedimentadas (Davis, 2010; Howe *et al.*, 2012).

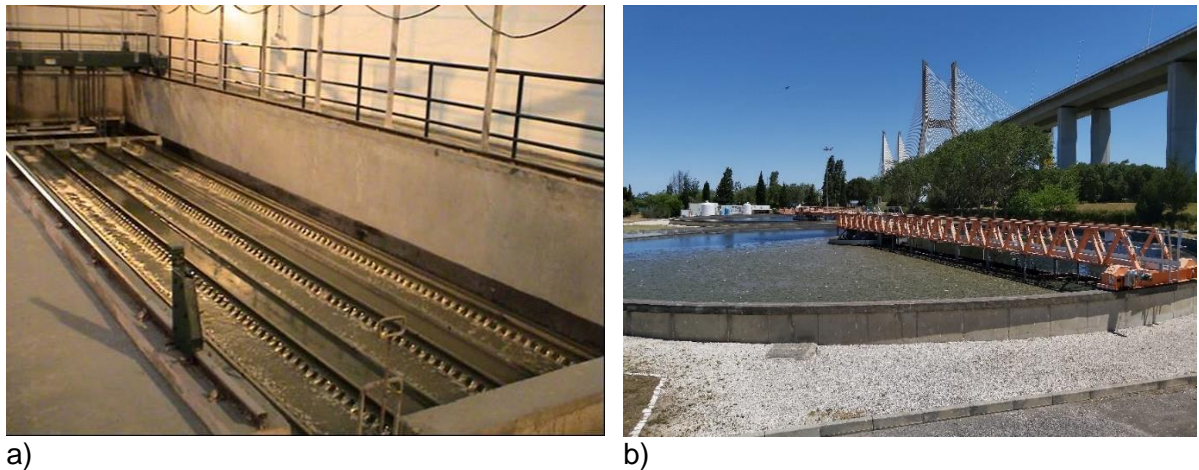


Figura 7. Decantador: a) retangular – ETAR de Chelas e b) circular – ETAR de Alcântara

As lamas sedimentadas são removidas por raspadores de fundo, e as escumas (gorduras e outras partículas flutuantes à superfície do líquido) são removidas por raspadores de superfície (Figura 8).



Figura 8. Decantador circular – ETAR de S. João Talha

Geralmente, num decantador retangular, a descarga é efetuada pelo lado oposto da entrada de água. Se o perímetro de descarga não for suficiente, podem ser colocadas dentro do decantador, as caleiras, como ocorre na ETAR de Chelas (Figura 7 a)).

Existem também decantadores com lamelas dentro, o que se denomina por decantação assistida. Esta operação permite o aumento da carga hidráulica (caudal/área), possibilitando a ampliação de instalações já existentes. A utilização de lamelas permite tratar caudais elevados em decantadores menores, pois aumenta consideravelmente a área de decantação, sem aumentar a área em planta.

Numa ETAR, a decantação pode ser utilizada no tratamento primário – decantação primária – de modo a remover SST facilmente sedimentáveis, no tratamento secundário – decantação secundária – para remover os flocos (lamas biológicas) formados no processo biológico.

No tratamento primário e secundário é possível utilizar reagentes químicos, por exemplo, na coagulação/floculação, tornando necessário a adição da decantação a jusante, para separação das lamas químicas formadas.

As lamas de uma ETAR podem ser classificadas como lamas primárias, secundárias e químicas. As lamas primárias têm alta percentagem em MO, o que as torna putrescíveis e geradoras de gases que libertam maus odores. Essa situação pode ser controlada pela redução do tempo de retenção (t_R) das AR no decantador e pela purga das lamas. As lamas primárias químicas possuem grande parte dos metais (material inorgânico) presentes nas AR na forma de precipitado e ainda microrganismos patogénicos. As lamas secundárias/biológicas têm mais flocos, resultando num elevado conteúdo de MO.

Em ETAR urbanas existe a predominância da complementação da decantação secundária como parte tratamento biológico. O objetivo desta operação é separar as lamas (flocos da biomassa rica em MO) desenvolvida dentro do reator biológico. Após a decantação secundária, as lamas são enviadas, parte para a purga de lamas e parte para a recirculação para o reator biológico (Metcalf & Eddy, 2003; Marecos do Monte *et al.*, 2016).

2.4.6 Filtração

A filtração é uma operação unitária com várias aplicações industriais. O principal objetivo é a separação dos SST na água, que ficam retidos num filtro. A solução ou suspensão flui através dum filtro, membrana ou meio poroso, pelo qual o fluido/filtrado passa e as

partículas sólidas ficam retidas na superfície ou dentro dos poros do meio (Cheremisinoff, 2002).

A filtração no tratamento de AR localiza-se, geralmente, após a decantação (Figura 9). Assim, são removidos por filtração, os sólidos de menores dimensões que não tiveram capacidade, em termos de massa e forma adequada, para sedimentarem (Spellman, 2014).

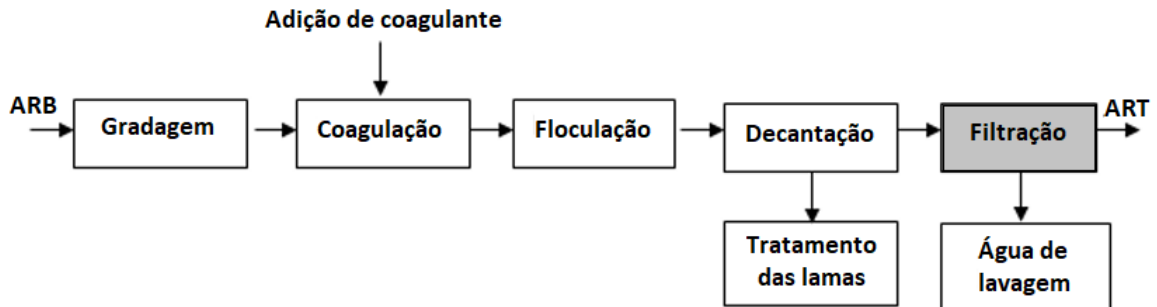


Figura 9. Localização da operação de filtração no tratamento de AR

(Adaptado de Spellman, 2014)

A tipologia dos filtros aplicados no tratamento convencional de AR pode ser vista na Figura 10. Nas ETAR podem ser utilizadas a filtração em leito granular e a filtração superficial. A filtração por membranas é cada vez mais utilizada na remoção de SST finos, coloidais e microrganismos.

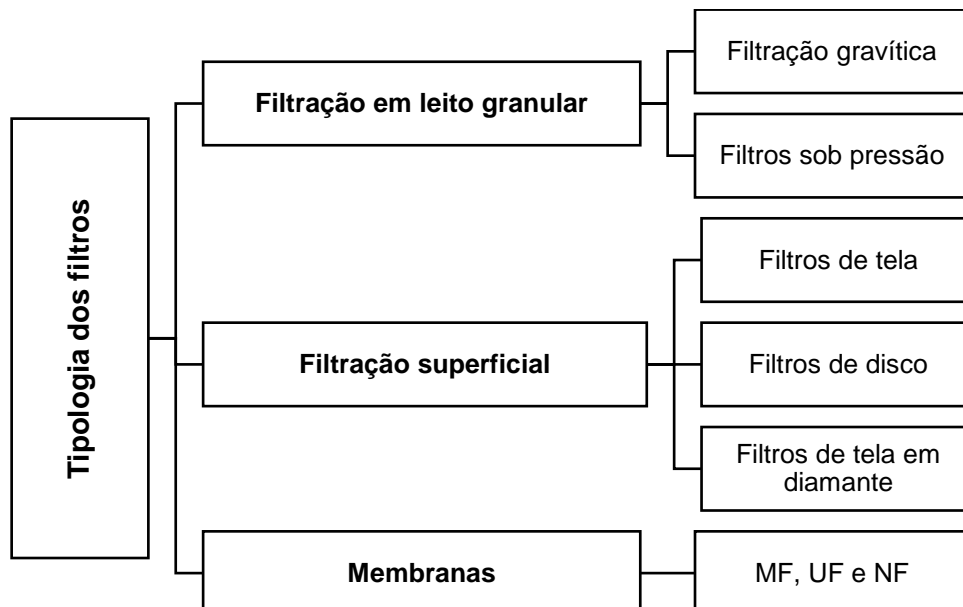


Figura 10. Tipologia dos filtros no tratamento de AR

(Adaptada de Marecos do Monte *et al.*, 2016)

Os filtros de leito granular são ainda classificados consoante a velocidade de filtração. Para produção de água potável, são utilizados filtros rápidos e filtros lentos. Geralmente aplicam-se mais os filtros rápidos na filtração de AR, devido à natureza orgânica dos SST, que em filtros lento resultaria em problemas de colmatação e maus odores (Marecos do Monte *et al.*, 2016).

2.4.7 Tratamento Biológico

O tratamento biológico é utilizado no tratamento secundário, com o objetivo de transformar a MO dissolvida (e em menor parte a MO particulada, pois esta já foi removida maioritariamente no tratamento primário) em produtos finais aceitáveis e incorporar sólidos coloidais num floco biológico ou biofilme. Também é utilizado no tratamento terciário visando a remoção de nutrientes, como o fósforo e o azoto, aproveitando a capacidade dos microrganismos de oxidarem a MO (Metcalf & Eddy, 2003).

Os processos biológicos podem ocorrer em condições anaeróbias, aeróbias ou anóxicas, conforme a espécie do agente oxidante (Cardoso, 2013). A biodegradação da MO ocorre numa sequência de reações redox, mediadas por microrganismos. Os agentes oxidantes durante as cadeias transportadoras podem ser: compostos orgânicos, o Fe^{3+} , o SO_4^{2-} ou o CO_2 (processo anaeróbio); o O_2 (processo aeróbio); ou NO_3 e o NO_2 (processo anóxico) (Marecos do Monte *et al.*, 2016).

O tratamento biológico em condições anaeróbias é um método alternativo para a despoluição de ARI. Através de bactérias, num reator sem oxigénio, realiza-se a conversão de compostos orgânicos presentes na água em biogás constituído maioritariamente por: metano, dióxido de carbono e sulfureto de hidrogénio (Berkeley, 2000).

Nessas condições existe a capacidade de produzir biogás, que é utilizado para produção de energia, evitando a sua emissão para a atmosfera e contribuindo para a redução dos malefícios gerados pelas mudanças climáticas, além de contribuir na mitigação da carência por combustíveis fósseis através da energia gerada (Chelliapan, 2012; Ariunbaatar, Panico, Esposito, Pirozzi, & Lens, 2014).

As ARI muito poluídas em MO são tratadas preferencialmente em reator anaeróbio devido ao potencial de geração de energia e baixa produção de lamas. Apesar da alta eficiência do processo anaeróbio, é impossível estabilizar toda a MO devido à alta resistência orgânica das AR (Chan, Chong, Law & Hassell, 2009).

Após o tratamento em condições anaeróbias, a AR contém MO solubilizada, sendo ideal para posterior tratamento em condições aeróbias (sistema anaeróbio-aeróbio), para atender ao padrão de descarga de AR. O processo de tratamento anaeróbio-aeróbio traz algumas vantagens, como: o grande potencial de recuperação de recursos; remoção da maioria dos poluentes orgânicos e a sua conversão num combustível útil, o biogás; e alta eficiência geral do tratamento, pois o pós-tratamento aeróbio dá uma boa finalização a AR proveniente do tratamento anaeróbio (Chan, Chong, Law & Hassell, 2009).

Nas ETARI, apesar de utilizar as condições anaeróbias para o tratamento das ARI, muitas das vezes são utilizadas no tratamento das lamas, as quais tem maior concentração de MO. A digestão anaeróbia das lamas é utilizada para haver a decomposição da MO e inorgânica na ausência de oxigénio, possibilitando a reutilização das lamas estabilizadas e a conversão e reutilização da energia (Ariunbaatar, Panico, Esposito, Pirozzi, & Lens, 2014).

Em condições de tratamento aeróbias, os organismos usam oxigénio elementar livre e MO com nutrientes (azoto ou fósforo) e metais (ferro, etc.) para produzir mais organismos e SST e dissolvidos estáveis e dióxido de carbono (Spellman, 2014). Processos aeróbios alcançam maior remoção de MO biodegradável solúvel e a biomassa produzida é, geralmente, bem floculada, resultando em menor concentração de SST no efluente (Chan, Chong, Law & Hassell, 2009).

O tratamento de ARI por processos aeróbios apresenta algumas desvantagens como: elevada produção de lamas, elevado consumo de energia pelo sistema de arejamento, por exemplo, pelos compressores de ar com difusores (Berkeley, 2000). O tratamento anaeróbio requer menos energia (não tem arejamento) e com bioenergia potencial (biogás) e recuperação de nutrientes (Chan, Chong, Law & Hassell, 2009).

Geralmente, para ARU ou algumas ARI não faz sentido a utilização direta do processo anaeróbio, sendo geralmente aplicado em ARI de agropecuárias, as quais são muito carregadas em MO (Marecos do Monte *et al.*, 2016).

Em condições anóxicas de tratamento, os microrganismos usam o oxigénio ligado a outro elemento, por exemplo, os nitratos, como fonte de energia. O processo produz mais organismos e através da nitrificação (condições aeróbias) e posterior desnitrificação (condições anóxicas), remove o azoto das AR, convertendo-o em azoto gasoso (N_2) libertado no ar (Spellman, 2014).

Os processos biológicos podem ser classificados de acordo com o local onde os microrganismos se desenvolvem, nomeadamente: biomassa suspensa, por exemplo, as LA e

lagoas; biomassa fixa, no caso dos leitos percoladores e discos biológicos; e biomassa híbrida de que os biofiltros são um exemplo (Marecos do Monte, Santos & Barreiros, 2018).

As lamas ativadas é um processo de biomassa suspensa, iniciado em Inglaterra no início do século XX. É basicamente um tratamento aeróbio arejado por ar difuso ou por agitação mecânica para oxidar a MO em CO₂, H₂O e NH₄ e nova biomassa celular. Existe a formação de flocos pelas células microbianas, estes flocos contém os microrganismos que vão ser os agentes depuradores das AR e que formam as lamas (Bitton, 2005). No seguimento desse processo, as lamas são separadas do líquido, em decantadores secundários, permitindo que a AR final seja clarificada (com concentrações reduzidas de MO usada) (von Sperling, 2007b).

❖ **Componentes do processo de LA**

O processo de LA é composto por: (1) reator biológico com LA, (2) sistemas de arejamento e de mistura, (3) unidade de separação da biomassa, (4) sistema de recirculação de lamas e (5) sistema de purga de lamas.

1. Reator biológico

O reator biológico é tradicionalmente denominado por tanque de arejamento, no entanto, pode haver lagoas ou vala oxidação que são os sistemas modificados de LA. O tanque de arejamento caracteriza-se por seu conteúdo suficientemente arejado e misturado.

As LA são a biomassa bacteriana (bactérias e microfauna) dentro do reator, onde existe a mistura das LA com as AR, denominada por licor misto (*Mixed Liquor*). A concentração de SST presente no reator são os SST do licor misto (SSTLM), expresso em mg/L (Bitton, 2005; Samer, 2015).

Parte dos SSTLM do processo de LA garante a quantidade adequada de biomassa disponível para degradar os poluentes orgânicos. Essa relação é denominada como razão comida-microrganismos (*Food-to-Microorganisms - F/M*). Quando esta proporção é mantida num nível adequado, a biomassa poderá consumir grandes quantidades de MO (Samer, 2015).

Os regimes de funcionamento de reatores de LA, são geralmente classificados de acordo com os valores de F/M ou de carga mássica, como: alta carga (arejamento rápido), média carga (arejamento convencional) e baixa carga (arejamento prolongado).

Os reatores de LA de alta carga, possuem grande quantidade de MO. A taxa de remoção da MO, de consumo de oxigénio e de multiplicação de microrganismos são elevadas.

Os reatores de média carga apresentam menor quantidade de MO, o que limita o desenvolvimento dos microrganismos, porém, produzem menos lamas, mas com um maior rendimento de remoção de CBO_5 . Os reatores de baixa carga caracterizam-se pela escassez em MO, nesse caso os microrganismos consomem o seu próprio material celular (fase endógena), produzem a menor quantidade de lamas e a menor taxa de consumo de oxigénio dos três tipos de LA (Marecos do Monte, Santos & Barreiros, 2018).

A fração orgânica da SSTLM são os sólidos suspensos voláteis do licor misto (SSVLM), representam cerca de 65-75% do SSTLM, e abrange a MO não microbiana, os microrganismos vivos e mortos e os detritos celulares (Bitton, 2005).

2. Sistema de arejamento e mistura

O arejamento e a mistura das LA e das AR são utilizados juntos, e quando necessário podem ser realizados separadamente, geralmente são conduzidos usando um único sistema de arejamento de superfície ou ar difuso (Samer, 2015). O arejamento fornece oxigénio aos microrganismos aeróbios e mantém os flocos de LA em agitação constante para fornecer um contato adequado entre os flocos e as AR de entrada (Bitton, 2005).

3. Unidade de separação da biomassa

Após o reator biológico é necessário uma unidade de separação da biomassa (microrganismos vivos e mortos) e dos SST não biodegradados existentes no efluente do reator da fase líquida (Marecos do Monte, Santos & Barreiros, 2018; Samer, 2015). A MO estabilizada no reator de LA apresenta-se com novos microrganismos, e posteriormente deve-se separá-los por decantação ou flotação, resultando na formação de lamas.

4. Sistema de recirculação

Devolve-se parte das lamas sedimentadas ao reator biológico para manter a população microbiana na concentração necessária, garantindo determinada razão F/M (Samer, 2015). Se o caudal de recirculação for maior, a razão F/M diminui, se o caudal de recirculação das lamas for menor, o F/M aumenta.

A recirculação de grande parte da biomassa é muito importante, pois torna o tempo médio de residência da célula (idade das lamas) muito maior do que o t_R hidráulica (Bitton, 2005; Marecos do Monte, Santos & Barreiros, 2018).

5. Purga das lamas

As lamas secundárias não recirculadas para o reator biológico denominam-se por excesso de lamas e devem ser retiradas (purgadas) periodicamente (Marecos do Monte, Santos & Barreiros, 2018).

3. ESTUDO DE CASO

3.1 Descrição da Synthomer

A história de sucesso da Synthomer Portugal começou há 65 anos. Em 1957, com sede em Lisboa, foi constituída a Resintela (Resinas Sintéticas, Lda.), empresa antecessora à Resiquímica. Em abril de 1961, constituiu-se a Resiquímica (Resinas Químicas, S.A.) com sede inicialmente em Lisboa, e um mês depois transferida para Mem Martins. O Grupo Socer (Sociedade Central de Resinas) que detinha 50% do capital da Resiquímica, foi o grande impulsionador da empresa, promovendo maior valor acrescentado ao produto de base da sua atividade de extração da colofónia, resina do pinheiro (OMNOVA Solutions, 2020a).

A OMNOVA Solutions era uma multinacional norte-americana que comprou a Resiquímica, empresa portuguesa especializada em resinas e ligantes nas áreas de revestimentos, edificação e construção, sendo um fornecedor europeu de resinas de revestimento, com presença na Península Ibérica, França e norte de África (ECO, 2020).

Em abril de 2020, a OMNOVA Solutions, foi comprada pela Synthomer. A Synthomer, antiga Yule Catto & Co. plc, fundada em 1863, fez várias aquisições estratégicas para consolidar a sua posição como principal fornecedora global de polímeros aquosos, com posições de liderança em muitos mercados. Em 2011, comprou a PolymerLatex, com sede em Marl, Alemanha, com operações na Europa e Ásia, fabricante de polímeros especiais, incluindo látices SBR, HSSBR e NBR e uma gama de dispersões acrílicas. A OMNOVA Solutions foi a última aquisição, até o momento, confirmada em 2 abril de 2020 (Synthomer, 2021a).

As instalações da indústria possuem três modernos laboratórios, com sofisticados recursos para as suas áreas de atuação, como: controlo de qualidade, assistência técnica e investigação e desenvolvimento (OMNOVA Solutions, 2020a).

O histórico desde a fundação da Resintela em 1967 até 2020, período da aquisição da OMNOVA pela Synthomer em 2020 é apresentado na Figura 11. A ETARI da Synthomer está localizada na Rua Francisco Lyon de Castro, 282725-397 MEM MARTINS Portugal.



Figura 11. Histórico da Synthomer Portugal
(Synthomer, 2021b)

3.2 ETARI da Synthomer

O volume de ARI tratada e os indicadores da ETARI da Synthomer, analisados após todas as operações e processos de tratamentos, são apresentados na Tabela 10.

Tabela 10. Indicadores da ETARI da Synthomer
(Synthomer, 2021b)

PARÂMETROS	DESCRIÇÃO
Caudal médio de água tratada	Cerca de 120 m ³ /d
Caudal máximo de água tratada	150 m ³ /d
Fases de tratamento	Físico-químico, biológico e desinfecção
Rendimento de tratamento físico-químico	<u>SST: 84%</u>
Rendimento de tratamento biológico	<u>SST: 89%</u>
Reutilização e descarga	Indústria e coletor municipal
Regime de funcionamento	7 d/sem e 24 h/d

A ETARI da Synthomer é constituída pela linha líquida de tratamento com nível terciário, como apresentado na Figura 12.

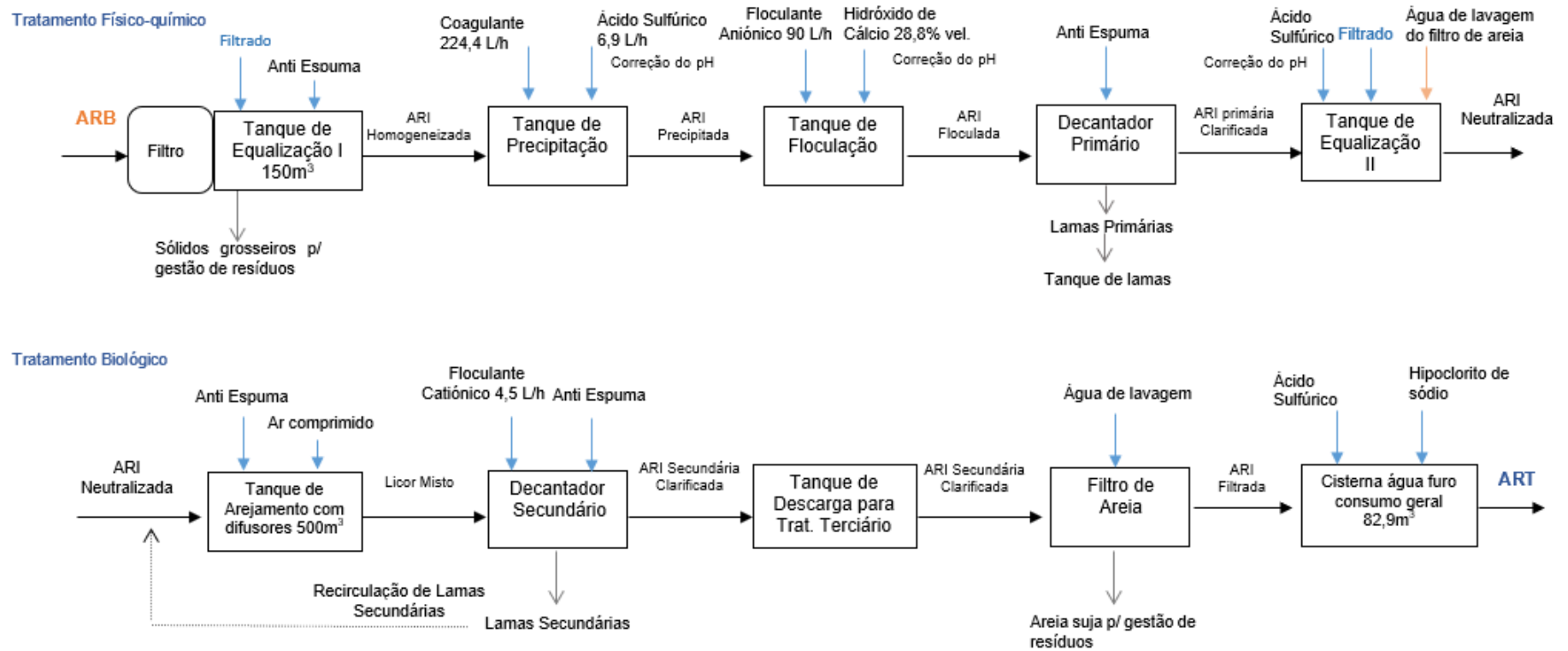


Figura 12. Esquema de tratamento da ETARI Synthomer Portugal - Fase Líquida

A ARB entra na ETARI no tanque de equalização I (Figura 13), o qual possui uma caixa perfurada para retirada dos sólidos grosseiros do efluente.

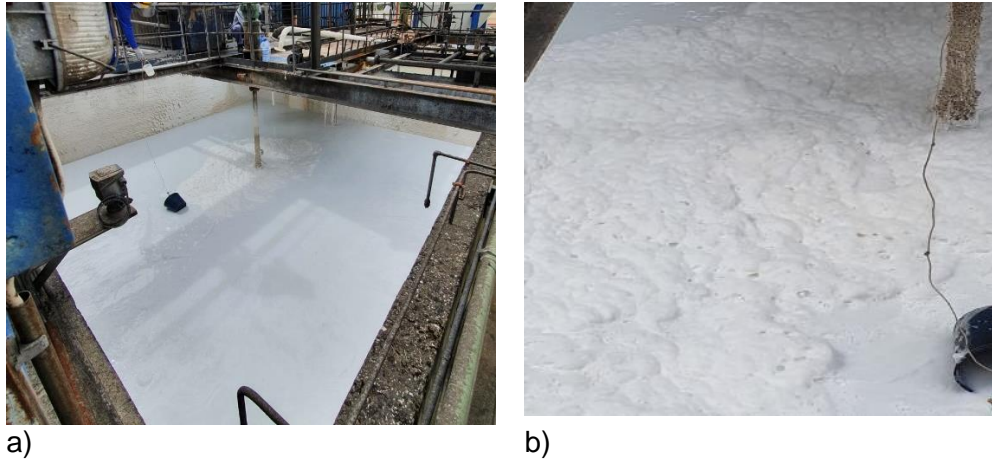


Figura 13. Tanque de Equalização I: a) vista geral e b) espumas

A equalização é uma operação que permite a homogeneização do efluente e a equalização do caudal e da carga. O tanque de equalização I tem capacidade para 150 m³, sendo equipado com agitador mecânico. Neste tanque é adicionado um agente anti-espuma para evitar a formação das espumas.

Depois de homogeneizado, o efluente é enviado para o tanque de coagulação (Figura 14 a)), onde é adicionado o ácido sulfúrico para acertar o pH e o coagulante (Kemira PAX-40). O tanque é equipado com agitação rápida para melhorar as condições da mistura. O efluente tratado é enviado para o tanque de floculação (Figura 14 b)), onde é adicionado o floculante aniônico (Superfloc 8555) para promover a formação de flocos.

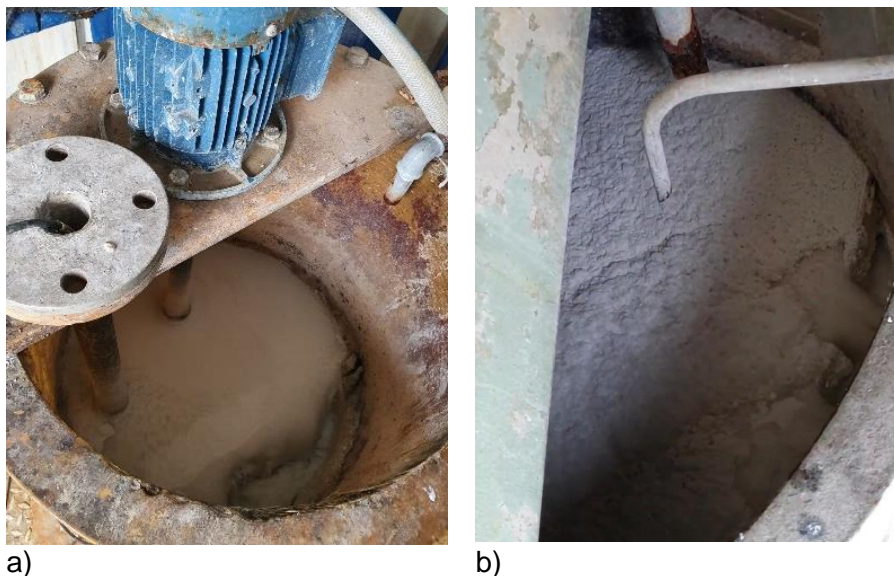


Figura 14. Tanques: a) coagulação e b) floculação

Após coagulação/floculação, a ARI é enviada para o decantador primário (Figura 15), onde ocorre a separação entre o líquido clarificado e os sólidos (lamas primárias). As lamas primárias são enviadas para o tanque de lamas mistas (Figura 16) para posterior tratamento da fase sólida juntamente com as lamas secundárias.



Figura 15. Decantador primário



Figura 16. Tanque de lamas mistas (lamas primárias e secundárias)

O líquido primário clarificado, as ocorrências do espessador de lamas e o filtrado originado do filtro prensa (Figura 17) são enviados para o tanque de equalização II (Figura 18). Devido à adição de ácido sulfúrico na coagulação, essa mistura é neutralizada com hidróxido de cálcio.



Figura 17. Filtro prensa



Figura 18. Tanque de equalização II

Após o tanque de equalização II, o líquido é enviado para o tratamento biológico. A primeira etapa é o tanque de arejamento com difusores com capacidade de 500 m³ (Figura 19). Neste tanque há a adição de agentes anti-espuma. Os difusores, através da introdução de ar-comprimido, servem para manter o nível adequado de oxigénio, o qual se dissolve na água, proporcionando condições aeróbias para que os microrganismos oxidem a MO.



