



**Diogo José da Silva  
Rocha**

**Tratamento químico-físico e valorização  
de efluentes líquidos baseados em  
adjuvantes para betão**





**Diogo José da Silva  
Rocha**

**Tratamento químico-físico e valorização de efluentes  
líquidos baseados em adjuvantes para betão**

Dissertação apresentada à Universidade de Aveiro para cumprimento dos requisitos necessários à obtenção do grau de Mestre em Engenharia Química, realizada sob a orientação científica da Doutora Maria Isabel da Silva Nunes, Professora auxiliar do Departamento de Ambiente e Ordenamento da Universidade de Aveiro e coorientação da Licenciada Eliana Maria Pinho da Fonseca, responsável de ambiente e segurança de produto da Sika Portugal, SA.



Dedico este trabalho à minha família e a todos os meus amigos que me acompanharam durante o meu percurso académico.



## **o júri**

Presidente

**Professor Doutor Carlos Manuel da Silva**

Professor Associado do Departamento de Química da Universidade de Aveiro

Vogal  
(orientadora)

**Professora Doutora Maria Isabel da Silva Nunes**

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

Arguente

**Doutora Nídia de Sá Caetano**

Professora Coordenadora do Departamento de Engenharia Química do Instituto Superior de Engenharia do Porto





## **agradecimentos**

Gostaria de exprimir algumas palavras de agradecimento a todas as pessoas da empresa SIKA que me ajudaram no desenvolvimento deste estudo, em especial à Eliana Fonseca e ao engenheiro Teles Nunes, bem como à minha orientadora académica Isabel Nunes.



## palavras-chave

Efluente, valorização, tratamento físico-químico, resíduos, adjuvantes

## resumo

A água potável é um recurso escasso e como tal deve ser preservado. As preocupações com este recurso têm sido crescentes nas últimas décadas, quer com a redução do consumo de água quer com a redução da quantidade e controlo de qualidade das águas residuais rejeitadas no ambiente, com a adoção de medidas de reaproveitamento e tratamento.

O presente trabalho inseriu-se no âmbito de um estágio realizado na Sika Portugal (em Ovar), que manifestou interesse em ver reduzidos os consumos de água de abastecimento público no processo produtivo e os volumes de alguns efluentes industriais enviados para um operador de gestão de resíduos. Neste contexto, foram definidos como principais objetivos de trabalho a redução dos custos associados ao tratamento dos efluentes resultantes da produção de adjuvantes e ao consumo de água de abastecimento público nos produtos de base aquosa. Para o cumprimento do primeiro objetivo, testou-se a aplicação do tratamento por coagulação-floculação a um efluente, com vários coagulantes e floculantes, mas sem sucesso. Como alternativa, estudou-se a viabilidade de reaproveitamento dos efluentes líquidos brutos na produção de sete adjuvantes. Após a caracterização físico-química dos efluentes e validada a sua adequação, incorporaram-se diferentes percentagens de efluentes nas formulações de seis adjuvantes e misturou-se um dos efluentes com um dos adjuvantes (já preparado). Os adjuvantes resultantes destes ensaios foram submetidos a testes de controlo de qualidade. Dos adjuvantes testados, cinco deles passaram no controlo de qualidade, podendo ser integradas frações (entre 1,05 % e 55,34 % (m/m)) de efluentes nas suas formulações e a mistura de um dos efluentes a um adjuvante num rácio de 9,1 % (m/m). No que concerne ao segundo objetivo, foram levadas a cabo caracterizações físico-químicas da água residual tratada da estação de tratamento de águas residuais industriais (ETARI) da empresa e da água de uma captação subterrânea, com vista à avaliação da sua qualidade para poderem (ou não) ser usadas no fabrico de produtos de base aquosa, em substituição parcial ou total da água de abastecimento público. A caracterização da água tratada da ETARI foi feita no âmbito deste trabalho, e a água da captação foi enviada par caracterização numa entidade externa. Porém, os resultados desta última não foram rececionados em tempo útil da redação deste documento. A água tratada da ETARI apresentou diversas contaminações, tais como de fosfatos, impossibilitando o estudo da sua incorporação em produtos de base aquosa.

Aos produtos em que se conseguiu o reaproveitamento de efluentes, realizou-se uma análise económica. Com a realização deste trabalho, conseguiu-se um reaproveitamento dos efluentes líquidos do setor dos adjuvantes, tornando a empresa ambientalmente mais sustentável (diminuição do consumo de água de abastecimento público) e da necessidade de tratamento de efluentes), com a mais-valia da redução dos custos de produção dos adjuvantes.



**keywords**

Effluent, recovery, physical-chemical treatment, waste, adjuvant

**abstract**

Drinking water is a scarce resource and so it must be preserved. In the last decade there has been an increase in the concern regarding this resource not only in the reduction of its quantity but also with the control of the quality of the residual waters which lead to measures being put in place so that its reuse and treatment is possible.

This project was developed during an internship in Sika Portugal (in Ovar), this company showcased interest in lessening the water consumption from the public supplier in their productive process also a reduction in the volume of industrial effluents sent to waste management operator. In this context the main objective of this project were defined as the reduction of costs related to the treatment of the effluents that result from the production of the adjuvants and the decrease in the public sourced water consumption in the production of water-based products. To achieve the first objective, it was tested the application of coagulation-flocculation treatment of an effluent, but it had no success. As an alternative the viability of the reuse of the gross liquid effluents in the production of seven different adjuvants was studied. After the physical-chemical characterization of the effluents and following its validation, different percentages were added to the formulation of six adjuvants and one effluent was mixed with one adjuvant (previously mixed). The resulting adjuvants were submitted to control and quality testing. Five of the adjuvants passed the control and quality testing which allowed us to conclude that fractions between 1,05 % and 55,34 % (m/m) of effluents can be added to the formulations and to the mixture of one effluent and adjuvant in a ratio of 9,1 % (m/m). Regarding the second objective, physical-chemical characterizations of the company's residual water treated in the industrial residue water treatment station (IRWTS) and from groundwater, in order to evaluate their quality to know whether or not they can be used in the production of water-based products in partial or total replacement of the public water supply. The characterization of the water treated in the IRWTS was done for this project, and the groundwater was sent to analysis in an external entity. The results of the latter did not arrive in time to be included in this document. The water treated in the IRWTS presented multiple contaminations such as phosphates, which impeded the study of its incorporation in water-based products.

To the products in which the reuse of the effluents an economical analysis was made. With this project it was possible to reuse the liquid effluents from the adjuvants sector, which made the company more sustainable (reduction of water consumption from the public supply) and the need for the treatment of effluents with the bonus of lessening the costs of adjuvants production.



# Índice

Índice de figuras .....	xvii
Índice de tabelas .....	xix
Nomenclatura.....	xxi
1 Introdução.....	1
1.1 Enquadramento do trabalho .....	1
1.2 Objetivos e estrutura da dissertação.....	1
2 Entidade de acolhimento: Sika .....	3
2.1 Introdução .....	3
2.2 Processos de fabrico.....	4
2.2.1 Produção de adjuvantes .....	5
2.2.2 Produção de produtos de base solvente .....	7
2.2.3 Produção de produtos de base aquosa .....	7
2.2.4 Produção butílicos .....	8
2.3 Lavagens dos equipamentos .....	8
2.4 Consumos de água .....	9
2.5 ETARI.....	9
2.6 Conclusão.....	10
3 Metodologia e métodos do trabalho experimental .....	11
3.1 Introdução .....	11
3.2 Tratamento do efluente líquido resultante de lavagens na produção de adjuvantes 13	
3.2.1 Caracterização físico-química do efluente adj_total .....	13
3.2.2 Testes de coagulação – floculação.....	14
3.2.3 Processo de oxidação avançada: Fenton.....	17
3.3 Reaproveitamento dos efluentes líquidos resultantes das lavagens no setor dos adjuvantes .....	18
3.3.1 Cenários de integração dos efluentes na formulação de adjuvantes.....	18
3.3.2 Testes de controlo de qualidade dos adjuvantes .....	19

3.4	Caracterização da água residual tratada da ETARI e da água da captação .....	25
3.5	Conclusão.....	26
4	Resultados e discussão .....	27
4.1	Introdução .....	27
4.2	Efluente adj_total.....	27
4.2.1	Caracterização físico-química .....	27
4.2.2	Tratamento físico-químico .....	28
4.2.3	Integração na formulação do adjuvante A.....	30
4.3	Efluente adj_claro .....	32
4.3.1	Integração na formulação do adjuvante C .....	33
4.3.2	Integração na formulação do adjuvante B .....	35
4.4	Efluente tub.....	37
4.4.1	Integração na formulação do adjuvante F.....	39
4.4.2	Integração na formulação do adjuvante E .....	41
4.4.3	Integração na formulação do adjuvante D.....	42
4.5	Efluente tub_presa .....	44
4.6	Água residual tratada da ETARI.....	46
4.7	Água de captação .....	49
4.8	Conclusão.....	51
5	Análise económica.....	53
6	Considerações finais .....	55
6.1	Conclusões gerais .....	55
6.2	Sugestões para trabalho futuro.....	57
	Referências bibliográficas .....	59



## Índice de figuras

<b>Figura 2.1:</b> Instalações da Sika Portugal em Ovar. ....	3
<b>Figura 2.2:</b> Esquema geral dos setores e processos de fabrico da Sika Portugal. ....	4
<b>Figura 2.3:</b> Esquema geral da ETARI da Sika Portugal. ....	10
<b>Figura 3.1:</b> Diagrama geral das tarefas da Etapa 1 e 2 realizadas no presente trabalho. ....	12
<b>Figura 3.2:</b> Metodologia utilizada nos testes de coagulação-floculação realizados no presente trabalho. ....	15
<b>Figura 3.3:</b> Equipamento utilizado para o teste de espalhamento , à esquerda, e método de medição do espalhamento de argamassas, à direita [18]. ....	23
<b>Figura 3.4:</b> Penetrómetro usado no presente trabalho (à esquerda) e um exemplo de uma curva traçada pelo mesmo (à direita). ....	24
<b>Figura 4.1:</b> Deposição do produto comercial nos testes de coagulação-floculação. ....	29
<b>Figura 4.2:</b> Método de Fenton aplicado ao tratamento do efluente adj_total: (a) antes, (b) depois de 30 minutos de tratamento. ....	29
<b>Figura 4.3:</b> Espetros IV do efluente adj_total e da água de abastecimento público. ....	30
<b>Figura 4.4:</b> Fotografia do adjuvante A preparado de acordo com a formulação convencional (“padrão”, à esquerda) e com incorporação de 14,29 % (m/m) do efluente adj_total (à direita). ....	31
<b>Figura 4.5:</b> Espetros IV do efluente adj_claro e da água de abastecimento público. ....	32
<b>Figura 4.6:</b> Fotografia do adjuvante C preparado de acordo com a formulação convencional, à esquerda, e com incorporação de efluente adj_claro de 0,53 % (m/m), ao centro, e 1,05 % (m/m), à direita. ....	33
<b>Figura 4.7:</b> Espetros IV de adjuvantes C: (i) preparado com matérias-primas convencionais e (ii) com a incorporação de 1,05 % (m/m) de efluente adj_claro. ....	34
<b>Figura 4.8:</b> Espalhamento das argamassas preparadas com adjuvante C convencional e com adjuvante com 1,05 % (m/m) de efluente adj_claro. ....	35
<b>Figura 4.9:</b> Fotografia do adjuvante B preparado de acordo com a formulação convencional, à esquerda, e com incorporação do efluente adj_claro de 0,53 % (m/m), ao centro e 1,05 % (m/m), à direita. ....	36
<b>Figura 4.10:</b> Espetros IV de adjuvantes B: (i) preparado com matérias-primas convencionais e (ii) com a incorporação de 1,05 % (m/m) de efluente adj_claro. ....	36
<b>Figura 4.11:</b> Espalhamento das argamassas preparadas com adjuvante B convencional e com adjuvante com 1,05 % (m/m) de efluente adj_claro. ....	37

<b>Figura 4.12:</b> Espectros IV do efluente tub e da água de abastecimento público.....	38
<b>Figura 4.13:</b> Espectros IV de adjuvantes F: (i) preparado com matérias-primas convencionais e (ii) com a incorporação de 30,85 % (m/m) de efluente tub. ....	39
<b>Figura 4.14:</b> Espalhamento das argamassas preparadas com adjuvante F convencional e com adjuvante com 30,85 % (m/m) de efluente tub.....	40
<b>Figura 4.15:</b> Espectros IV de adjuvantes E: (i) preparado com matérias-primas convencionais e (ii) com a incorporação de 55,34 % (m/m) de efluente tub. ....	41
<b>Figura 4.16:</b> Espalhamento das argamassas preparadas com cimento Cimpor B e com adjuvante E: (i) convencional e (ii) com 55,34 % (m/m) de efluente tub. ....	42
<b>Figura 4.17:</b> Espectros IV de adjuvantes D: (i) preparado com matérias-primas convencionais e (ii) com a incorporação de 28,76 % (m/m) de efluente tub. ....	42
<b>Figura 4.18:</b> Espalhamento das argamassas preparadas com cimento Cimpor B e com adjuvante D: (i) convencional e (ii) com 28,76 % (m/m) de efluente tub. ....	43
<b>Figura 4.19:</b> Espectros IV do adjuvante D e do efluente tub_presa. ....	44
<b>Figura 4.20:</b> Ensaio de presa com pastas preparadas com adjuvante G convencional e com efluente tub_presa.....	45
<b>Figura 4.21:</b> Ensaio de presa com pastas preparadas com adjuvante G convencional e mistura a 9,1 % (m/m) de efluente tub_presa com adjuvante G.....	46
<b>Figura 4.22:</b> Espectros IV da água de abastecimento público e do efluente da ETARI com contaminação de reagente fabril. ....	49
<b>Figura 4.23:</b> Espectros IV da água de abastecimento público e da água de captação (poço). ....	49
<b>Figura 6.1:</b> Metodologia proposta para o reaproveitamento da água residual da ETARI e da substituição da água de abastecimento público pela de captação (poço). ....	58

## Índice de tabelas

<b>Tabela 2.1:</b> Funções dos adjuvantes produzidos pela Sika Portugal. [5], [6].....	6
<b>Tabela 2.2:</b> Consumo das águas de abastecimento público e captação pela Sika em 2018.	9
<b>Tabela 3.1:</b> Métodos/normas, equipamentos e local de determinação dos parâmetros usados na caracterização do efluente da limpeza dos equipamentos. ....	14
<b>Tabela 3.2:</b> Adjuvantes em que se testou a integração de efluentes nas formulações e respetivas percentagens de incorporação.....	19
<b>Tabela 3.3:</b> Testes de controlo de qualidade efetuados aos adjuvantes nos quais se testou a integração/adição de efluentes.....	19
<b>Tabela 3.4:</b> Normas e equipamentos usados na determinação dos diferentes parâmetros de controlo de qualidade dos adjuvantes.....	20
<b>Tabela 3.5:</b> Parâmetros usados na caracterização físico-química da água residual da ETARI e da água do poço, bem como os métodos/normas e equipamentos utilizados.....	25
<b>Tabela 4.1:</b> Caracterização físico-química do efluente adj_total.....	28
<b>Tabela 4.2:</b> Valores médios de pH e ST do efluente adj_total e da água de abastecimento público.....	31
<b>Tabela 4.3:</b> Valores médios de pH e ST do efluente adj_claro e da água de abastecimento público.....	32
<b>Tabela 4.4:</b> Gama recomendável dos parâmetros (ST, pH e $\rho$ ) de qualidade do adjuvante C e valores obtidos para o adjuvante com 1,05 % (m/m) de incorporação de efluente adj_claro.....	34
<b>Tabela 4.5:</b> Gama recomendável dos parâmetros (ST, pH e $\rho$ ) de qualidade do adjuvante B e valores obtidos para o adjuvante com 1,05 % (m/m) de incorporação de efluente adj_claro.....	36
<b>Tabela 4.6:</b> Valores médios de pH e ST do efluente tub e da água de abastecimento público.....	38
<b>Tabela 4.7:</b> Gama recomendável dos parâmetros (ST, pH e $\rho$ ) de qualidade do adjuvante F e valores obtidos para o adjuvante com 30,85 % (m/m) de incorporação de efluente tub no adjuvante.....	39
<b>Tabela 4.8:</b> Gama recomendável dos parâmetros (ST, pH e $\rho$ ) de controlo de qualidade do adjuvante E e valores obtidos para o adjuvante com 55,34 % (m/m) de incorporação de efluente tub.....	41

<b>Tabela 4.9:</b> Gama recomendável dos parâmetros (ST, pH e $\rho$ ) de controlo de qualidade do adjuvante D e valores obtidos para o adjuvante com 28,76 % (m/m) de incorporação de efluente tub. ....	43
<b>Tabela 4.10:</b> Gama recomendável dos parâmetros (ST, pH e $\rho$ ) de controlo de qualidade do adjuvante G, e valores obtidos para o efluente tub_presa tal e qual e para a mistura de adjuvante G e efluente tub_presa.....	45
<b>Tabela 4.11:</b> Valores médios de alguns parâmetros físico-químicos, relativos à água residual tratada da ETARI da Sika Portugal, determinados neste trabalho e do histórico da empresa. ....	47
<b>Tabela 4.12:</b> Valores médios de CQO <sub>t</sub> , ST e pH da água de captação e da água de abastecimento. ....	50
<b>Tabela 5.1:</b> Custo de produção para cada adjuvante, convencional e com integração/ adição de efluente.....	54

# Nomenclatura

## Acrónimos e Siglas

Adjc	Adjuvante convencional
adj_claro	Adjuvante claro
adj_escuro	Adjuvante escuro
AEf	Adição de efluente na mistura
Agfc	Água na formulação do adjuvante convencional
Agfi	Água na formulação do adjuvante com integração de efluente
CADjc	Custo de produção do adjuvante convencional [€/kg]
CAG	Custo da água de abastecimento público [€/kg]
CEf	Custo de envio do efluente para o operador externo [€/kg]
CHF	Código ISO 4217 do franco suíço, moeda oficial da Suíça
Cond	Condutividade, [mS/cm]
CQO	Carência química de oxigénio, [mg O <sub>2</sub> /L]
CQO <sub>s</sub>	Carência química de oxigénio solúvel, [mg O <sub>2</sub> /L]
CQO <sub>t</sub>	Carência química de oxigénio total, [mg O <sub>2</sub> /L]
CRA	Custo do reagente A
CV	Coefficiente de variação
ETARI	Estação de Tratamento de Águas Residuais Industriais
FTIR	<i>Fourier-Transform Infrared Spectroscopy</i>
IBC	<i>Intermediate Bulk Container</i>
IEf	Incorporação de efluente na formulação do adjuvante
IV	Infravermelho
nd	Não detetável
RAfc	Reagente A na formulação do adjuvante convencional
RAfi	Reagente A na formulação do adjuvante com integração de efluente
SDT	Sólidos dissolvidos totais [mg/L]
SSF	Sólidos suspensos fixos [mg/L]
SST	Sólidos suspensos totais [mg/L]
SSV	Sólidos suspensos voláteis [mg/L]
Temp	Temperatura [°C]
tub	Tubagens
tub_presa	Tubagens com adjuvante do tipo acelerador de presa

UA	Universidade de Aveiro
UART	<i>Universal Asynchronous Receiver-Transmitter</i>
VLE	Valores limites de emissão

## **Símbolos**

$\bar{x}$	Média
T	Transmitância
$\tilde{\nu}$	Número de onda [ $\text{cm}^{-1}$ ]
$\rho$	Massa volúmica, [ $\text{kg/m}^3$ ]
$\sigma$	Desvio-padrão
$E^0$	Potencial de oxidação [V]

---

# 1 Introdução

Paralelamente ao ciclo hidrológico da água existe um ciclo, criado pelo Homem, relativo ao uso deste recurso. Neste ciclo do uso da água (e.g., para transporte de resíduos, transporte de calor, fins recreativos, etc.), a composição deste recurso é alterada e por isso, a qualidade da água no meio natural tem vindo a degradar-se significativamente ao longo dos anos, de modo que a água doce potável disponível passou a ser um recurso cada vez mais escasso. Neste contexto, tem-se verificado uma preocupação crescente, sobretudo nos países mais desenvolvidos, pelo uso eficiente da água com o objetivo de reduzir os impactos da intervenção do Homem no recurso água. O desenvolvimento e implementação de ações que visam a redução do consumo de água e o tratamento de águas residuais domésticas e industriais são exemplos dessas ações.

## 1.1 Enquadramento do trabalho

O presente trabalho foi desenvolvido, no âmbito da unidade curricular “Dissertação” do Mestrado Integrado em Engenharia Química da Universidade de Aveiro (UA), em formato de estágio na empresa Sika Portugal. O estágio decorreu entre fevereiro e julho de 2019, nas instalações da empresa em Ovar.

O presente trabalho surgiu porque a Sika Portugal pretendia ver reduzidos o consumo de recursos, e os custos associados quer ao consumo de água na produção de adjuvantes para betão, quer no tratamento de efluentes líquidos industriais realizado por entidade externa licenciada.

## 1.2 Objetivos e estrutura da dissertação

Para este estágio a Sika Portugal lançou os seguintes desafios:

1. Propostas para a redução dos custos com o tratamento dos efluentes líquidos resultantes de lavagens da produção de adjuvantes para betão; até à data estes efluentes eram encaminhados para um operador de gestão de resíduos ou reintegrado no fabrico de um adjuvante (só um dos efluentes);
2. Propostas para a redução do consumo de água de abastecimento público no fabrico de produtos de base aquosa.