Figura 19. Tanque de arejamento com difusores

Posterior ao tanque de arejamento, a ARI é direcionada por gravidade, para o decantador secundário (Figura 20), onde é adicionado o floculante catiónico (Superfloc C-496) para facilitar a deposição das lamas biológicas e consequentemente a separação da ARI clarificada (Figura 21). Certa quantidade dessas lamas são recirculadas para o tanque de arejamento e o excesso é enviado para o tratamento da fase sólida.



Figura 20. Decantador secundário



Figura 21. Tanque de descarga do decantador secundário – ARI clarificada

A ARI clarificada é enviada para o tratamento terciário. Este tratamento é realizado através dum filtro de areia para retenção de pequenas partículas em suspensão.

Por fim, a ARI filtrada é enviada para uma cisterna, onde há a adição de hipoclorito de sódio para efectuar a desinfeção. Ao fim das operações e processos de tratamento, esta ARI

tratada é adequada para ser descarregada no meio recetor ou ser reutilizada pela própria indústria.

A Synthomer, está na categoria de atividades “indústria química”, as quais estão abrangidas pelo regime jurídico da prevenção e controlo integrado da poluição, estabelecido no Decreto-Lei n.º 173/2008, de 26 de agosto e tem como autoridade competente a APA.

As ART da Synthomer apresentaram para o ano de 2021 a seguinte caracterização: pH: entre 7,1 e 8,1 e SST: <11 mg/L (Anexo III).

As ART da ETARI, estão de acordo com o Regulamento Municipal de Descarga de Águas Residuais Industriais dos Serviços Municipalizados de Água e Saneamento (SMAS) de Sintra (Regulamento n.º 213/2013), o qual cumpre com os VMA para descarga de ARI.

4. MATERIAIS E MÉTODOS

4.1 Materiais

4.1.1 ARI da Synthomer

Para a realização do presente TFM, foram recolhidas amostras de ARI diretamente do tanque de equalização I da ETARI da Synthomer, em 6 de julho de 2021. Estas amostras foram refrigeradas até serem utilizadas nos ensaios de coagulação/floculação.

4.1.2 Coagulante

O coagulante e os floculantes utilizados foram cedidos pela Synthomer.

Para o desenvolvimento do presente trabalho utilizou-se o coagulante hidroxiclrossulfato de alumínio ou solução de polihidroxiclrossulfato de alumínio. (nome comercial: Kemira PAX-40). A solução desta substância (1% v/v) possui um pH de $4,0 \pm 0,5$, podendo ser aplicada como coagulante no intervalo de pH 5,0 - 10,0 e a baixas temperaturas. Esta substância inorgânica não deve ser descarregada no meio aquático, devido a provocar um abaixamento do pH (Anexo IV – Ficha de Dados de Segurança Kemira PAX-40 – Quimitécnica 2013).

O Kemira PAX-40 é uma solução amarelada límpida, solúvel em água (a 20 °C) e insolúvel em solventes orgânicos, mantendo-se estável aproximadamente por seis meses. O Kemira PAX-40 corresponde com a norma UNE- EN 883 para o Tipo 1 “*Produtos químicos utilizados para o tratamento de água destinada ao consumo humano*”. A principal aplicação desta substância é na coagulação para o tratamento de água de abastecimento e de ARI (Quimitécnica, 2022).

As propriedades físicas e químicas do Kemira PAX-40, consoante a Ficha de Dados de Segurança (FDS) (Anexo IV), são descritas na Tabela 11.

Tabela 11. Propriedades físicas e químicas do coagulante Kemira PAX-40
(FDS - Quimitécnica, 2013)

KEMIRA PAX-40	PROPRIEDADES FÍSICAS E QUÍMICAS
Aspeto	Líquido
Cor	Amarelado
Odor	Insignificante
Ponto de ebulição	110 ± 10 °C
Ponto de congelação	-15 °C
Temperatura de decomposição	> 200 °C
pH (1% v/v)	4,0 ± 0,5
Massa volúmica (25°C)	1,21 ± 0,02 g/cm ³
Solubilidade em água	Completamente solúvel

4.1.3 Floculantes

Um dos floculante utilizados na Syntomer é o Superfloc 8555, pertencente à série Superfloc 8500 da Quimitécnica (Anexo V – Ficha de Produto Superfloc 8555 – Quimitécnica 2018). Este tipo de floculante aniónico é altamente eficaz, tem peso molecular elevado, sendo fácil preparar soluções, devido à reduzida viscosidade. Geralmente estes floculantes são indicados para operações de desidratação de lamas e de clarificação de ARU e ARI (Quimitécnica, 2018; Kemira, 2021).

O Superfloc 8555 é eficaz em doses baixas, na eliminação de sólidos e atua num amplo intervalo de pH. As propriedades físicas e químicas do Superfloc 8555, de acordo com a Ficha de Produto (Anexo V), são descritas na Tabela 12.

Tabela 12. Propriedades físicas e químicas do floculante Superfloc 8555
(Ficha de Produto - Quimitécnica, 2018)

SUPERFLOC 8555	PROPRIEDADES FÍSICAS E QUÍMICAS
Tipo	Aniónico
Aspeto	Pó granular
Cor	Branco
Carga iónica	16 – 30%
pH (solução a 0,5 %)	6,0 – 9,0
Massa volúmica aparente	0,90 g/cm ³

Outro dos floculantes utilizados na Synthomer é o Superfloc C-496, que faz parte da série C-490 (C- 491K, C- 491, C- 492, C- 494, C- 496, C- 498) – Poliacrilamida catiónica –, sendo utilizado para melhorar a velocidade de sedimentação das partículas na separação

sólido-líquido, no tratamento de ARI e água potável (Anexo VI – Ficha de Dados de Segurança Superfloc C-490 – Quimitécnica 2009).

O Superfloc C-496 é recomendado em operações de separação líquido-sólido aplicadas na clarificação da água, pois reduz os SST e a turvação da mesma (Quimitécnica, 2021). Os floculantes catiónicos também são utilizados para a desidratação das lamas secundárias do processo de tratamento biológico. De modo geral, quanto maior a proporção de lamas, maior a densidade de carga catiónica necessária no polímero (Kemira, 2021).

As propriedades físicas e químicas do Superfloc Série C-490, de acordo com a FDS (Anexo VI), são descritas na Tabela 13.

Tabela 13. Propriedades físicas e químicas do floculante Superfloc Série C-490
(FDS - Quimitécnica, 2009)

SUPERFLOC SÉRIE C-490	PROPRIEDADES FÍSICAS E QUÍMICAS
Tipo	Catiónico
Aspeto	Sólido cristalino pulverulento
Cor	Branco
Odor	Inodoro
Temperatura de autoignição	> 150 °C
Temperatura de decomposição	> 150 °C
pH (solução)	5,0 – 7,0
Massa volúmica aparente	0,75 g/cm ³
Solubilidade em água	Limitada pela viscosidade

4.2 Métodos Analíticos

4.2.1 pH

A determinação do pH de amostras de ARI foi realizada pelo Método Standard 4500-H+ B. Electrometric Method do *Standard Methods* (APHA, 2017).

Os materiais utilizados para determinação do pH foram:

- Potenciómetro da marca ORION, modelo 720 A, com elétrodo de pH e sonda de temperatura;
- Copo com amostra de ARI e barra magnética;
- Agitador eletromagnético da marca VELP (Figura 22), por forma a manter a ARI em agitação.

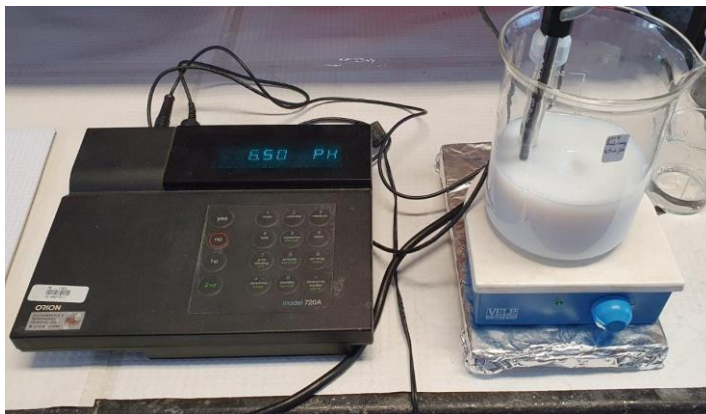


Figura 22. Equipamentos para determinação do pH

A determinação de pH foi realizada de acordo com as seguintes etapas:

- Calibrar previamente o potenciómetro com soluções-tampão de pH 4,01, 7,00 e 10,00;
- Colocar no copo a amostra de ARI, juntamente com uma barra eletromagnética;
- Colocar o copo no agitador eletromagnético;
- Medir e registar os valores de pH e temperatura mergulhando o eléctrodo e a sonda dentro da amostra de ARI;
- Entre as medições, realizar a lavagem com água destilada e a secagem do eléctrodo de pH e da sonda de temperatura.

4.2.2 Sólidos

A determinação dos sólidos de amostras de ARI foi realizada pelo Método Standard 2540 D do *Standard Methods* (APHA, 2017). Todas as análises foram feitas em triplicados.

Os ST podem ser divididos através da ignição em SFT e SVT, como referido no subcapítulo 2.3.1. Os materiais e equipamentos utilizados na determinação dos ST, SFT e SVT foram:

- Mufla HERAEUS, modelo M 110 (500 ± 50 °C) (Figura 23);
- Estufa HORO, modelo Dr. Ing. A. Hofman (103 a 105°C) (Figura 24);
- Exsicador (Figura 25);
- Banho termostatizado Concessus, modelo Memmert (Figura 26);
- Balança analítica SARTORIUS, modelo BP 210 S, (máx. 210 g) (Figura 27);
- Outro material corrente de laboratório.



Figura 23. Mufra HERAEUS



Figura 24. Estufa HORO



a)



b)

Figura 25. Cápsulas de porcelana no a) banho termostático e b) exsiccador

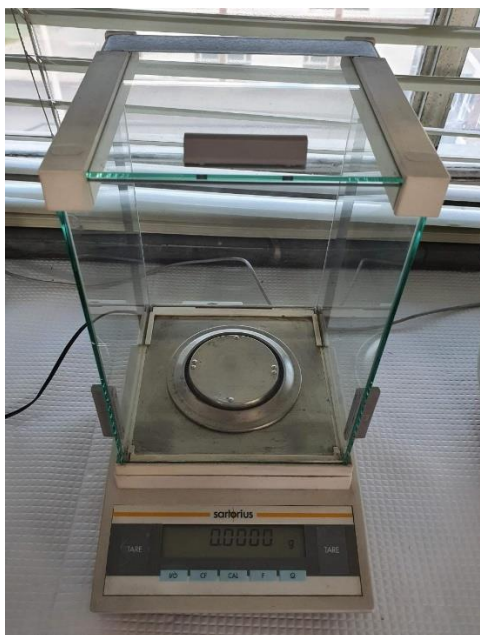


Figura 26. Balança analítica SARTORIUS

A determinação dos ST, conforme o Método Standard 2540 D, consiste em:

- Pesar a amostra numa cápsula previamente tarada, à temperatura de 500 ± 50 °C, em mufla (pois a mesma cápsula com amostra é utilizada para os ST, SFT e SVT);
- Submeter a cápsula contendo a amostra a evaporação em banho termostaticado;
- Após evaporação, submeter a cápsula a secagem a $103 - 105$ °C, em estufa.
- Após secagem, arrefecida a cápsula com amostra durante 1 h em exsiccador, até temperatura ambiente;
- Pesar até peso constante ($\pm 0,0004$ g).

Os ST da amostra de ARI foram determinados de acordo com a Expressão 7.

$$ST = \frac{(M_1 - M_0)}{V} * 1000 \quad (7)$$

Onde:

ST – ST (mg/L);

M_0 – Massa da cápsula tarada a 500 ± 50 °C (g);

M_1 – Massa da cápsula mais resíduo seco após secagem a $103-105$ °C (g);

V – Volume da amostra em cada cápsula (mL).

Após a determinação dos ST, para a determinação dos SFT deve-se seguir as etapas, conforme o Método Standard 2540 D:

- Submeter as cápsulas com as amostras a calcinação a 500 ± 50 °C;

- Arrefecer a cápsula num exsiccador por 1 h,
- Pesar até peso constante.

Obteve-se os valores de SFT de acordo com a Expressão 8.

$$SFT = \frac{(M_2 - M_0)}{V} * 1000 \quad (8)$$

Onde:

SFT – SFT (mg/L);

SVT – SVT (mg/L);

M₀ – Massa da cápsula tarada a 500 ± 50 °C (g);

M₂ – Massa da cápsula mais resíduo seco após calcinação a 550 ± 50 °C (g);

V – Volume da amostra em cada cápsula (mL).

A partir dos valores de ST e de SFT, obteve-se os valores de SVT, através da Expressão 9.

$$SVT = ST - SFT \quad (9)$$

Calculou-se a eficiência de remoção de ST, SFT e SVT a partir da Expressão 10.

$$Ef = \frac{(C_i - C_f)}{C_i} * 100 \quad (10)$$

Onde:

Ef – Eficiência de remoção (%);

C_i – Concentração inicial (mg/L);

C_f – Concentração final (mg/L).

4.2.3 Ensaios de coagulação/floculação

4.2.3.1 Nota introdutória – Jar-test

Nos ensaios de coagulação/floculação foram determinados alguns parâmetros, como: valor ótimo de pH, dose ótima de coagulante e dose ótima de floculantes, conforme apresentado na Figura 27, visando a otimização do processo de coagulação/floculação através da análise da eficiência de remoção de ST, SFT e SVT da amostra de ARI.

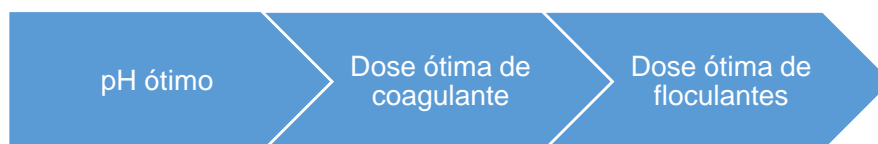


Figura 27. Etapas dos ensaios de coagulação/floculação

Os ensaios foram realizados no equipamento *Jar-test* marca PHIPPS & BIRD, modelo 7790-952B, com 4 copos de precipitação (Figura 28). O equipamento possui temporizador e controle de velocidade.



Figura 28. Equipamento de *Jar-test* marca PHIPPS & BIRD

Consideraram-se as velocidades e tempos de agitação e de sedimentação médios, dos estudos analisados na Tabela 9, subcapítulo 2.4.3.1.4. Assim, definiu-se no equipamento as velocidades de agitação de 150 rpm (mistura rápida), durante 1 min; 30 rpm (mistura lenta), durante 10 min e sedimentação após 30 min.

O tempo de sedimentação só começa a ser contabilizado em cronómetro após a paragem da rotação dos flocos. Após os 30 min, retirou-se do sobrenadante líquido clarificado o volume de amostras pretendido para posterior análise dos sólidos. O esquema genérico dos ensaios gerais de coagulação/floculação é apresentado na Figura 29.

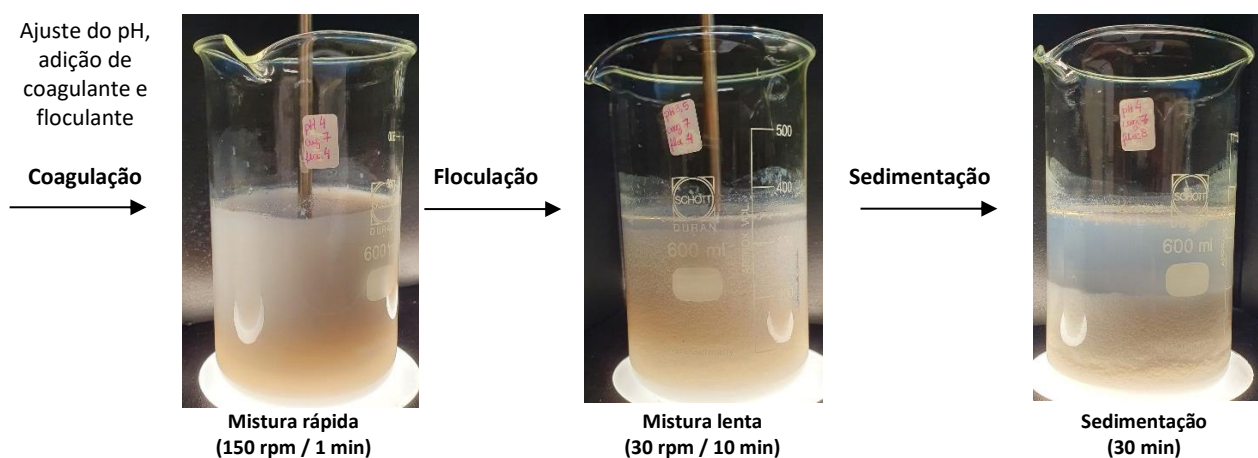


Figura 29. Ensaio de coagulação/floculação em *Jar-test*

Todos os ensaios foram realizados à temperatura ambiente ($17 \pm 2 \text{ }^\circ\text{C}$).

Conforme a literatura, antes dos Ensaios de *Jar-test*, as amostras de ARI devem ser caracterizadas físico-quimicamente por meio da análise de temperatura, pH e SST e após os Ensaios de *Jar-test*, os SST devem medidos para calcular a percentagem de remoção (Flores; Castillo; Vázquez; García, Benavides & Álvarez, 2022).

4.2.3.2 Ensaios de pH

❖ 4.2.3.2.1 Ensaio 1

Para otimizar o tratamento das ARI através do processo de coagulação/floculação, como já mencionado no subcapítulo 2.4.3.1.1, é necessário ajustar o valor de pH da ARI. A determinação do pH ótimo, foi realizada através das seguintes etapas:

- Etapa 1 – medir o pH inicial da amostra de ARI;
- Etapa 2 – colocar nos 4 copos o volume de 350 mL de amostra de ARI;
- Etapa 3 – adicionar ácido sulfúrico (0,6% H₂SO₄), através de uma bureta, até ajustar os valores de pH em cada copo para pH 4, 5, 6 e 7.

Colocaram-se os copos com o pH ajustado no *Jar-test*, programou-se o equipamento para operar em modo sequencial nas condições de velocidade mencionadas no subcapítulo 4.2.3.1. Ao fim da sedimentação, retirou-se de cada copo 25 mL de sobrenadante para determinação dos ST, SFT e SVT (Expressões 7 a 9) e cálculo da eficiência de remoção de consoante a Expressão 10.

A partir das eficiências de remoção dos sólidos, determinou-se o valor ótimo de pH.

❖ 4.2.3.2.2 Ensaio 2

Como no Ensaio 1 o pH 4 foi o que apresentou maiores eficiências de remoção, optou-se por realizar um segundo ensaio, com valores à volta do pH ótimo: 3,0; 3,5; e 4,5. O pH 3,5 apresentou uma eficiência de remoção ligeiramente superior ao do pH 4 (1,6%), mas a quantidade de ácido adicionada foi substancialmente superior (7,1 mL), como apresentado no subcapítulo 5.1, pelo que se optou pelo pH 4 para os ensaios seguintes.

Na realização do Ensaio 1 e 2, verificou-se que o volume de 350 mL de amostra utilizado, foi ligeiramente excessivo, sendo suficiente para agitação em *Jar-test* utilizar 300 mL de ARI nos ensaios seguintes.

Também se verificou que a amostra do sobrenadante clarificado, após sedimentação, de 25 mL foi ligeiramente excessivo, sendo suficiente utilizar 10 mL.

4.2.3.3 Ensaios da dose de coagulante

❖ 4.2.3.3.1 Ensaio 3

Para o Ensaio 3 considerou-se o mesmo procedimento dos Ensaios 1 e 2, exceto o ajuste de pH que foi o mesmo para todos os copos (pH 4) e a etapa seguinte que consistiu em adicionar a cada copo uma dose distinta de coagulante. Para determinação da dose ótima de coagulante, realizou-se o Ensaio 3 com volumes de coagulante de 1 a 4 mL, com intervalo de 1 mL, os quais foram medidos com auxílio duma proveta.

Os resultados deste ensaio não foram conclusivos (amostras não clarificadas), pelo que foi necessário realizar outro ensaio com volumes de coagulantes diferentes.

❖ 4.2.3.3.2 Ensaio 4

Realizou-se o Ensaio 4 de *Jar-test* com doses de coagulante superiores a 4 mL, tendo-se optado pelos valores de 5 a 8 mL, com variação de 1 mL, de acordo com o procedimento do Ensaio 3. A dose ótima de coagulante, a qual resultou em melhor eficiência de remoção de ST foi de 7 mL.

❖ 4.2.3.3.3 Ensaio 5

No Ensaio 5 repetiu-se o procedimento dos ensaios anteriores para analisar os volumes a volta do ponto ótimo, 6,5 e 7,5 mL. O volume de 7 mL de coagulante foi considerado para ensaios seguintes.

4.2.3.4 Ensaios da dose de floculantes

❖ 4.2.3.4.1 Ensaios 6 e 7

Conforme os valores ótimos obtidos nos ensaios de 1 a 5, realizou-se o Ensaio 6, para estudar o efeito da dose de floculante Superfloc C-496, com volumes a variar entre 2 e 7 mL, com intervalo de 1 mL.

O procedimento foi idêntico aos ensaios anteriores, ajuste de pH e adição de coagulante, exceto na adição do floculante. Para o Ensaio 6, a dose ótima de Superfloc C-496, a qual resultou em melhor eficiência de remoção de ST foi de 3 mL. Para o Ensaio 7 foram considerados os valores à volta do ponto ótimo de floculante do Ensaio 6, tendo sido utilizados 2,5 e 3,5 mL de floculante. O volume de 3 mL de Superfloc C-496 foi considerado como ótimo.

❖ **4.2.3.4.2 Ensaio 8 e 9**

Para o Ensaio 8, repetiu-se as condições dos Ensaio 6 e 7 com outro floculante – Superfloc 8555. A dose ótima de Superfloc 8555, a qual resultou em melhor eficiência de remoção de ST foi de 4 mL. Para o Ensaio 9 foram considerados os valores à volta do ponto ótimo de floculante do Ensaio 8, tendo sido utilizados 3,5 e 4,5 mL de floculante. O volume de 4 mL de Superfloc 8555 foi considerado como ótimo.

5. APRESENTAÇÃO E DISCUSSÃO DE RESULTADOS

5.1 Caracterização da ARI da ETARI da Synthomer

As ARI, do tanque de equalização I da ETARI, foram caracterizadas ao longo do ano de 2021, de acordo com os dados fornecidos pela Synthomer (Anexo VIII), os valores da caracterização da ARI (de janeiro e de março a julho de 2021) para pH e SST são apresentados na Tabela 14.

Tabela 14. Parâmetros de caracterização da ARI à saída do tanque de equalização I em 2021 (Anexo VIII)

2021	pH	SST (mg/L)
Janeiro	8,6 – 12,2	600 – <u>12.600</u>
Março	8,0 – <u>12,9</u>	600 – 840
Abril	<u>7,3</u> – 12,4	920 – 6.200
Mai	7,5 – 12,4	960 – 5.320
Junho	7,9 – 11,9	<u>480</u> – 3.240
Julho	8,2 – 12,3	1.080 – 2.880

De acordo com a Tabela 14, o pH variou entre 7,3 (abril) e 12,9 (março) e os SST variaram entre 480 (junho) e 12.600 mg/L (janeiro). É possível observar uma grande variação nos valores de pH e SST em cada mês, sendo que o mês com maior amplitude de valores para o pH foi o de abril e para os SST foi o de janeiro. Os valores de concentração de SST para cada mês são muito oscilantes devido aos processos industriais, como a produção de resinas e as lavagens dos equipamentos.

Essa variação também pode ser observada no estudo feito por Aniyikaiye *et al.* (2019), em que caracterizaram as ARI de cinco diferentes indústrias de produção de tintas em Lagos, Nigéria, e os valores de pH e ST para essas indústrias variaram entre 6,6 e 8,8 e entre 3.240 e 12.520 mg/L, respetivamente.

Silva (2015) caracterizou as ARI duma indústria de colas sintéticas, em Portugal, e obteve um pH de $7,9 \pm 1,5$ e uma concentração de SST de 7.797 ± 4.961 mg/L, valores idênticos às variações do presente trabalho.

A amostra de ARI alvo de estudo foi recolhida na ETARI, no dia 6 de julho, tendo-se optado por analisar mais detalhadamente os valores dos parâmetros de caracterização da mesma. Assim, no mês de julho o pH e os SST variaram entre 8,2 e 12,3 e entre 1.080 e 2.880 mg/L, respetivamente, com uma média mensal de 2.113 mg/L.

Conforme os dados fornecidos pela Synthomer, é possível calcular as eficiências de remoção de SST das ARI, após o processo de coagulação/floculação, de janeiro e de março a julho de 2021. Nos restantes meses de 2021 não foi possível determinar a eficiência de remoção de SST, devido à falta de dados ou a dados que originavam eficiências negativas.

O cálculo das eficiências de remoção de SST das ARI foi realizado, considerando os valores de SST da amostra de ARI recolhida antes da coagulação/floculação (tanque de equalização I) e após o tratamento por coagulação/floculação (tanque de equalização II) (Anexo VIII), cujos resultados são apresentados na Figura 30.

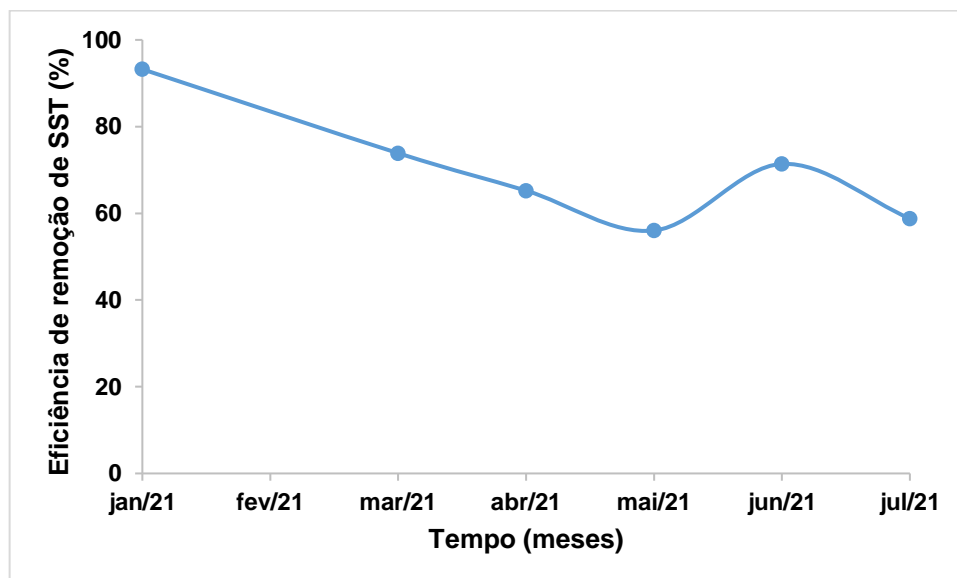


Figura 30. Eficiência de remoção de SST da ARI da Synthomer na coagulação/floculação

Na Figura 30 observa-se que a eficiência de remoção de SST do mês de julho foi de cerca de 59% e os meses com maior e menor eficiência de remoção de SST, foi janeiro com cerca de 93% e maio com cerca de 56%, respetivamente. A partir dos valores mensais (Figura 30), calculou-se eficiência de remoção média de SST, obtendo-se cerca de 70%.

A ARI alvo de estudo, como mencionado, foi primeiro caracterizada pela Synthomer (Anexo VIII), possuindo um pH de 9,6, SST de 2.800 mg/L e com uma eficiência de remoção de SST de cerca de 83%. Após a recolha da ARI, na ETARI, determinou-se no Laboratório de

Ambiente do Departamento de Engenharia Química do ISEL/IPL os seguintes parâmetros: pH, ST, SVT e SFT (Tabela 15).

Tabela 15. Caracterização da amostra de ARI do tanque de equalização I

AMOSTRA	pH	ST (mg/L)	SFT (mg/L)	SVT (mg/L)
6 de julho	7,0	11.732	822	10.910

O pH inicial da amostra de ARI alvo de estudo foi registado à volta de 7,0 (Tabela 15), como apresentado na Figura 31.

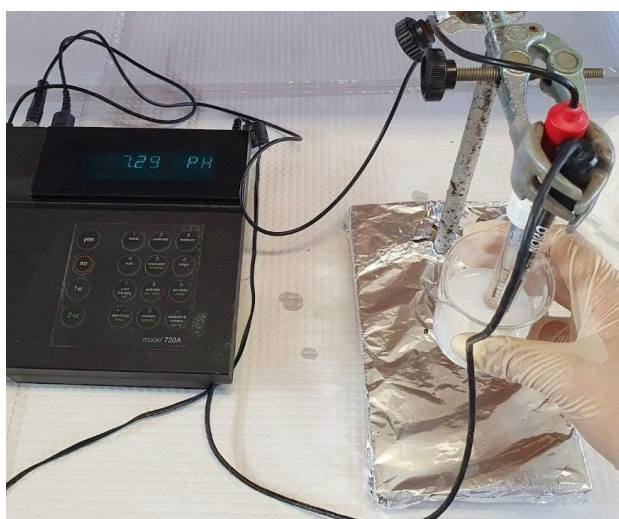


Figura 31. Determinação do pH inicial da amostra de ARI - Potenciómetro ORION 720 A

Como o valor de pH dos dados fornecidos pela empresa (cerca de 9,0) diferiu do determinado (cerca de 7,0), fez-se uma verificação do pH da amostra de ARI conservada em frigorífico após dez meses (Figura 32), para verificar o valor de pH e verificar também se a conservação da amostra tinha influência no pH.