Para dar resposta ao desafio da redução dos custos com o tratamento do efluente líquido resultante de lavagens da produção de adjuvantes para betão, analisou-se e estudou-se a viabilidade:

- i. do tratamento de um efluente líquido por via físico-química;
- ii. do reaproveitamento de efluentes líquidos através da sua integração em formulações de alguns adjuvantes ou na adição a um adjuvante.

As soluções testadas e avaliadas para reduzir o consumo de água nos produtos de base aquosa foram:

- i. Reaproveitamento da água residual tratada da Estação de Tratamento de Águas Residuais Industriais (ETARI) no fabrico de produtos de base aquosa;
- ii. Utilização de água de captação (poço) em substituição da água de abastecimento público.

Esta dissertação está dividida em seis capítulos. No presente capítulo apresenta-se o enquadramento do trabalho e os objetivos. No Capítulo 2 faz-se uma breve descrição da empresa e do processo fabril da Sika Portugal, e apresentam-se alguns conceitos dos produtos e adjuvantes utilizados durante este estágio. A metodologia adotada e métodos usados para o cumprimento dos objetivos definidos para o presente trabalho encontram-se no Capítulo 3. No Capítulo 4 constam os resultados obtidos e respetiva discussão. No Capítulo 5 encontra-se uma análise económica de algumas das propostas desenvolvidas e testadas que visavam o reaproveitamento dos efluentes. Finalmente no Capítulo 6 são tecidas algumas conclusões deste trabalho e feitas algumas sugestões para futuros trabalhos.



---

## 2 Entidade de acolhimento: Sika

### 2.1 Introdução

A Sika é uma empresa multinacional suíça, presente em 100 países com 200 fábricas e 38 centros tecnológicos com mais de 18 mil colaboradores, que exercem a sua atividade na produção e comercialização de produtos químicos para a construção e indústria. Esta empresa é líder mundial no fornecimento de produtos químicos de colagem e selagem, amortecimento acústico automóvel, proteção e reforço estrutural [1]. Em 2017, o volume de negócio global da Sika ascendeu a CHF<sup>1</sup> 6,25 mil milhões [1].

A Sika Portugal conta com 3 instalações em Portugal: os escritórios em Vila Nova de Gaia; as instalações fabris em Ovar, onde são produzidos adjuvantes para betão, produtos para pavimentos, revestimentos e tintas decorativas, impermeabilizantes e selantes butílicos; e um armazém e loja em Alfragide. Em Portugal, os mercados alvos são o betão, as colagens e selagens, a reabilitação, os pavimentos, as impermeabilizações, as coberturas e o segmento automóvel [1]. O estágio realizou-se nas instalações fabris de Ovar (ver Figura 2.1).



**Figura 2.1:** Instalações da Sika Portugal em Ovar.

Nos subcapítulos seguintes são apresentados os processos de fabrico da Sika, bem como o esquema geral da mesma. É também apresentado, no Subcapítulo 2.2.1, alguns conceitos sobre adjuvantes e os diferentes adjuvantes produzidos pela Sika Portugal. Apenas estão apresentados os conceitos relativos aos adjuvantes e não de todos os produtos desta empresa,

---

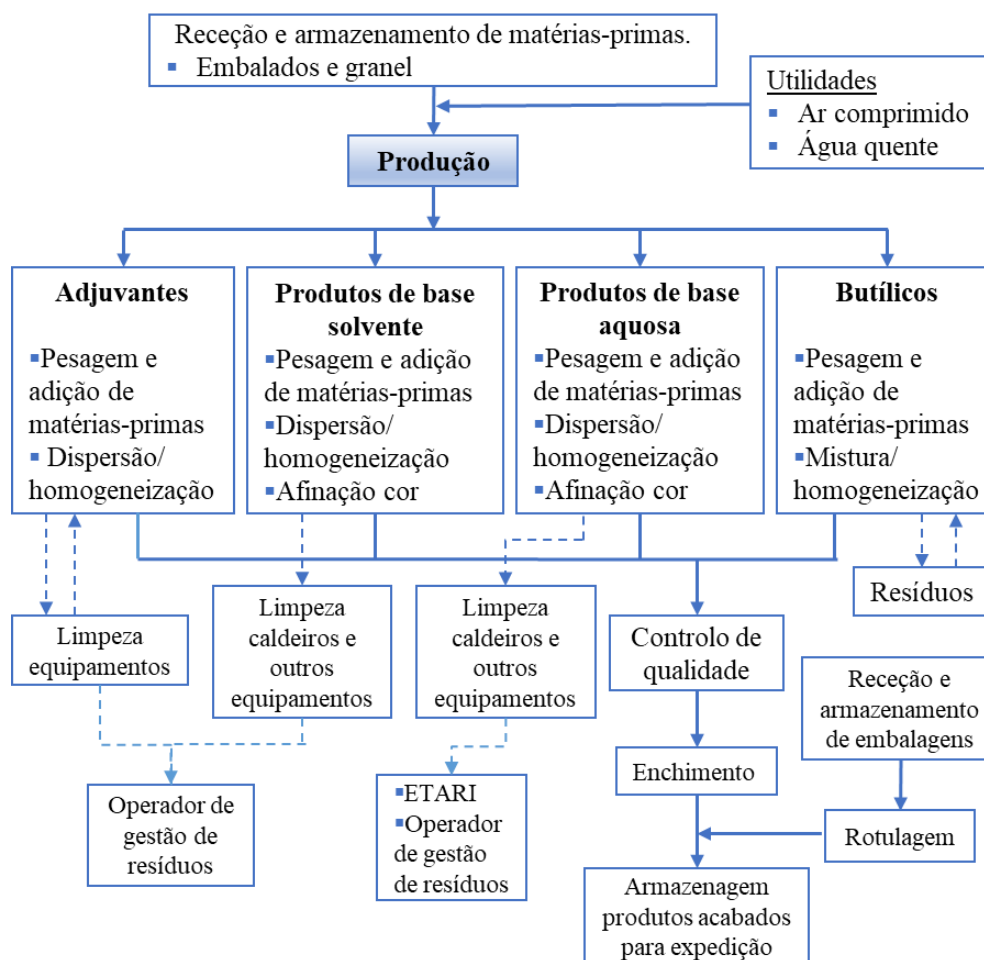
<sup>1</sup> Código ISO 4217 do franco suíço, moeda oficial da Suíça

uma vez que os adjuvantes são objeto de estudo desta dissertação, ou não foi concluído o estudo que abrange outros produtos.

Note-se que, por questões de confidencialidade, serão usadas as designações codificadas dos produtos desta empresa, por exemplo: adjuvante G, adjuvante F, etc., e não a sua designação comercial.

## 2.2 Processos de fabrico

A Sika está dividida em vários setores, designadamente: armazenamento, produção, controlo de qualidade e tratamento de efluentes. Na Figura 2.2 estão apresentados estes setores bem como o processo produtivo geral das instalações de Ovar.



**Figura 2.2:** Esquema geral dos setores e processos de fabrico da Sika Portugal.

O primeiro setor é o armazenamento, onde são armazenadas as matérias-primas para a produção dos produtos, os produtos acabados e rececionados e as embalagens. As matérias-primas utilizadas pela Sika Portugal encontram-se quer no estado sólido quer

líquido e, dependendo do produto químico, são armazenadas nas próprias embalagens de origem em que são adquiridas, em contentores intermédios para mercadorias a granel (IBC- *Intermediate Bulk Container*) ou em outro tipo de depósitos disponíveis na empresa para o efeito.

As matérias-primas são utilizadas no setor da produção, o qual é compreendido por quatro grupos: (i) adjuvantes, (ii) produtos de base solvente, (iii) produtos de base aquosa e (iv) selantes butílicos (butílicos). Cada um destes grupos é descrito nos subcapítulos. Note-se que o setor de produção opera em modo descontínuo.

Todos os produtos fabricados passam pelo setor do controlo de qualidade, para averiguar o cumprimento dos parâmetros de qualidade, segundo os procedimentos específicos para cada produto. Após esta etapa de controlo, e atestadas/validadas as suas qualidades, os produtos são embalados, identificados (rotulados) e armazenados para expedição.

Os efluentes provenientes da produção são encaminhados para o setor da gestão de resíduos, onde, dependendo do tipo, o efluente é enviado para a ETARI ou armazenado em IBC devidamente identificados, e posteriormente encaminhados para um operador de gestão de resíduos licenciado, com vista a submeter-se o tratamento/eliminação mais adequado/a. Em alguns casos o efluente (ou parte dele) é reutilizado no setor da produção do qual é originário.

### 2.2.1 Produção de adjuvantes

Um adjuvante é um produto incorporado no betão em quantidades muito pequenas, inferiores a 5 % em relação à massa do cimento, melhorando uma ou várias características do betão [2]. Os adjuvantes podem ser claros ou escuros, dependendo das suas formulações. Os adjuvantes claros são soluções aquosas de policarboxilatos modificados [3], enquanto que os adjuvantes escuros consistem numa mistura de polímeros orgânicos e aditivos [4]. Os adjuvantes são classificados de acordo com o efeito dominante que produzem nas propriedades do betão. Na Tabela 2.1 encontram-se descritas as funções (efeitos) dos diferentes adjuvantes produzidos pela Sika Portugal, de acordo com a norma EN 934-2.

**Tabela 2.1:** Funções dos adjuvantes produzidos pela Sika Portugal. [5], [6]

Adjuvante	Funções
Superplastificante/ forte redutor de água	Permite uma forte redução do teor de água num betão sem alterar a consistência ( $\geq 12$ % relativamente ao betão sem adjuvante), ou que permite aumentar consideravelmente o abaixamento ou espalhamento, ou ambos, sem modificar a dosagem de água.
Plastificante/redutor de água	Igual ao superplastificante, mas menor redução de água (5 a 12 % relativamente ao betão sem adjuvante) e menores aumentos de abaixamento ou espalhamento.
Acelerador de presa	Reduz o tempo de transição do estado plástico para o de endurecimento (início de presa).
Retardador de presa	O contrário do acelerador de presa.
Acelerador do endurecimento	Aumenta a velocidade de desenvolvimento das resistências do betão, podendo haver modificação do tempo de presa.
Retentor de água	Reduz a perda de água ao diminuir a exsudação (migração da água), aumenta a durabilidade e qualidade.
Introdutor de ar	Permite incorporar, durante a amassadura, uma quantidade controlada de pequenas bolhas de ar uniformemente repartidas e que subsistem após o endurecimento.
Hidrófugos	Reduz a absorção capilar do betão endurecido.

O processo base do fabrico dos adjuvantes consiste na dispersão e homogeneização das matérias-primas que entram na sua formulação. A maior parte das matérias-primas são doseadas e adicionadas automaticamente, no entanto existem também alguns processos de pesagem e adição manual.

Uma amostra do produto obtido é enviada para o controlo de qualidade e, caso seja aprovado, passa para a fase de enchimento/embalamento (automatizado), que pode ser realizado para depósitos, IBC ou embalagens devidamente identificadas e rotuladas. Os adjuvantes, dependendo do tipo, podem ser: (i) armazenados em depósitos e expedidos diretamente através de uma cisterna, ou (ii) acondicionados em embalagens e armazenados, no armazém de produtos acabados, até à sua expedição.

Relativamente à limpeza do material, terminado o processo de produção, os equipamentos são lavados com água, e a água residual resultante é colocada numa “caixa de chão”, da qual é posteriormente bombeada para um reservatório de armazenamento. Terminado o enchimento dos camiões-cisterna com adjuvante, as tubagens usadas no seu enchimento são lavadas com água, e a água residual resultante é armazenada num IBC, e enviada para um operador externo. A água residual armazenada no reservatório é utilizada

no fabrico do adjuvante F. Porém, quando se regista uma redução da produção deste adjuvante a água residual é encaminhada para um operador de gestão de resíduos.

### 2.2.2 Produção de produtos de base solvente

O processo de fabrico dos produtos de base solvente consiste na dispersão e homogeneização das matérias-primas (previamente pesadas) que estão na base da formulação de cada produto. O fabrico é efetuado nos denominados dispersores, sendo que a empresa dispõe de duas tipologias:

- ✓ Dispersores de maiores dimensões usados na produção (descontínua) de maiores quantidades (2500 ou 7000 kg);
- ✓ Dispersores de menores dimensões, denominados caldeiros, para menores quantidades de produção (da ordem dos 1000 kg).

Nos produtos de base solvente pode ser necessária a afinação da cor final para satisfazer os requisitos do cliente.

No final desta etapa recolhe-se uma amostra de produto para ser enviada para o controlo de qualidade. Caso o produto cumpra os requisitos pré-especificados, ele é transferido, manualmente para embalagens com capacidades até aos 200 L, que posteriormente são rotuladas e colocadas no armazém de produtos acabados, aí permanecendo até serem expedidas. Os caldeiros são lavados com recurso a um solvente, numa zona destinada para esse efeito. Os dispersores de maior dimensão são lavados no próprio local onde se encontram, com recurso a um solvente, sempre que haja mudança de produto a fabricar. O efluente líquido resultante é enviado para um operador de gestão de resíduos.

### 2.2.3 Produção de produtos de base aquosa

O processo de produção de produtos de base aquosa é muito semelhante ao descrito anteriormente, i.e., dos produtos de base solvente. Contudo, o enchimento/embalamento do produto final é feito de modo automatizado e não manual.

A limpeza dos caldeiros pode ser realizada com recurso a água ou a um solvente, dependendo do tipo de produto de base aquosa produzido. Nos casos em que se usa água, a respetiva água residual é conduzida à ETARI da Sika, nas demais situações (em que se usa

solvente ou água nos produtos de cor telha), o efluente líquido é enviado para um operador de gestão de resíduos.

#### 2.2.4 Produção butílicos

As matérias-primas para a produção de butílicos são pesadas e adicionadas manualmente ao equipamento de fabrico (amassadeira). Depois são submetidas aos processos de mistura e homogeneização, conduzidos a uma temperatura superior à ambiente. A temperatura do processo é garantida através de um termofluído: água. Esta é aquecida numa caldeira.

Finalizada a etapa anterior, uma amostra do produto final é recolhida e enviada para o controlo de qualidade; caso seja aprovada a sua qualidade, o produto é embalado, através de um processo de enchimento automatizado, e posteriormente colocado no armazém de produtos acabados até ser expedido.

### 2.3 Lavagens dos equipamentos

Como referido no Subcapítulo 2.2.1, existem dois tipos de efluentes líquidos do setor dos adjuvantes: os da limpeza dos equipamentos da produção dos adjuvantes, e os da limpeza das tubagens do enchimento dos adjuvantes nos camiões-cisterna.

Por ano, produzem-se aproximadamente 130 toneladas de efluente da limpeza dos equipamentos da produção dos adjuvantes. Este efluente é uma mistura resultante da lavagem de todos os adjuvantes, exceto dos do tipo acelerador de presa, pois este é produzido num equipamento distinto, destinado apenas a este tipo de adjuvantes. Como existem adjuvantes claros e escuros, os efluentes gerados na sua produção não são segregados, i.e., são todos misturados, pelo que o efluente resultante apresenta uma cor castanha escura. Este efluente, tal como referido no Subcapítulo 2.2.1, é incorporado na produção do adjuvante F quando a sua quantidade é suficiente para uma produção do referido adjuvante.

No caso do efluente da limpeza das tubagens do enchimento dos camiões-cisterna, produzem-se aproximadamente 40 ton/ano, sendo este enviado para um operador externo, como referido no Subcapítulo 2.2.1. Este efluente líquido é uma mistura de efluentes resultantes de lavagens de todos os adjuvantes produzidos pela empresa, sendo este corrosivo

provocando lesões oculares graves, devido à presença de restos de adjuvantes do tipo acelerador de presa.

## 2.4 Consumos de água

As instalações da Sika em Ovar utiliza água de abastecimento público e água de captação (poço). A água de abastecimento público é utilizada nas formulações dos produtos e em lavagens de equipamentos. A água de captação (poço) é utilizada no abastecimento da rede de incêndios, nos circuitos fechados de aquecimento dos equipamentos, depósitos e estufa, e nos sistemas de regas e lavagens de caldeiros. Na Tabela 2.2 encontram-se os consumos de água de abastecimento público e de captação total em cada trimestre de 2018.

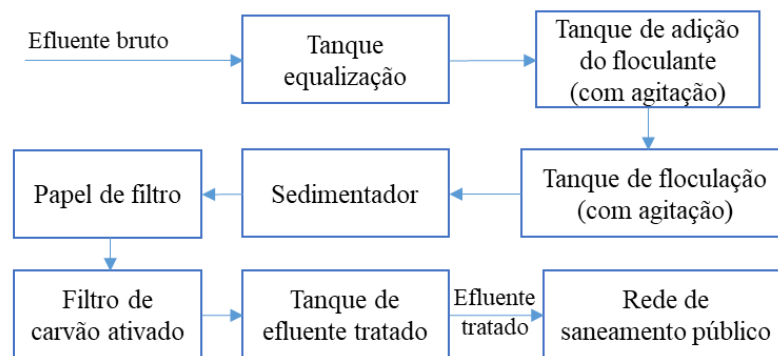
**Tabela 2.2:** Consumo das águas de abastecimento público e captação pela Sika em 2018.

Trimestre	Água de abastecimento público [m <sup>3</sup> ]	Água de captação [m <sup>3</sup> ]
1º	696	98
2º	810	131
3º	902	192
4º	755	92
<b>Total</b>	<b>3163</b>	<b>513</b>

Como se verifica na Tabela 2.2, a Sika consome uma quantidade considerável de água de abastecimento público por ano, daí a preocupação com a sua redução.

## 2.5 ETARI

O efluente bruto, resultante da lavagem com água dos caldeiros da produção dos produtos de base aquosa, com exceção dos que apresentam cor telha, e o efluente proveniente dos laboratórios de controlo de qualidade, é enviado para a ETARI. Em 2018 foram enviados para a rede de saneamento público cerca de 95,80 m<sup>3</sup> de água residual tratada. Na Figura 2.3 ilustra-se um o esquema de tratamento da ETARI da empresa.



**Figura 2.3:** Esquema geral da ETARI da Sika Portugal.

O efluente bruto é armazenado num tanque de equalização até atingir um nível suficiente para o seu bombeamento para tratamento. Atingido esse nível, o efluente bruto é bombeado para um tanque de adição do floculante, onde se procede à adição da formulação comercial em pó (composta por uma mistura de coagulante e floculante), sob agitação. De seguida, este efluente é enviado para um tanque de floculação com agitação, para que haja a formação dos flocos. Posteriormente, o efluente é enviado para um sedimentador com vista à precipitação dos flocos formados. O efluente proveniente deste tanque passa por um filtro (do tipo o papel de filtro dos laboratórios) e por um filtro de carvão ativado, para remoção de alguns contaminantes, por exemplo, de fosfatos. O efluente resultante (água residual tratada) é armazenado num tanque (tanque de efluente tratado), que quando cheio é encaminhado para a rede de saneamentos público, cumprindo os valores limite de emissão (VLE) definidos no contrato estabelecido com a Câmara Municipal de Ovar. Por ano, são enviadas quatro amostras de água residual tratada para uma empresa externa, com vista à análise dos parâmetros que constam no referido contrato.

## 2.6 Conclusão

Para dar cumprimento aos objetivos definidos no Capítulo 1 foi importante a familiarização com o setor fabril, com os diferentes produtos e adjuvantes produzidos, bem como os efluentes líquidos resultantes dos processos de limpeza. A metodologia adotada para cumprimento dos objetivos deste trabalho, assim como os métodos usados encontram-se descritos no capítulo seguinte.



---

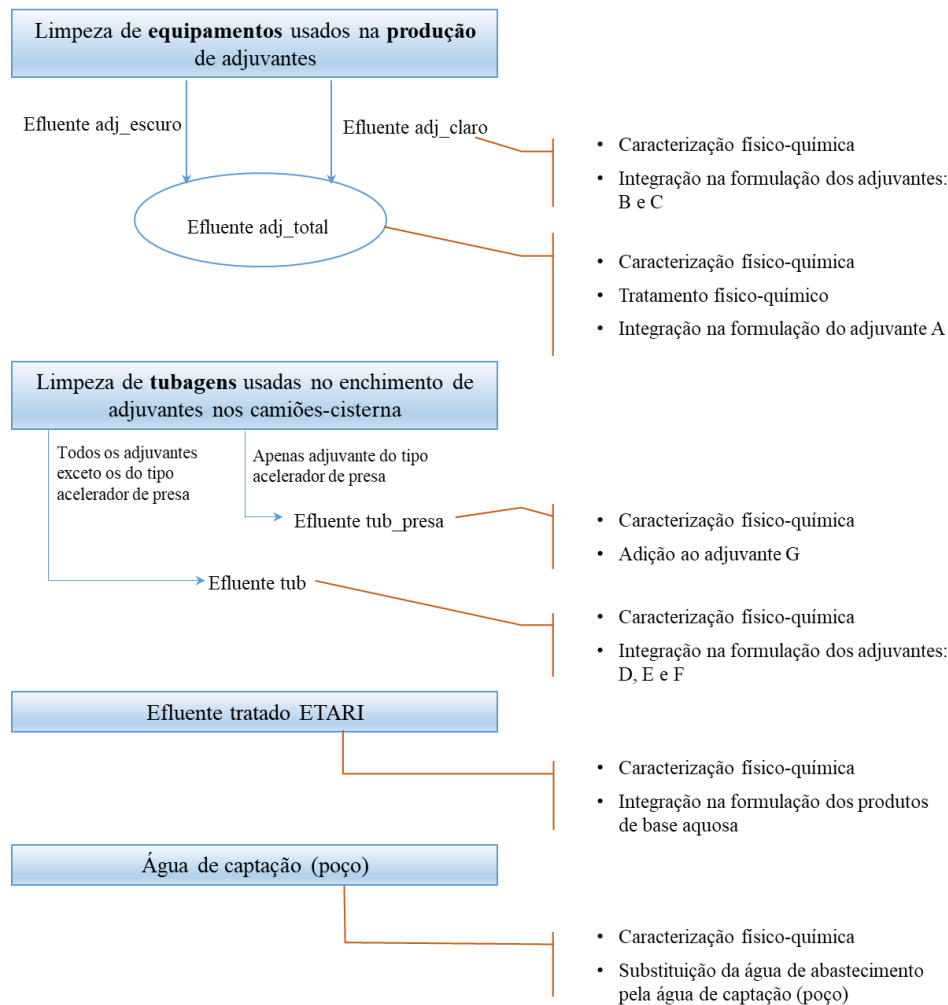
## 3 Metodologia e métodos do trabalho experimental

### 3.1 Introdução

Após a familiarização com os processos de fabrico da Sika Portugal, das principais correntes de efluentes líquidos e do funcionamento da ETARI, desenvolveu-se uma metodologia de trabalho visando o cumprimento dos objetivos apresentados no Subcapítulo 1.2. As atividades foram agrupadas em duas etapas:

- Etapa 1 – consistiu no desenvolvimento de soluções alternativas visando a redução de custos inerentes ao tratamento dos efluentes líquidos resultantes do processo de produção de adjuvantes, e do enchimento dos adjuvantes nos camiões-cisterna. Para tal foram: (i) testados tratamentos do efluente líquido resultante da produção dos adjuvantes (ii) a integração dos dois efluentes nas formulações de alguns adjuvantes, ou (iii) a adição de efluente a um adjuvante.
- Etapa 2 – com o objetivo de reduzir o consumo de água de abastecimento público no fabrico de produtos de base aquosas, foram caracterizadas a água residual tratada (na ETARI) e a água de uma captação própria (poço), para posteriormente realizar testes de integração destas águas nas formulações dos produtos de base aquosas. Todavia, esta tarefa (testes de integração) não foi concretizada, como será mencionado mais adiante neste documento.

Na Figura 3.1 encontram-se esquematizadas as tarefas inerentes às Etapas 1 e 2.



**Figura 3.1:** Diagrama geral das tarefas da Etapa 1 e 2 realizadas no presente trabalho.

O efluente da limpeza dos equipamentos usados na produção dos adjuvantes (efluente adj\_total), é uma mistura de efluentes resultantes da produção de adjuvantes escuros (efluente adj\_esc) e claros (efluente adj\_claro). Este efluente é normalmente reaproveitado no fabrico do adjuvante F, como foi mencionado anteriormente, ou é encaminhado para um operador licenciado. Se forem desenvolvidas soluções de tratamento deste efluente (na ETARI da Sika Portugal, em Ovar) e/ou de integração do efluente em formulações de outros adjuvantes, a empresa verá reduzidos os custos associados ao operador de gestão de resíduos. Para se proceder ao estudo da viabilidade do tratamento do efluente da limpeza dos equipamentos começou-se pela caracterização físico-química do mesmo; depois passou-se para os testes de coagulação-floculação, com diferentes coagulantes e floculantes; e ainda se fez um pequeno teste de remoção de cor utilizando o método de Fenton. No Subcapítulo 3.2 são apresentados os métodos usados para o tratamento físico-químico deste efluente.

Para além das tentativas de tratar este efluente, testou-se também o seu reaproveitamento no processo de fabrico, através da sua integração no adjuvante A.

Ainda se realizou a segregação dos dois efluentes que originam o efluente adj\_total, com vista a reaproveitar o efluente adj\_claro na produção de adjuvantes claros, i.e., os adjuvantes B e C.

O efluente da limpeza de tubagens do enchimento dos camiões-cisterna é constituído por restos de adjuvante do tipo acelerador de presa, sendo este corrosivo. Assim, procedeu-se à separação deste efluente em: (i) efluente da limpeza das tubagens do enchimento de todos os adjuvantes à exceção dos do tipo acelerador de presa (efluente tub) e (ii) em efluente da limpeza das tubagens do enchimento apenas dos adjuvantes do tipo acelerador de presa (efluente tub\_presa). Realizaram-se ensaios de incorporação do efluente tub nos adjuvantes D, E e F e de adição do efluente tub\_presa ao adjuvante G. Note-se que os ensaios de incorporação consistem na incorporação do efluente nas formulações dos adjuvantes, enquanto que os ensaios de adição consistem na mistura do efluente ao produto final.

A metodologia utilizada para a integração/adicação dos efluentes nos adjuvantes está apresentada no Subcapítulo 3.3.

## 3.2 Tratamento do efluente líquido resultante de lavagens na produção de adjuvantes

A anteceder o tratamento do efluente resultante da limpeza dos equipamentos usados na preparação de adjuvantes, foi realizada a sua caracterização físico-química, descrita com mais detalhe no Subcapítulo 3.2.1. Seguiram-se alguns testes de coagulação-floculação, com vista à remoção de sólidos suspensos, através de um “Jar Test”, descrito no Subcapítulo 3.2.2. Finalmente, fez-se um pequeno ensaio para a remoção de cor aplicando um processo de oxidação avançada: o método de Fenton, descrito no Subcapítulo 3.2.3.

### 3.2.1 Caracterização físico-química do efluente adj\_total

A anteceder o tratamento do efluente da limpeza dos equipamentos usados na preparação de adjuvantes, foi realizada a sua caracterização físico-química, em termos dos parâmetros: pH, temperatura (Temp), condutividade (Cond), sólidos suspensos totais (SST), sólidos suspensos voláteis (SSV) e fixos (SSF), sólidos dissolvidos totais (SDT), bem como da carência química de oxigénio total (CQO<sub>t</sub>) e solúvel (CQO<sub>s</sub>). Na Tabela 3.1 encontram-se os métodos e normas adotadas na determinação dos parâmetros, bem como os equipamentos usados e o local de realização.

**Tabela 3.1:** Métodos/normas, equipamentos e local de determinação dos parâmetros usados na caracterização do efluente da limpeza dos equipamentos.

Parâmetro	Método/norma	Equipamento/modelo	Local de determinação
pH	ISO 2811-1	Habita model 903	Sika
Temp		Termómetro digital	Sika
Cond	SM 2510	Consort C861 Medidor multi parâmetros	Sika
SST	SM 2540 D	JP Selecta “Conterm” Modelo	UA
SSV	SM 2540 E	JP Selecta “Selecta-Horn”	UA
SDT	SM 2540 C	JP Selecta “Conterm” Modelo	UA
CQOs e CQOt	SM 5220D	Thermoreaktor MERCK TR 300 Photometer MERCK SQ 200	Sika

Após a determinação dos SST e dos SDT, calculou-se a concentração de sólidos totais (ST), segundo a equação seguinte:

$$ST = SST + SDT \quad (3-1)$$

Para a determinação da CQO seguiu-se o método que consta no manual de instruções do Thermoreaktor MERCK TR 300, para a digestão das amostras [7]. Para tal, utilizou-se diferentes tubos de ensaio com reagentes (método do refluxo fechado), da HANNA instruments, preparados de acordo com o método *standard* 5220D [8]. A leitura do valor da CQO seguiu o método do manual de instruções do equipamento Photometer MERCK SQ 200 [9]. Neste caso inseriu-se o tubo de ensaio no fotómetro, seleccionou-se a gama correspondente aos tubos de ensaio usados - gama baixa (0-150 mg O<sub>2</sub>/L), gama média (100-1500 mg O<sub>2</sub>/L), ou gama alta (500-10000 mg O<sub>2</sub>/L), sendo que o fotómetro fornece o valor da CQO em mg O<sub>2</sub>/L.

### 3.2.2 Testes de coagulação – floculação

Um efluente bruto apresenta diferentes tamanhos de partículas em suspensão. As partículas de maior dimensão sedimentam, mas as partículas com dimensões compreendidas entre 0,01 e 1 µm, as coloidais, não sedimentam. Estas últimas são, na maioria das vezes, as responsáveis pela cor e turvação presente nestes efluentes [10].

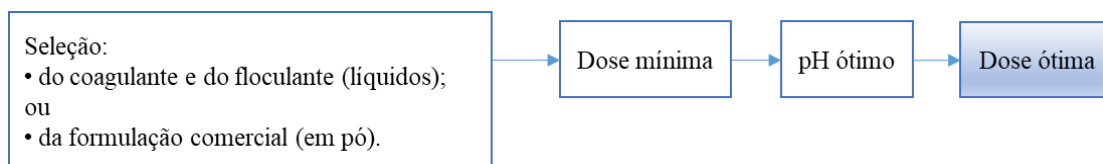
Um dos processos comumente utilizado na remoção de partículas em suspensão é o de coagulação-floculação [10]. As condições operatórias (e.g., tipo de coagulante e

floculante e respetivas doses, pH) normalmente são definidas em experiências laboratoriais prévias, utilizando o equipamento “Jar Test”.

A etapa da coagulação tem como finalidade destabilizar as partículas coloidais de modo a promover pequenas aglomerações, os flocos, com dimensão e peso suficiente para serem removidos do seio da suspensão, através de decantação ou filtração [10]. Para tal é utilizado um coagulante, reagente químico, que neutraliza a carga electrostática negativa ou positiva da superfície das partículas, diminuindo a sua repulsão. Esta etapa decorre sob uma agitação vigorosa de modo a promover o choque entre as partículas, desestabilizando a suspensão [10].

A segunda etapa do processo corresponde à floculação, que visa a aglomeração das partículas neutralizadas na etapa da coagulação, através de um flocculante (polímero), formando flocos que, por ação da gravidade, sedimentam. O flocculante é adicionado ao efluente sob agitação pouco vigorosa, de forma a promover o contacto das partículas com o flocculante, sem que haja a destruição dos flocos formados. Uma vez sedimentados, os flocos são retirados da solução por decantação ou filtração, e assim se obtém um líquido com menor teor em sólidos suspensos e, por isso, mais clarificado [10].

Na Figura 3.2 encontra-se esquematizada a metodologia usada nos testes de coagulação-floculação efetuados neste trabalho.



**Figura 3.2:** Metodologia utilizada nos testes de coagulação-floculação realizados no presente trabalho.

Nos testes de coagulação-floculação foram utilizadas duas tipologias de químicos (Figura 3.2): (i) soluções distintas de coagulantes e flocculantes em fase líquida e (ii) formulações de químicos (na fase sólida) comercializadas para serem usadas tal e qual, i.e., a adicionar diretamente ao efluente a tratar.

Relativamente às soluções de coagulantes líquidos foram testados: solução aquosa de sulfato de alumínio -  $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 18\text{H}_2\text{O}$ , solução aquosa de cloreto de ferro -  $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ , e uma solução usada por uma empresa de cerâmica - “Margrés”, cuja composição química não foi fornecida. No que concerne ao flocculante, apenas foi testado um fornecido pela mesma empresa, “Margrés”.

As formulações comerciais testadas foram: 1807 B, 2010, 2015 A, 1807 A e 2015 B. A designação destes produtos aqui apresentada corresponde a códigos comerciais e as respetivas formulações não foram facultadas. Note-se que, atualmente a ETARI da Sika está apenas preparada para o uso de formulações de coagulação-floculação no estado sólido.

Para a seleção do melhor coagulante e floculante, no estado líquido, utilizou-se o equipamento “Jar Test”. Este equipamento permite a comparação de diferentes condições experimentais em simultâneo, testadas sobre a mesma amostra de efluente, visando a determinação: das dosagens mínimas de coagulante e floculante, do pH ótimo e da dose mínima ótima dos referidos químicos [11].

Assim, começou-se pela seleção do melhor coagulante e floculante. Para isso, num copo com 100 mL de efluente adicionou-se doses sucessivas de coagulante, sob agitação vigorosa com auxílio de uma vareta. Repetiu-se o procedimento para os diferentes coagulantes, tendo-se selecionado aquele que com menor quantidade desestabilizava mais facilmente a suspensão, e por isso originava um sobrenadante mais límpido e uma sedimentação mais rápida [12]. De seguida selecionou-se o floculante. Para isso, em copos de 100 mL, adicionou-se a dose de coagulante escolhida na etapa anterior, e adicionou-se nos diferentes copos, doses sucessivas de floculante [12].

A dose mínima é determinada através da adição de diferentes rácios do coagulante e floculante selecionados, a um determinado volume de efluente (neste trabalho usou-se 250 mL); o rácio que apresentar a formação dos flocos mais rápida, e em que o sobrenadante é o mais límpido, é o escolhido [12].

O pH é um parâmetro que influencia significativamente o processo de coagulação-floculação, sendo por isso necessário averiguar qual é o mais indicado para o efluente em causa, assim como para o par coagulante-floculante selecionado. Deste modo, com vista à determinação do pH ótimo a praticar no tratamento, colocou-se 800 mL de efluente num copo e ajustou-se o pH (usando soluções aquosas de NaOH ou H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>) para um valor pré-determinado; repetiu-se o procedimento várias vezes para obter o efluente com diferentes valores de pH (em diferentes copos), desde a gama ácida até à alcalina. Estes copos foram transferidos para o equipamento “Jar Test”, e a eles foi adicionada a dose mínima determinada na etapa anterior. O “melhor” pH para o processo é o que permite obter uma sedimentação mais rápida e o sobrenadante mais clarificado [12].

Finalmente, para a determinação da dose ótima de coagulante e floculante, usou-se 800 mL de efluente em diferentes copos com pH ajustado para o valor “ótimo”, determinado anteriormente. Estes copos são colocados no equipamento “Jar Test” e, a cada um, adiciona-se diferentes percentagens de coagulante e floculante relativas (superiores, igual e inferiores) à dose mínima. A seleção da dose adequada (“ótima”) tem como critérios a sedimentação mais rápida e o sobrenadante mais clarificado [12].

Os testes com formulações comerciais em pó foram semelhantes ao descrito anteriormente, para os coagulantes e floculantes líquidos, com a exceção de não ter havido a seleção do melhor coagulante e do melhor floculante, uma vez que estes se encontravam pré-misturados no sólido comercial. Ao invés, selecionou-se a melhor formulação comercial numa etapa inicial.

### 3.2.3 Processo de oxidação avançada: Fenton

Os processos oxidativos avançados baseiam-se na formação de radicais hidroxilo ( $\cdot\text{OH}$ ) que, como estes radicais apresentam um potencial de oxidação bastante elevado ( $E^0=2,3\text{ V}$ ), são capazes de reagir com praticamente todas as classes de compostos orgânicos, e destruir quimicamente contaminantes [13].

O Fenton é um processo de oxidação química avançada homogéneo, ou seja, ocorre numa única fase e são geradores de radicais hidroxilo. Este processo é principalmente utilizado na degradação da matéria orgânica, diminuição da toxicidade, aumento da biodegradabilidade, diminuição da CQO, e na remoção de cor e de odor [13]. A reação que ocorre, denominada de reação de Fenton, consiste num complexo sistema de reações em cadeia entre o ião ferroso ( $\text{Fe}^{2+}$ , catalisador) e o peróxido de hidrogénio ( $\text{H}_2\text{O}_2$ , o oxidante) em meio ácido [13].

No presente trabalho testou-se o método de Fenton no tratamento do efluente, num ensaio simples: a 100 mL de efluente, acidificou-se a um  $\text{pH}=3$  e elevou-se a sua temperatura a  $60\text{ }^\circ\text{C}$ ; adicionou-se 0,567 mL de  $\text{H}_2\text{O}_2$  (30 % v/v) e 1,89 mL de  $\text{FeSO}_4\cdot 7\text{H}_2\text{O}$  (99,5 % de pureza, concentração de 25 g/L), de modo que no meio reacional as concentrações (iniciais) fossem de 50 mM de  $\text{H}_2\text{O}_2$  e 1,7 mM de  $\text{Fe}^{2+}$ . Esta mistura reacional foi deixada reagir (a  $60\text{ }^\circ\text{C}$ ) durante 30 minutos. Nota: este ensaio foi realizado por uma estudante de mestrado da UA que, na altura, aplicava o método de Fenton no tratamento de outro efluente.

### 3.3 Reaproveitamento dos efluentes líquidos resultantes das lavagens no setor dos adjuvantes

De acordo com o mencionado no Subcapítulo 3.1, testou-se a integração de três efluentes líquidos nas formulações de adjuvantes e a adição de um efluente a um adjuvante. No estudo da viabilidade do reaproveitamento, no setor da produção, dos efluentes oriundos das lavagens dos equipamentos que estiveram em contacto com os adjuvantes, foi necessário conhecer as formulações dos adjuvantes. Conhecendo a “receita” de produção de cada adjuvante, comparou-se os efluentes com a água de abastecimento público (água utilizada na “receita” dos adjuvantes testados) ou com o próprio adjuvante; criaram-se cenários com diferentes percentagens de incorporação (na “receita”) do efluente (ver Tabela 3.2) e, conseqüentemente, redefiniram-se também as percentagens de cada reagente na dita formulação. Por fim, testou-se a qualidade dos adjuvantes com a integração/adicação de efluente e comparou-se com os convencionais (ver Tabela 3.3).

#### 3.3.1 Cenários de integração dos efluentes na formulação de adjuvantes

O efluente resultante da lavagem dos equipamentos usados no fabrico dos adjuvantes (efluente adj\_total) foi testado na formulação do adjuvante A; o efluente da lavagem dos equipamentos usados no fabrico de adjuvantes claros (efluente adj\_claro) foi testado na formulação dos adjuvantes B e C; o efluente resultante da lavagem das tubagens usadas no enchimento dos camiões-cisterna, sem restos de adjuvantes do tipo acelerador de presa, (efluente tub) foi testado na formulação de três adjuvantes, designadamente: D, E, F; enquanto que o efluente resultante da lavagem das tubagens usadas no enchimento dos camiões-cisterna, apenas dos adjuvantes do tipo acelerador de presa (efluente tub\_presa), foi testado na adição ao adjuvante G.

Com vista a reduzir o teor de água nas formulações dos adjuvantes, comparou-se os efluentes, com exceção do efluente tub\_presa, com a água de abastecimento público (água utilizada no fabrico dos adjuvantes testados), em termos de pH, ST e espectro IV. No caso do efluente tub\_presa, comparou-se os mesmos parâmetros do caso anterior, com os do adjuvante G, pelo facto de neste caso se ter testado a adição do efluente.

As percentagens de incorporação dos efluentes nas formulações de cada adjuvante encontram-se na tabela seguinte.



**Tabela 3.2:** Adjuvantes em que se testou a integração de efluentes nas formulações e respectivas percentagens de incorporação.

Efluente	Adjuvante		Incorporação [% m/m]
	Referência	Características	
Adj_total	A	Claro com reagente A, plastificante	9,29; 14,29; 19,31
Adj_claro	B e C	Claro, superplastificante	0,53; 1,05
Tub	D		24,76; 26,76; 28,76; 31,42
	E	Escuro, plastificante	48,23; 50,60; 55,34
	F		30,85
Tub_presa	G	Acelerador de presa	9,10*

\*não consistiu numa integração em formulação, mas sim numa adição ao adjuvante convencional.

Os produtos (adjuvantes) resultantes dos vários ensaios de incorporação/adição foram posteriormente submetidos a testes de controlo de qualidade descritos no subcapítulo seguinte.

### 3.3.2 Testes de controlo de qualidade dos adjuvantes

Na Tabela 3.3 estão apresentados os adjuvantes, cujas formulações integraram efluentes do setor dos adjuvantes e os testes de controlo de qualidade realizados ao adjuvante final.

**Tabela 3.3:** Testes de controlo de qualidade efetuados aos adjuvantes nos quais se testou a integração/adição de efluentes.

Adjuvante	Testes de controlo de qualidade
A	ST, pH, espectro IV, massa volúmica, espalhamento
B e C	ST, pH, espectro IV, massa volúmica, espalhamento
D, E F	ST, pH, espectro IV, massa volúmica, espalhamento
G	ST, pH, espectro IV, massa volúmica, presa

As normas utilizadas na caracterização dos diferentes parâmetros de controlo de qualidade, bem como os equipamentos utilizados, encontram-se na Tabela 3.4. Os parâmetros analisados foram: pH, temperatura (Temp), teor de sólidos totais (ST), massa volúmica ( $\rho$ ), espectro IV, teste de espalhamento e teste de presa. Note-se que, apenas o pH, ST e  $\rho$  são controlados/determinados em cada produção (“batch”), enquanto que o

espectro IV, o teste de espalhamento ou teste de presa, dependendo do tipo de adjuvante, são realizados esporadicamente.

**Tabela 3.4:** Normas e equipamentos usados na determinação dos diferentes parâmetros de controlo de qualidade dos adjuvantes.

Parâmetro	Norma	Equipamento
pH	ISO 2811-1	Habita model 903
Temp	---	Termómetro digital
ST	NP EN 480-8	Halogen Moisture Analyzer HB43
Massa volúmica, $\rho$	ISO 758	Picnómetro
	Norma interna CQP 006-3 V.4	Densímetro (Density Meter DMA 35)
Espectro IV	Norma interna CQP 095-1 V.1	Spectrum Two
Espalhamento	ASTM C239-83	Misturador HOBAT
		Mesa de espalhamento
Presa	NP EN 480-2	Misturador HOBAT
		Penetrómetro

Observando a Tabela 3.4 verifica-se que a maior parte dos testes de controlo de qualidade são realizados de acordo com normas internacionais, no entanto a Sika introduziu umas pequenas alterações à norma NP EN 480-8 para a determinação dos ST, enquanto que a massa volúmica e os espectros IV são determinados com metodologias desenvolvidas internamente, i.e., com normas internas. Nos Subcapítulos 3.3.2.1 a 3.3.2.3 descrevem-se, de forma sumária, as alterações efetuadas e os procedimentos experimentais.