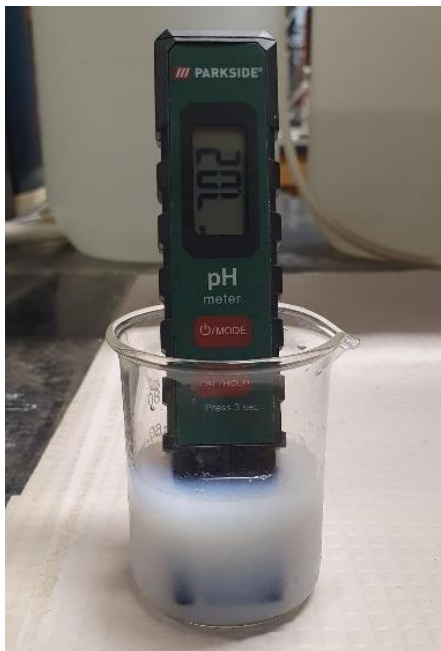


Figura 32. Verificação do pH da amostra de ARI armazenada por dez meses - Potenciómetro PARKSIDE

Conclui-se que não houve alteração do pH. O adequado armazenamento da amostra e a medição correta do pH e manuseamento dos equipamentos, representa uma mínima margem de erro ao longo dos ensaios em laboratório, tendo-se o pH mantido em cerca de 7,0.

Sendo assim, essa diferença do pH 9,0 para cerca de 7,0 da amostra alvo de estudo, deve-se possivelmente a diferentes horas de recolha e/ou variação no ponto/local de recolha da amostra de ARI dentro do tanque de equalização I, no primeiro caso, realizada pelo laboratório da empresa, e no segundo caso, realizada pelo Engenheiro da Synthomer.

Como mencionado, os valores de pH e SST de 9,0 e 2.800 mg/L, respetivamente, da amostra de ARI alvo de estudo foram fornecidos pela empresa e o valor de pH e ST de 7,0 e 11.732 mg/L, respetivamente, foram obtidos em Laboratório.

A ARI alvo de estudo apresentou valores de pH e ST semelhantes aos obtidos por Silva, Barbosa, de Paula, Romualdo & Andrade (2016), que caracterizaram a ARI numa indústria de produção de tintas acrílicas e obtiveram pH de 7,5 e ST de 10.700 mg/L.

Depois de caracterizados os SST pela Synthomer e os ST no laboratório de ambiente, obteve-se uma razão SST/ST (2.800/11.732) de 0,24 para a ARI alvo de estudo. Ramos *et al.*

(2022), após a caracterização da ARI duma indústria de papel e celulose, obtiveram uma razão SST/ST muito semelhante, sendo de $0,22 \pm 0,2$.

Borchate, Kulkarni & Kora (2012), obtiveram uma razão SST/ST de 0,28 para uma ARI de curtimenta.

Com os valores de SST e ST é possível determinar também os SDT através da Expressão 11.

$$[SDT] = [ST] - [SST] \quad (11)$$

Onde:

[ST]: Concentração dos sólidos totais (mg/L);

[SST]: Concentração dos sólidos suspensos totais (mg/L);

[SDT]: Concentração dos sólidos dissolvidos totais (mg/L).

Os resultados obtidos foram os seguintes: ST = 11.732 mg/L, SST = 2.880 mg/L e SDT = 8.852 mg/L.

Aniyikaiye *et al.* (2019), caracterizaram cinco diferentes indústrias de tintas em Lagos, Nigéria, e obtiveram os valores de ST, SST e SDT como apresentados na Tabela 16.

Tabela 16. Sólidos da ARI de cinco diferentes indústrias de tintas

(Aniyikaiye *et al.*, 2019)

INDÚSTRIA	SÓLIDOS		
	ST (mg/L)	SST (mg/L)	SDT (mg/L)
A	9.070	8.090	980
B	2.960	2.470	490
C	3.240	2.400	840
D	12.520	10.280	2.240
E	5.800	5.070	730

De acordo com Aniyikaiye *et al.* (2019), o alto nível de SST pode ser resultado da presença de partículas inorgânicas como pigmentos e aditivos presentes na tinta e que altas concentrações de SST e SDT nas águas podem causar cancro.

As ETARI são importantes instrumentos de proteção ambiental, tendo por objetivo a redução da carga poluente das ARI. Deste modo, considerou-se a Expressão 12 para o cálculo da carga de poluente (Marecos do Monte *et al.*, 2016).

$$\text{Carga poluente} \left(\frac{\text{kg}}{\text{d}} \right) = \frac{[\text{poluente}] \left(\frac{\text{g}}{\text{m}^3} \right) \times Q \left(\frac{\text{m}^3}{\text{d}} \right)}{1000 \left(\frac{\text{g}}{\text{kg}} \right)} \quad (12)$$

Onde:

[poluente]: Concentração do poluente (g/m³);

Q: Caudal (m³/d).

Para a amostra de ARI alvo de estudo foram determinadas as cargas poluentes, em termos de ST e SST. Deste modo, consideraram-se: o caudal tratado pela ETARI da Synthomer de 120 m³/d (Tabela 10), uma concentração de SST de 2.800 g/m³ e de ST de 11.732 g/m³, obtendo-se as cargas de SST de 336 kg/d e de ST de 1.408 kg/d.

Brito (2010), caracterizou amostras de ARI duma Indústria têxtil e obteve uma concentração de SST de 29,5 g/m³. Considerando o caudal médio de 5.400 m³/d (ETAR de Ermesinde), calculou-se uma carga poluente de SST de 159 kg/d. Para a indústria de construção civil a concentração de SST foi de 154,5 g/m³ e o caudal médio de 9.700 m³/d (ETAR de Campos) calculou-se a carga poluente de 1.498 kg/d.

Os valores de carga poluente entre 159 e 1.498 kg/d abrangem o apresentado no presente trabalho de 336,0 kg/d.

Justino (2006), apresentou as cargas poluentes para os SST da ARI de ETARI de diferentes zonas industriais. As freguesias de Cartaxo e Vila Chã de Ourique, possuem 61 indústrias, dentre elas a maioria no setor alimentar. A avaliação da carga poluente dessas indústrias para SST foi de 101,6 kg/d. A freguesia de Vale da Pedra possui 4 indústrias, sendo três do setor alimentar e uma de fabricação de produtos químicos. A avaliação da carga poluente de SST dessas indústrias foi de 2,7 kg/d.

Uma variação na carga poluente entre 2,7 e 101,6 kg/d não abrange o valor do presente trabalho possivelmente ao facto de serem maioritariamente indústrias alimentares.

5.2 Ensaios 1 e 2 de pH

A escolha da gama dos valores de pH a serem analisados, foi baseada em estudos científicos, em que realizaram o ajuste de pH. Por exemplo: Som *et al.* (2021), obtiveram melhores resultados na remoção de SST para pH 5,0 em comparação com pH de 6,0 a 9,0 da ARI duma indústria de tingimento.

Djeffal *et al.* (2021), obtiveram melhores resultados na clarificação do sobrenadante para pH 3,5 em comparação com o pH 7,5 das AR lixivantes.

Borchate, Kulkarni & Kora (2012), trataram por coagulação/floculação uma ARI de curtimenta e concluíram que em pH 4,0 a eficiência de remoção de SST, CQO e de cor aumentou, mas que essa eficiência reduziu à medida que o pH aumentou para 9,0.

No subcapítulo 4.2.3.2 - Ensaio 1 e 2, realizou-se a medição do pH das amostras de ARI recolhidas no tanque de equalização I, para posterior ajuste. No Ensaio 1 analisou-se as eficiências de remoção de ST, para os valores de pH de 3,0 a 7,0 com variação de 1.

Os valores de pH inicial ($7,19 \pm 0,20$) e final e o volume de ácido utilizado são apresentados na Tabela 17.

Tabela 17. Ensaio 1 – pH inicial e final das amostras de ARI e volume de H₂SO₄ adicionado

COPO	pH INICIAL	VOLUME DE H ₂ SO ₄ ADICIONADO (mL)	pH FINAL
1	7,0	35,2	4,0
2	7,4	25,3	5,0
3	7,0	15,3	6,0
4	7,2	1,4	7,0

Para pH de 4 obteve-se uma eficiência de remoção mais elevada (ponto ótimo) para os ST (24,2%), pelo que, realizou-se o Ensaio 2 para repetir as condições operatórias com os valores de pH de 3,0, 3,5 e 4,5.

Os valores de pH inicial ($7,21 \pm 0,20$) e final e o volume de ácido utilizado são apresentados na Tabela 18.

Tabela 18. Ensaio 2 – pH inicial e final das amostras de ARI, volume de H₂SO₄ adicionado

COPO	pH INICIAL	VOLUME DE H ₂ SO ₄ ADICIONADO (mL)	pH FINAL
5	7,4	22,4	4,5
6	7,0	42,3	3,5
7	7,4	45,9	3,0

Os valores de eficiência de remoção de ST, SFT e SVT em função do pH, referente as Tabelas 17 e 18, são apresentados na Figura 33.

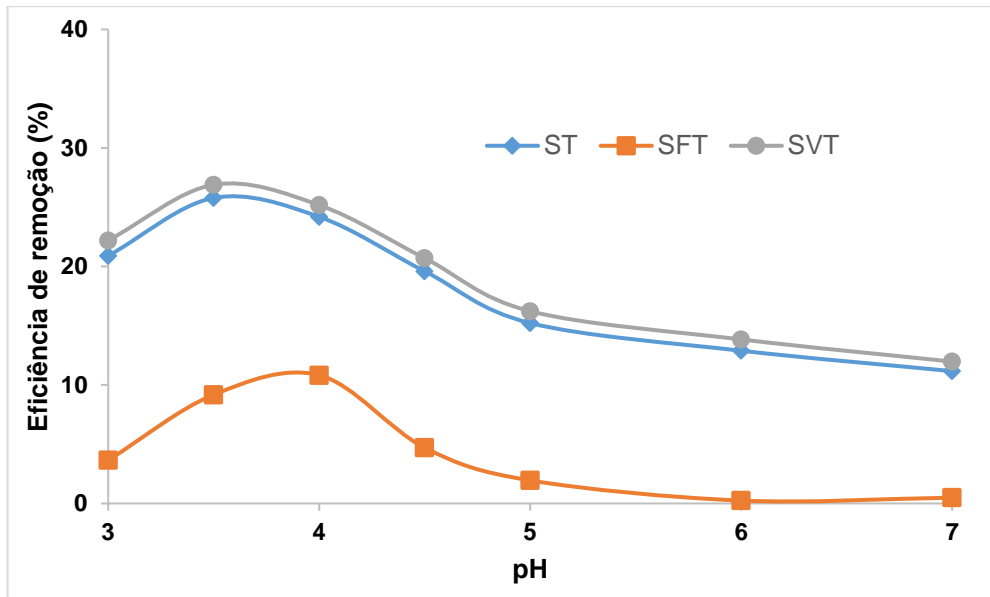


Figura 33. Ensaios 1 e 2 – Eficiência de remoção em função do pH

Na Figura 33 é possível observar que o pH 3,5 apresentou uma eficiência de remoção para os ST de 25,8%, ligeiramente superior ao pH 4,0 de 24,2% (1,6% menor), mas a quantidade de ácido adicionada foi substancialmente superior (7,1 mL), pelo que se optou pelo pH 4,0 para os ensaios seguintes. Mesmo que seja o pH 3,5 o ponto ótimo, não se justifica a descarga de ARI com um pH tão baixo e o uso de maiores quantidades de ácido sulfúrico, face a uma eficiência de remoção próxima para pH 4,0.

Nos ensaios para o pH utilizou-se ácido sulfúrico diluído (0,6%) previamente preparado em laboratório a partir do ácido sulfúrico concentrado (96%) idêntico ao utilizado pela empresa, pelo que, o volume ácido necessário foi de 0,00625 L para 1 L de água.

Para calcular os volumes e os custos por dia de ácido sulfúrico para alcançar pH de 3,5 e 4,0, foram consideradas as informações apresentadas na Tabela 19.

Tabela 19. Parâmetros considerados para o cálculo de ácido sulfúrico utilizado

PARÂMETROS	VALORES
H₂SO₄ (0,6%) para pH 4,0	0,0352 L/0,350 L → 0,1005 L/L
H₂SO₄ (0,6%) para pH 3,5	0,0423 L/0,350 L → 0,1208 L/L
H₂SO₄ (96%) para pH 4,0	0,000655 L/L → 78,57 L/d*
H₂SO₄ (96%) para pH 3,5	0,000787 L/L → 94,42 L/d*

* A considerar caudal de 120 m³/d de ARI

A fim de calcular a redução de custos que a escolha do pH 4,0 oferece face ao pH 3,5, considerou-se as informações de custo estimado do L do ácido sulfúrico e o custo diário para alcançar ambos os valores de pH, conforme apresentado na Tabela 20.

Tabela 20. Custo do H₂SO₄ utilizado para alcançar pH 3,5 e 4,0

PARÂMETROS	VALORES
Custo estimado do H ₂ SO ₄ (96%)	9,00 €/L
Custo H ₂ SO ₄ para pH 4,0	707,10 €/d
Custo H ₂ SO ₄ para pH 3,5	849,80 €/d

De acordo com a Tabela 20, considerar o pH 4,0 em vez do pH 3,5 possibilita redução de 142,6 €/d. Além de apresentar benefícios económicos, permite também ter menores impactes ambientais.

5.3 Ensaios 3 a 5 – dose de coagulante variação na dose de Kemira PAX 40

Os ensaios foram realizados no equipamento *Jar-test*, como mencionado no subcapítulo 4.2.3.1. Dentre as referências apresentadas na Tabela 9 (subcapítulo 2.4.3.2), verificou-se que a velocidade de agitação rápida variou entre 100 e 350 rpm (média de 175 rpm e mediana de 150 rpm), com uma duração entre 0,5 e 15 min (média de 2,8 min e mediana de 2,0 min).

A velocidade de agitação lenta variou entre 20 e 200 rpm (média de 49 rpm e mediana de 30 rpm), com duração de 5 e 30 min (média de 16 min e mediana de 15 min) e uma sedimentação com duração entre 5 e 60 min (média de 35 min e mediana de 30 min).

O tempo de sedimentação pode ter uma grande variação nos valores, pois é influenciado por vários fatores, como por exemplo, o uso de floculantes. Zampeta *et al.* (2022), caracterizaram ARI de tintas de impressão e analisaram a eficiência de remoção da cor, SST e CQO no processo de coagulação/floculação em duas situações: usando apenas o coagulante PAX e o PAX mais floculante aniónico. Em ambos os casos obtiveram eficiências entre os 96,0 e 98% para todos os parâmetros, diferindo apenas no tempo de sedimentação, que no primeiro caso foi de 2 h e no segundo caso foi de 5 min.

Geralmente no decantador primário pode-se ter t_R da água a volta das 2 h. Esse tempo deve ser suficiente para que a partícula sedimente ao longo da altura durante o tempo. Este parâmetro varia inversamente com a eficiência de remoção (Marecos do Monte *et al.*, 2016),

ou seja, a utilização de floculante para acelerar a sedimentação das partículas é importante na otimização do processo de coagulação/floculação.

Assim, após analisar em laboratório as médias e medianas de cada caso, definiu-se no equipamento as velocidades de agitação de 150 rpm (mistura rápida), durante 1 min; 30 rpm (mistura lenta), durante 10 min e sedimentação após 30 min.

Conforme visto no subcapítulo 4.2.3.3.1 - Ensaio 3, para diferentes doses de coagulante, analisou-se os volumes de 1 a 4 mL de coagulante, com variação de 1 mL. Os copos utilizados no Ensaio 3, após a sedimentação, são apresentados na Figura 34.



Figura 34. Ensaio 3 – Doses de coagulante (1 a 4 mL)

Na Figura 34 é possível observar que, após uma análise visual, em nenhum dos 4 copos se obteve uma amostra clarificada, ou seja, os volumes de coagulante, não permitiram o desenvolvimento desejável de flocos, inviabilizando a sedimentação da maior parte dos sólidos. A amostra com 1 mL de coagulante é a mais turva e a amostra com 4 mL de coagulante é a que apresenta a maior sedimentação dos sólidos suspensos. Como no Ensaio 3 as amostras não ficaram completamente clarificadas, optou-se por não realizar a determinação dos sólidos, e efetuar o Ensaio 4, com maiores volumes de coagulante.

No Ensaio 4 (subcapítulo 4.2.3.3.2) utilizou-se os volumes de 5 a 8 mL de coagulante, com variação de 1 mL. A sequência do ensaio de *Jar-test*: início da mistura rápida, fim da mistura lenta e sedimentação após 30 min é apresentada nas Figuras 35 a 37.

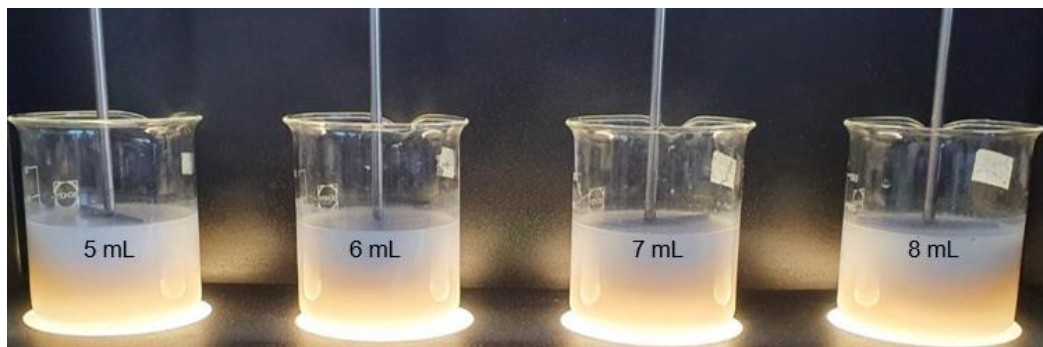


Figura 35. Ensaio 4 – Início da mistura rápida

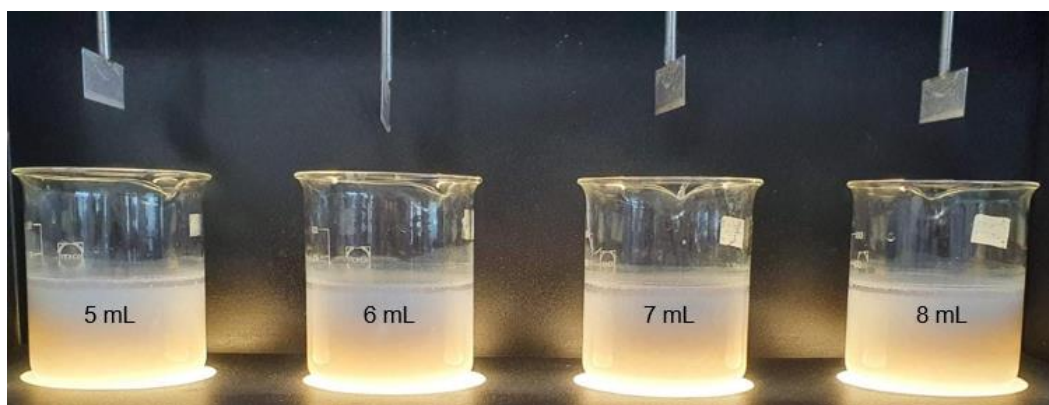


Figura 36. Ensaio 4 – Fim da mistura lenta

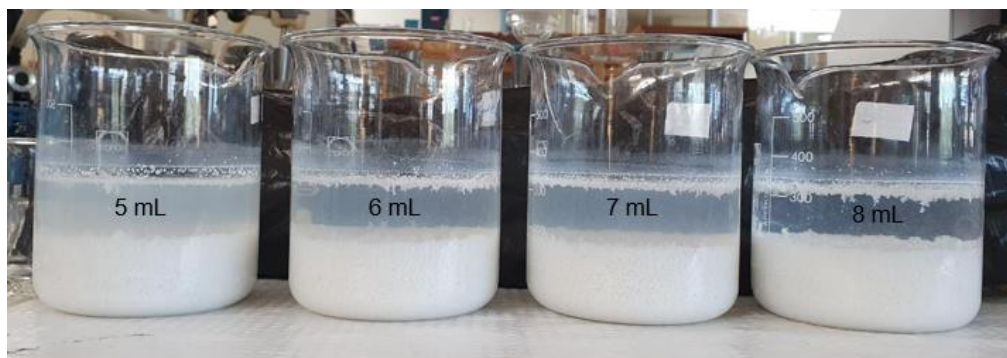


Figura 37. Ensaio 4 – Após 30 min de sedimentação

Ao fim da sedimentação, retirou-se de cada copo 10,0 mL de sobrenadante para determinação dos ST, SFT e SVT, conforme as Expressões 7 a 9, e cálculo da eficiência de remoção, de acordo com a Expressão 10.

A dose ótima de coagulante, para a qual se obteve maior eficiência de remoção de ST foi de 7,0 mL (ponto ótimo). Realizou-se ainda o Ensaio 5, com os volumes a volta do ponto ótimo, 6,5 e 7,5 mL, respetivamente, resultando em menores eficiências de remoção em ST,

quando comparados a 7,0 mL. É possível observar as diversas doses analisadas nos Ensaio 4 e 5 na Figura 38.

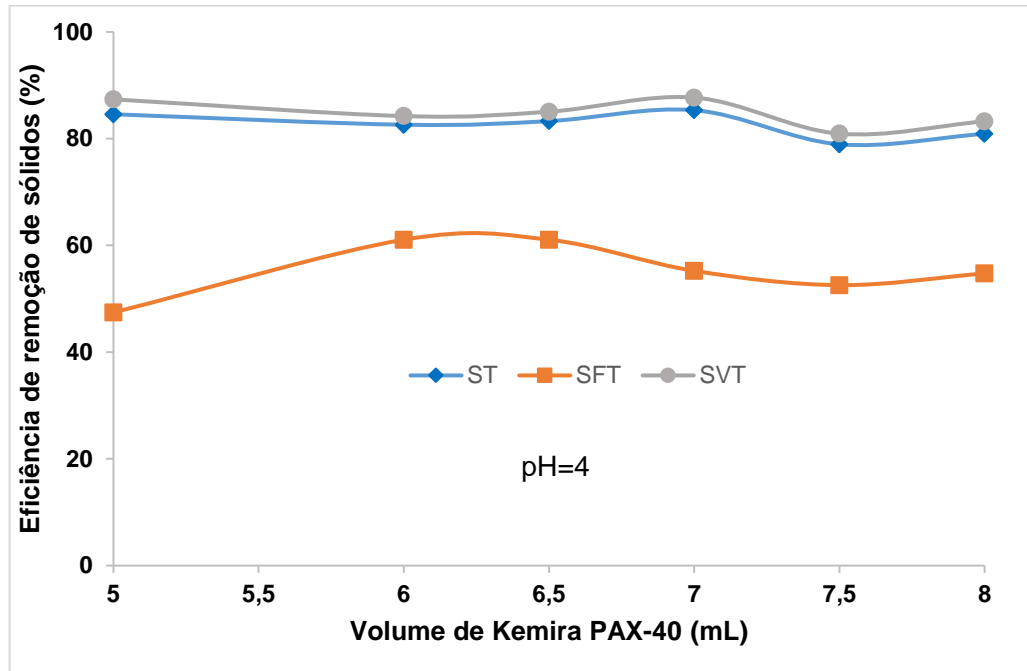


Figura 38. Ensaio 4 e 5 - Eficiência de remoção em função da dose de coagulante Kemira PAX-40

Observa-se na Figura 38 que o ponto ótimo para eficiência de remoção de ST, encontra-se nos 7,0 mL de coagulante, com 85,3%.

Huzir, Aziz, Ismail, Mahmood, Umor & Muhammad (2019), trataram por coagulação/floculação uma ARI de produção de óleo de palma e obtiveram uma eficiência remoção de ST de cerca de 85% com coagulante sulfato de alumínio, uma remoção idêntica a obtida no presente trabalho.

Abadi, Ebrahimi, Ghaneian, Mokhtari, Salmani & Taleb (2016), apresentaram uma eficiência de remoção na mesma ordem de grandeza. Neste estudo foram utilizados cinco coagulantes (cloreto férrico, sulfato ferroso, sulfato férrico, sulfato de alumínio e cloreto de polialumínio (PAX)), tendo-se obtido melhor resultado com PAX, correspondente à remoção de 89,8% de ST da ARI da indústria da produção de telhas.

5.4 Ensaio da dose de flocculantes

5.4.1 Ensaio 6 e 7 – variação na dose de Superfloc C-496

No presente trabalho analisou-se os efeitos dos dois flocculantes que a Synthomer utiliza na ETARI, o Superfloc 8555 (flocculante aniónico) e o Superfloc C-496 (flocculante catiónico).

Atualmente a empresa utiliza o flocculante aniónico no tratamento físico-químico e o flocculante catiónico no tratamento biológico. Pelo que, optou-se também por analisar o efeito do Superfloc C-496 na eficiência de remoção de sólidos no tratamento físico-químico das ARI, visto que a FDS de Produto do Superfloc C-496 (Anexo VI) informa: “produto é utilizado para melhorar a velocidade de sedimentação das partículas na separação sólido-líquido no tratamento de água potável, industrial e de efluentes.”

Com os valores de pH e volume de coagulante definidos, analisou-se nos Ensaio 6 e 7 (subcapítulo 4.2.3.4.1) as variações nas doses do flocculante Superfloc C-496.

Geralmente, baixas doses de flocculante são suficientes para atingir alta eficiência remoção (Borchate, Kulkarni & Kora, 2012), pelo que, no Ensaio 6, se iniciou as análises entre 2 e 7 mL, com variação de 1 mL de Superfloc C-496, tendo-se obtido o ponto ótimo em 3 mL, com 87,1%. No Ensaio 7 analisou-se os pontos 2,5 e 3,5 mL sendo estes os valores a volta do ponto ótimo – melhor eficiência de remoção.

Os resultados para eficiência de remoção dos sólidos são apresentados na Figura 39.

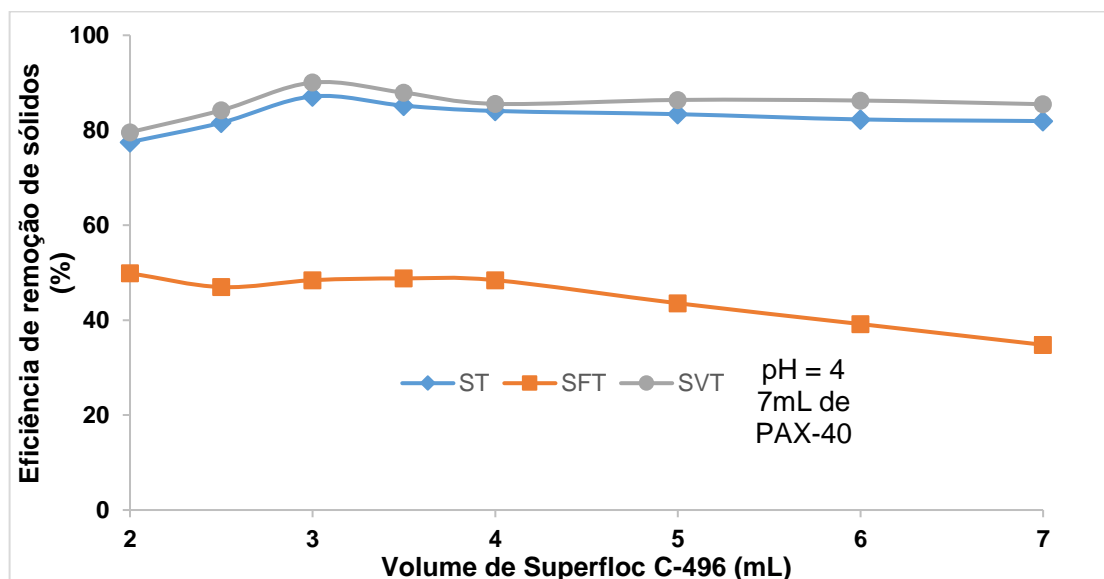


Figura 39. Ensaio 6 e 7 – Eficiência de remoção em função da dose de flocculante Superfloc C-496

Conforme analisado na Figura 39, obteve-se uma eficiência máxima de 87,1% (ponto ótimo) para 3 mL de Superfloc C-496.

Essa pequena variação no resultado de 85,1 % (apenas com coagulante) para 87,1%, com o uso do floculante catiónico, pode ser explicada pela carga positiva, visto que para fins físico-químicos no tratamento de ARI é recomendado o uso de floculante aniônicos.

A utilização do floculante Superfloc C-496 foi apenas para analisar a eficiência dum floculante catiónico no processo de coagulação/floculação, contudo sabe-se que a ETARI da Synthomer utiliza este floculante no tratamento secundário. Deste modo os resultados para eficiência de remoção da empresa são com base na utilização do floculante aniônico Superfloc 8555, no processo de tratamento físico-químico.

Haydar & Aziz (2009), comprovaram uma melhor eficiência do floculante catiónico (C-496) face ao floculante aniônico (A-100), bem como uma reduzida produção de lamas, no processo de coagulação/floculação para o tratamento duma ARI de curtumes. A combinação do coagulante sulfato de alumínio com o C-496 resultou numa eficiência de remoção de SST de 93,5%, e numa produção de lamas de 40 mL/L. A combinação do sulfato de alumínio com o A-100 resultou numa remoção de SST de 96,3%, e numa produção de lamas de 30 mL/L.

5.4.2 Ensaio 8 e 9 – variação na dose de Superfloc 8555

O Ensaio 8 (subcapítulo 4.2.3.4.2) foi realizado nas mesmas condições dos Ensaio 6 e 7, com variação entre 2 e 7 mL de Superfloc 8555. O ensaio de *Jar-test* após 30 min de sedimentação, com variação na dose de floculante é apresentado na Figura 40.

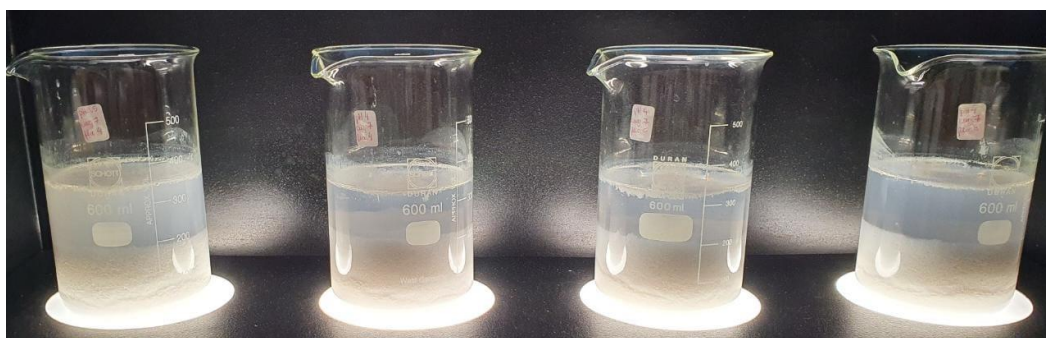


Figura 40. Ensaio 8 – Variação na dose de floculante Superfloc 8555

Durante o ensaio de *Jar-test* para análise da dose de floculante, é possível analisar nitidamente a formação dos flocos durante a mistura lenta da amostra, conforme apresentado na Figura 41.

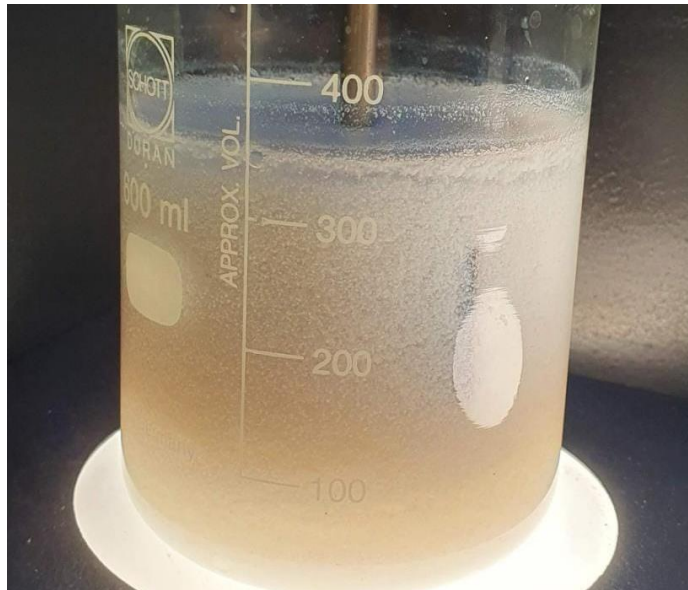


Figura 41. Ensaio 8 – Formação dos flocos durante mistura lenta

No Ensaio 8, obteve-se melhores resultados na eficiência de remoção de SST com 4 mL de floculante, sendo de 92,2%. Pelo que, realizou-se o Ensaio 9 com os volumes de 3,5 e 4,5 mL, respetivamente, os quais não apresentaram melhores resultados. Os resultados para eficiência de remoção dos sólidos são apresentados na Figura 42.

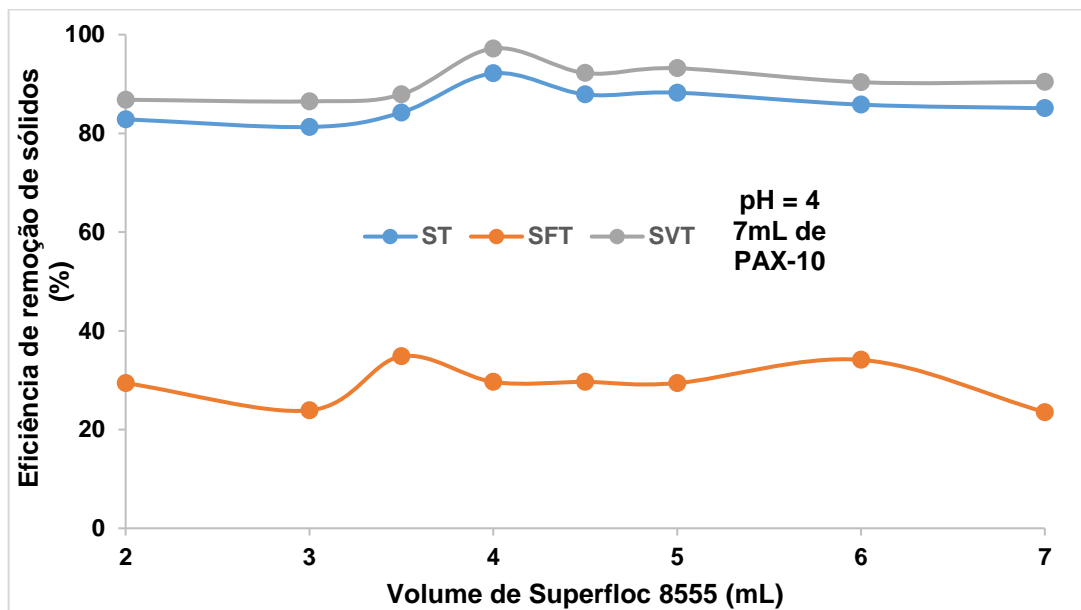


Figura 42. Ensaio 8 e 9 – Eficiência de remoção em função da dose de floculante Superfloc 8555

Conforme observado na Figura 42, obteve-se uma eficiência máxima de remoção para os ST de 92,2% para 4 mL de Superfloc 8555.

Esse resultado pode ser também observado num estudo feito por Sher; Malik & Liu (2013), que trataram uma ARI polimérica por coagulação/floculação, com coagulante sulfato de alumínio e floculante aniônico com o objetivo de unir as partículas coloidais desestabilizadas e formar flocos de maior dimensão para facilitar a sedimentação. Ao final dos ensaios obtiveram uma eficiência de remoção de SST de 91%.

Zampeta *et al.* (2022), também obtiveram eficiência de remoção de SST semelhante ao otimizarem o processo de coagulação/floculação no tratamento de ARI de tintas de impressão, resultando numa eficiência de 96% utilizando coagulante PAX e floculante aniônico.

Para possibilitar a discussão dos valores de eficiências de remoção de SST, na coagulação/floculação, utilizando apenas coagulante face aos resultados obtidos quando se adiciona floculante ao tratamento, considerou-se alguns dos dados das diversas referências apresentadas na Tabela 9 (subcapítulo 2.4.3.2). Os valores de eficiência de remoção de SST para os processos de coagulação/floculação com e sem floculante são apresentados na Tabela 21.

Tabela 21. Eficiências de remoção de SST na coagulação/floculação em função do floculante

EFICIÊNCIAS DE REMOÇÃO DE SST (%)			
Apenas coagulante	Referência	Coagulante e floculante	Referência
94,0	Flores <i>et al.</i> , 2022	97,0¹	Zampeta <i>et al.</i> , 2022
57,0	Som <i>et al.</i> , 2021	92,0²	Mailler <i>et al.</i> , 2020
91,2	Gökçek e Özdemir, 2020	99,0	Silva, 2015
17,7	Abadi <i>et al.</i> , 2016	91,0	Sher <i>et al.</i> , 2013
45,0	Borchate <i>et al.</i> , 2012	80,0	Borchate <i>et al.</i> , 2012
91,2	Silva, 2010	97,0	Hazourli <i>et al.</i> , 2012
94,0	Aziz <i>et al.</i> , 2007		

¹ 92 representa a média entre 85 e 99 mencionados na referência

² 97 representa a média entre 96 e 98 mencionados na referência

Observa-se na Tabela 22 que as eficiências de remoção de SST variaram entre 17,7 e 94%, com uma média de cerca de 70% nos tratamentos sem floculante, uma média inferior ao obtido no presente trabalho, e variaram entre 80 e 99%, com uma média de cerca de 93 % nos tratamentos em que se utilizam o floculante como auxiliar do processo, uma média semelhante ao obtido no presente trabalho.

Quando Borchate, Kulkarni & Kora (2012), utilizaram apenas coagulante PAX (600 mg/L) na coagulação/floculação obtiveram uma eficiência de remoção de SST de 45%. Ao adicionarem 65 mg/L de floculante como auxiliar do processo obtiveram um aumento na eficiência de cerca 80 %.

Com a otimização concluída, tem-se que a concentração de ST da ARI passou de 11.732 para 920 mg/L, conforme Tabela 22.

Tabela 22. Parâmetros analisados antes e após coagulação/floculação

ARI	SST* (mg/L)	ST (mg/L)	SST/ST	SFT (mg/L)	SVT (mg/L)
Antes da coagulação/floculação	2.800	11.732	0,24	822	10.910
Após coagulação/floculação	490	920	0,53	598	322

*Dados fornecidos pela Synthomer

A partir dos valores apresentados na Tabela 22, calculou-se as eficiências de remoção final de SST, ST, SFT e SVT de 82,5, 92,2, 30 e 97%, respetivamente.

Como mencionado no subcapítulo 5.1, a razão SST/ST para a ARI antes da coagulação/floculação é de 0,24. Ao fim dos Ensaios e com os valores finais de ST tem-se que esta razão passou para 0,53. Considerando os resultados obtidos por Ramos *et al.* (2022), que após o tratamento da ARI numa indústria de papel e celulose, obtiveram uma redução na razão SST/ST de $0,22 \pm 0,20$ para $0,10 \pm 0,20$, esperava-se assim, uma redução no presente trabalho, também, para cerca de 0,10.

Para obter uma razão de 0,10, a empresa deverá reduzir os SST para cerca de 92 mg/L - razão SST/ST ($92/920$) = 0,10, - como exemplificado na Tabela 23.

Tabela 23. Análise da razão SST/ST antes e após a coagulação/floculação

ARI	SST (mg/L)	ST (mg/L)	SST/ST
Antes da coagulação/floculação (prático)	2.800	11.732	0,23
Após coagulação/floculação (prático)	<u>490</u>	920	0,53
Após coagulação/floculação (teórico)	<u>92</u>	920	<u>0,10</u>

Conforme observado na Tabela 23, para obter uma razão SST/ST de cerca de 0,10, comumente obtida após a coagulação/floculação, além da redução de ST de 11.732 para 920 mg/L, (92,2%) a indústria poderá reduzir os SST de 2.800 para 92 mg/L (97%) face aos 490 mg/L (82,5%).

De acordo com o Regulamento n.º 213/2013, que verifica as características das ARI à entrada do sistema de drenagem municipal, o VMR para o SST é 300 mg/L e o VMA é 1000 mg/L. Deste modo, para a amostra alvo de estudo, uma redução de SST para cerca de 92 mg/L, após o processo de coagulação/floculação, possibilitaria alcançar mais facilmente o recomendado pela lei ao final de todos os tratamentos da ETARI.

Os valores de eficiência de remoção de ST máximos descritos ao final de cada Ensaio podem ser verificados Figura 43.

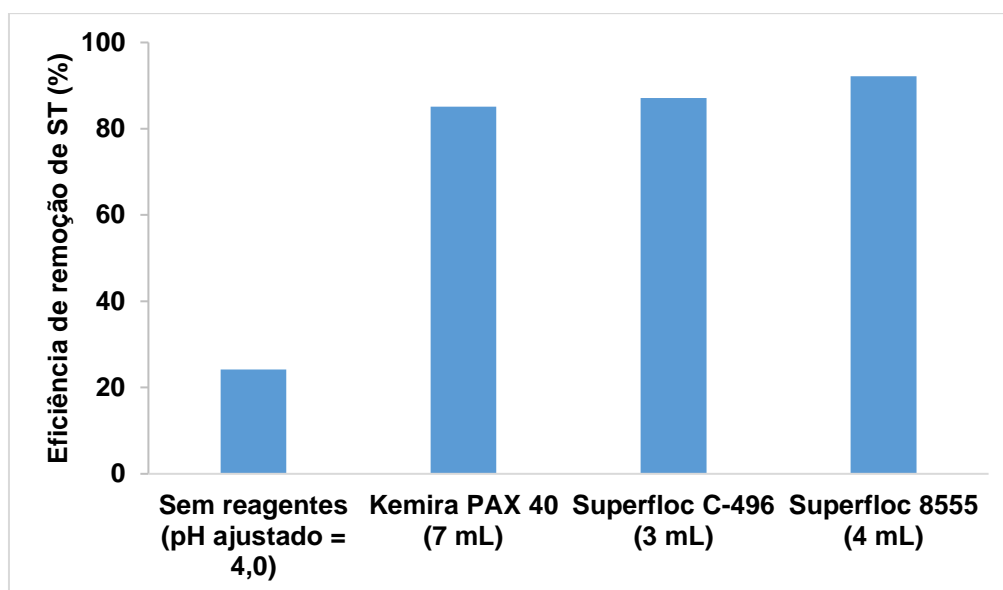


Figura 43. Evolução da eficiência de remoção de ST no processo de coagulação/floculação

A partir da análise da Tabela 22 e da Figura 43 conclui-se que o uso de reagentes no processo de tratamento físico-químico de coagulação/floculação é bastante vantajoso na eficiência de remoção de SST, ST, SFT e SVT da ARI e também na redução da carga poluente. De acordo com a Expressão 11, obteve-se uma redução da carga poluente de ST de 1.407,8 para 110,4 kg/d, o que representa também os 92,2%.

De acordo com a Tabela 10, a Synthomer possui uma eficiência geral de remoção de SST de 84% ao final do tratamento físico-químico, e de 89% ao final do tratamento biológico. Valores a baixo das médias apresentadas nas referências analisadas na Tabela 9 (subcapítulo 2.4.3.2).

Das referências em que se utilizaram floculante as eficiências de remoção de SST foram elevadas. Zampeta *et al.* (2022) utilizaram coagulante PAX e poliacrilamida aniónica no tratamento de ARI de produção de tintas de impressão e obtiveram uma eficiência de remoção de SST de cerca de 97%.

Silva (2015) obteve uma eficiência de remoção de SST de quase 100% com coagulante PAX-18 e floculante Ambifloc 560.

Borchate, Kulkarni & Kora (2012) relataram em seu estudo que a máxima eficiência de remoção foi obtida com a adição de floculante em comparação apenas com o uso de coagulante, tendo um aumento de cerca de 80% na eficiência de SST.

6. CONCLUSÕES E PERSPETIVAS FUTURAS

O presente trabalho teve como objetivo a otimização de parte da ETARI de uma indústria química (Synthomer, indústria de resinas e especialidades químicas), através da otimização do processo de coagulação/floculação na remoção de sólidos da amostra de ARI, visando a sustentabilidade em termos económicos e socioambientais.

Conforme os indicadores da empresa, ao final do tratamento físico-químico a eficiência de remoção geral de SST é de 84%. Para o dia da recolha da amostra alvo de estudo, consoante dados da empresa, a concentração inicial e final (antes e após coagulação/floculação) de SST foi de 2.800 e 490 mg/L, respetivamente, resultando numa eficiência de remoção de SST de 82,5%. Deste modo foram estudados os efeitos do pH, da dose de coagulante e da dose e tipo de flocculantes, visando otimizar este tratamento.

Nos ensaios para pH obteve-se uma eficiência de remoção máxima foi de 25,8% para pH 3,5. Contudo, verificou-se que não se justificava a utilização de maiores volumes de ácido, uma vez que as eficiências de remoção não eram significativamente superiores quando comparado ao pH 4,0 (24,2%). A considerar também que o pH de 3,5 é extremamente baixo para o posterior tratamento biológico e para a descarga no meio recetor, no caso se o tratamento parasse após a coagulação/floculação, apresentando um consumo de ácido 1,6% mais elevado comparado ao pH 4,0, resultando em maiores problemas ambientais e maiores custos em reagentes. Pelo que, se optou por utilizar o pH 4,0 para os ensaios seguintes, com uma eficiência semelhante e uma redução de custos de 142,6 €/d.

Nos ensaios para diferentes doses de coagulante, obteve-se uma eficiência máxima de 85,3% para 7 mL de Kemira PAX-40 (23,3 mL/L) e nos ensaios para diferentes doses de flocculantes, obteve-se uma eficiência máxima de 87,1% para 3 mL Superfloc C-496 (10,0 mL/L) e de 92,2% para 4 mL de Superfloc 8555 (13,3 mL/L).

Demonstrou-se com os resultados dos ensaios que, o ajuste dos parâmetros do pH, da dose ótima de coagulante e dose ótima e tipo de flocculantes levaram à otimização do processo de coagulação/floculação na eficiência remoção dos ST e da carga poluente em 92,2%.

Assim, verifica-se que é possível conseguir uma razão SST/ST de 0,10 (comummente obtida nas referências analisadas) após a coagulação/floculação. Para isto, além da redução de ST de 11.732 para 920 mg/L, (92,2%) a indústria poderá reduzir os SST de 2.800 para 92 mg/L (97%) face aos 490 mg/L (82,5%) já obtidos.

Ao final dos nove ensaios realizados e a partir dos resultados obtidos, conclui-se que a coagulação/floculação é viável e apresenta elevadas eficiências de remoção de sólidos. Verifica-se uma poupança através da redução do consumo de ácido sulfúrico, e através da utilização do floculante de menor custo entre os dois cedidos pela empresa. As condições operatórias ótimas obtidas podem ser implementadas na indústria, visto que todos os reagentes são atualmente utilizados na ETARI.

Como perspetivas futuras de trabalho, apresentam-se as seguintes sugestões:

- Otimizar os tempos e velocidades de agitação nos ensaios de coagulação/floculação (*Jar-test*), visando a economia de energia e tempo;
- Estudar a eficiência de remoção de sólidos e de outros parâmetros com outras opções de coagulantes e floculantes, efetuando a avaliação económica;
- Analisar a produção de lamas, no processo de coagulação/floculação, visando benefícios económicos e ambientais no tratamento, valorização e destino final deste subproduto.

REFERÊNCIAS

ABADI, T. Z. M.; EBRAHIMI, A. A.; GHANEIAN, M. T.; MOKHTARI, M.; SALMANI, M. H.; TALEB, P. (2016). Performance Evaluation of Tile Wastewater Treatment with Different Coagulants. *Journal of Environmental Health Sustainable Development*. 1(1), 18-27. Disponível em: <https://www.researchgate.net/publication/319666016> (Acedido em: 15 de setembro de 2022).

ALKAYA, E.; DEMIRER, G. N. (2015). Reducing water and energy consumption in chemical industry by sustainable production approach: a pilot study for polyethylene terephthalate production. *Journal of Cleaner Production*. Elsevier. 99, 119-128. doi.org/10.1016/j.jclepro.2015.02.087.

ALVES, C. (2010). *Tratamento de Águas de Abastecimento*. 3rd Ed. Porto: Publindústria.

ANIYIKAIYE, T. E.; OLUSEYI, T.; ODIYO, J. O.; EDOKPAYI, J. N (2019). Physico-Chemical Analysis of Wastewater Discharge from Selected Paint Industries in Lagos, Nigeria. *International Journal of Environmental Research Public Health*, 16, 1235; doi:10.3390/ijerph16071235.

AMBRÓSIO, F. S.; BILA, D. M.; SANTOS, A. S. P. (2017). Avaliação técnica da utilização de membranas de ultrafiltração para reuso de efluente oriundo de industria farmacêutica (estudo de caso). *Congresso ABES. FENASAN*. Obtido em: <https://abesnacional.com.br/XP/XP-EasyArtigos/Site/Uploads/Evento36/TrabalhosCompletoPDF/II-429.pdf> (Acedido em: 25 de janeiro de 2022).

ANDRADE, L. H. (2011). Tratamento de efluente de indústria de laticínios por duas configurações de biorreator com membranas e nanofiltração visando o reuso. Dissertação de Mestrado. Universidade Federal de Minas Gerais. Obtido em: <http://www.smarh.eng.ufmg.br/defesas/987M.PDF> (Acedido em: 18 de maio de 2021).

APA (2019). Relatório do Estado do Ambiente (REA). Agência Portuguesa do Ambiente. Obtido em: <https://sniambgeoviewer.apambiente.pt/GeoDocs/geoportaldocs/rea/REA2019/REA2019.pdf> (Acedido em: 26 de novembro de 2020).

APA (2021). Relatório do Estado e do Ambiente (REA) 2020/21. Agência Portuguesa do Ambiente. Obtido em: <https://sniambgeoviewer.apambiente.pt/GeoDocs/geoportaldocs/rea/REA2020/REA2020.pdf>

(Acedido em: 26 de novembro de 2020).

APHA (2017). *Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater*. American Public Health Association; American Water Works Association 23rd Ed. Water Environment Federation. Washington, D.C.

APIC (2020). Relatório Social e Ambiental 2020 - A Indústria de Curtumes Europeia. Associação Portuguesa dos Industriais de Curtumes. Obtido em: <https://www.euroleather.com/doc/SER/A%20Industria%20de%20Curtumes%20Europeia%20-%20Relatorio%20Social%20e%20Ambiental%202020%20-%20PT%20web.pdf> (Acedido em: 29 de março de 2022).

ARAÚJO, K. S.; MALPASS, G. R. P.; URIAS, P. M.; CUNHA, P. C. R. (2014). Processos oxidativos avançados: fundamentos e aplicações no tratamento de águas residuais e efluentes industriais. V Congresso Brasileiro de Gestão Ambiental, Minas Gerai, Brasil. 1–9. Obtido em: <https://www.ibeas.org.br/congresso/Trabalhos2014/II-033.pdf> (Acedido em: 16 de dezembro de 2021).

ARIUNBAATAR, J.; PANICO, A.; ESPOSITO, G.; PIROZZI, F.; LENS, P, N, L. (2014) Pretreatment methods to enhance anaerobic digestion of organic solid waste, *Applied Energy*, 123, 143–156. doi: 10.1016/j.apenergy.2014.02.035

ASHRAFI, O.; YERUSHALMI, L.; HAGHIGHAT, F. (2015). Wastewater treatment in the pulp-and-paper industry: A review of treatment processes and the associated greenhouse gas emission. *Journal of Environmental Management*, 158, 146–157. doi: 10.1016/j.jenvman.2015.05.010.

AWALEH, M. O.; SOUBANEH, Y. D. (2014). Waste Water Treatment in Chemical Industries: The Concept and Current Technologies. *Journal of Waste Water Treatment & Analysis*, 05(01). doi: 10.4172/2157-7587.1000164.

AYED, L.; KSIBI, I. E.; CHAREF A.; MZOUGH R. E. (2021). Hybrid coagulation-flocculation and anaerobic-aerobic biological treatment for industrial textile wastewater: pilot case study. *Journal of the Textile Institute*, 112(2), 200–206. doi: 10.1080/00405000.2020.1731273.

AZIZ, H. A.; ALIAS, S.; ADLAN, M. N.; ASAARI, F. H.; ZAHARI, M. S. (2007). Colour removal from landfill leachate by coagulation and flocculation processes. *Bioresource Technology*, 98, 218–220. Obtido em: <https://reader.elsevier.com/reader/sd/pii/S0960852405005390?token=6F92BA518192A3F638DA0ED69E6A3D858ABBC14D67123F03BCF0F9181B4A6DF1F4C4592123F570693153B>

10EAC57C85C&originRegion=eu-west-1&originCreation=20220124131520 (Acedido em 23 de janeiro de 2021).

BITTON, G. (2005). *Wastewater Microbiology*: (3rd.Ed.). John Wiley & Sons, Inc., Flórida, EUA. doi: 10.1002/9780470901243.

BORBA, L. R. (2001). Viabilidade do uso da Moringa oleífera Lam no Tratamento Simplificado de Água para Pequenas Comunidades. Dissertação de Mestrado. Sub-Programa Universidade Federal da Paraíba. Obtido em: <https://www.yumpu.com/pt/document/view/38659392/viabilidade-do-uso-da-moringa-oleifera-lam-no-tratamento-> (Acedido em: 19 de novembro de 2020).

BOURANENE, S.; SEDIRA, N.; FIEVET, P.; ATTIA, N. (2015). Treatment of paint wastewater by coagulation process. *Filtration+Separation*. 42–45. doi: 10.1016/S0015-1882(15)30184-1.

BORCHATE, S. S.; KULKARNI, G. S.; KORE, S. V.; KORE, V. S. (2012). Application of coagulation/flocculation for vegetable tannery wastewater. *International Journal of Engineering Science and Technology*. nº. 05, v. 4, 1944-1948. Disponível em: <https://www.researchgate.net/publication/236002526> (Acedido em: 10 de setembro de 2022).

BRITO, A. F. F. (2010). Caracterização Qualitativa e Quantitativa dos Efluentes Industriais Existentes no Sistema de Drenagem das Estações de Tratamento de Águas Residuais de Campo e Ermesinde. Dissertação de Mestrado. Faculdade de Engenharia da Universidade do Porto. Obtido em: <https://repositorio-aberto.up.pt/bitstream/10216/59470/1/000145023.pdf> (Acedido em: 15 de dezembro de 2020).

BUCHS, A.; CALVO-MENDIETA, I.; PETIT, O.; ROMAN, P. (2021). Challenging the ecological economics of water: Social and political perspectives. *Ecological Economics*. 190, 107176. doi: 10.1016/j.ecolecon.2021.107176.

CACHEIRA, C. S.; SANTOS, J. P. S.; FARIA, J. P. N.; VARANDAS, M. M.; SILVA, M. F. C. R. P.; COSTA, M. A. P. (2012). Processo de coagulação-floculação. Unidade curricular de Projecto. Mestrado Integrado de Engenharia do Ambiente. Faculdade de engenharia da Universidade do Porto. 1–20. Obtido em: https://paginas.fe.up.pt/~projfeup/bestof/12_13/files/REL_MIEA102_02.PDF (Acedido em: 30 de novembro de 2021).

CAETANO, L. (1996). Indústria e Ambiente: conflito permanente?. *Cadernos de Geografia* nº 15, 35–42. FLUC, Coimbra, Portugal Obtido em: <https://digitalis->

dsp.uc.pt/bitstream/10316.2/40508/1/Industria%20e%20ambiente%20Conflito%20permanent e.pdf (Acedido em: 02 de dezembro de 2021).

CARDOSO, J. (2013). Influência da indústria de laticínios num processo global de tratamento de água. Dissertação de Mestrado. Escola Superior Agrária do Instituto Politécnico de Bragança. Obtido em: <https://bibliotecadigital.ipb.pt/handle/10198/9184> (Acedido em: 07 de julho de 2021).

CETESB (2015). Guia Técnico Ambiental de Curtumes. Companhia Ambiental do Estado de São Paulo. 2ª. Ed. Obtido em: <https://cetesb.sp.gov.br/camaras-ambientais/wp-content/uploads/sites/21/2013/12/Guia-T%C3%A9cnico-Ambiental-de-Curtumes-v2015.pdf> (Acedido em: 25 de março de 2022).

CHAN, Y. J.; CHONG, M. F.; LAW, C. L.; HASSELL, D. G. (2009). A review on anaerobic-aerobic treatment of industrial and municipal wastewater. *Chemical Engineering Journal*. 155, 1–18. doi: 10.1016/j.cej.2009.06.041.

CHELLIAPAN, S.; MAHAT, S. B.; DIN, M. F. M.; YUZIR, A.; OTHMAN, N. (2012). Anaerobic Digestion of Paper Mill Wastewater. *Iranica Journal of Energy & Environment*. 85-90. doi: 10.5829/idosi.ijee.2012.03.05.14.

CHEREMISINOFF, N. P. (2002). *Handbook of Water and Wastewater Treatment Technologies*. Pollution Engineering. EUA. Butterworth-Heinemann.

DAIGGER, G. T. (2009). Evolving Urban Water and Residuals Management Paradigms: Water Reclamation and Reuse, Decentralization, and Resource Recovery. *Water Environment Research*, 81(8), 809–823. doi: 10.2175/106143009x425898.

DAVIS, M. L., (2010). *Water and Wastewater Engineering - Design Principles and Practice*. McGraw-Hill Companies, Inc. New York.

Decreto-Lei n.º 77/2021, de 27 de agosto. Diário da República n.º 167, 1.ª série, 24-46.

Decreto-Lei n.º 119/2019, de 21 de agosto. Diário da República n.º 159, 1.ª série, 21-44.

Decreto-Lei n.º 152/1997, de 19 de junho. Diário da República n.º 139, 1.ª série A, 2959-2966. Ministério do Ambiente.

Decreto-Lei n.º 173/2008, de 26 de agosto. Diário da República n.º 164, 1.ª série I.

DIAS, J. A. F. (2011). Tratamento de Efluentes da Indústria Farmacêutica por

Processos Avançados de Oxidação Engenharia Química. Dissertação de Mestrado. Escola Superior de Tecnologia e Gestão do Instituto Politécnico de Bragança. Obtido em: https://bibliotecadigital.ipb.pt/bitstream/10198/2851/3/Dias_Jorge.pdf (Acedido em: 20 de novembro de 2021).

DJEFFAL, K.; BOURANENE, S.; FIEVET, P.; DÉON, S.; GHEID, A. (2021). Treatment of controlled discharge leachate by coagulation-flocculation: influence of operational conditions, *Separation Science and Technology*, 56(1), 168–183. doi: 10.1080/01496395.2019.1708114.

ECO (2020). Gigante americana de resinas instala-se em Portugal. Compra Resiquímica. *ECO Economia Online*. Obtido em: <https://eco.sapo.pt/2018/09/26/gigante-americana-de-resinas-instala-se-em-portugal-compra-a-resiquimica/> (Acedido em: 26 de novembro de 2020).

FAGUNDES, R. M. S. (2009). Utilização da drenagem ácida de minas como reagente para tratamento do lixiviado do aterro sanitário de Campo Bom-RS: Estudos de coagulação e reação de Fenton. Dissertação de Mestrado. Universidade Federal do Rio Grande do Sul. Obtido em: http://bdtd.ibict.br/vufind/Record/URGS_53105d33b2d7d3bddfb2860174c5921b (Acedido em: 17 de julho de 2021).