Os ensaios de espalhamento para avaliação da qualidade de todos os adjuvantes usados neste trabalho, à exceção do adjuvante G, envolvem a preparação de argamassas. No Subcapítulo 3.3.2.4 apresentam-se alguns detalhes acerca desta tipologia de testes, e no Subcapítulo 3.3.2.5 é descrita a metodologia dos testes presa, realizados a pastas de cimento para a avaliação da qualidade do adjuvante acelerador de presa, neste caso, o adjuvante G.

### 3.3.2.1 Teor de sólidos totais

A NP EN 480-8 foi adaptada, pela Sika, para determinação dos ST, consoante o produto. Todavia, apenas serão identificadas as diferenças relativas aos três adjuvantes utilizados no estágio, nomeadamente: plastificantes, superplastificantes e acelerador de presa.

Na determinação do teor de sólidos totais dos adjuvantes superplastificantes e plastificantes, não se usou uma estufa a 105 °C, como referido na norma, mas sim o

equipamento METTLER TOLEDO, Halogen Moisture Analyzer HB43. Neste equipamento coloca-se areia de sílica num prato de alumínio, à qual se adiciona posteriormente 2 g de adjuvante. O ensaio decorre a temperatura constante de 120 °C durante 20 minutos, e de 5 em 5 minutos é impresso o valor dos ST em percentagem mássica, sendo o valor ao fim de 20 minutos o que se toma como o correspondente aos ST [% m/m] da amostra em causa.

Nos adjuvantes do tipo acelerador de presa utiliza-se o mesmo equipamento mencionando anteriormente, mas o procedimento experimental é diferente. Neste caso, coloca-se areia de sílica num prato de alumínio, seguindo-se a adição de 4 g de adjuvante. O ensaio realiza-se a 130 °C, e os valores da percentagem mássica de sólidos totais são impressos (automaticamente) de 5 em 5 minutos. O ensaio termina quando a diferença do peso registado pelo equipamento em intervalos de 50 segundos é inferior a 1 mg, considerando-se o último valor o correspondente aos ST [% m/m] da amostra em análise [14].

#### 3.3.2.2 *Massa volúmica*

A determinação da massa volúmica dos adjuvantes plastificantes e superplastificantes é feita com um densímetro, segundo uma norma interna da Sika, CQP 006-3 V.4. Sumariamente, coloca-se o adjuvante no interior do densímetro e este procede à leitura direta do valor da massa volúmica, em g/cm<sup>3</sup>, e da temperatura a que o adjuvante se encontra.

A massa volúmica dos adjuvantes do tipo acelerador de presa é determinada de acordo com a norma ISO 758, com recurso a um picnómetro, sendo que este deve ser previamente aquecido a 20 °C.

#### 3.3.2.3 *Espetro IV*

O espectro IV corresponde à absorção da radiação na zona do infravermelho, proveniente da vibração dos átomos das moléculas presentes na amostra a analisar [15, pp. 8–10]. A espectroscopia de infravermelho com transformada de Fourier (FTIR) fornece evidências da presença de grupos funcionais existentes nas amostras, permitindo assim a posterior comparação de amostras através dos grupos funcionais [15, pp. 8–10].

Na determinação do espectro infravermelho dos adjuvantes utilizou-se o equipamento Spectrum Two. Este possui um módulo UATR Two, composto por um diamante. O *software* do equipamento opera na gama de número de onda ( $\tilde{\nu}$ ) ente 400 e 4000 cm<sup>-1</sup>, faz 8 varrimentos (*scan*), e cada *scan* tem uma resolução de 4 cm<sup>-1</sup>, sendo estes cumulativos. Para

a obtenção da percentagem de transmitância (% T) realiza-se, inicialmente, um espectro sem amostra e, de seguida, um espectro com amostra, com vista à comparação da intensidade dos feixes de ambos os casos [15, pp. 8–10]. Com isto, o equipamento fornece o espectro IV da percentagem de transmitância (% T) em função do número de onda ( $\tilde{\nu}$ ).

O procedimento sumário para a obtenção do espectro IV consiste em colocar uma amostra a cobrir o diamante do ATR universal e dá-se início à determinação usando a interface do *software*. Ao final de algum tempo, o equipamento fornece o espectro IV, que pode ser comparado com o de outras amostras idênticas, em termos de grupos funcionais.

#### 3.3.2.4 Espalhamento

O teste de espalhamento é realizado em argamassas. As argamassas preparadas neste trabalho corresponderam a uma mistura de cimento, água e areia normalizada, como indica na norma NP EN 196-1. A razão entre as quantidades (em massa) de cimento, areia normalizada e água é 1:3:0,5 (cimento: areia normalizada: água). Quando se adiciona adjuvante à argamassa, a quantidade deste é no máximo 5 % (em massa) da quantidade de cimento, sendo que esta percentagem varia consoante o adjuvante. Quando se adiciona adjuvante, reduz-se a quantidade de água na mesma percentagem, sendo que a redução é feita relativamente à água adicionada a uma argamassa sem adjuvante. A mistura destes três (ou quatro) componentes é efetuada com um misturador que, por sua vez, tem de cumprir as especificações da norma NP EN 196-1.

Os ensaios de espalhamento realizados às argamassas produzidas com os adjuvantes do tipo plastificante e superplastificante, realizaram-se segundo a norma ASTM C239-83, com exceção dos tempos de medição, que neste caso foram aos tempos: 7, 30 e 60 minutos. Este teste de controlo de qualidade – o espalhamento – requer a realização de ensaios com adjuvantes convencionais (com comportamento tipificado), para posterior comparação com as amostras em análise. A diferença entre os valores de espalhamento do adjuvante em análise e do adjuvante convencional não deve ultrapassar os  $\pm 6$  %, relativamente ao adjuvante convencional. Este valor de “desvio” resultou de estudos internos efetuados, e com ele garante-se a inexistência de impactos significativos na capacidade de redução de água pelo adjuvante. Na comparação das argamassas pretende-se também que a argamassa preparada com adjuvante com integração de efluente apresente um valor de espalhamento igual ou superior à argamassa com adjuvante convencional. Quando o espalhamento é igual, significa que o comportamento de ambas as argamassas são iguais; quando o espalhamento

da argamassa com adjuvante com integração de efluente é superior ao convencional, significa que se pode reduzir a quantidade de água a adicionar à argamassa para que o valor de espalhamento dê igual ao convencional; quando o valor de espalhamento da argamassa com adjuvante com integração de efluente é inferior ao do convencional, significa que a argamassa perde as qualidades de espalhamento mais rápido. Na Figura 3.3 está representada a mesa de espalhamento utilizada neste estudo, e o método de medição do espalhamento de uma argamassa.



**Figura 3.3:** Equipamento utilizado para o teste de espalhamento, à esquerda, e método de medição do espalhamento de argamassas, à direita [16].

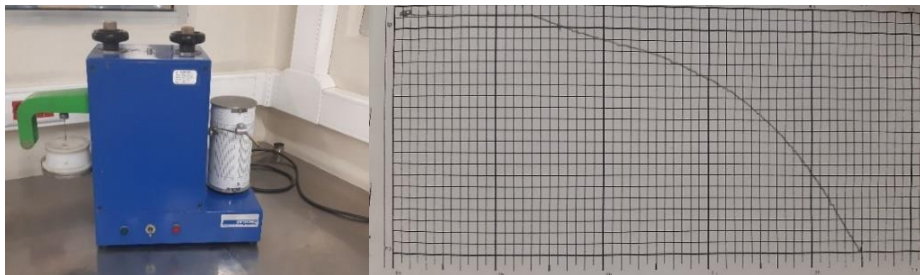
A anteceder o ensaio de espalhamento é necessário preparar a argamassa. Para tal, pesa-se o cimento e adiciona-se a areia normalizada, na proporção estipulada. À parte, pesa-se a quantidade de água e de adjuvante, com base na quantidade de cimento adicionado. Coloca-se o cimento e a areia normalizada no misturador e liga-se o equipamento a uma velocidade baixa. A esta, adiciona-se a quantidade de água e começa-se a cronometragem do tempo. Ao fim de 90 segundos para-se a agitação e raspa-se as paredes e base do misturador, com vista a que toda a mistura fique homogeneizada, durante 90 segundos. Posteriormente, liga-se a agitação à velocidade máxima, durante 60 segundos e por fim, para-se a agitação e deixa-se a argamassa repousar.

Aos 7 minutos, desde o início da cronometragem do tempo, coloca-se uma porção da argamassa numa forma, na mesa de espalhamento, de forma a que esta fique totalmente preenchida. Nesse momento, retira-se a forma e a mesa de espalhamento automatizada faz 10 batimentos. Procede-se a 3 leituras de espalhamento, considerando-se o valor médio como o valor de espalhamento neste instante. Ao fim de 30 e 60 minutos, desde o início da cronometragem do tempo, procede-se à mesma realização experimental.

#### 3.3.2.5 Presa

O teste de presa realiza-se com pastas de cimento preparadas com o adjuvante cuja qualidade se pretende avaliar. De acordo com norma NP EN 196-1, pastas são misturas de

cimento e água. Na preparação das pastas pode também usar-se um adjuvante do tipo acelerador de presa e um adjuvante do tipo superplastificante. As quantidades adicionadas são definidas pelo cliente da Sika, e rondam os 0,8 e 1,2 % (m/m) de superplastificante e os 4 e 8 % (m/m) de acelerador de presa; valores estes relativos à quantidade de cimento. Nestes testes é utilizado um penetrómetro (ver Figura 3.4), que permite a obtenção do tempo de início de reação, e início e fim de presa, de uma argamassa, ou pasta, cumprindo a norma NP EN 196-3.



**Figura 3.4:** Penetrómetro usado no presente trabalho (à esquerda) e um exemplo de uma curva traçada pelo mesmo (à direita).

Para a formação da pasta utilizada neste estudo, pesa-se a quantidade de cimento, e coloca-se a mesma num misturador que tem de cumprir as especificações da norma NP EN 196-1. À parte, pesa-se a quantidade de água, de adjuvante do tipo superplastificante e de adjuvante do tipo acelerador de presa. Começa-se a agitação lenta do cimento, e inicia-se a cronometragem do tempo quando se adiciona a quantidade estipulada de água. Ao fim de 50 segundos, para-se a agitação e durante 10 segundos, raspa-se as paredes e base do agitador, de forma à pasta ficar homogeneizada. Posteriormente, com agitação lenta, adiciona-se o adjuvante do tipo superplastificante, durante 80 segundos. Sem parar a agitação, adiciona-se o adjuvante do tipo acelerador de presa durante 10 segundos. Passados os 10 segundos, para-se a agitação e coloca-se a pasta na forma do penetrómetro.

Com a forma totalmente preenchida, coloca-se a mesma no penetrómetro e insere-se a agulha na pasta. Ao fim de 5 minutos, desde o início da cronometragem do tempo, liga-se o equipamento, e este traça um gráfico da resistência oferecida pela pasta à penetração da agulha em função do tempo, estando o exemplo de um desses gráficos na Figura 3.4. Inicialmente, a curva traçada é uma reta, significando que a pasta não cria resistência à penetração da agulha. Com o decorrer do ensaio, a pasta vai endurecendo. O momento correspondente ao início do endurecimento corresponde ao momento em que começa a variação da curvatura do gráfico, denominado início de reação. Quando a curva cruza a linha denominada de início de presa, momento correspondente à passagem do estado plástico para

o estado endurecido, denomina-se de início de presa. Quando a agulha já não consegue penetrar mais a pasta, corresponde ao momento de fim de presa, o equipamento para a leitura.

### 3.4 Caracterização da água residual tratada da ETARI e da água da captação

Com vista à redução do consumo de água de abastecimento público, no fabrico de produtos de base aquosa, equacionou-se a reutilização da água tratada da ETARI da Sika Portugal e também o uso de água de uma captação subterrânea (poço), existente na empresa. O primeiro passo nesta abordagem consistiu na caracterização físico-química destas duas águas, para tal foram recolhidas e analisadas:

- 5 amostras pontuais de água residual da ETARI, no período de 26/02 a 22/04/2019;
- 9 amostras pontuais de água do poço, recolhidas no período de 26/02 a 25/03/2019.

Na Tabela 3.5 encontram-se os parâmetros analisados, bem como as normas/métodos adotadas/os e os equipamentos utilizados. A caracterização decorreu para cada parâmetro e os testes foram realizados nos laboratórios da Sika. As alterações que constam na Tabela 3.5 estão apresentadas nos subcapítulos anteriores.

**Tabela 3.5:** *Parâmetros usados na caracterização físico-química da água residual da ETARI e da água do poço, bem como os métodos/normas e equipamentos utilizados.*

Parâmetro	Método/ norma	Equipamento/modelo
pH	ISO 2811-1	Habita model 903
Temp	---	Termómetro digital
CQO <sub>t</sub>	SM 5220D	Thermoreaktor MERCK TR 300 Photometer MERCK SQ 200
ST	NP EN 480-8	Halogen Moisture Analyzer HB43
Espetro IV	Norma interna CQP 095-1 V.1	Spectrum Two

A incorporação destas duas águas nos produtos de base aquosa não foi possível realizar-se. O motivo para o incumprimento da substituição da água de abastecimento pela água do poço foi que os resultados da caracterização das amostras da água de captação enviadas a uma empresa externa não chegaram em tempo útil (do estágio). O motivo para o incumprimento do objetivo da integração da água residual tratada da ETARI deveu-se a contaminações da mesma, em termos de cor e sulfatos, e à quebra de produção dos produtos

de base aquosa. Por estes factos, não são apresentadas as metodologias da integração das duas águas.

### 3.5 Conclusão

Com vista à redução dos custos com os efluentes líquidos do setor dos adjuvantes, analisou-se e estudou-se a viabilidade do tratamento físico-químico do efluente adj\_total, e o reaproveitamento dos efluentes através da integração/adição em adjuvantes.

O estudo da viabilidade do tratamento do efluente da limpeza dos equipamentos (efluente adj\_total) consistiu, numa primeira etapa, na caracterização físico-química do mesmo, seguindo-se os testes de coagulação-floculação, com diferentes coagulantes e floculantes e uma tentativa de remoção de cor utilizando o método de Fenton.

O estudo da viabilidade do reaproveitamento dos efluentes através da integração nas formulações dos adjuvantes consistiu, numa primeira fase, na caracterização dos efluentes, comparando os resultados com as características da água de abastecimento público (água utilizada nas formulações dos adjuvantes); seguidamente incorporou-se os efluentes nas formulações dos adjuvantes e procedeu-se aos testes de controlo de qualidade, comparando os mesmos testes com os dos adjuvantes convencionais. Estudou-se a integração do efluente adj\_total no adjuvante A, o efluente adj\_claro nos adjuvantes B e C, e o efluente tub nos adjuvantes D, E e F. Para a adição do efluente tub\_presa no adjuvante G, procedeu-se à caracterização do efluente e comparou-se com o adjuvante G convencional; seguidamente misturou-se o efluente com o adjuvante e procedeu-se aos testes de controlo de qualidade, comparando-se com o adjuvante G convencional.

Com vista à redução do consumo de água de abastecimento público no fabrico dos produtos de base aquosa, a entidade acolhedora pretendia o reaproveitamento da água residual tratada da ETARI e a substituição da água de abastecimento público pela de captação (poço), nos mesmos produtos. Em ambos os casos, apenas se procedeu à caracterização físico-química do efluente e da água de captação, comparando com a água de abastecimento público (água utilizada na formulação dos produtos de base aquosa).

Com a metodologia e métodos apresentados neste capítulo procedeu-se à realização experimental, estando apresentados os resultados obtidos e a discussão desses mesmos resultados no capítulo seguinte.



---

## 4 Resultados e discussão

### 4.1 Introdução

No presente capítulo apresentam-se e discutem-se os resultados obtidos na componente experimental deste trabalho, cuja metodologia foi apresentada no capítulo anterior.

Entre os Subcapítulos 4.2 e 4.5 encontram-se os resultados obtidos da integração ou adição dos efluentes nos adjuvantes testados. Os resultados obtidos de ambas as caracterizações, e a explicação detalhada do incumprimento dos objetivos da integração das águas residual tratada da ETARI e captação (poço) estão apresentados nos Subcapítulos 4.6 e 4.7.

### 4.2 Efluente adj\_total

O efluente adj\_total corresponde à mistura das águas residuais resultantes da limpeza dos equipamentos envolvidos na produção de todos os adjuvantes, com exceção dos do tipo acelerador de presa, que são produzidos num equipamento distinto. Na altura em que foi realizado este trabalho, ainda não tinha sido realizada a segregação dos efluentes provenientes da produção de adjuvantes com características “escuras” dos com características “claras”. Os resultados da caracterização físico-química deste efluente encontram-se no Subcapítulo 4.2.1, os referentes aos tratamentos nele testados constam no Subcapítulo 4.2.2, e os referentes ao seu reaproveitamento na produção do adjuvante A são apresentados no Subcapítulo 4.2.3.

#### 4.2.1 Caracterização físico-química

A caracterização físico-química do efluente adj\_total foi planeada perspetivando um subsequente tratamento de coagulação. Assim, e de acordo com o apresentado no Subcapítulo 3.2.1, determinaram-se os teores em sólidos suspensos e dissolvidos, a carga orgânica (CQO) total e solúvel, a temperatura (Temp), o pH e a condutividade (Cond). Os valores médios,  $\bar{x}$ , de cada um dos parâmetros, bem como o respetivo desvio-padrão,  $\sigma$ , e coeficiente de variação, CV, encontram-se na Tabela 4.1.

**Tabela 4.1:** Caracterização físico-química do efluente *adj\_total*.

Parâmetro	Nº réplicas	$\bar{x}$	$\sigma$	CV [%]
SST [mg/L]	5	7775	452	5,8
SSF [mg/L]	5	1488	229	15,4
SSV [mg/L]	5	6287	439	7,0
% SSV/SST	----	80,9	----	----
SDT [mg/L]	5	56437	10865	19,3
ST <sup>#</sup> [mg/L]	---	64212	10545	16,4
CQO <sub>s</sub> [mg/L O <sub>2</sub> ]	8	115625	10433	9,02
CQO <sub>t</sub> [mg/L O <sub>2</sub> ]	8	232667	1155	0,50
% CQO <sub>s</sub> /CQO <sub>t</sub>	----	49,70	----	----
Temp [°C]	18,0	----	----	----
pH (@ 20 °C)	5*	4,94	0,03	0,65
Cond [μS/cm] (@ 25 °C)	8*	7,16	0,16	2,20

\* nº de medições; #Calculado usando a Equação (3-1)

Como se pode observar na Tabela 4.1, o efluente apresenta uma elevada concentração de sólidos quer dissolvidos quer suspensos. Estes últimos (i.e., SST) são maioritariamente de natureza orgânica, porque  $SSV/SST \approx 81\%$ . A carga orgânica deste efluente é muito elevada, sendo esta igualmente distribuída na fase sólida e dissolvida ( $CQO_s/CQO_t \approx 50\%$ ). O efluente tem características ácidas ( $pH=5$ ) e uma condutividade relativamente baixa, o que significa que, a maioria dos compostos solúveis não são iónicos.

Apesar de não ter sido usado qualquer método analítico para a determinação quantitativa da cor do efluente, observou-se que este apresentava uma cor castanha escura, tal como dito no Subcapítulo 3.1. Feita esta caracterização avançou-se para o tratamento físico-químico do efluente, cujos resultados são apresentados no subcapítulo seguinte.

#### 4.2.2 Tratamento físico-químico

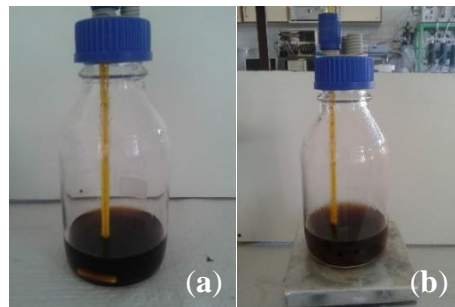
Todos os ensaios realizados, quer com coagulantes e floculantes líquidos, quer com formulações comerciais sólidas, seguindo a metodologia apresentada na Figura 3.2, não foram bem-sucedidos. No caso dos coagulantes líquidos, verificou-se alguma desestabilização das suspensões sólidas, mas com pouca relevância, e o floculante testado revelou-se pouco eficaz na aglomeração dos flocos. A cor do sobrenadante obtido nestes ensaios era ligeiramente mais clara do que a do efluente inicial. Nos testes com formulações

comerciais observou-se a deposição quase-instantânea de um sólido, correspondente ao próprio produto comercial, como se pode observar na figura seguinte.



**Figura 4.1:** Deposição do produto comercial nos testes de coagulação-floculação.

Após estes testes infrutíferos ainda se realizou uma pequena tentativa de remoção de cor (e turbidez) do efluente com o método de Fenton, sob as condições apresentadas no Subcapítulo 3.2.3. O aspeto da mistura reacional antes e após o tratamento de 30 minutos encontra-se na Figura 4.2, na qual não se observa alteração da cor.