FESETE (2012). Manual de Caracterização, Avaliação e Prevenção dos Riscos e Doenças Profissionais no Setor dos Curtumes. Federação dos Sindicatos dos Trabalhadores Têxteis, Lanifícios, Vestuário, Calçado e Peles de Portugal. Obtido em: [https://www.act.gov.pt/\(pt-PT\)/Publicacoes/ProjetosApoiados/2012/Documents/Manual%20FESETE-%20caracteriza%C3%A7%C3%A3o%20avalia%C3%A7%C3%A3o%20e%20preven%C3%A7%C3%A3o%20dos%20riscos%20e%20doen%C3%A7as%20profissionais%20no%20setor%20dos%20curtumes%20\(vers%C3%A3o%20Final\).pdf](https://www.act.gov.pt/(pt-PT)/Publicacoes/ProjetosApoiados/2012/Documents/Manual%20FESETE-%20caracteriza%C3%A7%C3%A3o%20avalia%C3%A7%C3%A3o%20e%20preven%C3%A7%C3%A3o%20dos%20riscos%20e%20doen%C3%A7as%20profissionais%20no%20setor%20dos%20curtumes%20(vers%C3%A3o%20Final).pdf). (Acedido em: 25 de janeiro de 2022).

FLORES, M. M. A.; CASTILLO, N. A. M.; VÁZQUEZ, V. A.; GARCÍA, R. G.; BENAVIDES, A. C.; ÁLVAREZ, C. C. (2022). Evaluation of a biocoagulant from devilfish invasive species for the removal of contaminants in ceramic industry wastewater. *Scientific Reports*. 12:9917. Nature Portfolio. <https://doi.org/10.1038/s41598-022-14242-6>.

FORTUNATO, A. I. C. (2014). Ocorrência de Diclofenac, Ibuprofeno e Paracetamol em águas residuais em Portugal. Dissertação de Mestrado. Faculdade de Farmácia da Universidade de Coimbra, Portugal. Obtido em:

<https://estudogeral.sib.uc.pt/bitstream/10316/28942/1/Ana%20Fortunato.pdf> (Acedido me: 25 de março de 2022)

FREITAS, K. R. (2002). Caracterização e reuso de efluentes do processo de beneficiamento da indústria têxtil. Dissertação de Mestrado. Universidade Federal de Santa Catarina. Obtido em: <https://repositorio.ufsc.br/xmlui/bitstream/handle/123456789/84344/181231.pdf?sequence=1&isAllowed=y> (Acedido em: 25 de março de 2022).

FREITAS, T. K. F. S.; OLIVEIRA, V. M.; SOUZA, M. T. F.; GERALDINO, H. C. L.; ALMEIDA, V. C.; FÁVARO, S. L.; GARCIA, J. C. (2015). Optimization of coagulation-flocculation process for treatment of industrial textile wastewater using okra (*A. esculentus*) mucilage as natural coagulant, *Industrial Crops and Products*, 76, 538–544. doi: 10.1016/j.indcrop.2015.06.027.

GARCEZ, L. N. (2004). *Manual de procedimentos e técnicas laboratoriais voltados para análises de águas e esgotos sanitário e industrial*, Escola Politécnica da Universidade de São Paulo. Obtido em: [http://www.leb.esalq.usp.br/leb/disciplinas/Fernando/leb360/Manual de Tecnicas de Laboratorio_Aguas e Esgotos Sanitarios e Industriais.pdf](http://www.leb.esalq.usp.br/leb/disciplinas/Fernando/leb360/Manual%20de%20Técnicas%20de%20Laboratório%20Agua%20e%20Esgoto%20Sanitário%20e%20Industriais.pdf) (Acedido em: 10 de Dezembro de 2021).

GÖKÇEK, Ö. B.; ÖZDEMİR, S. (2020). Optimization of the Coagulation–Flocculation Process for Slaughterhouse Wastewater Using Response Surface Methodology, *Clean - Soil, Air, Water*, 48(7–8), 1–12. doi: 10.1002/clen.202000033.

GOLOB, V.; VINDER, A.; SIMONIČ, M. (2005). Efficiency of the coagulation/flocculation method for the treatment of dyebath effluents, *Dyes and Pigments*, 67(2), 93–97. doi: 10.1016/j.dyepig.2004.11.003.

HAYDAR, S.; AZIZ, J. A. (2009). Coagulation–flocculation studies of tannery wastewater using combination of alum with cationic and anionic polymers. *Journal of Hazardous Materials. Elsevier*. 168, 1035-1040 doi:10.1016/j.jhazmat.2009.02.140.

HAZOURLI, S.; ZIATI, M.; BENREDJEM Z.; DELIMI, R.; BOUDIBA, L. (2012). Analysis of Wastewater Loaded with Paint Before and After Treatment of Coagulation-Flocculation, *Arabian Journal for Science and Engineering*, 37(4), 897–903. doi: 10.1007/s13369-012-0219-0.

HENDRICKS, D. (2011). *Fundamentals of Water Treatment Unit Processes*. Physical, Chemical and Biological. CRC Press, Taylor & Francis Group. doi: 10.1142/p063.

HOWE, K. J.; HAND, D. W.; CRITTENDEN, J. C.; TRUSSELL, R. R.; TCHOBANOGLOUS, G. (2012). *Principles of water treatment*. New Jersey: John Wiley & Sons.

HUZIR, N. M.; AZIZ, M. M. A.; ISMAIL, S. B.; MAHMOOD, N. A. M.; UMORD, N. A.; MUHAMMADA, S. A. F. S. (2019). Optimization of coagulation-flocculation process for the palm oil mill effluent treatment by using rice husk ash. *Industrial Crops & Productis* 139. 1-9 doi: <https://doi.org/10.1016/j.indcrop.2019.111482>.

JUSTINO, M. F. (2006). Descarga de águas residuais industriais nos sistemas públicos. Caso de estudo: município do Cartaxo. Dissertação de Mestrado. Faculdade de Ciências e Tecnologia da Universidade Nova de Lisboa, Portugal. Obtido em: <https://run.unl.pt/handle/10362/1147> (Acedido em: 20 de dezembro de 2021).

Kemira (2021). Chemical flocculants. Obtido em: <https://www.kemira.com/products/chemical-flocculants/> (Acedido em: 19 de dezembro de 2021).

KUNUKCU, Y. K. (2005). Kinetics of wet air oxidation (WAO) of alcaloide factory wastewater, *Journal of Environmental Science and Health - Part A Toxic/Hazardous Substances and Environmental Engineering*, 40(4), 793–803. doi: 10.1081/ESE-200048270.

LEE, C. S.; ROBINSON, J.; CHONG, M. F. (2014). A review on application of flocculants in wastewater treatment, *Process Safety and Environmental Protection*, 92(6), 489–508. doi: 10.1016/j.psep.2014.04.010.

LI, Y.; MA, C. (2015). Circular economy of a papermaking park in China: A case study. *Journal of Cleaner Production*, 92, 65–74. <https://doi.org/10.1016/j.jclepro.2014.12.098>.

LIN, S. D. (2007). *Water and Wastewater Calculations Manual (2nd Ed.)*. McGraw-Hill Companies, Inc. USA.

MACCZAK, P.; KACZMAREK, H.; ZIEGLER-BOROWSKA, M.; WEGRZYNOWSKA-DRZYMALSKA, M.; BURKOWSKA-BUT, A. (2022). The Use of Chitosan and Starch-Based Flocculants for Filter Backwash Water Treatment. *Materials*, 15, 1-21, 1056. <https://doi.org/10.3390/ma15031056>.

MAILLER, R.; MÈCHE, P.; SUVIGNET, P.; AZIMI, S.; ROCHER, V. (2020). Normalization of wastewater coagulation-flocculation trials and implications in terms of variability in treatment performance and comparison of commercial coagulants. *Environmental Technology*, 42(25). doi: 10.1080/09593330.2020.1771433.

MANENTI, D. R.; MÓDENES, A. N.; SOARES, P. A. ESPINOZA-QUIÑONES, F. R.; BOAVENTURA, R. A. R.; BERGAMASCO, R.; VILAR, V. J. P. (2014). Assessment of a multistage system based on electrocoagulation, solar photo-Fenton and biological oxidation processes for real textile wastewater treatment. *Chemical Engineering Journal*. 252, 120-130. <http://dx.doi.org/10.1016/j.cej.2014.04.096>.

MARECOS DO MONTE, H.; SANTOS, M. T.; BARREIROS, A. M.; ALBUQUERQUE A., (2016) *Tratamento de Águas Residuais - Operações e Processos de Tratamento Físico e Químico*. Curso Técnico n.º 5. ERSAR. ISEL UBI.

MARECOS DO MONTE, H.; SANTOS, M. T.; BARREIROS, A. M. (2018) *Tratamento de águas residuais - Processos de Tratamento Biológico*. Curso Técnico n.º 6. ERSAR. ISEL.

MARTINS, C. M. T.; MENDES, M. G. T.; ABREU, J. M.; ALMEIDA, J. P. L.; LIMA, J. P.; LIMA, I. P. (2010). *Hidrologia urbana - Conceitos básicos*. Curso Técnico 1. ERSAR.

MENEZES, U. G.; KNEIPP, J. M.; BARBIERI L. A.; GOMES, C. M. (2011). Gestão da inovação para o desenvolvimento sustentável: comportamento e reflexões sobre a indústria química. *Revista de Administração e Inovação*, n.º 4, v. 8, 88-116 doi: 10.5773/rai.v8i4.660.

METCALF & EDDY (2003). *Wastewater Engineering - Treatment and Reuse* (4th Ed.). Hong Kong: McGraw-Hill Companies, Inc.

METHNENI, N.; ANTHONISSEN, R.; MAELE, J. V.; TRIFA, F.; VERSCHAEVE, L.; MANSOUR, H., B. (2020). Assessment of natural coagulants to remediate Tunisian textile wastewater by combining physicochemical, analytical, and toxicological data. *Environmental Science and Pollution Research*, 27(32), 40088–40100. doi: 10.1007/s11356-020-10000-1.

MIRZA, N., R.; HUANG, R.; DU, E., PENG, M.; PAN, Z.; DING, H.; SHAN, G.; LING, L.; XIE, Z. (2020). A review of the textile wastewater treatment technologies with special focus on advanced oxidation processes (AOPs), membrane separation and integrated AOP-membrane processes. *Desalination and Water Treatment*. doi: 10.5004/dwt.2020.26363.

MOJIRI, A.; AZIZ, H. A. (2014). Municipal Landfill Leachate Treatment Techniques: An Overview. *Wastewater Engineering: Advanced Wastewater Treatment Systems*. doi: 10.12983/1-2014-03-01.

NAIR, K., S.; MANU, B.; AZHONI, A. (2021). Sustainable treatment of paint industry wastewater: Current techniques and challenges. *Journal of Environmental Management*. 296, 113105. doi: 10.1016/j.jenvman.2021.113105.

NASSER, M. S.; JAMES, A. E. (2006). The effect of polyacrylamide charge density and

molecular weight on the flocculation and sedimentation behaviour of kaolinite suspensions, *Separation and Purification Technology*, 52(2), 241–252. doi: 10.1016/j.seppur.2006.04.005.

OMNOVA Solutions (2020a). OMNOVA Solutions - Laboratórios. Obtido em: <https://www.resiquimica.pt/site/index.php?lang=pt&a=quem-somos-laboratorios> (Acedido em: 13 novembro de 2020).

OMNOVA Solutions (2020b). OMNOVA Solutions - Website da Resiquímica. Obtido em: <https://www.resiquimica.pt/site/index.php?lang=pt&a=home> (Acedido em: 13 de novembro de 2020).

ONET, C. (2010). Characteristics of the Untreated Wastewater Produced By Food Industry. *Analele Universității din Oradea, Fascicula: Protecția Mediului*, V XV, 709–714. Obtido em: <http://citeseerx.ist.psu.edu/viewdoc/download?doi=10.1.1.457.9378&rep=rep1&type=pdf> (Acedido em: 17 de janeiro de 2022).

PAQUES (2020). Leading in biological wastewater and gas treatment. Obtido em: <https://br.paques.nl/aplicaces/other/reutilizacao-da-agua> (Acedido em: 26 de novembro 2020).

Parlamento Europeu (2020). O impacto da produção e dos resíduos têxteis no ambiente (infografia). Direção-Geral da Comunicação, 1-7. Obtido em: https://www.europarl.europa.eu/pdfs/news/expert/2020/12/story/20201208STO93327/20201208STO93327_pt.pdf (Acedido em 29 de janeiro de 2022).

QASIM, S. R.; ZHU, G. (2018). *Wastewater Treatment and Reuse, Theory and Design Examples*. V.1: Principles and Basic Treatment. doi: 10.1201/b22368.

Quimitécnica (2021). Superfloc C490. Obtido em: <https://www.quimitecnica.com/produto/superfloc-c490/> (Acedido em: 16 de novembro de 2021).

Quimitécnica (2022). Kemira PAX-40. Disponível em: <https://www.quimitecnica.com/produto/kemira-pax-40/>. (Acedido em: 12 de março de 2022).

RAMOS, M. D. N.; RANGEL, A. S.; AZEVEDO, K. S.; MELO, M. G. B.; OLIVEIRA, M. C.; WATANABE, C. M. U.; PEREIRA, F. F.; SILVA, C. M.; AGUIAR, A. (2022). Characteristics and treatment of Brazilian pulp and paper mill effluents: a review. *Environ Monit Assess* 194: 651. *Springer*. <https://doi.org/10.1007/s10661-022-10331-1>.

Regulamento n.º 213/2013, de 5 de junho. Regulamento de Drenagem de Águas Residuais Industriais do Município de Sintra, Diário da República n.º 108, 2.ª série, 18332-

18360.

Regulamento n.º 374/2016, de 12 de abril. Águas de Lisboa e Vale do Tejo, S. A. Diário Da República n.º 71, 2ª série, 12015-12048.

RODAYAN, A.; SEGURA, P. A.; YARGEAU, V. (2014). Ozonation of wastewater: Removal and transformation products of drugs of abuse, *Science of the Total Environment*, 487(1), 763–770. doi: 10.1016/j.scitotenv.2013.11.023.

SABENÇA, S. P. M. (2013). Gestão da água na indústria - Reutilização de água para a rega na PSA Peugeot Citroën Mangualde. Dissertação de Mestrado. Escola Superior de Tecnologia e Gestão do Instituto politécnico de Viseu. Obtido em: <https://repositorio.ipv.pt/handle/10400.19/2015> (Acedido em: 17 de julho de 2021).

SAGGIORO, E. M. (2014). Efeito do dióxido de titânio na decomposição fotocatalítica de substâncias persistentes no ambiente: corantes têxteis e interferentes endócrinos. Tese de Doutoramento, Escola Nacional de Saúde Pública Sérgio Arouca da Fundação Oswaldo Cruz. Obtido em: https://www.arca.fiocruz.br/bitstream/icict/36066/2/ve_Enrico_Mendes_ENSP_2014 (Acedido em: 29 de janeiro de 2022).

SAMER, M. (2015). Biological and Chemical Westwater Treatment Process, in *Wastewater Treatment Engineering*. IntechOpen. doi: 10.5772/59384.

SÁNCHEZ-ROMÁN, R. M.; FOLEGATTI, M. V.; GONZÁLEZ, A. M. G. O. (2010). Water resources assessment at Piracicaba, Capivari and Jundiáí River Basins: A dynamic systems approach, *Water Resources Management*, 24(4), 761–773. doi: 10.1007/s11269-009-9470-x.

SARAIVA, A., OLIVEIRA, A., DIAS, I., OLIVEIRA, M. (2018). Projeto WineWaterFootprint: Avaliação do uso eficiente da água em adegas da região sul de Portugal. *Revista da UIIPS – Unidade de Investigação do Instituto Politécnico de Santarém*, n.º 3, v. 7, 73 -82. Obtido em: <https://revistas.rcaap.pt/uiips/article/view/16149/14387> (Acedido em: 01 de fevereiro de 2022).

SARAIVA, C. B.; MENDONÇA, R. C. S.; SANTOS, A. L.; PEREIRA, D. A. (2009). Consumo de água e geração de efluentes em uma indústria de laticínios. *Revista do instituto de laticínios cândido testes*. n.º 367, v. 64, 10–18. Obtido em: <https://doaj.org/article/64c6567ed5a94988b49edbf45759ad2>. (Acedido em: 01 de fevereiro de 2022).

SHER, F.; MALIK, A.; LIU, H.; (2013). Industrial polymer effluent treatment by chemical

coagulation and flocculation. *Journal of Environmental Chemical Engineering. Elsevier*. 1 684 - 689. <http://dx.doi.org/10.1016/j.jece.2013.07.003>.

SILVA, A. P. A. S. (2018). Valorização do Efluente Tratado da Indústria Papeleira em Usos Compatíveis. Dissertação de mestrado. Faculdade de Ciências de Lisboa da Universidade Nova de Lisboa. Obtido em: https://run.unl.pt/bitstream/10362/72302/1/Silva_2019.pdf (Acedido em: 25 de janeiro de 2022).

SILVA, F. D. O. (2015). Avaliação e Otimização do Consumo de Água no Processo e do Sistema de Tratamento de Efluentes. Dissertação de Mestrado. Instituto Superior de Engenharia do Porto do Instituto Politécnico do Porto. Obtido em: https://recipp.ipp.pt/bitstream/10400.22/7145/1/DM_SilvaFilipa_2015_MEQ.pdf (Acedido em: 14 de novembro de 2021).

SILVA, L. F.; BARBOSA, A. D.; PAULA, H. M.; ROMUALDO, L. L.; ANDRADE L. S. (2016). Treatment of paint manufacturing wastewater by coagulation/ electrochemical methods: Proposals for disposal and/or reuse of treated water. *Water Research*. 101 467-475. <http://dx.doi.org/10.1016/j.watres.2016.05.006>.

SILVA, L. P.; TAFFAREL, S. R.; SILVEIRA, F. R.; SÁ, F. T. C.; OLIVEIRA, L. F. S. (2018). Treatment of effluent from re-refined lubricating oils by combined processes of coagulation, flocculation, and Fenton process, *Environmental Quality Management*, 27(4), 135–141. doi: 10.1002/tqem.21565.

SILVA, M. M. M. (2010). Ensaios de coagulação flocculação da água residual afluenta à ETAR de Avis. Dissertação de Mestrado. Faculdade de Ciências e Tecnologia da Universidade Nova de Lisboa, Portugal. Obtido em: <http://hdl.handle.net/10362/4874> (Acedido em: 11 de novembro de 2021).

SMAS SINTRA (2012). Regulamento de Drenagem de Águas Residuais industriais do Município de Sintra de 13 de agosto de 2012. Serviços Municipalizados de Água e Saneamento de Sintra. Obtido em: https://www.smas-sintra.pt/wp-content/uploads/2020/10/Reg_DARI.pdf (Acedido em: 28 de janeiro de 2022).

SOM, A. M.; RAMLEE, A. A.; PUASA, S. W.; HAMID, H. A. A. (2021). Optimisation of operating conditions during coagulation-flocculation process in industrial wastewater treatment using *Hylocereus undatus* foliage through response surface methodology., *Environmental Science and Pollution Research*. doi: 10.1007/s11356-021-17633-w.

SOUZA, I. E. S. (2015). Métodos de eliminação de fármacos e seus metabolitos ao

nível das Estações de Tratamento de Águas Residuais. Dissertação de Mestrado. Universidade Fernando Pessoa. Obtido em: https://bdigital.ufp.pt/bitstream/10284/5146/1/PPG_24077.pdf (Acedido em: 29 de janeiro de 2022).

SPELLMAN, F. R. (2014). *Handbook of Water and Wastewater Treatment Plant Operations*: Third Edition. Boca Raton: CRC Press LLC.

SPELLMAN, F. R. (2003). *Handbook of Water and Wastewater Treatment Plant Operations, Handbook of Water and Wastewater Treatment Plant Operations*. Boca Raton: CRC Press LLC.

VON SPERLING, M. (2005). Introdução à qualidade das águas e ao tratamento de esgotos. *Princípios do Tratamento Biológico de Águas Residuais*, 2.^a ed. Universidade Federal de Minas Gerais, Brasil. v. 1.

VON SPERLING, M. (2007a). *Biological Wastewater Treatment Series v.1 - Wastewater Characteristics, Treatment and Disposal*. London: IWA Publishing.

VON SPERLING, M. (2007b). *Biological Wastewater Treatment Series v.2 - Basic Principles of Wastewater Treatment*. London: IWA Publishing.

SYNTHOMER (2021a). Aquisição da Omnova Solutions Inc. Obtido em: https://adhesive-technologies.synthomer.com/investor-relations/acquisition/acquisition-of-omnova-solutions-inc/?no_cache=1®ion=888 (Acedido em: 22 de fevereiro de 2021).

SYNTHOMER (2021b). Visita de estudo realizada na Synthomer Portugal. Lisboa.

U.S. EPA (2000). Wastewater Technology Fact Sheet Package Plants, *United States Environmental Protection Agency*. Obtido em: http://www3.epa.gov/npdes/pubs/final_sgrit_removal.pdf. (Acedido em: 22 de fevereiro de 2021).

U.S. EPA (2013). Emerging technologies for wastewater treatment and in-plant wet weather management', *Emerging Technologies in Wastewater Treatment*. Obtido em: https://www.epa.gov/sites/default/files/2019-08/documents/emerging_technologies_for_wastewater_treatment_and_in_plant_wet_weather_management.pdf (Acedido em: 22 de fevereiro de 2021).

VENÂNCIO, J. M. M. V. (2020). Tratamento de efluentes provenientes de fábricas de pasta de papel (Processo Kraft). Dissertação de Mestrado. Faculdade de Ciências e Tecnologia da Universidade Nova de Lisboa. Obtido em:

https://run.unl.pt/bitstream/10362/108960/1/Venancio_2020.pdf (Acedido em: 25 de março de 2022).

VENDITTI, S.; ARENZ-LEUFEN, M.; KÖHLER, C.; KLEPISZEWSKI, K.; CORNELISSEN, A. (2014). Pre-Treatment of Antibiotic Formulation Wastewater by O₃, O₃/H₂O₂, and O₃ /UV Processes, *Turkish J. Eng. Env. Sci*, 28, 325–331. Obtido em: https://www.researchgate.net/publication/260697444_Treatment_of_pharmaceutical_wastewater_by_O3_and_O3H2O2_processes_a_pilot_scale_study_in_Luxembourg (Acedido em: 17 de julho de 2021).

WWAP (2016). *Water and Jobs*. The United Nations World Water Development Report 2016. Paris: UNESCO.

ZAMPETA, C.; PAPAOUNI, C.; TAMPAKOPOULOS, A.; FRONTISTIS, Z.; CHARALAMPOUS, N.; DAILIANIS, S.; KOUTSOUKOS, P. G.; PARASKEVA, C. A.; VAYENAS, D. V. (2022). Printing Ink Wastewater Treatment Using Hydrodynamic Cavitation and Coagulants/Flocculants. *Journal of Environmental Management. Elsevier*. 321 115975. <https://doi.org/10.1016/j.jenvman.2022.115975>.

ZANONI, M. V. B.; YAMANAKA, H. (2016). *Corantes: caracterização química, toxicológica, métodos de detecção e tratamento*. (1^a. ed). São Paulo: Cultura Acadêmica

ZOUBOULIS, A.; TRASKAS, G.; SAMARAS, P. (2008). Comparison of efficiency between poly-aluminium chloride and aluminium sulphate coagulants during full-scale experiments in a drinking water treatment plant. *Separation Science and Technology*, 43(6), 1507–1519. doi: 10.1080/01496390801940903.

ANEXOS

Anexo I – Resumo e Poster apresentados no FEQB 2022

❖ Resumo

Otimização de uma ETAR da Indústria de Resinas

Francelino, M.¹, Santos, M. T.^{1*}, Puna, J. F.^{1,2}

¹Departamento de Engenharia Química, Instituto Superior de Engenharia de Lisboa, Instituto Politécnico de Lisboa, R. Conselheiro Emídio Navarro 1, 1959-007 Lisboa, Portugal

² CERENA – Centro de Recursos Naturais e Ambiente, Instituto Superior Técnico, Universidade de Lisboa, Av. Rovisco Pais, 1, 1949-001 Lisboa, Portugal

*tsantos@deq.isel.ipl.pt

A gestão da água e dos seus serviços é um tema prioritário na agenda internacional devido às pressões ambientais e económicas e à sua relação intrínseca com a produção de energia, adaptação às mudanças climáticas e, ao cultivo de alimentos [1]. O desenvolvimento industrial resultou num acréscimo significativo na quantidade de águas residuais industriais descarregadas no meio recetor e/ou nos sistemas coletores municipais, com graves consequências ambientais, face à composição das mesmas, nomeadamente, com metais e compostos orgânicos. Desta forma, é pertinente o seu tratamento em estações tratamento de águas residuais industriais (ETARI), visando a reutilização na própria indústria e/ou descarga cumprindo a legislação em vigor. O processo de coagulação/floculação é um dos mais utilizados nas ETARI, sendo influenciado por diversos parâmetros, como pH, velocidade de agitação, tipo e dose de coagulantes e de floculantes [2-3]. O presente trabalho tem como objetivo a otimização do processo de coagulação/floculação de uma ETARI da indústria de resinas. Para prossecução dos objetivos foram realizados testes em *Jar-test* (Figura 1), de diversos parâmetros, como pH, dose de coagulante, dose de floculante e diferentes floculantes.



Figura 1. Equipamento de *jar-test*

Agradecimentos: Os autores agradecem à indústria de resinas pela cedência de amostras e reagentes.

REFERÊNCIAS

- [1] APA, **2021** Relatório do Estado e do Ambiente (REA) 2020/21. Agência Portuguesa do Ambiente, Lisboa, Portugal. Obtido em: <https://sniambgeoviewer.apambiente.pt/GeoDocs/geoportaldocs/rea/REA2020/REA2020.pdf>
- [2] Gökçek, Ö. B., Özdemir, S. *Clean – Soil, Air, Water*. **2020**, 48, 2000033, 1-12.
- [3] Som, A. M., Ramlie, A. A., Puasa, S. W., Hamid, H. A. A. *Environmental Science and Pollution Research*. **2021**, 1-14.

> Ambiente e energia

❖ Poster



FORUM DE ENGENHARIA QUÍMICA E BIOLÓGICA

Otimização de uma ETAR da Indústria de Resinas

Francelino, M.¹, Santos, M. T.^{1,2*}, Puna, J. F.^{1,3}

¹ Departamento de Engenharia Química, Instituto Superior de Engenharia de Lisboa, Instituto Politécnico de Lisboa, R. Conselheiro Emídio Navarro 1, 1959-007 Lisboa, Portugal

² CERNAS - Centro de Recursos Naturais, Ambiente e Sociedade, Escola Superior Agrária de Coimbra, Instituto Politécnico de Coimbra, Balsemaia, 3045-601, Coimbra, Portugal

³ CEREMA - Centro de Recursos Naturais e Ambiente, Instituto Superior Técnico, Universidade de Lisboa, Av. Rovisco Pais, 1, 1049-001 Lisboa, Portugal

*santos@deq.isel.pt



Resumo

O desenvolvimento industrial resultou num acréscimo significativo na quantidade de águas residuais industriais (ARI) descarregadas no meio receptor e/ou nos sistemas coletores municipais, com graves consequências ambientais, face à composição das mesmas, nomeadamente, com metais e compostos orgânicos. Desta forma, é pertinente tratamento de ARI em estações tratamento de águas residuais industriais (ETARI), visando a reutilização na própria indústria e/ou descarga cumprindo a legislação em vigor. O processo de coagulação/floculação é um dos mais utilizados nas ETARI, consistindo na destabilização das partículas para posteriormente formarem flocos, que são separados da água, geralmente por sedimentação. O presente trabalho tem como objetivo a otimização do processo de coagulação/floculação de uma ETARI da indústria de resinas. Para prossecução dos objetivos foram realizados testes em Jar-test, de diversos parâmetros, como pH, dose de coagulante, dose de floculante e diferentes floculantes.

Introdução

A gestão da água e dos seus serviços é um tema prioritário na agenda internacional devido às pressões ambientais e económicas e à sua relação intrínseca com a produção de energia, adaptação às mudanças climáticas e, ao cultivo de alimentos [1]. As águas residuais (AR) são potenciais fontes de contaminação, fato que impulsionou o projeto de construção das ETARI. O processo de coagulação/floculação é um dos mais utilizados nas ETARI, sendo influenciado por diversos parâmetros, como pH, velocidade de agitação, tipo e dose de coagulantes e de floculantes [2-3]. O objetivo da coagulação é destabilização de partículas (mistura rápida do líquido) através da adição de coagulantes. Posteriormente ocorre a formação de floculos, com a adição de floculantes para promover a aglutinação das partículas (mistura lenta/suave do líquido) e posterior a remoção dos sólidos da água por uma operação de separação sólido líquido, como a decantação, flotação ou filtração. O Jar-test (Figura 1) é um equipamento que simula a nível laboratorial o processo de coagulação/floculação, no qual, avalia-se diversos parâmetros que afetam o processo, nomeadamente o pH, tipo e dose ótima de coagulante e floculante.

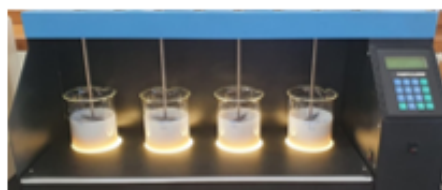


Figura 1. Equipamento de Jar-test modelo PHIPPS & BIRD

Materiais e Métodos

Através do equipamento Jar-test modelo PHIPPS & BIRD com 4 copos, realizou-se inúmeros ensaios de coagulação/floculação para determinar a eficiência de remoção dos sólidos totais (ST), sólidos fixos totais (SFT) e sólidos voláteis totais (SVT), através dos parâmetros: pH; dose de coagulante e dose de dois diferentes floculantes. A determinação dos sólidos foi realizada pelo Método Standard 2540D do Standard Methods [4]. Utilizou-se os seguintes equipamentos para determinação dos sólidos: banho termostaticado para evaporação das amostras, estufa para secagem a 103-105°C e mufla para ignição a 550 ± 50 °C. Para o ensaio do pH, utilizou-se o medidor de pH DRION model 720A e ácido sulfúrico para a correção do pH. Para o ensaio da dose de coagulante utilizou-se o KEMIRA PAX-40 e para os ensaios da dose de floculante utilizou-se o Superfloc C-496 e o Superfloc 8555 – ambos utilizados pela indústria do presente caso de estudos.