**Figura 4.2:** Método de Fenton aplicado ao tratamento do efluente *adj\_total*: (a) antes, (b) depois de 30 minutos de tratamento.

Após o insucesso das tentativas de tratamento apresentadas, houve um contacto com a Sika França, para discutir o assunto. A Sika França informou que o tratamento dado ao efluente consistia numa secagem, para remoção da água, e as lamas formadas eram encaminhadas para um operador de gestão de resíduos licenciado.

Considerou-se que a adoção desta solução para a Sika Portugal era economicamente inviável, uma vez que o volume de efluente a tratar era 5 vezes menor que o da Sika França, e o equipamento tem um avultado custo, cerca de 480 000 €. Perante este cenário, optou-se por desistir da ideia de tratar o efluente, e investir esforços no estudo da viabilidade de reaproveitar o efluente no processo produtivo de adjuvantes sem qualquer tratamento prévio, i.e., usando-o tal e qual na formulação do adjuvante A, que tem uma cor castanha escura.

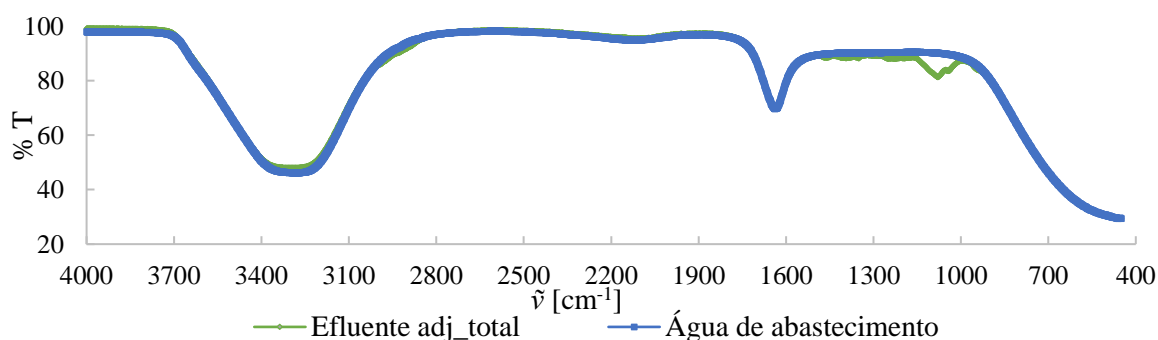
Note-se que, atualmente, na Sika Portugal, o efluente *adj\_total* é todo reaproveitado na produção do adjuvante F. Todavia, em situações ocasionais, em que há uma quebra de produção deste adjuvante, o efluente é reencaminhado para um operador de gestão de

resíduos. Com vista a encontrar alternativas de escoamento do efluente nestas situações excepcionais, levou-se a cabo o estudo supramencionado.

### 4.2.3 Integração na formulação do adjuvante A

Antes de se proceder aos testes de integração do efluente adj\_total na formulação do adjuvante A, caracterizou-se o efluente, e também a água de abastecimento público, em termos de espectro IV, pH e ST. Esta caracterização teve como objetivo averiguar se o efluente detinha o espectro IV e o pH similares aos da água de abastecimento, visto que na “nova formulação” ele irá substituir parcialmente a água. No que concerne aos ST antevia-se, pela inspeção visual ao efluente, mas também pelos resultados obtidos na caracterização anterior (Tabela 4.2) que os valores fossem significativamente diferentes dos da água de abastecimento. Note-se que a determinação deste parâmetro foi realizada num equipamento existente nos laboratórios da empresa.

Analisaram-se 12 amostras de efluente e 9 da água de abastecimento público. Para cada uma das amostras efetuaram-se 2 leituras de espectros IV, 4 de pH e 4 réplicas de ST. A Figura 4.3 ilustra um espectro IV do efluente e da água de abastecimento, na qual se observa bastantes similaridades entre os dois fluidos, exceto na região dos 1000 a 1300  $\text{cm}^{-1}$ . Isto significa que o efluente é constituído maioritariamente por água, apresentando contaminações de algum polímero que absorve na referida região. Os valores médios, desvios-padrão e coeficientes de variação do pH e dos ST, encontram-se na Tabela 4.2, relativos às amostras de efluente adj\_total e da água de abastecimento.



**Figura 4.3:** Espectros IV do efluente adj\_total e da água de abastecimento público.

**Tabela 4.2:** Valores médios de pH e ST do efluente *adj\_total* e da água de abastecimento público.

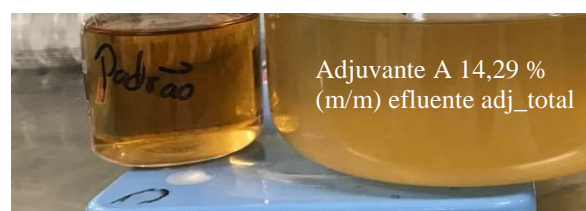
Parâmetro	Efluente <i>adj_total</i>		Água de abastecimento	
	pH	ST [% m/m]	pH	ST [% m/m]
$\bar{x}$	4,73	11,02	7,81	nd
$\sigma$	0,13	0,18	0,12	---
CV [%]	2,82	1,62	1,50	---

nd (não detetável),

Nota: a gama de deteção do equipamento utilizado na determinação de sólidos, não se adequava a esta tipologia de amostras, com um teor de ST bastante inferior ao dos adjuvantes.

Pela Tabela 4.2 pode observar-se que tanto os valores de pH como de sólidos totais são bastante diferentes entre o efluente e a água de abastecimento. Para a integração do efluente no processo de produção de adjuvantes, considerou-se *a priori* pouco significativo o facto de ele conter elevados ST e um pH ácido, uma vez que os adjuvantes testados apresentam pH ácido e ST elevados, como se poderá verificar nos subcapítulos seguintes.

De acordo com o apresentado no Subcapítulo 3.3.1, o adjuvante A pertence à tipologia dos adjuvantes claros, cuja formulação integra reagente A para dar cor ao produto. Testou-se a incorporação no adjuvante A de 9,29; 14,29; e 19,31 % (m/m) de efluente *adj\_total*. Com a incorporação de 14,29 % (m/m) de efluente no adjuvante A, o aspeto do produto resultante desta formulação foi o que mais se aproximou do adjuvante convencional. Na Figura 4.4 pode-se observar as diferenças de cor e turbidez entre as duas formulações do adjuvante A, com incorporação de 14,29 % (m/m) de efluente e sem incorporação.



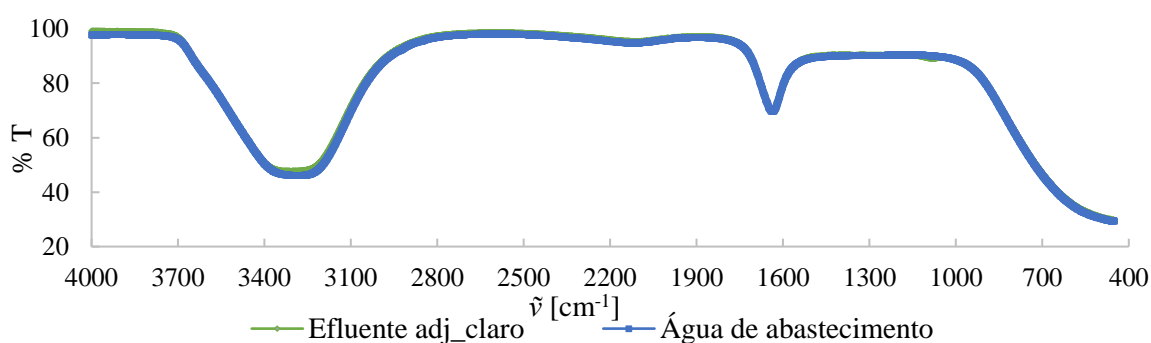
**Figura 4.4:** Fotografia do adjuvante A preparado de acordo com a formulação convencional (“padrão”, à esquerda) e com incorporação de 14,29 % (m/m) do efluente *adj\_total* (à direita).

Como se pode observar na Figura 4.4, quer a cor quer a turbidez do adjuvante A sofreram alteração quando se integrou efluente na formulação. Então, o reaproveitamento deste efluente neste processo foi considerado inviável, pelo que não se prosseguiu com os testes de controlo de qualidade deste adjuvante.

Decorrente deste resultado surgiu a ideia de segregar os efluentes da limpeza de equipamentos aquando a produção de adjuvantes claros e de adjuvantes escuros, com vista ao reaproveitamento do efluente adj\_claro na produção de adjuvantes claros.

### 4.3 Efluente adj\_claro

A abordagem tida com o efluente do subcapítulo anterior foi replicada no estudo da viabilidade de reaproveitamento do efluente adj\_claro, ou seja, iniciou-me por uma breve caracterização de forma comparada com a água de abastecimento público, seguindo-se testes de integração do efluente na formulação dos adjuvantes C e B. Foram analisadas duas amostras pontuais de efluente, com 2 leituras de espectro IV, 4 de pH, e 4 réplicas de ST. Na Figura 4.5 ilustram-se os espectros IV do efluente e da água de abastecimento. Os valores médios, desvios-padrão e CV do pH e dos ST do efluente e da água de abastecimento encontram-se na Tabela 4.3.



**Figura 4.5:** Espectros IV do efluente adj\_claro e da água de abastecimento público.

Pela Figura 4.5 verifica-se que os espectros IV são muito idênticos, concluindo-se que o efluente não conterá uma concentração detetável de polímeros, ou de outros compostos que absorvem na gama do espectro IV.

**Tabela 4.3:** Valores médios de pH e ST do efluente adj\_claro e da água de abastecimento público.

	Efluente adj_claro		Água de abastecimento	
	pH	ST [% m/m]	pH	ST [% m/m]
$\bar{x}$	4,41	1,43	7,81	nd
$\sigma$	0,10	0,29	0,12	---
CV [%]	2,35	20,61	1,50	---

nd (não detetável),

Nota: a gama de deteção do equipamento utilizado na determinação de sólidos, não se adequava a esta tipologia de amostras, com um teor de ST bastante inferior ao dos adjuvantes.

Pela análise aos valores da Tabela 4.3 observa-se que o teor de ST do efluente adj\_claro é superior ao registado da água de abastecimento. O coeficiente de variação associado ao valor médio de ST é de 20,61 %, indicando uma variabilidade significativa entre as réplicas das duas amostras. O teor de ST da ordem do valor que este efluente apresenta não é impeditivo de o usar nas formulações dos adjuvantes claros, uma vez que estes apresentam valores a rondar os 25 % (m/m), como se poderá observar mais à frente neste subcapítulo, por exemplo, na Tabela 4.4. Relativamente ao pH, verifica-se que se trata de um efluente com carácter ácido e, por isso, bastante inferior ao da água de abastecimento público. Este facto não pareceu ser limitativo da possibilidade de reaproveitamento do efluente na preparação de adjuvantes, visto estes possuírem um pH baixo, na ordem dos 4, como se poderá constatar ainda neste subcapítulo, por exemplo, na Tabela 4.4.

Neste contexto, o trabalho prosseguiu com a integração do efluente adj\_claro nas formulações de dois adjuvantes claros (adjuvantes B e C). Foram efetuados testes de controlo de qualidade a estes adjuvantes de acordo com o apresentado na Tabela 3.3.

#### 4.3.1 Integração na formulação do adjuvante C

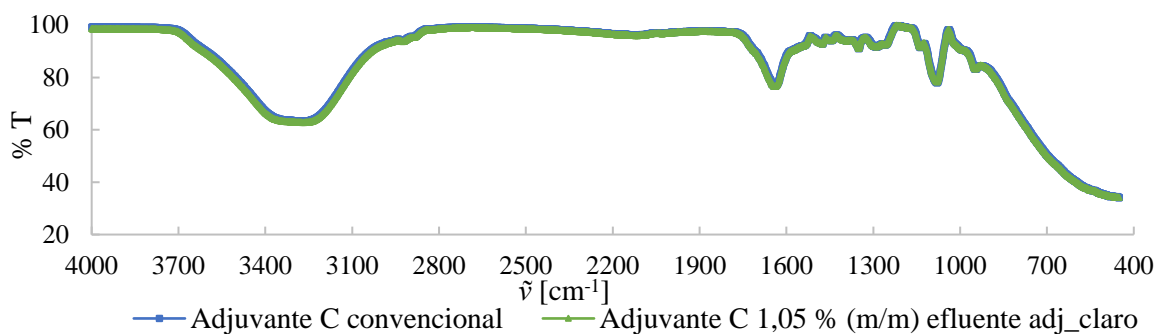
Testou-se a incorporação de 0,53 % e 1,05 % (m/m) de efluente adj\_claro na formulação do adjuvante C. A primeira avaliação da qualidade dos adjuvantes resultantes foi empírica, por comparação com o adjuvante preparado de acordo com a formulação convencional (i.e., sem efluente). A Figura 4.6 ilustra os três adjuvantes, na qual não se observam diferenças na turvação nem na cor (neste caso incolores).



**Figura 4.6:** Fotografia do adjuvante C preparado de acordo com a formulação convencional, à esquerda, e com incorporação de efluente adj\_claro de 0,53 % (m/m), ao centro, e 1,05 % (m/m), à direita.

Uma vez que a incorporação de 1,05 % (m/m) não introduziu, aparentemente, diferenças na turvação e na cor do adjuvante, prosseguiu-se com a caracterização deste, descartando o de 0,53 % (m/m), porque incorporava uma menor quantidade de efluente. Se o objetivo deste estudo é encontrar uma via de reaproveitamento do efluente, quanto maior for o volume

valorizado, melhor. Assim, na Figura 4.7 encontram-se os espectros IV deste adjuvante e também do preparado com as matérias-primas convencionais. Outros parâmetros comumente usados na avaliação da qualidade deste tipo de adjuvante encontram-se resumidos na Tabela 4.4.



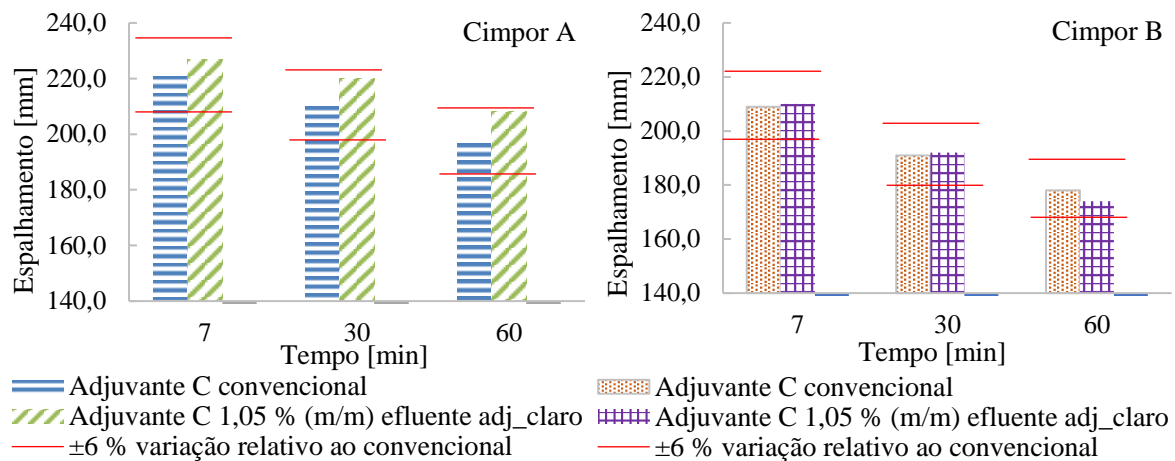
**Figura 4.7:** Espectros IV de adjuvantes C: (i) preparado com matérias-primas convencionais e (ii) com a incorporação de 1,05 % (m/m) de efluente adj\_claro.

**Tabela 4.4:** Gama recomendável dos parâmetros (ST, pH e  $\rho$ ) de qualidade do adjuvante C e valores obtidos para o adjuvante com 1,05 % (m/m) de incorporação de efluente adj\_claro.

	ST [% m/m]	pH	$\rho$ [g/cm <sup>3</sup> ] @ 20 °C
Gama recomendável	24,50 – 27,50	3,00 – 5,00	1,0300 – 1,0700
1,05 % (m/m) de incorporação do efluente	25,25	3,79	1,0528

Pela análise da Figura 4.7 conclui-se que a incorporação de 1,05 % (m/m) de efluente na formulação de adjuvante C não afetou o espectro IV, porque ele é idêntico ao do adjuvante preparado com as matérias-primas convencionais (“adjuvante convencional”). Além disso, em termos de ST, pH e de massa volúmica o adjuvante com 1,05 % (m/m) de efluente encontra-se dentro das gamas recomendáveis, como se pode observar na Tabela 4.4. Este adjuvante foi ainda submetido a um outro teste de controlo de qualidade: o teste de espalhamento de argamassas. Foram preparadas argamassas com dois tipos de cimento: Cimpor A e Cimpor B, quer para o adjuvante convencional, quer para o preparado com 1,05 % (m/m) de efluente. Na Figura 4.8 estão apresentados os resultados obtidos nos testes de espalhamento, ao fim de 7, 30 e 60 minutos, bem como a variação máxima ( $\pm 6$  % relativamente ao valor do adjuvante convencional) estipulada pela Sika, com base no seu *know-how*.





**Figura 4.8:** Espalhamento das argamassas preparadas com adjuvante C convencional e com adjuvante com 1,05 % (m/m) de efluente adj\_claro.

Pela análise da Figura 4.8 observa-se que o adjuvante C com integração do efluente, em ambas as argamassas com cimentos diferentes, cumpre os requisitos em termos de variação relativamente aos valores do adjuvante convencional. No caso da argamassa preparada com o cimento Cimpor A, o adjuvante com 1,05 % (m/m) de efluente apresenta um maior espalhamento relativamente ao adjuvante convencional, sendo assim melhor em termos de espalhamento. Com isto, ao reaproveitar-se o efluente, pode-se reduzir a quantidade a adicionar de água à argamassa para que esta apresente o mesmo valor de espalhamento que o adjuvante C convencional. No caso da argamassa preparada com o cimento Cimpor B, os valores de espalhamento do adjuvante convencional e do adjuvante com 1,05 % (m/m) de efluente são idênticos, ou seja, a integração do efluente na formulação do adjuvante não afetou o desempenho da argamassa em termos de espalhamento.

Com base nos resultados apresentados neste subcapítulo, conclui-se que a incorporação de 1,05 % (m/m) de efluente adj\_claro na formulação do adjuvante C origina um produto que satisfaz os requisitos do controlo de qualidade, e tem vantagens ambientais e económicas, nomeadamente a redução do consumo de água de abastecimento público e o reaproveitamento parcial de um efluente que teria que ser tratado.

#### 4.3.2 Integração na formulação do adjuvante B

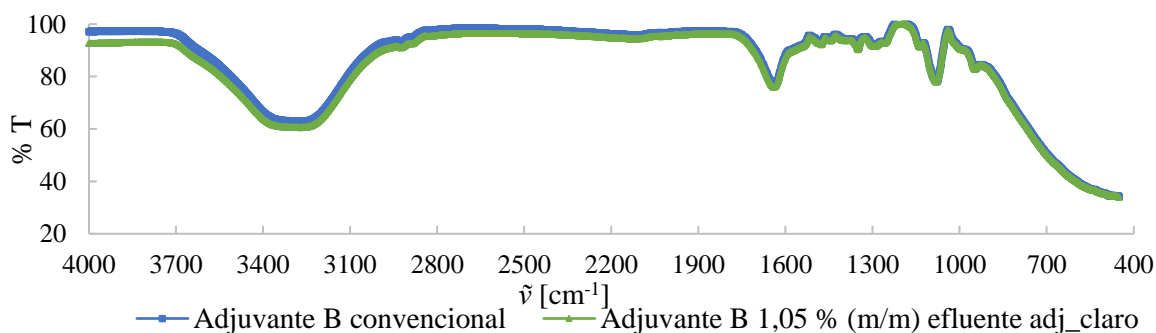
Nos testes da viabilidade de integração do efluente adj\_claro na formulação do adjuvante B seguiu-se uma metodologia semelhante à adotada no estudo anterior (adjuvante C). Assim, testaram-se duas percentagens de incorporação: 0,53 % e

1,05 % (m/m) e, paralelamente preparou-se o adjuvante B com as matérias-primas convencionais. Os adjuvantes resultantes podem ser visualizados na Figura 4.9.



**Figura 4.9:** Fotografia do adjuvante B preparado de acordo com a formulação convencional, à esquerda, e com incorporação do efluente adj\_claro de 0,53 % (m/m), ao centro e 1,05 % (m/m), à direita.

Pela análise da Figura 4.9 verifica-se que os três adjuvantes são incolores e sem turbidez, ou seja, aparentemente a integração de efluente não afetou estes dois parâmetros do adjuvante. Pelo mesmo motivo indicado no caso do adjuvante C, prosseguiu-se com o controlo de qualidade apenas do adjuvante com 1,05 % (m/m) de incorporação de efluente. Os resultados desta avaliação encontram-se na Figura 4.10, Tabela 4.5 e Figura 4.11.



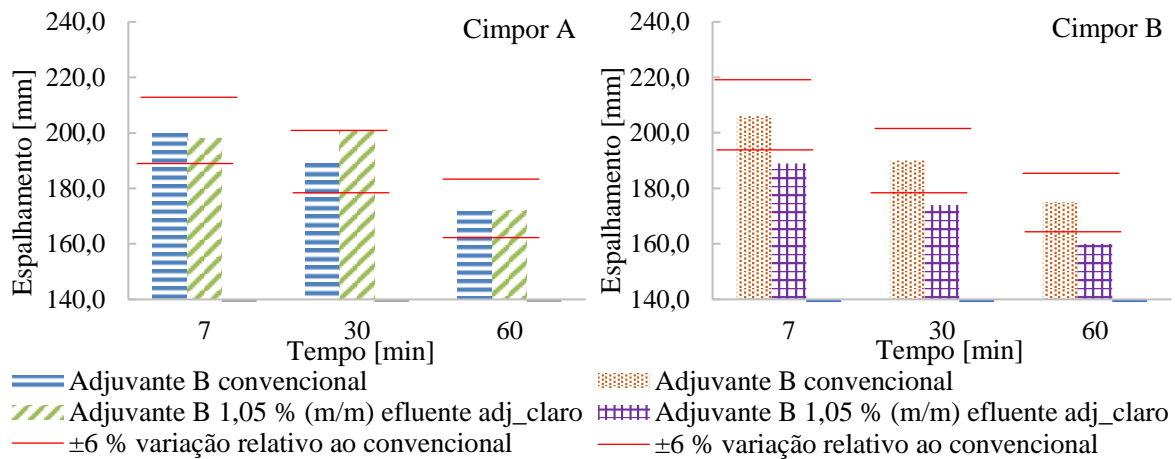
**Figura 4.10:** Espectros IV de adjuvantes B: (i) preparado com matérias-primas convencionais e (ii) com a incorporação de 1,05 % (m/m) de efluente adj\_claro.

Pela análise dos espectros IV da Figura 4.10 observa-se que o adjuvante preparado com efluente é idêntico ao adjuvante convencional, uma vez que os espectros IV são similares. Além disso o adjuvante B com 1,05 % (m/m) de efluente cumpre os requisitos de qualidade (Tabela 4.5) no que diz respeito aos ST, ao pH e à massa volúmica.

**Tabela 4.5:** Gama recomendável dos parâmetros (ST, pH e  $\rho$ ) de qualidade do adjuvante B e valores obtidos para o adjuvante com 1,05 % (m/m) de incorporação de efluente adj\_claro.

	ST [% m/m]	pH	$\rho$ [g/cm <sup>3</sup> ] @ 20 °C
Gama recomendável	24,80 – 26,80	3,00 – 4,00	1,0300 – 1,0700
1,05 % (m/m) de incorporação de efluente	25,34	3,96	1,0531

Os ensaios de espalhamento das argamassas preparadas com adjuvante B convencional e com adjuvante com 1,05 % (m/m) de incorporação de efluente adj\_claro revelam, na maioria dos casos, desvios superiores a  $\pm 6$  % (relativamente ao adjuvante convencional). A exceção observada corresponde à argamassa preparada com cimento Cimpor A para tempos de espalhamento de 7 e de 60 minutos.



**Figura 4.11:** Espalhamento das argamassas preparadas com adjuvante B convencional e com adjuvante com 1,05 % (m/m) de efluente adj\_claro.

Como para ambas as argamassas com cimentos diferentes, os desvios não são cumpridos, conclui-se que é inviável a incorporação de 1,05 % (m/m) na produção do adjuvante B.

#### 4.4 Efluente tub

O efluente tub corresponde às águas residuais oriundas das lavagens das tubagens usadas aquando o enchimento de camiões-cisterna com adjuvantes. Estas águas residuais podem ser de qualquer um dos adjuvantes produzidos pela Sika Portugal, à exceção dos adjuvantes tipo acelerador de presa. Numa tentativa de reaproveitamento deste efluente, efetuou-se uma simples caracterização físico-química, semelhante à realizada para os efluentes anteriormente apresentados e testou-se a sua integração na formulação dos adjuvantes D, E e F. Em suma, a abordagem tida com os efluentes dos subcapítulos anteriores foi replicada no estudo da viabilidade de reaproveitamento do efluente tub.

Foram analisadas duas amostras pontuais de efluente, com 2 leituras de espectro IV, 4 de pH e 4 réplicas de ST. Na Figura 4.12 ilustram-se os espectros IV do efluente e da água de abastecimento. Estes são muito idênticos, exceto na região dos 1000-1300  $\text{cm}^{-1}$ , concluindo-se que o efluente é constituído maioritariamente por água, apresentando

contaminações de algum polímero que absorve na referida região. Os valores médios, desvios-padrão e coeficientes de variação do pH e dos ST determinados nas amostras de efluente e de água de abastecimento estão apresentados na Tabela 4.6.

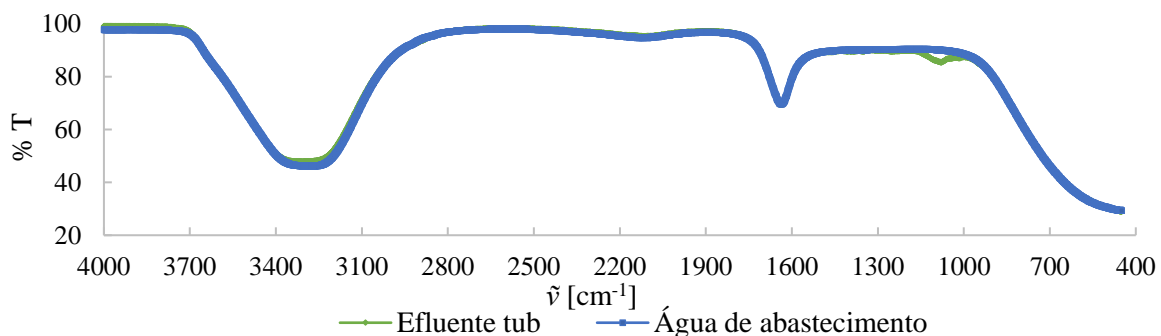


Figura 4.12: Espectros IV do efluente tub e da água de abastecimento público.

Tabela 4.6: Valores médios de pH e ST do efluente tub e da água de abastecimento público.

	Efluente		Água de abastecimento	
	pH	ST [% m/m]	pH	ST [% m/m]
$\bar{x}$	4,16	3,71	7,81	nd
$\sigma$	0,01	0,11	0,12	---
CV [%]	0,12	2,85	1,50	---

nd (não detetável)

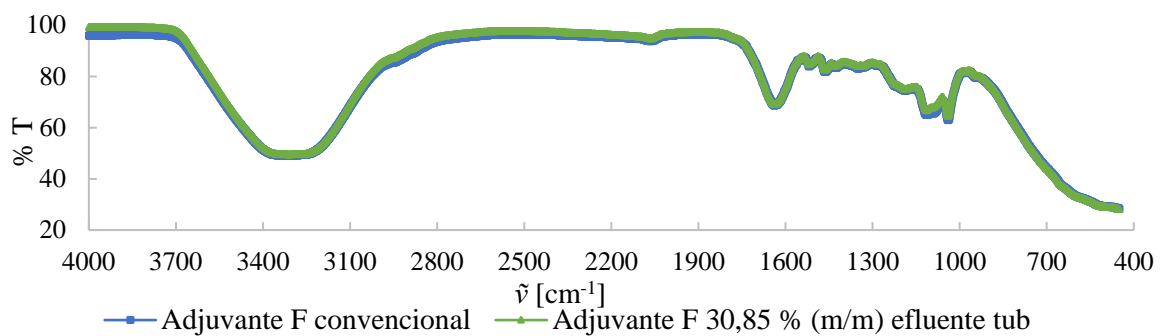
Nota: a gama de deteção do equipamento utilizado na determinação de sólidos, não se adequava a esta tipologia de amostras, com um teor de ST bastante inferior ao dos adjuvantes.

Pela análise aos valores da Tabela 4.6 observa-se que o teor de ST do efluente tub é superior ao da água de abastecimento. Contudo, este valor não é impeditivo de o usar nas formulações de adjuvantes escuros, uma vez que estes apresentam valores a rondar os 30 e 40 % (m/m), como se poderá observar mais à frente neste subcapítulo (Tabela 4.7). Relativamente ao pH, verifica-se que se trata de um efluente com carácter ácido e, por isso, bastante distinto do da água de abastecimento. Este facto não pareceu ser limitativo da possibilidade de reaproveitamento do efluente na preparação de adjuvantes, visto estes possuírem um pH entre 2 e 5, como se poderá constatar ainda neste subcapítulo (Tabela 4.7).

Neste contexto, o trabalho prosseguiu com a integração do efluente tub nas formulações de três adjuvantes escuros, nomeadamente o adjuvante F, E e D. Foram efetuados testes de controlo de qualidade a estes adjuvantes de acordo com o apresentado na Tabela 3.3. Tanto o efluente como os adjuvantes em que foi testada a integração do efluente apresentam uma cor castanha escura, sendo que não se notou diferenças de tonalidade entre os adjuvantes convencionais e os adjuvantes com integração de efluente.

#### 4.4.1 Integração na formulação do adjuvante F

Atendendo a que em todo o adjuvante F, produzido pela empresa, é incorporado efluente adj\_total, neste trabalho testou-se a mesma incorporação, 30,85 % (m/m) de efluente tub. Na Figura 4.13 estão representados os espectros IV do adjuvante F preparado com as matérias-primas convencionais e o preparado com 30,85 % (m/m) de efluente tub, e na Tabela 4.7 os valores obtidos relativos a alguns parâmetros de controlo de qualidade, deste adjuvante.



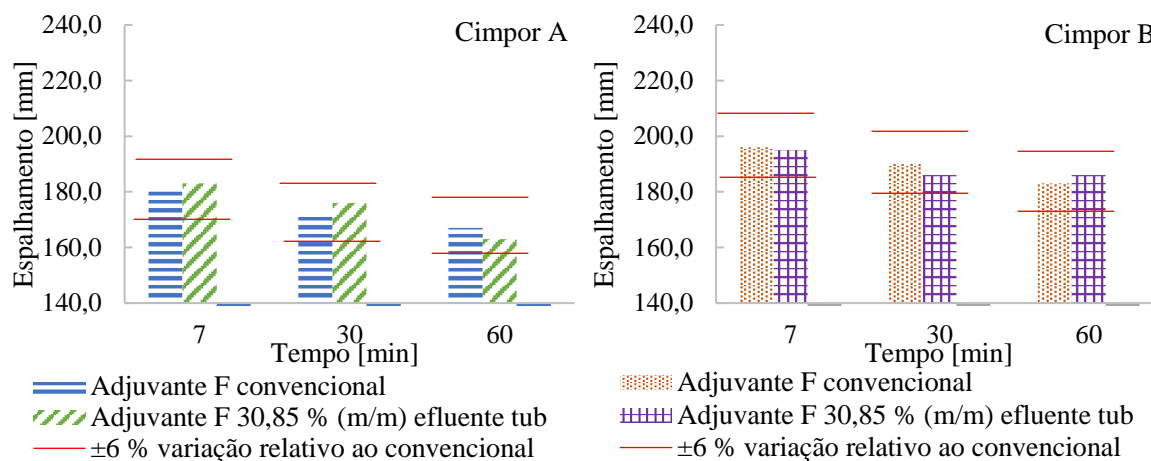
**Figura 4.13:** Espectros IV de adjuvantes F: (i) preparado com matérias-primas convencionais e (ii) com a incorporação de 30,85 % (m/m) de efluente tub.

Como se observa na Figura 4.13, os espectros IV são semelhantes, pelo que se conclui que os adjuvantes apresentam os mesmos grupos funcionais, i.e., são idênticos.

**Tabela 4.7:** Gama recomendável dos parâmetros (ST, pH e  $\rho$ ) de qualidade do adjuvante F e valores obtidos para o adjuvante com 30,85 % (m/m) de incorporação de efluente tub no adjuvante.

	ST [% m/m]	pH	$\rho$ [g/cm <sup>3</sup> ] @ 20 °C
Gama recomendável	38,00 – 42,00	2,50 – 4,50	1,1700 – 1,2100
30,85 % (m/m) de incorporação de efluente	39,38	3,77	1,1868

Pela Tabela 4.7 verificar-se que todos os parâmetros estão dentro das gamas recomendáveis que asseguram a qualidade do adjuvante em causa. Os resultados dos testes do espalhamento com argamassas preparadas com o adjuvante F convencional e com 30,85 % (m/m) de incorporação de efluente tub estão apresentados na Figura 4.14, bem como o desvio máximo admissível, de  $\pm 6$  %, relativo ao adjuvante convencional.



**Figura 4.14:** Espalhamento das argamassas preparadas com adjuvante F convencional e com adjuvante com 30,85 % (m/m) de efluente tub.

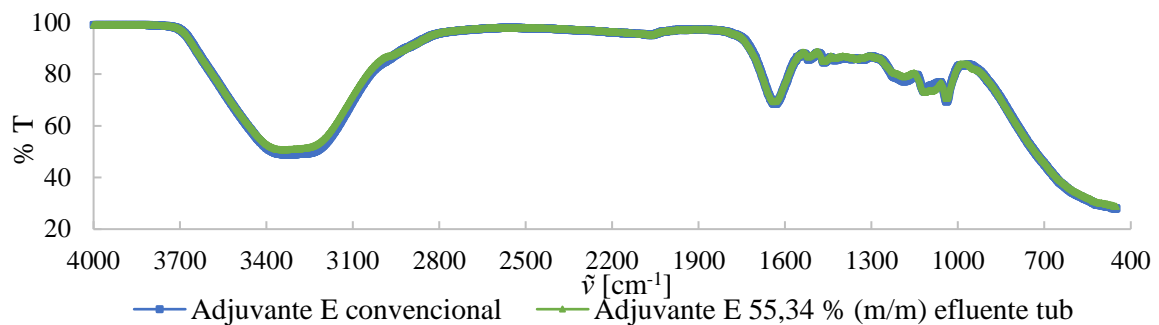
Em termos de espalhamento, Figura 4.14, verifica-se que não há diferenças significativas entre os adjuvantes em ambas as argamassas, preparadas com diferentes cimentos, encontrando-se o seu espalhamento dentro do desvio admissível. Este adjuvante é um superplastificante, e tal como referido no Subcapítulo 2.2.1, pretende-se que o espalhamento da argamassa com adjuvante com efluente na sua formulação seja superior ao do adjuvante convencional, de modo a poder-se reduzir a quantidade de água a usar na preparação da argamassa, e com isto aumentar a sua resistência. Nas argamassas preparadas com o cimento Cimpor B, o espalhamento que contém adjuvante preparado com efluente tub, o espalhamento é inferior, nos primeiros 30 min, ao do adjuvante convencional, não sendo uma diferença significativa. Esta tendência inverte-se aos 60 min, quando o espalhamento da argamassa com adjuvante convencional passa a ser inferior. Este resultado indica que não se pode reduzir a água da argamassa, uma vez que pelo menos um dos valores é inferior ao do adjuvante convencional.

Nas argamassas preparadas com cimento Cimpor A, o espalhamento do adjuvante com 30,85 % (m/m) de incorporação de efluente tub é superior ao do adjuvante convencional na primeira meia hora; após este tempo o espalhamento é inferior, mas a diferença não é significativa. Deste modo, não se pode reduzir a quantidade de água na argamassa quando se usa este adjuvante, pelos mesmos motivos indicados anteriormente (cimento Cimpor B).

Conclui-se assim, que o adjuvante F com incorporação de 30,85 % (m/m) de efluente tub apresenta as mesmas características do adjuvante convencional, sendo assim viável o seu reaproveitamento nas condições testadas neste trabalho.

#### 4.4.2 Integração na formulação do adjuvante E

Testaram-se várias percentagens de integração de efluente tub na formulação do adjuvante E, nomeadamente: 48,23; 50,60; e 55,34 % (m/m). O único adjuvante que cumpriu todos os parâmetros de qualidade foi o correspondente a 55,34 % (m/m) de incorporação de efluente tub. Na Figura 4.15 encontram-se os espectros IV do adjuvante convencional e com 55,34 % (m/m) de incorporação de efluente.



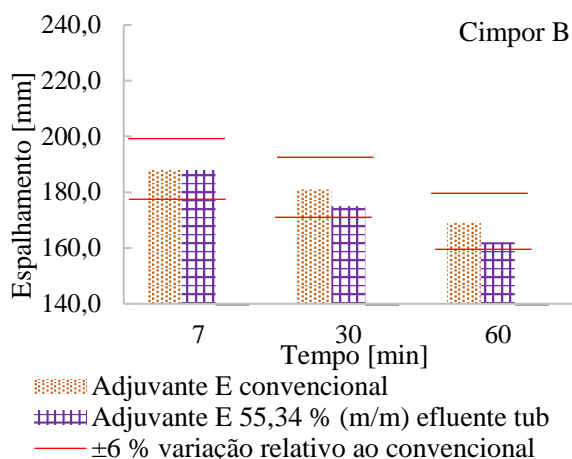
**Figura 4.15:** Espectros IV de adjuvantes E: (i) preparado com matérias-primas convencionais e (ii) com a incorporação de 55,34 % (m/m) de efluente tub.

Analisando a Figura 4.15 constata-se que o espectro IV do adjuvante E preparado com efluente sobrepõe-se ao do adjuvante convencional, pelo que se conclui que os adjuvantes são idênticos. Na Tabela 4.8 estão apresentados os valores dos parâmetros controlo de qualidade obtidos para o adjuvante E com 55,34 % (m/m) de incorporação de efluente, bem como as gamas recomendáveis para garantia de qualidade deste tipo de adjuvante.

**Tabela 4.8:** Gama recomendável dos parâmetros (ST, pH e  $\rho$ ) de controlo de qualidade do adjuvante E e valores obtidos para o adjuvante com 55,34 % (m/m) de incorporação de efluente tub.

	ST [% m/m]	pH	$\rho$ [g/cm <sup>3</sup> ] @ 20 °C
Gama recomendável	28,50 – 31,50	2,50 – 4,50	1,1300 – 1,1700
55,34 % (m/m) de incorporação de efluente	29,86	4,09	1,1393

Na Tabela 4.8 verifica-se que o adjuvante com 55,34 % (m/m) de incorporação de efluente cumpre os requisitos de qualidade no que diz respeito aos ST, pH e  $\rho$ . Deste modo conclui-se que, em termos de formulação do produto, o efluente pode ser integrado no adjuvante em questão. Com vista a avaliar o desempenho de uma argamassa preparada com este adjuvante, fez-se o teste do espalhamento, e os resultados ilustram-se na Figura 4.16. Neste teste apenas foi usado cimento Cimpor B.



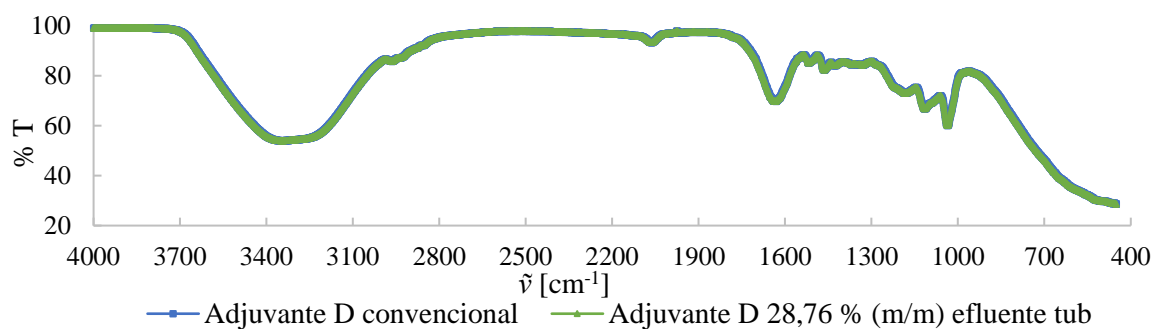
**Figura 4.16:** Espalhamento das argamassas preparadas com cimento Cimpor B e com adjuvante E: (i) convencional e (ii) com 55,34 % (m/m) de efluente tub.

Em termos de espalhamento (Figura 4.16) verifica-se que não há diferenças significativas entre as argamassas preparadas com cada um dos adjuvantes E e, por conseguinte, o adjuvante com integração de efluente cumpre o requisito do desvio de  $\pm 6\%$  relativamente ao adjuvante convencional.

Em suma, conclui-se que o adjuvante E com 55,34 % (m/m) de incorporação de efluente tub apresenta as mesmas características do adjuvante E convencional, sendo assim viável o reaproveitamento do efluente para este fim.

#### 4.4.3 Integração na formulação do adjuvante D

Após várias tentativas de incorporação de efluente tub na formulação do adjuvante D (24,76; 26,76; 28,76 e 31,42 % (m/m)), verificou-se que o limite máximo era de 28,76% (m/m). Na Figura 4.17 estão representados os espectros IV do adjuvante D convencional (i.e., formulação com as matérias-primas habituais) e aquele que incorporou 28,76 % (m/m) de efluente na sua formulação.



**Figura 4.17:** Espectros IV de adjuvantes D: (i) preparado com matérias-primas convencionais e (ii) com a incorporação de 28,76 % (m/m) de efluente tub.

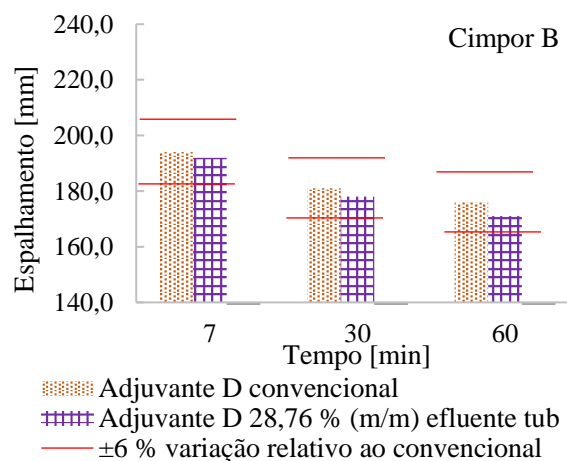


A Figura 4.17 ilustra uma completa sobreposição dos espectros IV do adjuvante E preparado com e sem efluente, concluindo-se assim que os adjuvantes são idênticos. Na Tabela 4.9 encontram-se os valores obtidos dos parâmetros de controlo qualidade do adjuvante com 28,76 % (m/m) de incorporação de efluente tub, bem como os intervalos recomendáveis, para cada um dos parâmetros, de modo a que a qualidade do adjuvante D seja assegurada.