➤ Os ensaios de Jar-test foram realizados de acordo com a seguinte sequência: coagulação, floculação e sedimentação (Figura 2).

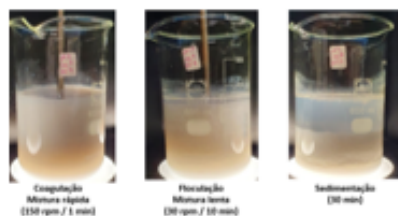


Figura 2. Ensaio de coagulação/floculação

Agradecimentos: Synthomer Portugal

Apresentação dos Resultados

A análise do pH apresenta-se na Figura 3; a análise da dose de coagulante apresenta-se na Figura 4 e a análise da dose dos floculantes Superfloc C-496 e Superfloc 8555 apresentam-se na Figura 5 e na Figura 6 respetivamente.

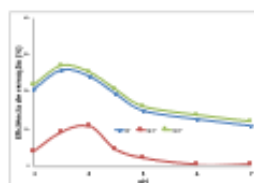


Figura 3. Eficiência de remoção em função do pH

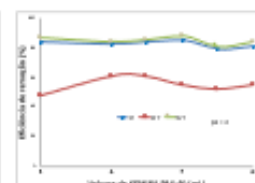


Figura 4. Eficiência de remoção em função da dose do KEMIRA PAX-40

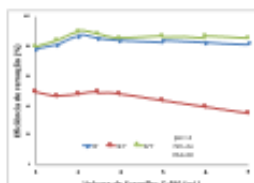


Figura 5. Eficiência de remoção em função da dose do Superfloc C-496

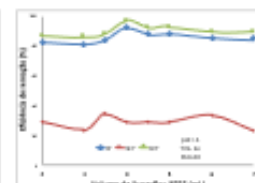


Figura 6. Eficiência de remoção em função da dose do Superfloc 8555

Conclusões

- 1 No primeiro ensaio para pH verificou-se que a eficiência de remoção máxima foi de 25,8% para pH 3,5. No entanto esse pH é extremamente baixo para a descarga no meio receptor, tendo-se optado por utilizar pH 4 com uma eficiência semelhante, de 24,2%, para os ensaios seguintes.
- 2 No ensaio para diferentes doses de coagulante, obteve-se uma eficiência máxima de 85,3% para 7mL de KEMIRA PAX-40.
- 3 Nos ensaios para diferentes dosagens de floculantes, obteve-se uma eficiência máxima de 87% para 3mL Superfloc C-496 e de 92% para 4mL de Superfloc 8555.
- 4 Demonstrou-se com o resultado dos ensaios, que, o ajuste do pH, da dose ótima de coagulante e de floculantes levaram a otimização do processo de coagulação/floculação na eficiência remoção dos ST.

Referências

- [1] APA, 2021 Relatório do Estado e do Ambiente (REA) 2020/21. Agência Portuguesa do Ambiente, Lisboa, Portugal. Obtido em: <https://iniambviewer.apambiente.pt/GeoDocs/geoportal/docs/rea/REA2020/REA2020.pdf>
- [2] Gökçek, Ö. B., Özdemir, S. Clean – Soil, Air, Water. 2020, 48, 2000033, 1-12.
- [3] Sam, A. M., Ramlee, A. A., Puaia, S. W., Hamid, H. A. A. Environmental Science and Pollution Research. 2021, 1-14.
- [4] APHA, AWWA, WEF (2018) Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater. 20th edition, Washington DC, USA, American Public Health Association.

Anexo II – Certificado De Participação e Slides apresentados nas Tertúlias – Green Week 2022

❖ Certificado de Participação



❖ Slides

 ISEL
INSTITUTO SUPERIOR DE ENGENHARIA DE LISBOA
DEPARTAMENTO DE ENGENHARIA QUÍMICA



Tratamento de Águas Residuais de uma Indústria Química - Resinas

Mestrado em Engenharia Química e Biológica

Mariana Ferreira Francelino 47795
Licenciada em Química

Orientadores:
Prof.ª Doutora Maria Teresa Loureiro dos Santos
Prof. Doutor Jaime Filipe Borges Puna

SYNTHOMER, 2022

 ISEL
INSTITUTO SUPERIOR DE ENGENHARIA DE LISBOA

ÁGUAS RESIDUAIS



Águas Residuais Domésticas (ARD)

As águas residuais são enviadas para as ETAR e posteriormente descarregadas no meio recetor e/ou reutilizadas

Águas Residuais Industriais (ARI)

Águas Residuais Urbanas (ARU)



APA, 2022

2

PROBLEMÁTICA DA POLUIÇÃO



As indústrias produzem ARI muito poluídas;

Descarga de ARI no meio recetor e coletores municipais;

Graves consequências ambientais - Pressões ambientais e económicas;

Gestão da água e dos seus serviços.

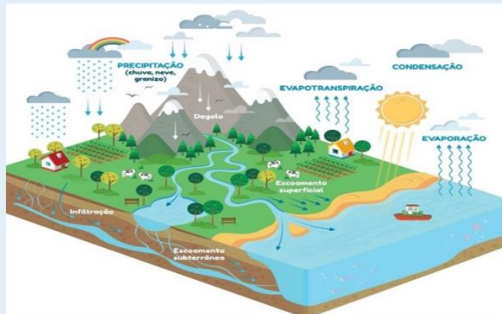


RTP, 2018

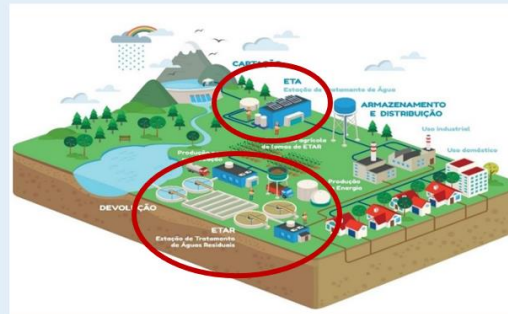


ACQUASOLUTION, 2022

CICLO DA ÁGUA

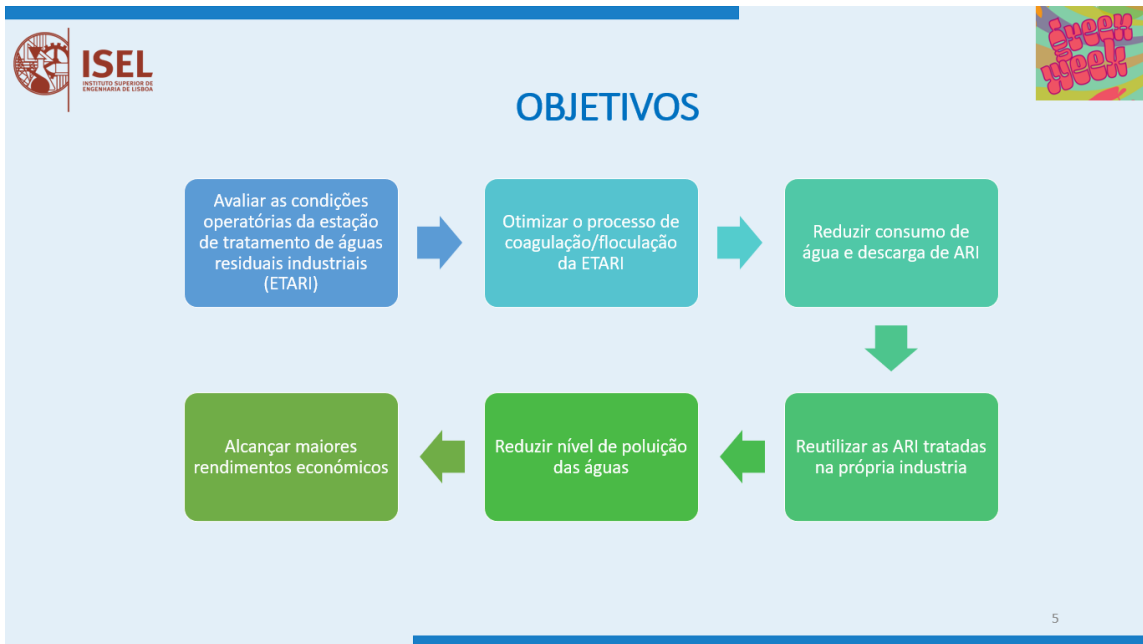


Hidrológico



Urbano

EPAL, 2022

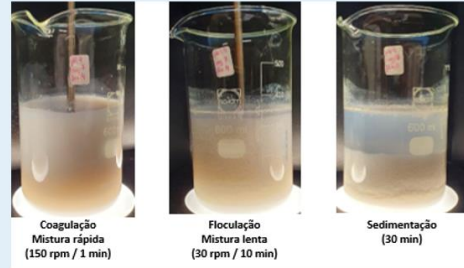




COAGULAÇÃO/FLOCULAÇÃO

Parâmetros que influenciam o processo de coagulação/floculação :

- pH;
- Velocidade de agitação;
- Tipo e dose de coagulantes;
- Tipo e dose de floculantes.



Ensaio de coagulação/floculação

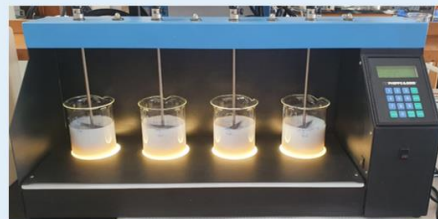
7



JAR-TEST ESCALA LABORATORIAL E INDUSTRIAL

Escala laboratorial (mL, mg)

Escala industrial (m³, kg)



Equipamento de Jar-test modelo PHIPPS & BIRD



8

ISEL
INSTITUTO SUPERIOR DE
ENGENHARIA DE LISBOA

DESENVOLVIMENTO SUSTENTÁVEL

The image displays the 17 Sustainable Development Goals (SDGs) in a grid format. The goals are: 1. Erradicar a pobreza, 2. Erradicar a fome, 3. Saúde de qualidade, 4. Educação de qualidade, 5. Igualdade de género, 6. Água potável e saneamento, 7. Energias renováveis e acessíveis, 8. Trabalho digno e crescimento económico, 9. Indústria, inovação e infraestruturas, 10. Reduzir as desigualdades, 11. Cidades e comunidades sustentáveis, 12. Produção e consumo sustentáveis, 13. Ação climática, 14. Proteger a vida marinha, 15. Proteger a vida terrestre, 16. Paz, justiça e instituições eficazes, 17. Parcerias para a implementação dos objetivos. The goals 6, 10, 11, 12, and 13 are circled in red. The text 'OBJETIVOS DE DESENVOLVIMENTO SUSTENTÁVEL' and 'ODS, 2022' is visible at the bottom right of the grid.

ODS, 2022

9

ISEL
INSTITUTO SUPERIOR DE
ENGENHARIA DE LISBOA

MUITO OBRIGADA PELA VOSSA ATENÇÃO

10

Anexo III – Boletim de Análise da ART da Synthomer

Efluente Tratado da Synthomer Portugal – 19/02/2021



Signature Not Verified

Digitally signed by ISO - Instituto Soldadura e Qualidade
Date: 2021.03.19 09:15:53 +00:00
Reason: Certificação digital
Location: ISO - LABQUI

LABQUI

Laboratório de Química e Ambiente
Acreditação IPAC n.º L0077-1 com endereço em Oeiras
Accreditation IPAC n.º L0077-1 at Oeiras



Boletim de Análise

Analysis Report

Página 1 de 2
Page 1 of 2

Omnova Solutions, Portugal, S.A

Rua Francisco Lyon de Castro, 28
2725-397 Mem Martins

Ref. LABQUI: 02368/21 **BOL-LAB-0377/21-2.02368/21 Boletim Definitivo - Revisão 0 Divulgação:** Confidencial
LABQUI Ref.: 02368/21 **BOL-LAB-0377/21-2.02368/21 Definitive report - Revision 0 Diffusion:** Confidencial

Identificação: Omnova Solutions - Mem Martins - Água residual
Identification:

Tipo de amostra: Água Residual - Efluente Tratado
Sample type:

Recepção: 19-02-2021 **Duração da análise:** 19-02-2021 a 03-03-2021
Received at: 19-02-2021 *Testing duration:* 19-02-2021 to 03-03-2021

Emissão do boletim: 10-03-2021
Report date: 10-03-2021

Amostragem: Realizada pelo LABQUI (*)
Sampling: LABQUI responsibility (*)

Tipo: Composta de 24 horas **Início:** 18-02-2021 15:00 **Fim:** 19-02-2021 15:00
Type: Composite sampling of 24 hours *Start:* 18-02-2021 15:00 *End:* 19-02-2021 15:00

Dados complementares:

Additional data:

Amostra colhida de 30 em 30 minutos com um volume de 180mL. Caudal medido pelo cliente: 1,5 m3/s

Ensaio Test	Norma Method	Resultado Result	Unidades Units	Limite de lei	VMR
pH (16 °C) pH (16 °C) NP 411:1966		7,1	Escala de Sorensen	-----	-----
Condutividade (20 °C) Conductivity at 20 °C NP EN 27888:1996		1,8 x 10 ³	µS/cm	-----	-----
Temperatura Temperature P.O.L.LABQUI-5.4 e 5.7/W063: Ed.A, Rev.02		19	°C	-----	-----
Carência Química de Oxigénio (CQO) Chemical Oxygen Demand (COD) P.O.L.LABQUI-5.4/W096: Ed.A, Rev.00		3,0 x 10 ²	mg O2/L	-----	-----
(1) Sólidos Suspensos Totais (SST) Total Suspended Solids (TSS) P.O.L.LABQUI-5.4/W008: Ed.F, Rev.02		< 10 (LQ)	mg/L	-----	-----
Carência Bioquímica de Oxigénio (CBO5) Biochemical Oxygen Demand (BCO5) P.O.L.LABQUI-5.4/W051: Ed.B, Rev.03		33	mg O2/L	-----	-----
Azoto Total Total Nitrogen P.O.L.LABQUI-5.4/W034: Ed.B, Rev.02		9,3	mg N/L	-----	-----
Fósforo Total Total Phosphorus SMEWW 4500 P- B, E, 23ª Edição		< 2,0 x 10 ⁻² (LQ)	mg P/L	-----	-----
Óleos e Gorduras Oils & Grease P.O.L.LABQUI-5.4/W067: Ed.B, Rev.06		1,4	mg/L	-----	-----
Hydrocarbonetos Totais Total Hydrocarbons P.O.L.LABQUI-5.4/W067: Ed.B, Rev.06		< 0,50 (LQ)	mg/L	-----	-----

Responsável pela emissão de resultados
Responsible for issuing results

T. Santos

Tânia Santos
Responsável Técnico
Technical Director

Nota: Observações na Página (2).
Note: Observations on Page (2).

instituto de soldadura
e qualidade

LABQUI/Mod. 67/05

Lisboa: Av. Prof. Cavaco Silva, 33 - Taguspark - 2740-120 Oeiras, Portugal
Tels.: +351 214 229 065/214 229 420 Fax: +351 214 228 104

labqui@isq.pt

www.isq.pt

Porto: R. do Mirante, 258 - 4415-491 Grão, Portugal
Tels.: +351 227 471 910/50 Fax: +351 227 471 919/227 455 778



LABQUI

Laboratório de Química e Ambiente
Acreditação IPAC n.º L0077-1 com endereço em Oeiras
Accreditation IPAC n.º L0077-1 at Oeiras



Boletim de Análise
Analysis Report

Página 2 de 2
Page 2 of 2

Omnova Solutions, Portugal, S.A

Rua Francisco Lyon de Castro, 28
2725-397 Mem Martins

Ref. LABQUI: 02368/21 BOL-LAB-0377/21-2.02368/21 Boletim Definitivo - Revisão 0 Divulgação: Confidencial
LABQUI Ref.: 02368/21 BOL-LAB-0377/21-2.02368/21 Definitive report - Revision 0 Diffusion: Confidential

Identificação: Omnova Solutions - Mem Martins - Água residual
Identification:

Tipo de amostra: Água Residual - Efluente Tratado
Sample type:

Recepção: 19-02-2021 Duração da análise: 19-02-2021 a 03-03-2021 Emissão do boletim: 10-03-2021
Received at: 19-02-2021 Testing duration: 19-02-2021 to 03-03-2021 Report date: 10-03-2021

Amostragem: Realizada pelo LABQUI (*)
Sampling: LABQUI responsibility (*)

Tipo: Composta de 24 horas Início: 18-02-2021 15:00 Fim: 19-02-2021 15:00
Type: Composite sampling of 24 hours Start: 18-02-2021 15:00 End: 19-02-2021 15:00

Dados complementares:
Additional data:

Amostra colhida de 30 em 30 minutos com um volume de 180mL. Caudal medido pelo cliente: 1,5 m3/s

'NP' indica Norma Portuguesa, 'PO-L-LABQUI **' indica método interno do laboratório baseado, se indicado, no(s) documento(s) normativo(s), 'EN' indica European Normalization, 'SMEWW' indica Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater, quando não indicado no método deve entender-se como aplicável a 21th Edition (obsoleto).

(*) - Amostragem realizada pelo LABQUI de acordo com a norma ISO 5667-10:1992, PO-L-LABQUI-5.7/W002, Ed. D, Rev. 06 e PO-L-LABQUI-5.7/W062, Ed. C, Rev. 02.

'NP' indicates Portuguese Standard, 'PO-L-LABQUI **' indicates internal method of LABQUI based, if listed, on regulatory document(s), 'EN' indicates European Normalization, 'SMEWW' indicates Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater, when not indicated in the method it should be construed as applicable the 21th edition (obsoleto).

(*) - LABQUI sampling responsibility according to standard ISO 5667-10:1992, PO-L-LABQUI-5.7/W002, Ed. D, Rev. 06 and PO-L-LABQUI-5.7/W062, Ed. C, Rev. 02.

Limites de lei segundo: -----

Law limits by: -----

Observações:

Comments:

Âmbito da acreditação da amostragem: parâmetros físico-químicos.

A amostragem encontra-se fora do âmbito da acreditação do LABQUI sempre que for da responsabilidade do Cliente. Para estes casos, os resultados que constam neste boletim aplicam-se à amostra conforme rececionada.

□ Limite de Quantificação (LQ) do LABQUI para a soma de parâmetros orgânicos (aplicáveis), corresponde ao LQ mais elevado dos resultados individuais apresentados.

The limit of quantification for the sum of organic parameters performed by LABQUI (if applicable) corresponds to the highest individual LQ presented.

□ Resultado do LABQUI reportado para a soma de parâmetros orgânicos (aplicáveis), corresponde ao somatório dos valores quantificáveis apresentados.

The result for the sum of the organic parameters performed by LABQUI (if applicable) is the sum of individual quantifiable values shown.

□ Resultado para HTP Fração (C10-C50) corresponde à soma dos valores quantificáveis apresentados para as cadeias: HTP Fração (C16- C34), HTP Fração (C10-C16) e HTP Fração (C34-C50) ou ao LQ mais elevado dos resultados individuais apresentados para as cadeias mencionadas.

The result for TPH fraction (C10-C50) is the sum of quantifiable results of the fractions: TPH fraction (C16-C34), TPH fraction (C10-C16), and TPH fraction (C34-C50), or the highest limit of quantification presented for these chains, if not achieved quantifiable results.

VMA - Valor Máximo Admissível; VLE - Valor Limite de Emissão; VMR - Valor Máximo Recomendado; LQ - Limite de Quantificação.

MPV - Maximum Permissible Value; ELV - Emission Limit Value; RMV - Recommended Maximum Value; LQ - Limit of Quantification.

[a] - Ensaio não incluído no âmbito da acreditação.

[a] - Test not included in the scope of accreditation

[b] - Ensaio contratado acreditado no âmbito da acreditação do contratado e não incluído no âmbito da acreditação do LABQUI.

[b] - contracted test included in the scope of accreditation of the contractor and not included in the scope of accreditation of LABQUI

[c] - Ensaio contratado não incluído no âmbito da acreditação do contratado e não incluído no âmbito da acreditação do LABQUI.

[c] - contracted test not included in the scope of accreditation of the contractor and not included in the scope of accreditation of LABQUI

Este boletim não pode ser reproduzido, excepto integralmente, sem autorização por escrito do ISQ. Os resultados deste boletim referem-se apenas aos produtos submetidos a ensaio, não constituindo aprovação ou reprovação dos produtos ensaiados.

This report shall not be reproduced, except in full, without the written approval of ISQ. The results contained in this report relate only to the samples submitted to test, it doesn't approve or disapprove the samples tested.

(1) Análise efetuada com filtro 0,45 µm / Analysis performed with 0,45 µm filter

Responsável pela emissão de resultados
Responsible for issuing results

Tânia Santos
Responsável Técnico
Technical Director

instituto de soldadura
e qualidade

LABQUI/Mod. 67/05

Lisboa: Av. Prof. Cavaco Silva, 33 - Taguspark - 2740-120 Oeiras Portugal
Tels.: +351 214 229 065/214 229 420 Fax: +351 214 228 104

labqui@isq.pt

www.isq.pt

Porto: R. do Mirante, 258 4415-461 Grijó Portugal
Tels.: +351 227 471 910/50 Fax: +351 227 471 919/227 455 778

Efluente Tratado da Synthomer Portugal – 07/05/2021



Signature Not Verified

Digitally signed by ISQ - Instituto Soldadura e Qualidade
Date: 2021.05.07 10:22:52 +01:00
Reason: Certificação digital
Location: ISQ - LABQUI

LABQUI

Laboratório de Química e Ambiente
Acreditação IPAC n.º L0077-1 com endereço em Oeiras
Accreditation IPAC n.º L0077-1 at Oeiras



Boletim de Análise
Analysis Report

Página 1 de 2
Page 1 of 2

Omnova Solutions, Portugal, S.A

Rua Francisco Lyon de Castro, 28
2725-397 Mem Martins

Ref. LABQUI: 06922/21 BDL-LAB-0377/21-2.06922/21 Boletim Definitivo - Revisão 0 Divulgação: Confidencial
LABQUI Ref.: 06922/21 BDL-LAB-0377/21-2.06922/21 Definitive report - Revision 0 Diffusion: Confidential

Identificação: Omnova Solutions - Mem Martins Água residual
Identification:

Tipo de amostra: Água Residual - Efluente Tratado
Sample type:

Recepção: 07-05-2021 Duração da análise: 07-05-2021 a 02-06-2021 Emissão do boletim: 04-06-2021
Received at: 07-05-2021 Testing duration: 07-05-2021 to 02-06-2021 Report date: 04-06-2021

Amostragem: Realizada pelo LABQUI (*)
Sampling: LABQUI responsibility (*)

Tipo: Composto de 24 horas Início: 06-05-2021 11:10 Fim: 07-05-2021 11:10
Type: Composite sampling of 24 hours Start: 06-05-2021 11:10 End: 07-05-2021 11:10

Dados complementares:
Additional data:
Amostra colhida de 30 em 30 minutos com um volume de 400mL. Caudal medido pelo cliente: 1,5 m³/s.

Ensaio Test	Norma Method	Resultado Result	Unidades Units	Limite de lei	VMR
pH (20 °C) pH (20 °C) NP 411:1966		8,1	Escala de Sorensen	----	----
Condutividade (20 °C) Conductivity at 20 °C NP EN 27888:1996		1,7 x 10 ³	µS/cm	----	----
Temperatura Temperature POLLABQUI-5.4 e 5.7/W063: Ed.A, Rev.02		19	°C	----	----
Carência Química de Oxigénio (CQO) Chemical Oxygen Demand (CQO) POLLABQUI-5.4/W096: Ed.A, Rev.00		2,9 x 10 ¹	mg O ₂ /L	----	----
(1) Sólidos Suspensos Totais (SST) Total Suspended Solids (TSS) POLLABQUI-5.4/W008: Ed.F, Rev.03		11	mg/L	----	----
Carência Bioquímica de Oxigénio (CBO5) Biochemical Oxygen Demand (BCO5) POLLABQUI-5.4/W051: Ed.B, Rev.03		17	mg O ₂ /L	----	----
Azoto Total Total Nitrogen POLLABQUI-5.4/W034: Ed.B, Rev.03		7,0	mg N/L	----	----
Fósforo Total Total Phosphorus SMEWW 4500 P- B, E, 23ª Edição		0,14	mg P/L	----	----
Óleos e Gorduras Oils & Greases POLLABQUI-5.4/W067: Ed.B, Rev.06		0,79	mg/L	----	----
Hidrocarbonetos Totais Total Hydrocarbons POLLABQUI-5.4/W067: Ed.B, Rev.06		< 0,90 (LQ)	mg/L	----	----

Nota: Observações na Página (2).
Note: Observations on Page (2).

Responsável pelo envio de resultados
Responsible for issuing results

Tânia Santos

Tânia Santos
Responsável Técnico
Technical Director

Instituto de soldadura
e qualidade

LABQUI (Mod. 07/05)

Lisboa: Av. Prof. Cavaco Silva, 22 - Taguspark - 2740-130 Oeiras, Portugal
Tels: +351 214 229 555/214 229 420 Fax: +351 214 229 104

labqui@isq.pt

www.isq.pt

Porto: R. do Mirante, 226 4415-491 Grijó, Portugal
Tels: +351 227 471 910/50 Fax: +351 227 471 919/227 458 776



LABQUI
Laboratório de Química e Ambiente
Acreditação IPAC n.º L0077-1 com endereço em Ceiras
Acreditação IPAC n.º L0077-1 at Ceiras



Boletim de Análise
Analysis Report

Página 2 de 2
Page 2 of 2

Omnova Solutions, Portugal, S.A

Rua Francisco Lyon de Castro, 28
2725-397 Mem Martins

Ref. LABQUI: 06922/21 **BOL-LAB-0377/21-2.06922/21 Boletim Definitivo - Revisão 0** Divulgação: Confidencial
LABQUI Ref.: 06922/21 *BOL-LAB-0377/21-2.06922/21 Definitive report - Revision 0* Diffusion: Confidential

Identificação: Omnova Solutions - Mem Martins Água residual
Identification:

Tipo de amostra: Água Residual - Efluente Tratado
Sample type:

Recepção: 07-05-2021 **Duração da análise:** 07-05-2021 a 02-06-2021 **Emissão do boletim:** 04-06-2021
Received at: 07-05-2021 *Testing duration:* 07-05-2021 to 02-06-2021 *Report date:* 04-06-2021

Amostragem: Realizada pelo LABQUI (*)
Sampling: LABQUI responsibility (*)

Tipo: Composite de 24 horas **Início:** 06-05-2021 11:10 **Fim:** 07-05-2021 11:10
Type: Composite sampling of 24 hours *Start:* 06-05-2021 11:10 *End:* 07-05-2021 11:10

Dados complementares:
Additional data:

Amostra colida de 30 em 30 minutos com um volume de 400mL. Caudal medido pelo cliente: 1,5 m³/s.

NI* indica Norma Portuguesa, PO-LABQUI ** indica método interno do laboratório baseado, se indicado, no(s) documento(s) normativo(s). EN* indica European Normalization, SMDWW* indica Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater, quando não indicado no método deve entender-se como aplicável a 210ª edição (obsoleta).

(*) - Amostragem realizada pelo LABQUI de acordo com a norma ISO 5667-10:1992, PO-L-LABQUI-S.7/W002, Ed. D, Rev. 06 e PO-L-LABQUI-S.7/W002, Ed. C, Rev. 02.

NI* indica Norma Portuguesa, PO-LABQUI ** indica método interno do laboratório baseado, se indicado, no(s) documento(s) normativo(s). EN* indica European Normalization, SMDWW* indica Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater, when not indicated in the method it should be considered as applicable the 21st edition (obsolete).

(*) - LABQUI sampling responsibility according to standard ISO 5667-10:1992, PO-L-LABQUI-S.7/W002, Ed. D, Rev. 06 and PO-L-LABQUI-S.7/W002, Ed. C, Rev. 02.

Limites de lei segundo: -----
Law limits by: -----

Observações:

Comentário:
Âmbito de acreditação de amostragem: parâmetros físico-químicos.

A amostragem apresentada fora do âmbito de acreditação do LABQUI sempre que for de responsabilidade do Cliente. Para estas coisas, os resultados que constam neste boletim aplicam-se à amostra conforme rececionada.

O Limite de Quantificação (LQ) do LABQUI para a soma de parâmetros orgânicos (aplicáveis), corresponde ao LQ mais elevado dos resultados individuais apresentados.

O resultado do LABQUI reportado para a soma de parâmetros orgânicos (aplicáveis), corresponde ao somatório dos valores quantificáveis apresentados.

O resultado para HTP Fração (C10-C20) corresponde à soma dos valores quantificáveis apresentados para as cadeias: HTP Fração (C16- C24), HTP Fração (C10-C14) e HTP Fração (C24-C30) ou ao LQ mais elevado dos resultados individuais apresentados para as cadeias mencionadas.

The result for HTP fraction (C10-C20) is the sum of quantifiable results of the fractions: HTP fraction (C16-C24), HTP fraction (C10-C14) and HTP fraction (C24-C30), or the highest limit of quantification presented for these chains, if not activated quantifiable results.

VMA - Valor Máximo Admissível; VL8 - Valor Limite de Emissão; VMR - Valor Máximo Recomendado; LQ - Limite de Quantificação.

NI* - Maximum Permissible Value; EV - Emission Limit Value; VMR - Recommended Maximum Value; LQ - Limit of Quantification.

[a] - Ensaio não incluído no âmbito de acreditação.

[a] - Test not included in the scope of accreditation.

[b] - Ensaio contratado acreditado no âmbito de acreditação do contratado e não incluído no âmbito de acreditação do LABQUI.

[b] - Contracted test included in the scope of accreditation of the contractor and not included in the scope of accreditation of LABQUI.

[c] - Ensaio contratado não incluído no âmbito de acreditação do contratado e não incluído no âmbito de acreditação do LABQUI.

[c] - Contracted test not included in the scope of accreditation of the contractor and not included in the scope of accreditation of LABQUI.

Este boletim não pode ser reproduzido, exceto integralmente, sem autorização por escrito do ISQ. Os resultados deste boletim referem-se apenas aos produtos submetidos a ensaio, não constituindo aprovação ou reprovação dos produtos ensaiados.

This report may not be reproduced, except in full, without the written approval of ISQ. The results contained in this report relate only to the samples submitted to test, it doesn't approve or disapprove the samples tested.

(1) Análise efetuada com filtro 0,45 µm /Analysis performed with 0,45 µm filter

Responsável pelo envio de resultados
Responsible for issuing results

Santos
Tânia Santos
Responsável Técnico
Technical Director

Instituto de soldadura
e qualidade

LABQUI(Med. 87/08)

Lisboa: Av. Prof. Cavaco Silva, 22 - Taguspark - 2740-100 Ceiras, Portugal
Tel.: +351 214 229 060/214 229 420 Fax: +351 214 229 104

labqui@isq.pt

www.isq.pt

Porto: R. do Wreque, 228 4415-461 Oeiras, Portugal
Tel.: +351 227 471 910/50 Fax: +351 227 471 916/227 452 774

Efluente Tratado da Synthomer Portugal – 06/08/2021



Signature Not Verified

Digitally signed by ISO - Instituto Soldadura e Qualidade
Date: 2021.08.27 10:43:04 +01:00
Reason: Certificação digital
Location: ISO LABQUI

LABQUI

Laboratório de Química e Ambiente
Acreditação IPAC n.º L0077-1 com endereço em Oeiras
Acreditação IPAC n.º L0077-1 at Oeiras



Boletim de Análise
Analysis Report

Página 1 de 2
Page 1 of 2

Omnova Solutions, Portugal, S.A

Rua Francisco Lyon de Castro, 28
2725-397 Mem Martins

Ref. LABQUI: 12652/21 BOL-LAB-0377/21-2.12652/21 Boletim Definitivo - Revisão 0 Divulgação: Confidencial
LABQUI Ref.: 12652/21 BOL LAB-0377/21-2.12652/21 Definitive report - Revision 0 Diffusion: Confidential

Identificação: Mem Martins - Água residual

Tipo de amostra: Água Residual - Efluente Tratado

Recepção: 06-08-2021 Duração da análise: 06-08-2021 e 24-08-2021 Emissão do boletim: 02-09-2021
Received at: 06-08-2021 Testing duration: 06-08-2021 to 24-08-2021 Report date: 02-09-2021

Amostragem: Realizada pelo LABQUI (*)

Tipo: Composte de 24 horas Início: 05-08-2021 13:00 Fim: 06-08-2021 13:00
Type: Composite sampling of 24 hours Start: 05-08-2021 13:00 End: 06-08-2021 13:00

Dados complementares:

Additional data:

Amostra colhida de 30 em 30 minutos com um volume de 400mL. Caudal medido pelo cliente: 2 m³/s

Ensaio Test	Norma Method	Resultado Result	Unidades Units	Limite de lei	VMR
Azoto Total Total Nitrogen	PD.LLABQUI-5.4/W034: Ed.B, Rev.03	4,7	mg/L N	-----	-----
Fósforo Total Total Phosphorus	SNEWW 4500 P- B, E, 23ª Edição	0,25	mg P/L	-----	-----
Hidrocarbonetos Totais(b) Total Hydrocarbons(b)	CZ_SOP_D08_02_057 (CSN 75 7505-2006, STN 830540-4)	< 0,10 (LQ)	mg/L	-----	-----
Óleos e Gorduras(b) Oils & Greases(b)	CZ_SOP_D08_02_057 (CSN 75 7505-2006, STN 830540-4)	0,36	mg/L	-----	-----
pH (22 °C) pH (22 °C)	NP 411:1986	7,9	Escala de Sorensen	-----	-----
Condutividade (20 °C) Conductivity at 20 °C	NP EN 27880:1996	1,4 x 10 ³	µS/cm	-----	-----
Temperatura Temperature	PD.LLABQUI-5.4 e 5.7/W063: Ed.A, Rev.02	21	°C	-----	-----
Carência Química de Oxigénio (CQO) Chemical Oxygen Demand (COD)	PD.LLABQUI-5.4/W036: Ed.A, Rev.00	1,6 x 10 ²	mg O2/L	-----	-----
(1) Sólidos Suspensos Totais (SST) Total Suspended Solids (TSS)	PD.LLABQUI-5.4/W008: Ed.F, Rev.03	< 10 (LQ)	mg/L	-----	-----
Carência Bioquímica de Oxigénio (CBOS) Biochemical Oxygen Demand (BOD)	PD.LLABQUI-5.4/W051: Ed.B, Rev.03	< 3,0 (LQ)	mg O2/L	-----	-----

Responsável pela emissão de resultados
Responsible for issuing results

Tânia Santos

Tânia Santos
Responsável Técnico
Technical Director

Nota: Observações na Página (2).
Note: Observations on Page (2).

Instituto de soldadura
e qualidade

LABQUI(Med. 87)08

Labos: Av. Prof. Cavaco Silva, 33 - Taguspark - 2740-120 Oeiras, Portugal
Tels.: +351 214 229 065/214 229 400 Fax: +351 214 229 104

labqui@isq.pt

www.isq.pt

Portos: R. do Minho, 226 4415-491 Oeiras, Portugal
Tels.: +351 237 471 910/90 Fax: +351 237 471 916/237 455 776



LABQUI
Laboratório de Química e Ambiente
Acreditação IPAC n.º L0077-1 com endereço em Deirs
Accreditation IPAC n.º L0077-1 at Deirs



Boletim de Análise
Analysis Report

Página 2 de 2
Page 2 of 2

Omnova Solutions, Portugal, S.A

Rua Francisco Lyon de Castro, 28
2725-397 Mem Martins

Ref. LABQUI: 12652/21 **BOL-LAB-0377/21-2.12652/21 Boletim Definitivo - Revisão 0** Divulgação: Confidencial
LABQUI Ref.: 12652/21 **BOL-LAB-0377/21-2.12652/21 Definitive report - Revision 0** Diffusion: Confidential

Identificação: Mem Martins - Água residual
Identification:

Tipo de amostra: Água Residual - Efluente Tratado
Sample type:

Recepção: 06-08-2021 Duração da análise: 06-08-2021 a 24-08-2021 Emissão do boletim: 02-09-2021
Received at: 06-08-2021 Testing duration: 06-08-2021 to 24-08-2021 Report date: 02-09-2021

Amostragem: Realizada pelo LABQUI (*)
Sampling: LABQUI responsibility (*)

Tipo: Composta de 24 horas Início: 05-08-2021 13:00 Fim: 06-08-2021 13:00
Type: Composite sampling of 24 hours Start: 05-08-2021 13:00 End: 06-08-2021 13:00

Dados complementares:
Additional data:

Amostra colida de 30 em 30 minutos com um volume de 400mL.Caudal medido pelo cliente: 2 m³/s

*IP indica Norma Portuguesa, (PC-L-LABQUI **) indica método interno de laboratório baseado, se indicado, no(s) documento(s) normativo(s), EN indica European Normalization, (EN/WW) indica Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater, quando não indicado no método de análise é considerado como aplicável a 21ª edição (obsoleta).

(*) - Amostragem realizada pelo LABQUI de acordo com a norma ISO 5687-10:1992, PC-L-LABQUI-S.7/W002, Ed. D, Rev. 07 e PC-L-LABQUI-S.7/W002, Ed. C, Rev. 02.

**IP indica Portuguese Standard, (PC-L-LABQUI **) indicates internal method of LABQUI based, if listed, on regulatory document(s), EN indicates European Normalization, (EN/WW) indicates Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater, when not indicated in the method it should be considered as applicable the 21st edition (obsolete).

(*) - LABQUI sampling responsibility according to standard ISO 5687-10:1992, PC-L-LABQUI-S.7/W002, Ed. D, Rev. 07 and PC-L-LABQUI-S.7/W002, Ed. C, Rev. 02.

Limites de lei segundo: ----
Law limits by: ----

Observações:

Observações:
Observations:
Âmbito de acreditação de amostragem: parâmetros físico-químicos.
No Anexo 1, Revisto 01, encontram-se as fronteiras associadas aos métodos de ensaio do presente Boletim de Análise.

A amostragem encontrada fora do âmbito de acreditação do LABQUI sempre que for de responsabilidade do Cliente. Para estas casos, os resultados que constam neste boletim aplicam-se à amostra conforme mencionado.

O Limite de Quantificação (LQ) do LABQUI para a soma de parâmetros orgânicos (aplicáveis), corresponde ao LQ mais elevado dos resultados individuais apresentados.

The limit of quantification for the sum of organic parameters performed by LABQUI (if applicable), corresponds to the highest individual LQ presented.

O resultado do LABQUI reportado para a soma de parâmetros orgânicos (aplicáveis), corresponde ao somatório dos valores quantificados apresentados.

The result for the sum of the organic parameters performed by LABQUI (if applicable) is the sum of individual quantified values shown.

O resultado para HTP Fração (C10-C30) corresponde à soma dos valores quantificados apresentados para as cadões: HTP Fração (C10-C14), HTP Fração (C10-C16) e HTP Fração (C14-C30) ou ao LQ mais elevado dos resultados individuais apresentados para as cadões mencionadas.

The result for HTP fraction (C10-C30) is the sum of quantified results of the fractions: HTP fraction (C10-C14), HTP fraction (C10-C16), and HTP fraction (C14-C30), or the highest limit of quantification presented for these chains, if not achieved quantifiable results.

VMA - Valor Máximo Admissível; VLE - Valor Limite de Emissão; VMR - Valor Máximo Recomendado; LQ - Limite de Quantificação.

MPV - Maximum Permissible Value; ELV - Emission Limit Value; RMV - Recommended Maximum Value; LQ - Limit of Quantification.

[a] - Ensaio não incluído no âmbito de acreditação.

[b] - Ensaio contratado acreditado no âmbito de acreditação do contratado e não incluído no âmbito de acreditação do LABQUI.

[c] - Ensaio contratado não incluído no âmbito de acreditação do contratado e não incluído no âmbito de acreditação do LABQUI.

[d] - Ensaio contratado não incluído no âmbito de acreditação do contratado e não incluído no âmbito de acreditação do LABQUI.

[e] - Ensaio contratado não incluído no âmbito de acreditação do contratado e não incluído no âmbito de acreditação do LABQUI.

Este boletim não pode ser reproduzido, exceto integralmente, sem autorização por escrito do ISQ. Os resultados deste boletim referem-se apenas aos produtos submetidos a ensaio, não constituindo aprovação ou reprovação dos produtos enviados.

This report shall not be reproduced, except in full, without the written approval of ISQ. The results contained in this report refer only to the samples submitted to test, it doesn't approve or disapprove the sample series.

(1) Análise efetuada com filtro 0,45 µm / Analysis performed with 0,45 µm filter

Responsável pela emissão de resultados
Responsible for issuing results

Tânia Santos

Tânia Santos
Responsável Técnica
Technical Director

Instituto de soldadura
e qualidade
LABQUI(Med. 57)05

Lisboa: Av. Prof. Cavaco Silva, 33 - Taguspark - 2740-120 Deirs, Portugal
Tel: +351 214 229 085/214 229 420 Fax: +351 214 229 104

labqui@isq.pt

www.isq.pt

Porto: R. do Monte, 256 4415-461 São João, Portugal
Tel: +351 227 471 910/50 Fax: +351 227 471 916/227 488 776

Efluente Tratado da Synthomer Portugal – 05/11/2021



Signature Not Verified

Digitally signed by ISQ - Instituto Soldadura e Qualidade
Date: 2021.11.17 09:06:45 +00:00
Reason: Certificação digital
Location: ISQ LABQUI

LABQUI

Laboratório de Química e Ambiente
Acreditação IPAC n.º L0077-1 com endereço em Oeiras
Acreditação IPAC n.º L0077-1 at Oeiras



Boletim de Análise
Analysis Report

Página 1 de 2
Page 1 of 2

Omnova Solutions, Portugal, S.A

Rua Francisco Lyon de Castro, 28
2725-397 Mem Martins

Ref. LABQUI: 18329/21 BDL-LAB-0377/21-2.18329/21 Boletim Definitivo - Revisão 0 Divulgação: Confidencial
LABQUI Ref.: 18329/21 BDL-LAB-0377/21-2.18329/21 Definitive report - Revision 0 Diffusion: Confidential

Identificação: Mem Martins - Água residual
Identification:

Tipo de amostra: Água Residual - Efluente Tratado
Sample type:

Recepção: 05-11-2021 Duração da análise: 05-11-2021 a 24-11-2021 Emissão do boletim: 13-12-2021
Received at: 05-11-2021 Testing duration: 05-11-2021 to 24-11-2021 Report date: 13-12-2021

Amostragem: Realizada pelo LABQUI (*)
Sampling: LABQUI responsibility (*)

Tipo: Composte de 24 horas Início: 04-11-2021 Fim: 05-11-2021
Type: Composite sampling of 24 hours Start: 04-11-2021 End: 05-11-2021

Dados complementares:

Additional data:

Amostra colhida de 30 em 30 min com volume de 400mL. Âmbito de acreditação amostragem: parâmetros físico-químicos. Caudal medido pelo cliente: 2,0 m³/s

Ensaio Test	Norma Method	Resultado Result	Unidades Units	Limite de lei	VMR
pH (16 °C) pH (16 °C) NP 411:1966		8,0	Escala de Sorensen	----	----
Condutividade (20 °C) Conductivity at 20 °C NP EN 27888:1996		1,4 x 10 ⁻³	µS/cm	----	----
Temperature Temperatura P.O.L.LABQUI-5.4 e 5.7/W063: Ed.A, Rev.02		19	°C	----	----
Carência Química de Oxigénio (CQO) Chemical Oxygen Demand (CQO) P.O.L.LABQUI-5.4/W096: Ed.A, Rev.00		1,7 x 10 ⁻¹	mg O2/L	----	----
(1) Sólidos Suspensos Totais (SST) Total Suspended Solids (TSS) P.O.L.LABQUI-5.4/W008: Ed.F, Rev.03		< 10 (LQ)	mg/L	----	----
Carência Bioquímica de Oxigénio (CBO5) Biochemical Oxygen Demand (BCO5) P.O.L.LABQUI-5.4/W051: Ed.B, Rev.03		1,3 x 10 ⁻¹	mg O2/L	----	----
Fósforo Total Total Phosphorus SMEWW 4500 P- B.E, 23ª Edição		< 2,0 x 10 ⁻¹ (LQ)	mg P/L	----	----
Azoto Total Total Nitrogen P.O.L.LABQUI-5.4/W034: Ed.B, Rev.03		12	mg/L N	----	----
Hidrocarbonetos Totais Total Hydrocarbons P.O.L.LABQUI-5.4/W067: Ed.B, Rev.06		< 0,50 (LQ)	mg/L	----	----
Óleos e Gorduras Oils & Grease P.O.L.LABQUI-5.4/W067: Ed.B, Rev.06		2,5	mg/L	----	----

Nota: Observações na Página (2).
Note: Observations on Page (2).

Responsável pelo envio de resultados
Responsible for issuing results

Tânia Santos

Tânia Santos
Responsável Técnico
Technical Director

Instituto de soldadura
e qualidade

LABQUI (Mod. 07/05)

Lisboa: Av. Prof. Cavaco Silva, 22 - Taguspark - 2740-130 Oeiras, Portugal
Tels: +351 214 229 555/214 229 420 Fax: +351 214 229 104

labqui@isq.pt

www.isq.pt

Porto: R. do Mirante, 226 4415-491 Grijó, Portugal
Tels: +351 227 471 910/50 Fax: +351 227 471 919/227 458 776



LABQUI
Laboratório de Química e Ambiente
Acreditação IPAC n.º L0077-1 com endereço em Ceiras
Acreditação IPAC n.º L0077-1 at Ceiras



Boletim de Análise
Analysis Report

Página 2 de 2
Page 2 of 2

Omnova Solutions, Portugal, S.A

Rua Francisco Lyon de Castro, 28
2725-397 Mem Martins

Ref. LABQUI: 18329/21 **BOL-LAB-0377/21-2.18329/21 Boletim Definitivo - Revisão 0** Divulgação: Confidencial
LABQUI Ref.: 18329/21 *BOL-LAB-0377/21-2.18329/21 Definitive report - Revision 0* Diffusion: Confidential

Identificação: Mem Martins - Água residual
Identification:

Tipo de amostra: Água Residual - Efluente Tratado
Sample type:

Recepção: 05-11-2021 **Duração da análise:** 05-11-2021 a 24-11-2021 **Emissão do boletim:** 13-12-2021
Received at: 05-11-2021 *Testing duration:* 05-11-2021 to 24-11-2021 *Report date:* 13-12-2021

Amostragem: Realizada pelo LABQUI (*)
Sampling: LABQUI responsibility (*)

Tipo: Composite de 24 horas **Início:** 04-11-2021 **Fim:** 05-11-2021
Type: Composite sampling of 24 hours *Start:* 04-11-2021 *End:* 05-11-2021

Dados complementares:
Additional data:

Amostra colida de 30 em 30 min com volume de 400mL. Âmbito de acreditação amostragem: parâmetros físico-químicos. Caudal medido pelo cliente: 2,0 m³/s

NIº indica Norma Portuguesa, PD-LABQUI NIº indica método interno do laboratório baseado, se indicado, no(s) documento(s) normativo(s). EN indica European Normalization, SNEBWW indica Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater, quando não indicado no método deve entender-se como aplicável a 21ª edição (obsoleto).

(*) - Amostragem realizada pelo LABQUI de acordo com a norma ISO 5687-10:1992, PD-LABQUI-S.7/W002, Ed. D, Rev. 07 e PD-LABQUI-S.7/W002, Ed. C, Rev. 02.

NIº indica Norma Portuguesa, PD-LABQUI NIº indica método interno do laboratório baseado, se indicado, no(s) documento(s) normativo(s). EN indica European Normalization, SNEBWW indica Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater, when not indicated in the method it should be considered as applicable the 21st edition (obsolete).

(*) - LABQUI sampling responsibility according to standard ISO 5687-10:1992, PD-LABQUI-S.7/W002, Ed. D, Rev. 07 and PD-LABQUI-S.7/W002, Ed. C, Rev. 02.

Limites de lei segundo: -----
Law limits by: -----

Observações:

Comentários:
No Anexo 1, Revisto 01, encontram-se as incertezas associadas aos métodos de análise do presente Boletim de Análise.

A amostragem apresentada fora do âmbito de acreditação do LABQUI sempre que for de responsabilidade do Cliente. Para estas coisas, os resultados que constam neste boletim aplicam-se à amostra conforme rececionada.

O Limite de Quantificação (LQ) do LABQUI para a soma de parâmetros orgânicos (aplicáveis), corresponde ao LQ mais elevado dos resultados individuais apresentados.

O resultado do LABQUI reportado para a soma de parâmetros orgânicos (aplicáveis), corresponde ao somatório das valores quantificáveis apresentados.

O resultado para HTP Fração (C10-C20) corresponde à soma dos valores quantificáveis apresentados para as cadeias: HTP Fração (C10- C14), HTP Fração (C10-C14) e HTP Fração (C14-C20) ou ao LQ mais elevado dos resultados individuais apresentados para as cadeias mencionadas.

The result for HTP fraction (C10-C20) is the sum of quantifiable results of the fractions: HTP fraction (C10-C14), HTP fraction (C10-C14) and HTP fraction (C14-C20), or the highest limit of quantification presented for these chains, if not activated quantifiable results.

VMA - Valor Máximo Admissível; VLS - Valor Limite de Emissão; VMR - Valor Máximo Recomendado; LQ - Limite de Quantificação.

NIº - Maximum Permissible Value; ELV - Emission Limit Value; NRV - Recommended Maximum Value; LQ - Limit of Quantification.

[a] - Ensaio não incluído no âmbito de acreditação.

[a] - Test not included in the scope of accreditation.

[b] - Ensaio contratado acreditado no âmbito de acreditação do contratado e não incluído no âmbito de acreditação do LABQUI.

[b] - contracted test included in the scope of accreditation of the contractor and not included in the scope of accreditation of LABQUI.

[c] - Ensaio contratado não incluído no âmbito de acreditação do contratado e não incluído no âmbito de acreditação do LABQUI.

[c] - contracted test not included in the scope of accreditation of the contractor and not included in the scope of accreditation of LABQUI.

Este boletim não pode ser reproduzido, exceto integralmente, sem autorização por escrito do ISQ. Os resultados deste boletim referenciam apenas os produtos submetidos a ensaio, não constituindo aprovação ou reprovação dos produtos ensaiados.

This report may not be reproduced, except in full, without the written approval of ISQ. The results contained in this report refer only to the samples submitted to test, it doesn't approve or disapprove the samples tested.

(1) Análise efetuada com filtro 0,45 µm /Analysis performed with 0,45 µm filter

Responsável pelo envio de resultados
Responsible for issuing results

Santos
Tânia Santos
Responsável Técnico
Technical Director

Instituto de soldadura
e qualidade

LABQUI(Med. 07/08)

Lisboa: Av. Prof. Cavaco Silva, 22 - Taguspark - 2740-101 Ceiras - Portugal
Tel.: +351 214 229 060/214 229 420 Fax: +351 214 229 104

labqui@isq.pt

www.isq.pt

Porto: R. do Mirante, 228 - 4415-461 Oeiras - Portugal
Tel.: +351 227 471 910/50 Fax: +351 227 471 916/227 450 774

Anexo IV – Ficha de Dados de Segurança Kemira PAX-40



FICHA DE DADOS DE SEGURANÇA KEMIRA PAX-40

FS TAE 02-01 Pag. 1/9 Ed. 07 Data: 06/05/2013
--

1. IDENTIFICAÇÃO DA SUBSTÂNCIA / MISTURA E DA SOCIEDADE / EMPRESA

1.1 Identificador do produto

Nome do produto: Kemira PAX-40

Tipo de produto: Mistura

1.2 Utilizações identificadas relevantes da substância ou mistura e utilizações desaconselhadas

Principais aplicações: O produto é aplicado em tratamentos de águas e na indústria do papel.

1.3 Identificação do fornecedor da ficha de dados de segurança

Fornecedor: Quimitecnica.com - Comércio e Indústria Química, S.A.

Endereço: Rua 35, n.º 27 A - Parque Empresarial do Barreiro

Caixa Postal 5106 2831-904 Barreiro

Telefone: 21 206 9100

Fax: 21 206 9196

E-mail: quimitecnica.com@quimitecnica.pt

1.4 Número de telefone de emergência

Quimitecnica.com: 21 206 91 00 (9h00 - 18h00)

Telefone do Centro de Informação Anti-Venenos: 808 250 143 INEM: 112

2. IDENTIFICAÇÃO DOS PERIGOS

2.1 Classificação da substância ou mistura

2.1.1 Classificação da mistura segundo Directiva 1999/45/CE

Classificação de perigo	Frase(s) R
Xi - Irritante	R36/38 - Irritante para os olhos e pele.

2.2 Elementos do rótulo

2.2.1 Elementos do rótulo segundo Directiva 1999/45/CE

Símbolo de perigo: Xi - Irritante



Parque Empresarial do Barreiro, Rua 35, n.º 27, Caixa Postal 5106 – 2831-904 BARREIRO
 Telefone: 212 069 100 – FAX: 212 069 196

Componentes perigosos a figurar no rótulo:

Hidroxiclrossulfato de alumínio

Frases de Risco:

R36/38 - Irritante para os olhos e pele.

Frases de Segurança:

S26 - Em caso de contacto com os olhos, lavar imediata e abundantemente com água e consultar um especialista.

S28 - Após contacto com a pele, lavar imediata e abundantemente com água.

S36/37/39 - Usar vestuário de protecção, luvas e equipamento protector para os olhos /face adequados.

2.3 Outros perigos

Decomposição térmica (>200°C) pode provocar vapores de HCl ou SO_x.

Pode ser prejudicial para o meio aquático devido ao efeito local de abaixamento do pH.

3. COMPOSIÇÃO / INFORMAÇÃO SOBRE OS COMPONENTES

3.1 Concentrações

Nome e fórmula química da substância	Número de Índice	Número CAS	Número CE	Número de registo REACH	Concentração (%)
Hidroxiclrossulfato de alumínio $Al_n(OH)_m(SO_4)_xCl_{(3n-m-2x)}$	-	39290-78-3	254-400-7	01-2119531540-51-XXXX	10 - 25 (p/p)

Outros dados: Solução de polihidroxiclrossulfato de alumínio.

3.2 Classificação dos componentes perigosos

3.2.1. Classificação de acordo com Regulamento (CE) 1272/2008

Nome da substância	Classe e categoria de perigo	Frases H
Hidroxiclrossulfato de alumínio	Irritação ocular, categoria 2 (Eye Irrit. 2)	H319 - Provoca irritação ocular grave.
	Irritação cutânea, categoria 2 (Skin Irrit. 2)	H315 - Provoca irritação cutânea.

3.2.2. Classificação de acordo com Directiva 67/548/CE

Nome da substância	Classificação de perigo	Frases R
Hidroxíclorossulfato de alumínio	Xi - Irritante	R36/38 - Irritante para os olhos e pele.

4. PRIMEIROS SOCORROS

4.1 Descrição das medidas de primeiros socorros

4.1.1 Inalação de mists

Remover o sinistrado para uma zona arejada. Administrar oxigénio se a respiração se efectuar com dificuldade ou respiração artificial, se necessário. Consultar um médico em caso de necessidade.

4.1.2 Contacto com a pele

Remover vestuário contaminado. Lavar imediata e abundantemente com água. Consultar um médico em caso de irritação persistente.

4.1.3 Contacto com os olhos

Com as pálpebras abertas, lavar imediata e abundantemente com água durante pelo menos 15 minutos. Consultar um médico.

4.1.4 Ingestão

Lavar a boca com água abundante. Não provocar o vómito. Se o sinistrado estiver perfeitamente consciente dar de beber leite ou água.
Consultar um médico.

4.2 Sintomas e efeitos mais importantes, tanto agudos como retardados

4.2.1 Inalação de mists

Gera irritação no tracto respiratório.

4.2.2 Contacto com a pele

O contacto com a pele pode originar queimaduras.

4.2.3 Contacto com os olhos

O contacto com os olhos causa irritação intensa, lacrimejo, vermelhidão e pode causar edema ocular. Risco de lesões graves e permanentes do olho.

4.2.4 Ingestão

Provoca irritação e lesões ao longo do tracto gastrointestinal.

5. MEDIDAS DE COMBATE A INCÊNDIOS

5.1 Meios de extinção

O produto é incombustível. Utilizar qualquer meio de extinção adequado às matérias em combustão.

Meios inadequados de extinção

Desconhecidos.

5.2 Perigos especiais decorrentes da substância ou mistura

Decomposição térmica (>200°C) pode provocar vapores de HCl ou SO_x.

5.3 Recomendações para o pessoal de combate a incêndios

O pessoal de combate ao incêndio deve utilizar equipamento autónomo de respiração de pressão positiva e vestuário de protecção de combate a incêndios (óculos, luvas de borracha, fato ou avental impermeáveis).

6. MEDIDAS A TOMAR EM CASO DE FUGAS ACIDENTAIS

6.1 Precauções individuais, equipamento de protecção e procedimentos de emergência

Utilizar o equipamento de protecção adequado (ver secção 8).

6.2 Precauções a nível ambiental

Evitar que o produto entre na rede de esgotos ou cursos de água.

6.3 Métodos e materiais de confinamento e limpeza

No caso de pequenos derrames lavar com grande quantidade de água.

No caso de grandes derrames, recolher o produto derramado ou absorver com terra ou areia e recolher os resíduos em recipientes adequados.

Se o derrame ocorrer na via pública, sinalizar o local e participar às Autoridades e Bombeiros.



**FICHA DE DADOS DE SEGURANÇA
KEMIRA PAX-40**

**FS TAE 02-01
Pag. 5/9
Ed. 07
Data: 06/05/2013**

7. MANUSEAMENTO E ARMAZENAGEM

7.1 Precauções para um manuseamento seguro

O pessoal deve estar convenientemente instruído sobre os riscos do produto, utilização do equipamento de protecção individual e das medidas a tomar em caso de emergência.

7.2 Condições de armazenagem segura, incluindo eventuais incompatibilidades

As usuais para manuseamento de produtos químicos. Produto estável durante 6 meses.

Incompatibilidades

Bases fortes, sulfito, clorito e hipoclorito.

Materiais recomendados

Materiais resistentes a ácidos (poliéster-fibra de vidro, polietileno, polipropileno).

8. CONTROLO DA EXPOSIÇÃO/PROTECÇÃO INDIVIDUAL

8.1 Parâmetros de controlo

Limite de exposição:

Valor Limite de Exposição (8 horas / dia - média ponderada): 2 mg/m³ expresso em Al
Conforme NP 1796 de 2004.

Estes limites aplicam-se apenas a nevoeiros (gotículas em suspensão no ar).

8.2 Controlo da exposição

8.2.1 Controlos técnicos adequados

Lava-olhos e chuveiros de emergência localizados nas proximidades da área de trabalho.

Implementar as medidas técnicas adequadas em conformidade com os limites de exposição profissional a agentes químicos.

8.2.2 Medidas de protecção individual, nomeadamente equipamentos de protecção individual

Protecção respiratória

Em condições normais de utilização não é necessária protecção respiratória.

No caso de formação de aerossóis ou neblina, utilizar máscara de protecção com filtro tipo P2.



**FICHA DE DADOS DE SEGURANÇA
KEMIRA PAX-40**

**FS TAE 02-01
Pag. 6/9
Ed. 07
Data: 06/05/2013**

Protecção das mãos

Utilizar luvas de PVC ou borracha impermeável ao produto.

Protecção dos olhos

Utilizar óculos ou viseira de protecção.

Protecção da pele

Avental ou fato de PVC impermeável e botas do mesmo material.

Medidas de Higiene

Não comer, beber ou fumar durante a utilização.

Tomar sempre banho após o trabalho.

8.2.3 Controlo da exposição ambiental

Respeitar a regulamentação sobre efluentes aquosos (Decreto – Lei 236/98).