**Tabela 4.9:** Gama recomendável dos parâmetros (ST, pH e  $\rho$ ) de controlo de qualidade do adjuvante D e valores obtidos para o adjuvante com 28,76 % (m/m) de incorporação de efluente tub.

	ST [% m/m]	pH	$\rho$ [g/cm <sup>3</sup> ] @ 20 °C
Gama recomendável	40,00 – 44,00	2,70 – 4,70	1,2000 – 1,2400
28,76 % (m/m) de incorporação de efluente	42,24	4,19	1,2078

Na Tabela 4.9 verifica-se que os valores dos três parâmetros de controlo de qualidade encontram-se dentro das gamas recomendáveis, o que implica ser viável (em termos de formulação) o reaproveitamento do efluente tub na produção do adjuvante D. O último teste de controlo de qualidade realizado a este adjuvante foi o de espalhamento de uma argamassa produzida com cimento Cimpor B, cujos resultados se encontram ilustrados na Figura 4.18.



**Figura 4.18:** Espalhamento das argamassas preparadas com cimento Cimpor B e com adjuvante D: (i) convencional e (ii) com 28,76 % (m/m) de efluente tub.

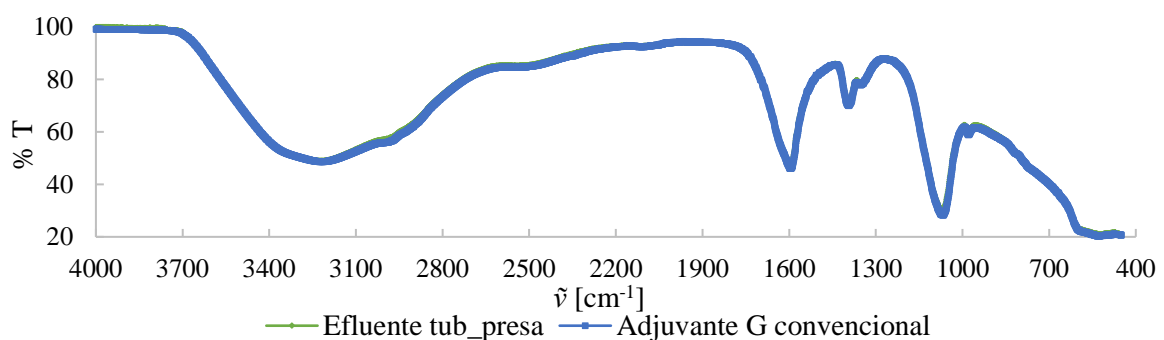
Observando a figura anterior verifica-se que em todos os intervalos de tempo, o espalhamento da argamassa, preparada com adjuvante integrando efluente, é inferior ao registado no adjuvante convencional, sendo que os desvios observados encontram-se dentro do intervalo admissível de  $\pm 6$  %.

Em suma, conclui-se que o adjuvante D com 28,76 % (m/m) de incorporação de efluente tub apresenta as mesmas características do adjuvante D convencional, sendo assim viável o reaproveitamento do efluente para este fim.

## 4.5 Efluente tub\_presa

No início do estágio não existiam certezas quanto à composição do fluido armazenado no IBC destinado exclusivamente a acondicionar o efluente gerado no final de cada enchimento. Por outras palavras, o fluido contido no IBC tanto poderia ser: (i) apenas restos de adjuvante que permanecia nas tubagens após o enchimento e que depois era canalizado para o IBC, não havendo qualquer tipo de limpeza com água, como poderia ser (ii) água residual misturada com o adjuvante, no caso de ter havido uma efetiva limpeza das tubagens com água. Perante este cenário, a abordagem adotada no estudo da viabilidade do reaproveitamento deste efluente tub\_presa no adjuvante G, foi distinta das adotadas para os demais efluentes apresentados anteriormente. Assim, começou-se por efetuar uma comparação das características do adjuvante G e o efluente tub\_presa (Figura 4.19 e Tabela 4.10) e do desempenho das pastas preparadas com cada um deles, através de ensaios de presa (Figura 4.20).

Uma análise comparada dos espectros IV do adjuvante G e do efluente pode ser feita através da Figura 4.19. Nesta figura observa-se uma sobreposição completa dos dois espectros, o que significa que o adjuvantes G e o efluente são idênticos, apresentando os mesmos grupos funcionais.



**Figura 4.19:** Espectros IV do adjuvante D e do efluente tub\_presa.

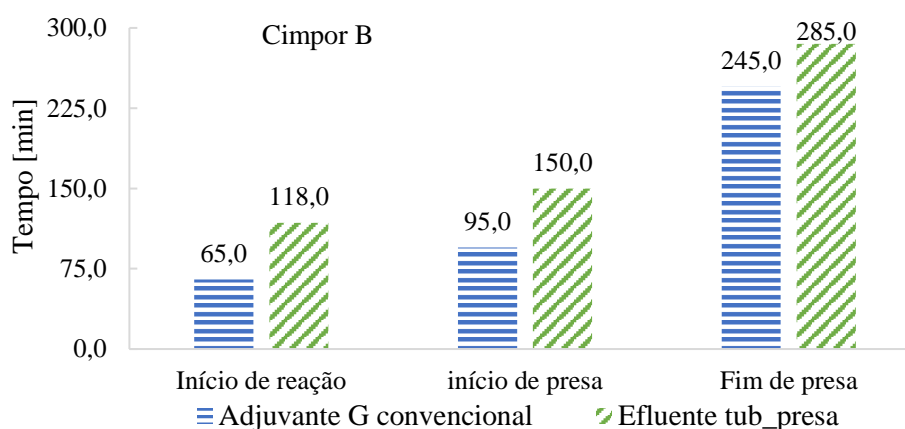
Na Tabela 4.10 encontram-se o teor de sólidos totais, o pH e a massa volúmica do adjuvante G e do efluente tub\_presa. Nesta tabela observa-se que o efluente tub\_presa tal e qual possuiu um pH e uma massa volúmica similares aos do adjuvante G, mas um teor de

ST inferior, o que pode ser um indicador da existência de alguma diluição do efluente relativamente ao adjuvante, resultante de limpezas das tubagens com água.

**Tabela 4.10:** Gama recomendável dos parâmetros (ST, pH e  $\rho$ ) de controlo de qualidade do adjuvante G, e valores obtidos para o efluente tub\_presa tal e qual e para a mistura de adjuvante G e efluente tub\_presa.

	ST [% m/m]	pH	$\rho$ [g/cm <sup>3</sup> ] @ 20 °C
Gama recomendável	48,00 – 52,00	2,50 – 4,00	1,4400 – 1,5000
Efluente tub_presa tal e qual	47,15	3,28	1,4417
Adjuvante G com 9,1 % (m/m) efluente tub_presa	49,51	3,09	1,4687

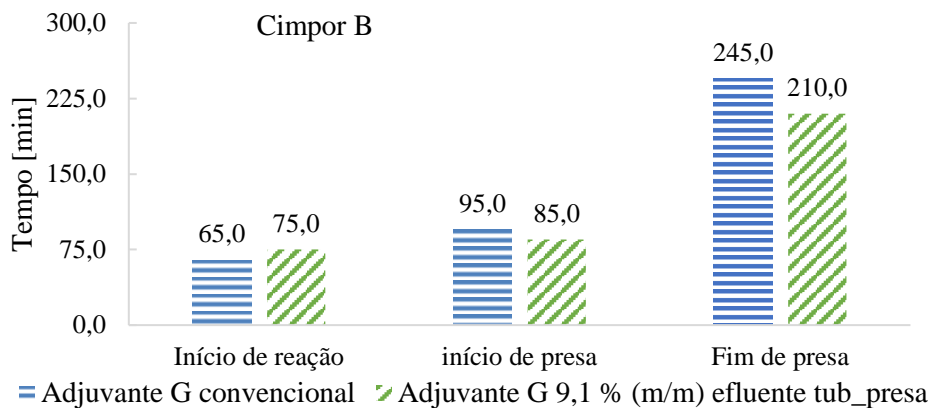
Com o objetivo de confirmar a presença (ou não) de água no efluente, fez-se o teste de presa num penetrómetro, para avaliar o seu comportamento na altura da aplicação na pasta. Se os valores do tempo de início de reação e início e fim de presa forem iguais ao do adjuvante, poder-se-á reaproveitar todo o efluente, misturando-o ao adjuvante G. Na preparação das pastas usadas neste ensaio usou-se cimento Cimpor B, e os resultados estão representados na Figura 4.20.



**Figura 4.20:** Ensaios de presa com pastas preparadas com adjuvante G convencional e com efluente tub\_presa.

Na Figura 4.20 observa-se que o tempo de início de reação, bem como os de início e fim de presa, do efluente são muito superiores (cerca de 50 minutos) aos do adjuvante G. Isto significa que a pasta preparada com efluente endurece mais tarde, concluindo-se que o efluente contém mais água do que o adjuvante G. Este resultado revela que o efluente não pode ser adicionado na íntegra ao adjuvante G, sendo por isso necessário estudar outras variantes para o seu reaproveitamento, nomeadamente a adição de apenas uma parte dele. Neste contexto, testou-se a adição de 10 g de efluente a 100 g de adjuvante G (o equivalente a um rácio de 9,1 % (m/m) de efluente). Neste caso a mistura resultante não foi caracterizada

em termos de espectro IV, uma vez que os espectros do efluente e do adjuvante G coincidiram completamente, como se verificou na Figura 4.19. Os valores obtidos dos parâmetros de controlo de qualidade da mistura de 9,1 % (m/m) de efluente com adjuvante G, bem como os intervalos recomendáveis, para cada um dos parâmetros, de modo a que a qualidade do adjuvante G seja assegurada, encontram-se na Tabela 4.10. Os valores dos ensaios do teste de presa obtidos para o adjuvante G e para a mistura ilustram-se na Figura 4.21.



**Figura 4.21:** Ensaios de presa com pastas preparadas com adjuvante G convencional e mistura a 9,1 % (m/m) de efluente tub\_presa com adjuvante G.

Dos valores que contam na Tabela 4.10, verifica-se que a mistura a 9,1 % (m/m) de efluente com adjuvante G cumpre os requisitos de qualidade nos três parâmetros: ST, pH e  $\rho$ . Relativamente ao desempenho da pasta produzida com esta mistura (Figura 4.21), observa-se que o tempo de início de reação é superior ao do adjuvante G, e que os tempos de início e fim de presa são inferiores. Isso significa que a pasta preparada com a mistura a 9,1 % (m/m), inicia o processo de endurecimento mais tarde do que a preparada apenas com adjuvante G (início de reação), passa do estado plástico para o estado endurecido mais cedo (início de presa) e, deixa-se de conseguir penetrar a pasta mais cedo (fim de presa). Estes resultados são mais favoráveis comparados com o do adjuvante G, uma vez que, aquando a utilização das pastas (i.e., betão), em modo de projeção (nas paredes), se elas consolidarem mais rápido ocorrem menos perdas (por queda) de betão. Resumindo, em termos de aplicação na construção civil é mais benéfica a utilização da mistura de efluente e adjuvante aqui estudada.

## 4.6 Água residual tratada da ETARI

No decorrer do estágio ocorreram diversas situações, de certa forma, anómalas que condicionaram o desenvolvimento de uma parte do trabalho previsto, nomeadamente o

estudo a viabilidade de reutilização da água residual tratada pela ETARI nos produtos de base aquosa. A título de exemplo, no início do estágio, a água residual tratada apresentava odor e cor, devido a um aumento abrupto da concentração de sulfatos, impossibilitando o aproveitamento do mesmo nas formulações dos produtos de base aquosa. Com isto, foi necessário esvaziar o referido tanque e proceder à sua limpeza e à do carvão ativado. Terminada esta operação, a ETARI estava pronta para entrar em funcionamento, mas surgiu um outro problema, nomeadamente a existência de pouco volume de efluente bruto no tanque de equalização. A ETARI apenas entra em funcionamento quando o nível de efluente neste tanque se encontra acima de um determinado valor, o que só aconteceu a um mês do final do estágio. Este facto deveu-se ao decréscimo de produção, e consequentemente do número de lavagens no setor das tintas de base aquosa, mas também a um problema no encaminhamento do efluente dos laboratórios de controlo de qualidade para o tanque de equalização, tendo este efluente ficado retido na caixa que antecede o tanque.

No decorrer do estágio recolheram-se 5 amostras para caracterização em termos de CQO<sub>t</sub>, ST e pH. Os valores médios destes parâmetros encontram-se na Tabela 4.11, assim como os valores médios de um histórico de 4 anos. A Sika subcontrata regularmente uma prestação de serviços para a caracterização da água residual tratada.

**Tabela 4.11:** Valores médios de alguns parâmetros físico-químicos, relativos à água residual tratada da ETARI da Sika Portugal, determinados neste trabalho e do histórico da empresa.

Parâmetro	Este trabalho			Histórico (dos últimos 4 anos)		
	CQO <sub>t</sub> [mg/L]	ST [% m/m]	pH	CQO <sub>t</sub> [mg/L]	Sulfatos [mg SO <sub>4</sub> /L]	pH
$\bar{x}$	216	0,04	7,78	182	643	7,73
$\sigma$	116	0,07	0,24	159	419	0,58
CV [%]	54	165	3,02	87	65,1	7,47

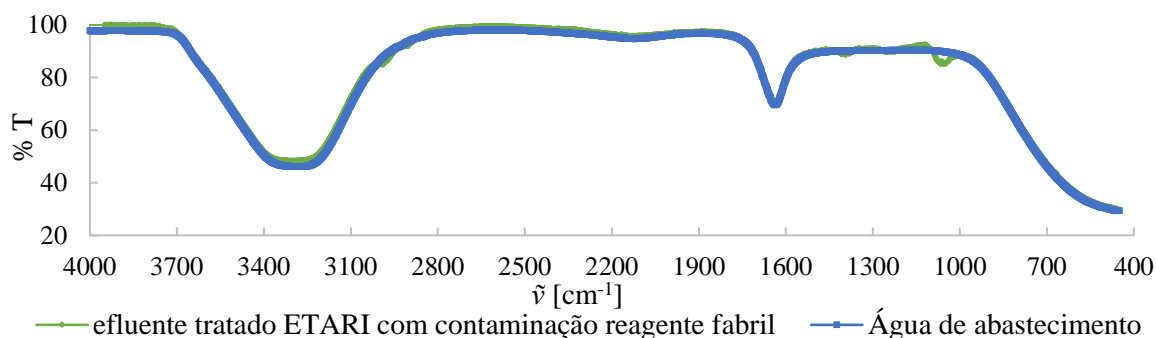
Como se pode observar na Tabela 4.11, a concentração média de sólidos totais é baixa, mas com um CV muito elevado; tal facto pode dever-se ao limite de deteção do equipamento usado na determinação de ST. Tal como referido anteriormente, o equipamento foi adquirido para caracterizar os produtos da empresa, que normalmente possuem teores de ST muito superiores aos de uma água ou água residual tratada. Todavia, apesar de não se tratar de um valor muito exato permite inferir que é um valor baixo de ST e por isso, não é limitante para o reaproveitamento desta água residual no processo produtivo de produtos de base aquosa.

Em termos da carga orgânica total (CQO<sub>t</sub>), o efluente cumpre o valor limite de emissão (VLE) contratualizado, que é de 1000 mg/L, com o município responsável pela recolha, através da rede de saneamento público, para posterior tratamento. Contudo, o valor pode ser elevado quando se equacionar reaproveitar o efluente no processo produtivo. A variabilidade temporal da carga orgânica é significativa (CV é 54 % neste trabalho, e de 87 % no histórico). Esta variabilidade é devida à inconstância da tipologia de efluente bruto a tratar. Apesar de a ETARI dispor de um tanque de equalização, este não contorna o problema da grande variabilidade de composição de efluentes que derivam de um processo produtivo descontínuo dos produtos de base aquosa.

O teor em sulfatos não foi determinado neste trabalho, mas existem dados no histórico da empresa, sendo a sua concentração média de 643 mg SO<sub>4</sub>/L, com um CV de 65 %, ou seja, muito elevado. O VLE deste parâmetro é de 2000 mg/L, portanto verifica-se o cumprimento do valor contratualizado. Os compostos de sulfato são, talvez, um dos principais fatores que limitarão (ou mesmo impossibilitarão) a reutilização desta água residual tratada no fabrico de produtos de base aquosa, pois confeririam odor ao produto final (produtos de base aquosa).

Relativamente ao pH, a água residual tratada da ETARI tem um carácter ligeiramente alcalino, e apresenta uma pequena variabilidade temporal, pois o CV=3,02 %, segundo os resultados deste trabalho, e de 7,47 % de acordo com o histórico. O intervalo de pH contratualizado é de 6,0-9,0, portanto verifica-se mais uma vez cumprimento dos VLE.

As amostras de água residual tratada também foram caracterizadas em termos do espectro IV. A título de exemplo, na Figura 4.22 ilustra-se um desses espectros e também o típico da água de abastecimento público (já apresentado anteriormente). Nesta figura observa-se que os espectros se sobrepõem, exceto na região entre os 1000 e os 1400 cm<sup>-1</sup>, resultado possivelmente de alguma contaminação por parte de reagentes fabris. Esta análise comparada de espectros é aqui feita, porque a água de abastecimento é uma das matérias-primas usadas no fabrico de produtos de base aquosa, e pretendia-se substituir parcialmente esta pela água residual tratada.

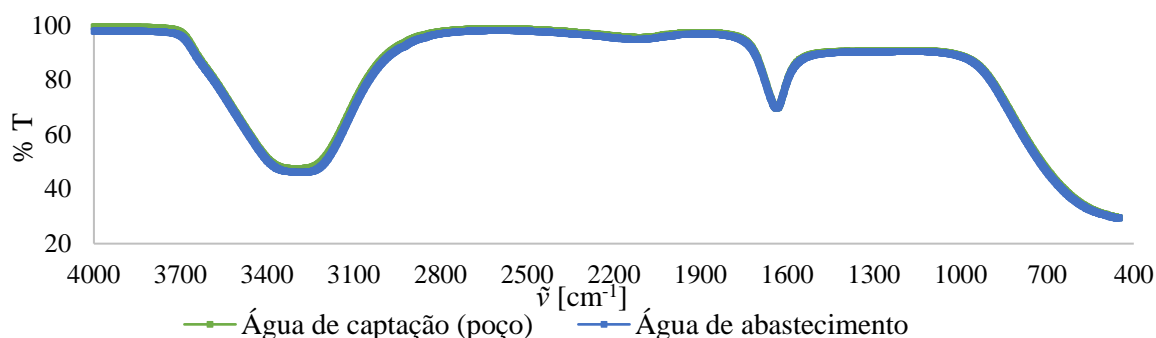


**Figura 4.22:** Espectros IV da água de abastecimento público e do efluente da ETARI com contaminação de reagente fabril.

Resumindo, as contaminações da água residual tratada aqui identificadas comprometeriam a qualidade do produto final. Por exemplo, os sulfatos confeririam odor ao produto e os sólidos e a cor do efluente alterariam a cor ao produto final no caso dos de cor branca. Perante este cenário, e também devido à escassez de tempo, não se levou a cabo o estudo de viabilidade do reaproveitamento da água residual tratada pela ETARI. Todavia sugere-se que no futuro, aquando cada tratamento, se caracterize a água residual tratada, em termos de odor, cor, CQO<sub>t</sub>, ST, sulfatos e o espectro IV, para averiguar se estão criadas condições para o seu reaproveitamento no processo de fabrico.

## 4.7 Água de captação

Com vista à substituição, nos produtos de base aquosa, da água de abastecimento público pela água de captação (poço), recolheram-se 9 amostras desta e determinaram-se os espectros IV. Um exemplo desses espectros encontra-se na Figura 4.23, onde se encontra representado também o correspondente à água de abastecimento público. Nesta figura observa-se que os espectros se sobrepõem, não havendo contaminações de compostos que absorvam nesta região do espectro, por exemplo algum polímero.



**Figura 4.23:** Espectros IV da água de abastecimento público e da água de captação (poço).

As amostras de água foram também caracterizadas em termos do teor de sólidos,  $CQO_t$  e pH; na Tabela 4.12 encontram-se os valores médios obtidos.

**Tabela 4.12:** Valores médios de  $CQO_t$ , ST e pH da água de captação e da água de abastecimento.

	Água captação			Água de abastecimento		
	$CQO_t$ [mg O <sub>2</sub> /L]	ST [% m/m]	pH	$CQO_t$ [mg O <sub>2</sub> /L]	ST [% m/m]	pH
$\bar{x}$	45,0	0,09	7,24	0	nd	7,81
$\sigma$	7,07	0,07	0,10	---	---	0,12
C.V [%]	15,7	83,0	1,43	---	---	1,50

nd (não detetável)

Nota: a gama de deteção do equipamento utilizado na determinação de sólidos, não se adequava a esta tipologia de amostras, com um teor de ST bastante inferior ao dos adjuvantes.