VLE (valores limites de emissão)

pH a 20° C 6,0 a 9,0

Alumínio: 10 mg/l Al

9. PROPRIEDADE FÍSICAS E QUÍMICAS

9.1 Informações sobre propriedades físicas e químicas de base

Aspecto: Líquido

Cor: Amarelado

Odor: Insignificante

Ponto/intervalo de ebulição: 110 ± 10°C

Ponto de congelação: - 15°C

Temperatura de decomposição: > 200°C

Ponto de inflamação: Não aplicável

pH (1% v/v): 4,0 ± 0,5

Massa volúmica (25 °C): 1,21 ± 0,02 g/cm³

Solubilidade em água: Completamente solúvel

10. ESTABILIDADE E REACTIVIDADE

10.1 Reactividade

Pode ser corrosivo para os metais.



FICHA DE DADOS DE SEGURANÇA
KEMIRA PAX-40

FS TAE 02-01
Pag. 7/9
Ed. 07
Data: 06/05/2013

10.2 Estabilidade química

O produto é estável durante 6 meses, quando armazenado à temperatura ambiente, em recipientes fechados.

10.3 Materiais incompatíveis

Evitar contacto com clorito, hipoclorito, sulfito, aço-carbono e superfícies galvanizadas.

10.4 Produtos de decomposição perigosos

Decompõe-se termicamente a 200 °C, podendo originar HCl e SOx.

11. INFORMAÇÃO TOXICOLÓGICA

11.1 Informações sobre os efeitos toxicológicos

Toxicidade aguda:

Oral: DL₅₀: > 5000 mg / kg (ratazana)
(dados referentes a solução a 30%)

12. INFORMAÇÃO ECOLÓGICA

12.1 Ecotoxicidade

CL₅₀ (peixes: Leuciscus idus melanotus) / 48 horas: 1460 mg/l
Limite de concentração tóxica (algas) = 1,75 ±0,25 mg/l
Limite de concentração tóxica (protozoários, microregma) = 12 mg/l

12.2 Persistência e degradabilidade

Pode formar precipitados de hidróxidos metálicos. Se existirem fosfatos, podem formar-se complexos de fosfatos metálicos.

12.3 Potencial de bioacumulação

Não aplicável (produto inorgânico).

12.4 Mobilidade no solo

Absorção/dessorção: Infiltra-se facilmente no solo. Elevada solubilidade em água.

12.5 Outros efeitos adversos

Pode ser prejudicial para os organismos aquáticos devido ao efeito local de abaixamento do pH.

13. CONSIDERAÇÕES RELATIVAS À ELIMINAÇÃO

13.1 Métodos de tratamento de resíduos

Evitar a dispersão do material derramado, a sua entrada na rede de esgotos ou cursos de água. Deve-se limitar ou evitar a geração de resíduos sempre que possível. As embalagens vazias contendo restos do produto são consideradas resíduos perigosos. Os resíduos resultantes da utilização deste produto e as embalagens contaminadas deverão ser geridos de acordo com a legislação em vigor, nomeadamente em instalações de eliminação/valorização devidamente autorizadas para o efeito. A reciclagem deverá ser preferida relativamente à incineração ou deposição em aterro.

14. INFORMAÇÕES RELATIVAS AO TRANSPORTE

Este produto é abrangido pelos regulamentos aplicáveis ao transporte de mercadorias perigosas porque é levemente corrosivo para os metais.

Nº ONU : 3264

Nº de Perigo : 80



Classificação ADR: Classe 8, Grupo de embalagem III, Etiqueta n.º 8

Designação para transporte: UN 3264 LÍQUIDO INORGÂNICO CORROSIVO, ÁCIDO, N.S.A. (contendo hidroxiclrossulfato de alumínio), 8, III, (E)

15. INFORMAÇÃO SOBRE REGULAMENTAÇÃO

15.1 Regulamentação / legislação específica para a substância ou mistura em matéria de saúde, segurança e ambiente

Regulamento (CE) n.º 1907/2006 relativo ao registo, avaliação, autorização e restrição de substâncias químicas (REACH).

Directiva 67/548/CE relativa à classificação, embalagem e rotulagem das substâncias perigosas.

Directiva 1999/45/CE relativa à classificação, embalagem e rotulagem das preparações perigosas.

Regulamento (CE) n.º 1272/2008 relativo à classificação, rotulagem e embalagem de substâncias e misturas (CLP).



FICHA DE DADOS DE SEGURANÇA
KEMIRA PAX-40

FS TAE 02-01
Pag. 9/9
Ed. 07
Data: 06/05/2013

NP 1796 relativa aos Valores Limite de Exposição (VLE) profissional a agentes químicos.

16. OUTRAS INFORMAÇÕES

Ficha de Dados de Segurança conforme Regulamento (UE) n.º 453/2010.

Todas as informações constantes desta ficha estão baseadas nos conhecimentos actuais.

A Quimitecnica.com não aceita qualquer responsabilidade pelo uso que possa ser feito destas informações.

A presente ficha de dados de segurança deve estar sempre ao alcance das pessoas que dela possam necessitar.

Edição 04: Motivo da revisão - Adaptação ao Regulamento (CE) n.º 1907/2006

Edição 05: Motivo da revisão - Adaptação ao Regulamento (CE) n.º 1272/2008. Alteração da classificação de perigo

Edição 06: Motivo da revisão - Revisão geral

Edição 07: Motivo da revisão - Alteração do nome comercial do produto

Anexo V – Ficha de Produto Superfloc 8555



FICHA DE PRODUTO SUPERFLOC SÉRIE 8500 (POLIELETROLITO ANIÓNICO)

Descrição:

A série Superfloc 8500 está composto por floculantes aniónicos de alto peso molecular e fácil de preparar, devido à reduzida viscosidade. Indicados para operações de desidratação e processos de clarificação de água em diversas origens , urbanas e industriais. Bom rendimento na separação de sólido-líquido em diferentes condições.

Aplicações:

Estes produtos são indicados em qualquer processo de separação sólido-líquido. Recomenda-se especialmente nos seguintes casos:

- auxiliar de coagulação
- flotação por ar dissolvido
- filtração
- clarificação de água
- desidratação de lamas

Vantagens:

- O produto seco reduz ao mínimo os requisitos de armazenamento
- Uso económico – eficaz a doses baixas
- Eficiente na eliminação de sólidos
- Eficaz amplo intervalo de pH
- Não altera pH
- Elimina ou reduz o emprego sais inorgânicos

Saúde e Segurança:

Antes de manipular estes materiais consulte a ficha de segurança .

Manipulação e Armazenamento:

Os derrames de polímero são muito escorregadios , pelo que deve recolher sólido e evitar contato com a água.



Produto é válido por 24 meses antes de abrir saco , em um ambiente seco e temperatura inferior a 40°C . As soluções não são mais corrosivas que a água e entre os materiais recomendados a utilizar , se incluem, aço inoxidável, fibra de vidro, plástico e recipientes recobertos com resina epóxi ou vidro. Não utilizar ferro, cobre ou alumínio.

Adição de produto:

As soluções podem preparar-se até à concentração de 0,5% , mediante uma unidade de preparação automática ou batch. As soluções devem deixar-se repousar 30-45 minutos , para uma máxima eficácia. Recomendável uso de água de qualidade , para um aproveitamento máximo das características do produto.

Entrega:

O produto é fornecido em sacos 25 kg , resistentes à humidade. O produto entregasse palatizado , em paletes , com 1000 kg . Também existe a possibilidade de fornecimento em big bag.

Qualidade e Aspetos Normativos:

Consultar ficha de segurança

Propriedade Típicas:

Superfloc 8500	8535	8545	8555	8565	8556	8588
Tipo	aniónico	aniónico	aniónico	aniónico	aniónico	aniónico
Aspeto	Pó granular branco					
Carga iónica %	<12	10 a 20	16 a 30	24 a 40	16 a 30	>50
Peso molecular	alto	alto	alto	alto	muito alto	muito alto
Densidade (kg/L)	0.80	0.85	0.90	0.95	0.90	0.90
pH solução a 0,5%	6-9	6-9	6-9	6-9	6-9	6-9
Viscosidade 25°C (cp/mPa.sec)						
0.10%	20	30	40	50	50	50
0.25 %	50	100	150	220	250	250
0.50	100	200	300	450	500	500

Aviso: Agentes oxidantes tal como ácido nítrico atacam resinas orgânicas debaixo de certas condições. Isso pode levar a qualquer coisa, desde uma leve degradação da resina até uma violenta reação exotérmica (explosão).

FP TAE 317-01
Ed. 01
Abril 2018

Anexo VI – Ficha de Dados de Segurança Superfloc Série C-490



FICHA DE SEGURANÇA
SUPERFLOC
SÉRIE C-490 e C 490 HMW

FS TAE 20-01
Pag.1/6
Ed.03
Data:Nov./09

1. IDENTIFICAÇÃO DO PRODUTO E DA EMPRESA

1.1 Identificação da substância:

Nome do Produto: Superfloc Série C-490: Poliacrilamida catiónica em pó
(C-491, C-491K, C-492/C 492HMW, C-494/C 494 HMW, C-496/ C496 HMW, C-498/C 498HMW)

1.2 Utilização da substância

Principais aplicações: O produto é utilizado para melhorar a velocidade de sedimentação das partículas na separação sólido-líquido no tratamento de água potável, industrial e de efluentes.

1.3 Identificação da Empresa

Fornecedor: Quimitecnica.Com - Comércio e Indústria Química SA
Endereço: Rua 35, nº 27A- Parque Empresarial do Barreiro
Caixa Postal 5106 2831-904 Barreiro
Telefone: 21 206 9100
Fax: 21 206 9196
E.mail: quimitecnica.com@quimitecnica.pt

1.4 Número de telefone de emergência:

QuimiTécnica.com: 21 206 91 00
Telefone do Centro de Informação Anti-Venenos: 808 250 143 INEM: 112

2. IDENTIFICAÇÃO DE PERIGOS

Não é expectável que este produto apresente perigos relevantes

3. COMPOSIÇÃO / INFORMAÇÃO SOBRE OS COMPONENTES

(São identificados apenas os componentes classificados como perigosos pela Portaria nº 732-A/96)

Ácido adípico (4 - 4,5%)

Fórmula Química: $\text{HOOC}(\text{CH}_2)_4\text{COOH}$

Nº CAS: 124-04-9

Nº CE: 204-673-3

Nº ID (Anexo I): 607-144-00-9

Classificação de perigo: Xi - Irritante

Frases de Risco: R36

Parque Empresarial do Barreiro, Rua 35 n.º 27Caixa Postal 5106 – 2831-904 BARREIRO
Telefone: 212 069 100 – FAX: 212 069 196



**FICHA DE SEGURANÇA
SUPERFLOC
SÉRIE C-490 e C 490 HMW**

**FS TAE 20-01
Pag.2/6
Ed.03
Data:Nov./09**

4. PRIMEIROS SOCORROS

4.1. Inalação de poeiras

Ir para uma zona arejada. Contactar médico em caso de persistência de sintomas.

4.2. Contacto com a pele

Remover as roupas contaminadas. Lavar com água corrente e sabão.

4.3. Contacto com os olhos

Com as pálpebras abertas, lavar imediatamente com água corrente durante, pelo menos, 15 minutos.

4.4. Ingestão

Chamar um médico. Causar vômito apenas em caso de indicação por parte do médico.

5. MEDIDAS DE COMBATE A INCÊNDIOS

5.1. Meios adequados de extinção

Spray de água, pó químico, ou dióxido de carbono.

5.2. Riscos especiais

Existe risco de explosão se as poeiras estiverem dispersas no ar em concentração suficiente e existir uma fonte de ignição.

5.3. Equipamento de protecção para combate ao incêndio

O pessoal de combate ao incêndio deve utilizar equipamento autónomo de respiração de pressão positiva e vestuário de protecção de combate a incêndios (capacete, casaco, calças, luvas e botas).

6. MEDIDAS A TOMAR EM CASO DE FUGA ACIDENTAL

6.1. Precauções pessoais

Utilizar o equipamento de protecção adequado. Ver 8.

6.2. Precauções ambientais

Evitar a sua entrada nos esgotos ou nas águas de superfície.

Parque Empresarial do Barreiro, Rua 35 n.º 27 Caixa Postal 5106 – 2831-904 BARREIRO
Telefone: 212 069 100 – FAX: 212 069 196



**FICHA DE SEGURANÇA
SUPERFLOC
SÉRIE C-490 e C 490 HMW**

**FS TAE 20-01
Pag.3/6
Ed.03
Data:Nov./09**

6.3. Métodos de limpeza

Recolher o produto derramado para contentor apropriado, evitando a formação de pó. Caso seja utilizada água para lavar a quantidade residual, poderá haver necessidade de esfregar para remover o resíduo. O produto é muito escorregadio quando se encontra húmido.

7. MANUSEAMENTO E ARMAZENAGEM

7.1. Manuseamento

Recomendações de Segurança

Manter a área de trabalho limpa, para evitar acumulação de poeiras.

As usuais no manuseamento de produtos químicos.

Evitar a formação de poeiras.

7.2. Armazenagem

Condições de armazenagem

Armazenar o produto em locais protegidos da humidade, dado o facto de o produto ser higroscópico.

Incompatibilidades

Para evitar a degradação do produto e a corrosão do equipamento, não utilizar equipamentos ou contentores em cobre, ferro ou alumínio.

8. CONTROLO DA EXPOSIÇÃO/PROTECÇÃO INDIVIDUAL

Limite de exposição:

Valor Limite de Exposição (8 horas / dia - média ponderada): 5 mg/m³ ácido adípico

Conforme NP 1796 de 2004

Protecção respiratória

No caso de ser superado o limite de exposição, deverá ser utilizada uma máscara protectora com filtro de poeiras.

Protecção da pele

Utilizar luvas de protecção impermeáveis e vestuário protector adequado.

Protecção dos olhos

Utilizar óculos de protecção.



**FICHA DE SEGURANÇA
SUPERFLOC
SÉRIE C-490 e C 490 HMW**

**FS TAE 20-01
Pag.4/6
Ed.03
Data:Nov./09**

Equipamento de emergência colectivo

Lava-olhos.

Medidas de Higiene

Não comer, beber ou fumar durante a utilização.

Tomar sempre banho após o trabalho.

Protecção Ambiental

Respeitar a regulamentação sobre efluentes aquosos (Decreto – Lei 238/98)

9. PROPRIEDADES FÍSICAS E QUÍMICAS

Aspecto: Sólido cristalino pulverulento

Cor: Branco

Odor: Inodoro

Temperatura de decomposição: >150°C

Temperatura de auto-ignição: >150°C

Massa volúmica aparente: 0,75 g/cm³

Solubilidade em água: Limitada pela viscosidade

pH (solução): 5 a 7

10. ESTABILIDADE E REACTIVIDADE

Estabilidade:

Estável nas condições de armazenagem recomendadas (ver 7).

Materiais a evitar:

Agentes oxidantes fortes. Evitar contacto com bases, que degradam o polímero.

Reacções perigosas:

Pode-se decompor termicamente em monóxido de carbono, dióxido de carbono, amónia, óxidos de azoto, óxidos de enxofre e cloreto de hidrogénio.



**FICHA DE SEGURANÇA
SUPERFLOC
SÉRIE C-490 e C 490 HMW**

**FS TAE 20-01
Pag.5/6
Ed.03
Data:Nov./09**

11. INFORMAÇÃO TOXICOLÓGICA

Toxicidade aguda:

DL₅₀ (via oral, rato): > 2500 mg/kg
DL₅₀ (cutânea, coelho): > 2000 mg/kg
CL₅₀ (inalação, rato): > 20 mg/L (4 horas)

Efeitos para a saúde:

Contacto com os olhos:

Não são expectáveis efeitos relevantes nos olhos

Contacto com a pele:

Não são expectáveis efeitos na pele

Ingestão:

Se não houver ingestão de grandes quantidades, não são expectáveis efeitos no tracto gastrointestinal

Inalação de poeiras:

Este produto não apresenta riscos específicos para as vias respiratórias

12. INFORMAÇÃO ECOLÓGICA

Ecotoxicidade

CL₅₀ (peixes: Brachidanio Rerio) / 96 horas: 1 a 10 mg/L
CE₅₀ (Daphnia Magna) / 48 horas: 10 a 100 mg/L

Mobilidade

Absorção/dessorção: Dispersível no meio aquático.

Persistência e degradabilidade

Este material não é rapidamente biodegradável.

Potencial de bioacumulação

Não bioacumulável

13. QUESTÕES RELATIVAS À ELIMINAÇÃO

Tratamento de resíduos

Os resíduos resultantes da utilização deste produto deverão ser geridos de acordo com a legislação em vigor, nomeadamente em instalações de eliminação/valorização devidamente autorizadas para o efeito.



**FICHA DE SEGURANÇA
SUPERFLOC
SÉRIE C-490 e C 490 HMW**

**FS TAE 20-01
Pag.6/6
Ed.03
Data:Nov./09**

14. INFORMAÇÕES RELATIVAS AO TRANSPORTE

Este produto não está abrangido pelos regulamentos aplicáveis ao transporte de mercadorias perigosas.

15. INFORMAÇÃO SOBRE REGULAMENTAÇÃO

Rotulagem: DL 82/2003

Classificação: Não classificado.

Frases Risco: Não tem.

Frases Segurança: Não tem.

16. OUTRAS INFORMAÇÕES

Ficha de Segurança conforme a Directiva 2001/58/CE e Regulamento CE 1907/2006.

Todas as informações constantes desta ficha estão baseadas nos conhecimentos actuais.

A Quimitecnica não aceita qualquer responsabilidade pelo uso que possa ser feito destas informações.

Edição 02: Motivo da actualização: Adaptação ao Regulamento CE 1907/2006.

Edição 03: Motivo da actualização: Inclusão da série C 490 HMW no âmbito desta ficha de segurança

Anexo VII – Ficha de Dados de Segurança Ácido Sulfúrico



Ficha de dados de segurança (e-SDS)
conforme 1907/2006/EC (REACH),
2015/830/EU

ÁCIDO SULFÚRICO
Q001.01



SECÇÃO 1: IDENTIFICAÇÃO DA SUBSTÂNCIA/MISTURA E DA SOCIEDADE/EMPRESA **	
1.1. Identificador do produto:	ÁCIDO SULFÚRICO Q001.01 Ácido sulfúrico
CAS:	7664-93-9
EC:	231-639-5
Índex:	016-020-00-8
REACH:	01-2119458838-20-XXXX
1.2. Utilizações identificadas relevantes da substância ou mistura e utilizações desaconselhadas:	<p>Usos pertinentes: O ácido sulfúrico é um dos produtos químicos industriais que mais se utiliza. Tem um grande número de utilizações que aparecem no quadro seguinte. O número e a gama de produtos derivados são amplos.</p> <ul style="list-style-type: none"> • Produção de ácido sulfúrico • Utilização do ácido sulfúrico como coadjuvante de processos, catalisador, agente desidratador e regulador do pH • Utilização do ácido sulfúrico como intermediário no fabrico de produtos químicos orgânicos e inorgânicos, incluídos fertilizantes • Utilização do ácido sulfúrico para a extração e processo de minerais (fios) • Utilização do ácido sulfúrico em processos de tratamento de superfícies, purificação ou debaste • Utilização do ácido sulfúrico em processos electrolíticos • Utilização do ácido sulfúrico em purificação de gás, depuração, depuradores de chaminés • Utilização do ácido sulfúrico na produção de baterias que contêm ácido sulfúrico • Utilização do ácido sulfúrico na manutenção de baterias que contêm ácido sulfúrico • Utilização do ácido sulfúrico na reciclagem de baterias que contêm ácido sulfúrico • Utilização de baterias que contêm ácido sulfúrico • Utilização do ácido sulfúrico como produto químico de laboratório • Utilização do ácido sulfúrico em limpeza industrial • Mistura, preparação e reembalagem do ácido sulfúrico. <p>Usos desaconselhados: Não se conhecem</p> <p>Para informação detalhada sobre o uso específico e seguro do produto, ver anexo</p>
1.3. Identificação do fornecedor da ficha de dados de segurança:	Sapec Química, S.A Parque Industrial "SAPEC BAY", Avenida do Rio Tejo 2910-440 Setúbal - Setúbal - Portugal Tel.: +351 265 115 294 Fax: +351 265 115 278 ccortes@sapecquimica.pt www.sapecquimica.pt
1.4. Número de telefone de emergência:	CIAV: +351 808 250 143

** Alterações relativamente à versão anterior

SECÇÃO 2: IDENTIFICAÇÃO DOS PERIGOS	
2.1. Classificação da substância ou mistura:	Classificação de acordo com o Regulamento (CE) n.º 1272/2008 (CLP): Skin Corr. 1A: Corrosão cutânea, Categoria 1A, H314
	Efeitos adversos decorrentes das propriedades físico-químicas assim como os efeitos adversos para a saúde humana e para o ambiente Provoca queimaduras na pele e lesões oculares graves.
2.2. Elementos do rótulo:	

Emissão: 29-07-2015

Revisão: 09-12-2017

Versão: 4 (substitui 3)

Page 1 of 193

hh



**Ficha de dados de segurança (e-SDS)
conforme 1907/2006/EC (REACH),
2015/830/EU**

**ÁCIDO SULFÚRICO
Q001.01**



SECÇÃO 2: IDENTIFICAÇÃO DOS PERIGOS

**Regulamento (CE) nº1272/2008 (CLP):
Pictogramas de perigo (CLP):**



Palavra-sinal (CLP): Perigo

Advertências de perigo:

H314 - Provoca queimaduras na pele e lesões oculares graves

Recomendações de prudência:

P260: Não respirar as poeiras/fumos/gases/névoas/vapores/aerossóis

P280: Usar luvas de protecção/vestuário de protecção/protecção ocular/protecção facial.

P306+360: SE ENTRAR EM CONTACTO COM A ROUPA: enxaguar imediatamente com muita água a roupa e a pele contaminadas antes de se despir.

P304+340: EM CASO DE INALAÇÃO: retirar a vítima para uma zona ao ar livre e mantê-la em repouso numa posição que não dificulte a respiração.

P332+313: Em caso de irritação cutânea: consulte um médico.

2.3. Outros perigos:

Critérios PBT e mPmB não são aplicáveis às substâncias inorgânicas

SECÇÃO 3: COMPOSIÇÃO/INFORMAÇÃO SOBRE OS COMPONENTES

3.1. Substâncias:

Descrição química: Substância química

De acordo com o Anexo II do Regulamento (CE) nº1907/2006 (ponto 3), o produto contém:

Identificação	Nome químico/classificação de acordo com o Regulamento 1272/2008	Concentração
CAS: 7664-93-9 EC: 231-639-5 Index: 016-020-00-8 REACH: 01-2119458838-20-XXXX	Ácido Sulfúrico Skin Corr. 1A: H314 - Perigo	ATP CLP00 ≥ 96,6 ≤99 %

Nota: O texto completo das indicações de perigo (H) consta da secção 16 da ficha.

Para mais informações sobre a perigosidade da substâncias, consultar as epígrafes 8, 11, 12, 15 e 16.

3.2. Misturas:

Não aplicável

SECÇÃO 4: MEDIDAS DE PRIMEIROS SOCORROS

4.1. Descrição das medidas de primeiros socorros:

Solicitar assistência medica imediata, mostrando-lhe a FDS deste produto.

Por inalação:

Consultar imediatamente o médico. Levar a pessoa afectada para um local bem ventilado. Se suspeitar que ainda existem gases no ar, a pessoa que efectua o salvamento deverá utilizar uma máscara adequada ou um aparelho de respiração autónomo. Manter a pessoa afectada em posição de descanso e agasalhada. Se a sua respiração for irregular ou apresenta dificuldades respiratórias, recomenda-se proporcionar oxigénio ou aplicar um dispositivo de respiração artificial, sempre sob a responsabilidade de pessoas especializadas. Pode ser perigoso para a pessoa que está a efectuar o salvamento tentar fazer a respiração boca a boca. Se o paciente estiver inconsciente, coloque-o em posição de recuperação e consultar imediatamente o médico. Deixar

Emissão: 29-07-2015

Revisão: 09-12-2017

Versão: 4 (substitui 3)

Page 2 of 193



**Ficha de dados de segurança (e-SDS)
conforme 1907/2006/EC (REACH),
2015/830/EU**

**ÁCIDO SULFÚRICO
Q001.01**



SECÇÃO 4: MEDIDAS DE PRIMEIROS SOCORROS

sempre uma via livre para a entrada de ar. Afrouxar qualquer coisa ou objecto que puder oprimir o afectado, como colarinhos, gravatas, cintos ou espartilhos.

Por contacto com a pele:

Consultar imediatamente o médico. Lavar a área contaminada abundantemente com água. Retirar imediatamente as roupas e os sapatos contaminados. Lavar pelo menos durante 10 minutos. As queimaduras por produtos químicos devem ser tratadas urgentemente por um médico. Lavar bem a roupa e limpar os sapatos com cuidado antes de voltar a usá-los.

Por contacto com os olhos:

Lavar os olhos imediatamente com água corrente, mantendo a pálpebra aberta durante pelo menos 15 minutos. Consultar imediatamente o médico.

Por ingestão/aspiração:

Lavar bem a boca com água. Se tiver engolido a substância, fazer o paciente beber água abundantemente. Consultar imediatamente o médico.

4.2. Sintomas e efeitos mais importantes, tanto agudos como retardados:

Irritação e corrosão.

4.3. Indicações sobre cuidados médicos urgentes e tratamentos especiais necessários:

Consultar imediatamente o médico.

SECÇÃO 5: MEDIDAS DE COMBATE A INCÊNDIOS **

5.1. Meios de extinção:

Meios de extinção adequados: Em caso de incêndio utilizar água pulverizada (nevoeiro), espuma, produtos químicos secos ou CO₂.

Meios de extinção inadequados: Não se conhecem

5.2. Perigos especiais decorrentes da substância ou mistura:

Em caso de incêndio ou aumento de temperatura, a pressão poderá aumentar e fazer rebentar a embalagem. Entre os produtos formados pela decomposição podemos encontrar as substâncias seguintes: monóxidos de enxofre.

5.3. Recomendações para o pessoal de combate a incêndios:

As pessoas que se encarreguem da extinção de incêndios devem usar um equipamento de protecção adequado e um equipamento de respiração autónomo com peça para a protecção integral da cara e funcionando em modo de pressão positiva.

** Alterações relativamente à versão anterior

SECÇÃO 6: MEDIDAS A TOMAR EM CASO DE FUGAS ACIDENTAIS **

6.1. Precauções individuais, equipamento de protecção e procedimentos de emergência:

6.1.1. Para o pessoal não envolvido na resposta à emergência

Manter afastado todo o pessoal desnecessário. Usar vestuário de protecção e botas. Manusear de acordo com as boas práticas de higiene e segurança industrial. Não mexer nem andar no material derramado. Para mais informações sobre a protecção individual consultar o ponto 8 da FDS.

6.1.2. Para o pessoal responsável pela resposta à emergência

Não se tomará medida alguma que implique um risco para as pessoas, nem se actuará sem o treino pertinente. Evitar o acesso a toda pessoa que não seja necessária ou que não use protecção. O produto derramado não se deve tocar nem pisar. Evitar respirar o vapor ou a névoa. Procurar uma ventilação adequada e, em qualquer caso, usar o equipamento de protecção individual idóneo (ver a secção 8).

6.2. Precauções a nível ambiental:

Evitar que a fuga se disperse e corra até alcançar o solo, os aquíferos, sumidouros e esgotos. Informar às autoridades pertinentes se o produto provocou algum tipo de contaminação ambiental (sumidouros, aquíferos, solo ou ar).

Anexo VIII – Dados para a determinação das eficiências de remoção de SST no processo de coagulação/floculação - Synthomer

DATA	pH	[SST] (mg/L) TANQUE DE EQUALIZAÇÃO I	[SST] (mg/L) TANQUE DE EQUALIZAÇÃO II	EFICIÊNCIAS DE REMOÇÃO DE SST (%)
05-jan	10,5	720	65	90,97
06-jan	11,8	1.120	68	93,93
14-jan	9,0	1.040	140	86,54
15-jan	8,6	720	140	80,56
16-jan	9,0	600	145	75,83
18-jan	12,2	2.840	173	93,91
19-jan	-	3.337	122	96,34
20-jan	-	3.000	114	96,20
22-jan	11,6	3.960	123	96,89
23-jan	11,5	12.040	125	98,96
24-jan	10,4	11.240	120	98,93
25-jan	9,0	12.600	120	99,05
26-jan	12,0	5.800	107	98,16
28-jan	9,2	9.000	89	99,01
30-mar	-	840	299	64,40
31-mar	9,6	600	100	83,33
05-abril	-	920	332	63,91
11-abril	11,8	6.200	830	86,61
12-abril	11,4	2.240	825	63,17
13-abril	9,9	1.160	825	28,88
19-abril	10,8	4.520	825	81,75
21-abril	-	1.760	825	53,13
23-abril	8,8	3.960	825	79,17
04-mai	-	960	825	14,06
10-mai	11,0	1.680	825	50,89
12-mai	-	1.960	825	57,91
13-mai	-	1.760	825	53,13
18-mai	11,0	1.440	825	42,71
20-mai	12,4	4.640	825	82,22
22-mai	9,9	5.320	902	83,05
24-mai	11,7	1.160	825	28,88
25-mai	9,2	4.400	825	81,25
27-mai	9,5	2.440	825	66,19
01-jun	-	1.080	332	69,26
04-jun	11,8	2.200	211	90,41
05-jun	9,7	480	215	55,21
07-jun	-	2.280	348	84,74
18-jun	-	3.120	825	73,56
22-jun	9,9	1.720	825	52,03
25-jun	9,9	3.240	825	74,54
06-jul	9,3	2.800	490	82,5
08-jul	9,1	2.080	825	60,3
09-jul	-	1.080	825	23,6
11-jul	10,9	2.240	750	66,5
12-jul	11,1	2.880	825	71,4
13-jul	9,8	1.600	825	48,4