Na Tabela 4.12 verifica-se que a concentração média de sólidos totais da água de captação é baixa, mas com um CV muito elevado. Este facto pode dever-se ao limite de deteção do equipamento usado na determinação de ST, pelo mesmo motivo apresentado no subcapítulo anterior. Todavia, apesar de não se tratar de um valor muito exato permite inferir que é um valor baixo de ST e por isso, não é limitante para a substituição da água da companhia por esta água no processo produtivo de produtos de base aquosa.

Em termos da carga orgânica total ( $CQO_t$ ), a água de captação apresenta um valor elevado para consumo humano (o qual deveria ser nulo), indiciando a presença de uma contaminação orgânica, provavelmente de origem doméstica. A utilização desta água no processo de fabrico deve ser avaliada com precaução, uma vez que deve ser garantida a qualidade do produto final, não só em termos dos habituais parâmetros de controlo de qualidade já apresentados, mas também em termos microbiológicos. Será necessário avaliar se, uma eventual contaminação microbiológica desta água pode ser controlada antes ou durante o processo de produção, de modo a garantir-se que o produto final não contém microrganismos patogénicos ou outros que interfiram no desempenho do produto.

Relativamente ao pH, a água residual tratada da ETARI tem um carácter alcalino, e apresenta uma pequena variabilidade temporal, pois o CV de 1,43 %, segundo os resultados deste trabalho. Quando comparado (o pH) com o da água de abastecimento público, verifica-se que estes são semelhantes, não sendo também para este caso um fator que inviabilize a substituição da água de abastecimento público pela da captação.



Com vista a conferir os valores determinados neste trabalho, mas também a determinar outros parâmetros de qualidade da água, para os quais a empresa não detém equipamentos, a Sika subcontratou uma empresa externa para os realizar. Os resultados dessa caracterização não chegaram em tempo útil (do estágio), impedindo a continuação do plano de trabalhos relativos a esta água, ou seja, na avaliação da substituição da água de abastecimento pela de captação, nas formulações dos produtos de base aquosa.

## 4.8 Conclusão

Neste capítulo verificou-se que o tratamento por coagulação-floculação, com os produtos testados, não foi eficaz na redução de sólidos suspensos do efluente *adj\_total*. Tomou-se conhecimento que outra empresa do grupo, a Sika França, trata o referido efluente através de uma secagem para remoção da água, sendo as lamas resultantes encaminhadas para um operador licenciado; esta solução foi considerada economicamente inviável para a Sika Portugal devido ao avultado custo do equipamento, 480 000 €, e à menor produção de efluente para tratar que a Sika França (5 vezes menos). Perante este cenário, optou-se pelo reaproveitamento do efluente na produção de adjuvantes. De facto, o efluente *adj\_total* já era utilizado, no início do estágio, na formulação do adjuvante F. Neste trabalho testou-se, sem sucesso, o seu reaproveitamento integrando-o na formulação do adjuvante A. Este efluente é proveniente da limpeza de adjuvantes escuros e claros, então, procedeu-se à separação do efluente escuro do efluente claro, numa tentativa de incorporar o efluente claro (efluente *adj\_claro*) em formulações de adjuvantes claros. Testou-se nos adjuvantes C e B, sendo que destes dois apenas se consegue incorporar, com sucesso, o efluente no adjuvante C (1,05 % (m/m)), uma vez que o adjuvante B (1,05 % (m/m)) falha na aplicação do adjuvante na argamassa.

Para o efluente da limpeza das tubagens usadas no enchimento dos camiões-cisterna, procedeu-se à separação do mesmo em dois IBC, um com apenas efluente de adjuvantes do tipo acelerador de presa (efluente *tub\_presa*), e o outro sem este efluente (efluente *tub*). Para o efluente *tub*, testou-se a sua integração em três adjuvantes: F, E e D. Em todos eles conseguiu-se uma incorporação de efluente: 28,76 % (m/m) no adjuvante D, 55,34 % (m/m) no adjuvante E e 30,85 % (m/m) no adjuvante F. Para o efluente *tub\_presa*, testou-se a sua mistura no adjuvante G convencional, concluindo-se que é garantida a qualidade do produto final se a mistura for numa razão de 9,1 % (m/m) do efluente neste adjuvante.

Para a água residual tratada da ETARI, apenas se fez a caracterização físico-química da mesma, devido a diversos constrangimentos, como contaminações e falta de efluente bruto para tratar. No estudo da viabilidade da substituição da água de abastecimento público pela água de captação (poço), apenas se fez a caracterização de ambas as águas, dos parâmetros possíveis de se realizar nos laboratórios da empresa. Contudo, subcontratou-se uma empresa para efetuar uma caracterização mais detalhada da água de captação (poço), mas os resultados não chegaram em tempo útil da redação da dissertação.

Para os adjuvantes em que se conseguiu uma integração/adição de efluente, fez-se uma análise económica com vista à averiguação da poupança com essa integração/adição nos adjuvantes, estando apresentados esses resultados no capítulo seguinte.

---

## 5 Análise económica

Com o objetivo de quantificar os valores monetários associados a cada uma das soluções de integração/adição de efluentes nos adjuvantes (i.e., nos adjuvantes C, D, E, F e G), procedeu-se à análise económica para cada um dos casos de sucesso.

O custo de produção de uma tonelada para cada um dos adjuvantes convencionais (produzidos atualmente pela empresa), num fabrico, foi fornecido pela entidade de acolhimento. Este custo apenas engloba os custos das matérias-primas e o do envio do efluente líquido, produzido no setor dos adjuvantes, para o operador externo. Note-se que, este custo de efluente foi estimado consoante as produções de cada adjuvante em 2018 e a quantidade produzida de efluente no mesmo ano.

No cálculo do custo de produção dos adjuvantes com integração de efluente (adjuvantes C, D, E, F), utilizou-se a Equação (5-1). Nesta equação, ao custo de produção do adjuvante convencional ( $C_{Adjc}$ ), retiraram-se os custos relativos às reduções do consumo de água, do envio de efluente para o operador externo e/ou de reagente A.

$$\text{Custo} \frac{\text{€}}{\text{kg}} = C_{Adjc} - (\%Agfc - \%Agfi) \times C_{Ag} - (\%RAfc - \%RAfi) \times C_{RA} - \%IEf \times C_{Ef} \quad (5-1)$$

Sendo  $C_{Ag}$  o custo da água de abastecimento público (0,004 €/kg),  $C_{RA}$  o custo do reagente A (0,11 €/kg),  $C_{Ef}$  o custo de envio do efluente para o operador externo (0,075 €/kg),  $\%Agfc$  a percentagem de água na formulação do adjuvante convencional,  $\%Agfi$  a percentagem de água na formulação do adjuvante com integração de efluente,  $\%RAfc$  a percentagem de reagente A na formulação do adjuvante convencional,  $\%RAfi$  a percentagem de reagente A na formulação do adjuvante com integração de efluente, e  $\%IEf$  a percentagem de incorporação de efluente na formulação do adjuvante.

No cálculo do custo de produção do adjuvante com adição de efluente (adjuvante G), utilizou-se a Equação (5-2). Neste caso, o custo final depende da percentagem de adição de efluente ( $\%AEf$ ) ao adjuvante convencional. Assim, o custo da mistura do adjuvante convencional com o efluente depende do custo de produção do adjuvante convencional, na respetiva percentagem, e do custo de redução do envio de efluente para um operador externo com a adição do mesmo ao adjuvante convencional, na respetiva percentagem.

$$\text{Custo} \frac{\text{€}}{\text{kg}} = \%Adj_c \times CAdj_c - \%AE_f \times CE_f \quad (5-2)$$

Sendo %Adj<sub>c</sub> a percentagem de adjuvante convencional na mistura.

A poupança, que se verifica com a integração dos efluentes em cada adjuvante, foi calculada subtraindo ao custo do adjuvante convencional o custo do adjuvante com integração/adição de efluente. Note-se que o custo do adjuvante com integração/adição do efluente apenas é válido se o volume de efluente não for um fator limitante, i.e., existir nas quantidades necessárias para um processo de produção. Com isto, o valor da “poupança” apenas é válido para os mesmos motivos.

Na Tabela 5.1 estão apresentados as quantidades produzidas de cada adjuvante em 2018, os custos dos adjuvantes convencionais, com integração/adição de efluente, e a poupança obtida.

**Tabela 5.1:** Custo de produção para cada adjuvante, convencional e com integração/adição de efluente.

Adjuvante	Produção 2018 [ton]	Convencional [€/ton]	Com integração/adição [€/ton]	Poupança [€/ton]
C	1030	489,31	488,48	0,83
D	94	164,40	133,92	30,48
E	53	95,89	42,12	53,76
F	420	186,12	186,12	0,00
G	1084	432,19	386,08	46,11

Pela observação da Tabela 5.1 verifica-se que para todos os adjuvantes consegue-se uma poupança a nível da sua produção, à exceção do adjuvante F. Para haver integração de efluente na formulação deste adjuvante, o atual efluente que já é integrado deixa de o ser; este é o motivo pelo qual não há qualquer poupança neste reaproveitamento.

Conclui-se assim que a integração dos efluentes na produção destes adjuvantes fornece uma poupança significativa, dependendo da quantidade produzida de cada um, e da quantidade disponível dos efluentes.

---

## 6 Considerações finais

### 6.1 Conclusões gerais

Para dar cumprimento aos objetivos desta dissertação (redução dos custos com os efluentes líquidos do setor dos adjuvantes; redução do consumo de água de abastecimento público no fabrico dos produtos de base aquosa) foi importante a familiarização com o setor de produção da entidade de acolhimento, com os diferentes produtos e com os efluentes líquidos resultantes dos processos de limpeza.

Com vista à redução dos custos com os efluentes líquidos do setor dos adjuvantes, analisou-se e estudou-se a viabilidade do tratamento físico-químico do efluente adj\_total, e o reaproveitamento dos efluentes líquidos através da integração em formulações nos adjuvantes (adjuvantes A, B, C, D, E e F) ou a adição ao adjuvante G.

O estudo da viabilidade do tratamento do efluente da limpeza dos equipamentos (efluente adj\_total) consistiu, numa primeira etapa, na caracterização físico-química do mesmo, seguindo-se os testes de coagulação-floculação, com diferentes coagulantes e floculantes e uma tentativa de remoção de cor utilizando o método de Fenton. Concluiu-se que não se consegue tratar o efluente adj\_total com os métodos testados. Após um contacto posterior com a Sika França, tomou-se conhecimento que esta apenas remove a água do efluente, encaminhando as lamas formadas para um operador licenciado. O custo associado a um equipamento de secagem torna esta solução inviável para a Sika Portugal, visto que esta possui um volume de efluente para tratar muito inferior (5 vezes menos) ao da Sika França. Perante este cenário optou-se pelo reaproveitamento dos efluentes líquidos do setor dos adjuvantes na produção de adjuvantes.

O estudo da viabilidade do reaproveitamento dos efluentes através da integração nas formulações dos adjuvantes consistiu, numa primeira fase, na caracterização dos efluentes, comparando os resultados com as características da água de abastecimento público (água utilizada nas formulações dos adjuvantes); seguidamente incorporou-se os efluentes nas formulações dos adjuvantes e procedeu-se aos testes de controlo de qualidade, comparando os mesmos testes com os dos adjuvantes convencionais. Estudou-se a integração dos efluentes nos adjuvante A, B, C, D, E e F. Para a adição do efluente tub\_presa no adjuvante G, procedeu-se à caracterização do efluente e comparou-se com o adjuvante G convencional;

seguidamente misturou-se o efluente com o adjuvante e procedeu-se aos testes de controlo de qualidade, comparando-se com o adjuvante G convencional.

O efluente adj\_total, já era utilizado na formulação do adjuvante F, não se tendo conseguido com sucesso a integração na formulação do adjuvante A. Sugeriu-se e realizou-se a segregação dos efluentes escuros e claros produzidos no setor dos adjuvantes, visando testar a incorporação o efluente claro (efluente adj\_claro) em formulações de adjuvantes claros. Este efluente foi testado nos adjuvantes C e B, sendo que destes dois apenas se conseguiu incorporar com sucesso no adjuvante C (1,05 % (m/m)), uma vez que o adjuvante B (1,05 % (m/m)) não passou num dos testes de controlo de qualidade, correspondente à aplicação do adjuvante na argamassa.

Para o efluente da limpeza das tubagens usadas do enchimento dos camiões-cisterna, procedeu-se à separação do mesmo em dois IBC, um com apenas efluente de adjuvantes do tipo acelerador de presa (efluente tub\_presa), e o outro sem este efluente (efluente tub). Para o efluente tub, testou-se a sua integração em três adjuvantes: D, E e F. Em todos eles conseguiu-se uma incorporação de efluente: 28,76 % (m/m) no adjuvante D, 55,34 % (m/m) no adjuvante E e 30,85 % (m/m) no adjuvante F. Para o efluente tub\_presa, testou-se a sua mistura no adjuvante G convencional, concluindo-se que é garantida a qualidade do produto final se a mistura for numa razão de 9,1 % (m/m) do efluente neste adjuvante.

Com vista à redução do consumo de água de abastecimento público no fabrico dos produtos de base aquosa, pretendia-se o estudo do reaproveitamento da água residual tratada da ETARI e a substituição da água de abastecimento público pela de captação (poço), nos produtos de base aquosa. Em ambos os casos, apenas se procedeu à caracterização físico-química do efluente e da água de captação, comparando-as com a água de abastecimento público. As razões subjacentes a este facto prenderam-se com diversos constrangimentos, como contaminações e falta de efluente bruto para tratar. No estudo da viabilidade de substituição da água de abastecimento público pela água de captação (poço), apenas foi realizada a caracterização de ambas as águas, dos parâmetros possíveis de serem analisados nos laboratórios da empresa. Contudo, subcontratou-se uma empresa para efetuar uma caracterização mais detalhada da água de captação (poço), mas os resultados não chegaram em tempo útil da redação desta dissertação.

A análise económica implementando os cenários de integração dos efluentes nas formulações dos adjuvantes estudados revelou que se conseguem poupanças de: 0,83 €/ton

para o adjuvante C; 30,48 €/ton para o adjuvante D; 53,76 €/ton para o adjuvante E; 46,11 €/ton para o adjuvante G; e o mesmo custo para o adjuvante F. Isto num pressuposto de a quantidade de efluentes disponível não ser limitante para o volume de uma produção da empresa.

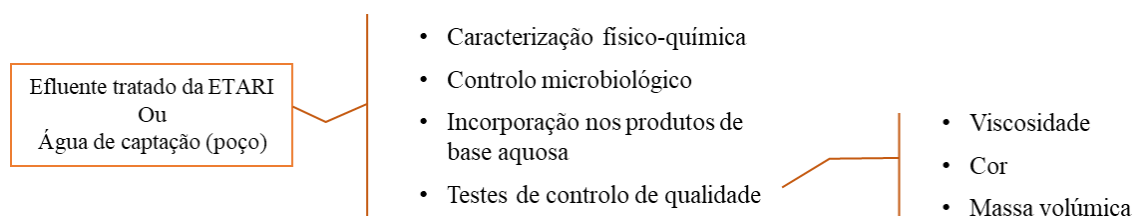
Portanto, com este estudo realizado na Sika Portugal (em Ovar) é possível concluir que, com o reaproveitamento dos efluentes da produção dos adjuvantes, a empresa torna-se ambientalmente mais sustentável (diminuição do consumo de água e da necessidade de tratamento de efluentes), com a mais-valia da redução dos custos de produção dos adjuvantes em que se testou a integração/adição de efluentes.

Com este estágio, foi-me possível perceber o que é um adjuvante, como é que ele é produzido, quais os testes de controlo de qualidade que se fazem a estes produtos e quais as suas finalidades quando aplicados no betão. Foi-me possível consolidar o que aprendi nas aulas práticas do curso universitário, relativamente aos diferentes testes de controlo de qualidade a cada parâmetro, e verificar que existem vários métodos de se realizar esses testes. Foi-me possível aprender também outros testes de controlo para além dos ensinados na universidade, tais como, método do espalhamento e teste de presa.

Este estágio contribuiu bastante para o meu desenvolvimento a nível pessoal. Foi o primeiro contacto, em termos profissionais, com a indústria, desenvolvendo competências de comunicação com as pessoas a nível laboral. Foi-me também possível constatar que tudo não acontece como esperado e que o trabalho não depende apenas de nós, como se verificou com o reaproveitamento da água da ETARI e a substituição da água de abastecimento público pela de captação.

## 6.2 Sugestões para trabalho futuro

Com vista a continuar-se o estudo da viabilidade do reaproveitamento da água residual tratada da ETARI e da substituição da água de abastecimento público pela água de captação (poço), no fabrico dos produtos de base aquosa, poder-se-ia utilizar a metodologia representada na Figura 6.1.



**Figura 6.1:** Metodologia proposta para o reaproveitamento da água residual da ETARI e da substituição da água de abastecimento público pela de captação (poço).

Como dito anteriormente, Subcapítulo 4.7, a Sika subcontratou uma empresa externa para a realização dos ensaios da caracterização físico-química da água de captação (poço). Com a conclusão da caracterização físico-química, seria necessário comparar esses resultados com os da água de abastecimento público (água utilizada no fabrico dos produtos de base aquosa). Caso se conclua que estão reunidas as condições necessárias de qualidade da água para o seu reaproveitamento nos processos de fabrico dos produtos de base aquosa, proceder-se-ia à substituição da água de abastecimento público nos produtos de base aquosa. A utilização desta água no processo de fabrico deve ser avaliada com precaução, uma vez que deve ser garantida a qualidade do produto final não só em termos dos parâmetros de controlo de qualidade (cor, viscosidade e massa volúmica), mas também em termos microbiológicos. Para tal, será necessário avaliar se, uma eventual contaminação microbiológica desta água pode ser controlada antes ou durante o processo de produção, de modo a garantir-se que o produto final não contém microrganismos patogénicos ou outros que interfiram no seu desempenho.

No caso do estudo da viabilidade do reaproveitamento da água residual tratada da ETARI sugere-se que no futuro, aquando cada tratamento, se caracterize a água residual tratada, em termos de odor, cor, CQO<sub>t</sub>, ST, sulfatos e o espetro IV, para averiguar se estão criadas condições para o seu reaproveitamento no processo de fabrico. Caso se conclua que estão reunidas as condições necessárias para o seu reaproveitamento nos processos de fabrico dos produtos de base aquosa, proceder-se-ia à integração nos mesmos. Concluídas as formulações desses produtos, deverá testar-se os parâmetros de controlo de qualidade, tais como a viscosidade, massa volúmica, e cor, para averiguar se o produto diferia do convencional. Se os testes de controlo de qualidade dessem positivos, procedia-se à substituição das formulações dos produtos a nível fabril.



---

## Referências bibliográficas

- [1] Sika Portugal SA, “Sika Portugal.” [Online]. Available: <https://bit.ly/2MX3uFo>. [Accessed: 01-Feb-2019].
- [2] Sika Portugal SA, “Adjuvantes.” [Online]. Available: <https://bit.ly/2WWkZpE>. [Accessed: 20-May-2019].
- [3] Sika Portugal SA, “SikaPlast® 912 Powered by ViscoCrete® Superplastificante de alto desempenho,” Vila Nova de Gaia, Portugal, 01.123, 2013.
- [4] Sika Portugal SA, “Ficha de dados do produto Sikament®-414 PT,” Vila Nova de Gaia, Portugal, 01.128, 2018.
- [5] J. Schlumpf, B. Bicher, and O. Schwoon, *Sika Concrete Handbook*. Zürich, 2013.
- [6] P. Sousa, “Formação em Betão e Adjuvantes,” Ovar, Portugal, 2018.
- [7] E. Merck, *Thermoreactor TR 300 Operating Instructions Technical Data*. Darmstadt: E. Merck.
- [8] HANNA instruments, “HI-93754B-25 Medium range COD reagents,” 2018. [Online]. Available: <https://bit.ly/2X7my4p>. [Accessed: 27-May-2019].
- [9] E. Merck, *Manual Fotómetro SQ 200*. Frankfurter: E. Merck.
- [10] J. Bratby, *Coagulation and Flocculation with an emphasis on water and wastewater treatment*. Croydon: Uplands Press Ltd, 1980.
- [11] SPLABOR - Equipamentos para Laboratórios, “Jar-Test e o Ensaio de Flocculação - Saiba mais sobre esse equipamento,” 2010. [Online]. Available: <https://bit.ly/2IIErLr>. [Accessed: 21-May-2019].
- [12] I. Nunes, “Processos Físico-Químicos e Biológicos,” Plano de aulas, Departamento de Ambiente e Ordenamento, Universidade de Aveiro, Aveiro, Portugal, 2017.
- [13] J. Castro and P. Faria, “Oxidação Química com Reagente de Fenton,” Projeto de investigação, Departamento Engenharia Química, Universidade do Porto, Porto, Portugal, 2001.
- [14] Mettler-Toledo GmbH, *Operating instructions Moisture Analyzer HB43*. Greifensee: Mettler-Toledo GmbH, Laboratory & Weighing Technologies, 2005.
- [15] J. Leite, “Aplicação das Técnicas de Espectroscopia FTIR e de Micro Espectroscopia Confocal Raman à Preservação do Património,” M.S. thesis, Dept. Eng. Metalúrgica e Mateirais, Univ. Porto, Porto, PT, 2008.
- [16] Mundoconcreto seu mundo de ideias, “SLUMP: Abatimento ou Espalhamento?,” 2015. [Online]. Available: <https://bit.ly/2WqngII>. [Accessed: 11-Jun-2019].

