



**RICARDO AMARAL
SOARES**

**Caraterização de resíduos e ensaios laboratoriais
para a otimização do processo de tratamento de
águas residuais industriais**



**RICARDO AMARAL
SOARES**

**Caraterização de resíduos e ensaios laboratoriais
para a otimização do processo de tratamento de
águas residuais industriais**

Dissertação apresentada à Universidade de Aveiro para cumprimento dos requisitos necessários à obtenção do grau de Mestre em Engenharia Geológica, realizada sob a orientação científica da Doutora Carla Alexandra de Figueiredo Patinha, Professora Auxiliar do Departamento de Geociências da Universidade de Aveiro e do Doutor Nuno Miguel dos Santos Durães, Investigador doutorado do GEOBIOTEC, Departamento de Geociências da Universidade de Aveiro e supervisão da Eng^a. Lurdes Figueiredo da empresa RODI - SINKS & IDEAS, S.A.

o júri

presidente

Prof. Doutor Jorge Manuel Pessoa Girão Medina
professor auxiliar do Departamento de Geociências da Universidade de Aveiro

arguente

Doutora Anabela Ferreira de Oliveira Cachada
investigadora do CIIMAR, Faculdade de Ciências da Universidade do Porto

coorientador

Doutor Nuno Miguel dos Santos Durães
investigador doutorado do GEOBIOTEC, Departamento de Geociências da Universidade de Aveiro

agradecimentos

Em primeiro lugar gostaria de agradecer ao Sr. Armando Levi pela oportunidade concedida para a realização do estágio na empresa RODI - SINKS & IDEAS, S.A, que sem dúvida foi crucial para o desenvolvimento de um estágio aplicado, o qual permitiu adquirir experiência e muitos e novos conhecimentos.

Em seguida, agradeço à Professora Carla Patinha e ao Doutor Nuno Durães por todo o apoio prestado, ensinamentos e compreensão. Sem eles a realização deste trabalho não teria sido exequível.

Agradeço também à Eng^a. Lurdes pela aceitação de supervisão deste estágio, pelo apoio e motivação. Agradeço igualmente à Eng^a. Ana Maria pela partilha de informações e ao incansável Sr. Atanázio por toda ajuda prestada e ensinamentos.

Por fim, mas não menos importante, à Bruna Almeida, por toda a compreensão incentivo e carinho demonstrado ao longo deste percurso.

palavras-chave

Águas residuais industriais, ETARI, floculação/coagulação, ensaios laboratoriais, empresa RODI.

resumo

Este documento apresenta uma síntese dos trabalhos conduzidos no âmbito de um estágio curricular desenvolvido na empresa RODI - SINKS & IDEAS, S.A., mais concretamente no departamento de sistemas integrados, responsável pelo sistema QAS (qualidade, ambiente e segurança). O principal objetivo consistiu no estudo e reavaliação da eficiência da metodologia de tratamento da ETARI da fábrica, com vista à redução e/ou reutilização das águas residuais e resíduos produzidos durante o processo fabril.

Atualmente o paradigma da sustentabilidade, isto é, a necessidade de atender às solicitações do presente, sem comprometer as gerações futuras, está a levar e a obrigar à adoção de medidas de proteção ambiental cada vez mais restritivas, que visam um consumo mais regrado dos recursos naturais e uma menor produção de resíduos que possam provocar dano no ambiente.

Neste sentido, foi avaliado o consumo de água subterrânea, os processos de produção que contaminam essas águas e o sistema de tratamento de águas residuais. A análise das águas residuais, provenientes de quatro linhas de produção, mostrou que a linha 1 é caracterizada por muito baixa contaminação, a linha 2 por águas residuais ácidas e com elevada contaminação metálica, enquanto as linhas 3 e 4 são alcalinas e medianamente contaminadas em metais. Em laboratório, foram obtidas diferentes misturas com as águas residuais de cada uma das linhas de modo a avaliar a possibilidade de reutilização da água da linha 1 no processo fabril. Concomitantemente, testou-se laboratorialmente o tipo de tratamento a adotar no tratamento das águas residuais com vista a um menor consumo de reagentes e, conseqüentemente, a uma redução dos resíduos gerados por este processo.

Os resultados obtidos mostraram que a elevação do pH das águas residuais a um pH~9, por adição de Ca(OH)_2 , é suficiente para garantir um efluente que cumpre os limites de emissão admitidos, o que permite uma redução substancial da quantidade de hidróxido de cálcio gasto e, conseqüentemente, das lamas geradas. Para além disso, verificou-se que a adição de $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$ como coagulante não acarreta benefícios, uma vez que um dos principais contaminantes destas águas é o alumínio. O floculante aniónico facilita o processo de decantação, porém não influencia diretamente a redução dos contaminantes metálicos. Das várias misturas efetuadas, aquela que implicou um menor consumo de Ca(OH)_2 foi a da mistura de todas as linhas. Contudo, o tratamento independente das linhas contaminadas, apesar de maior consumo de hidróxido de cálcio, reduz a quantidade de água consumida e de efluente descarregado, o que também tem custos e impactes ambientais que devem ser equacionados.

keywords

Industrial wastewater, IWWTP, flocculation/coagulation, laboratory essays, RODI company.

abstract

This document presents a summary of the work carried out within the scope of a curricular internship developed at the company RODI - SINKS & IDEAS, SA, more specifically in the department of integrated systems, responsible for the QES system (quality, environment and safety). The main objective was the study and reassessment of the efficiency of the industrial wastewater treatment plant methodology for the reduction and/or reuse of wastewater and muds produced during the manufacturing process.

Nowadays the sustainability paradigm, that is, the need to attend to the present requests without compromising the future generations, is leading and compelling the adoption of increasingly restrictive environmental protection measures, aiming at a more regulated consumption of natural resources and less waste production that can cause damage to the environment.

In this sense, the groundwater consumption, the production processes that contaminate these waters and the wastewater treatment system were evaluated. The analysis of wastewaters from four production lines showed that line 1 is characterized by very low contamination, line 2 by acidic and highly metallic contaminated wastewater, while lines 3 and 4 are alkaline and moderately contaminated by metals. In the laboratory, different mixtures composed by wastewaters of each line were obtained in order to evaluate the possible reuse of line 1 wastewater in the manufacturing process. Concomitantly, the type of wastewater treatment to be adopted was tested in the laboratory with the aim of reducing the consumption of reagents and, consequently, the solid wastes generated by this process.

The results showed that the elevation of the wastewater pH to near 9 by the addition of $\text{Ca}(\text{OH})_2$ is sufficient to guarantee an effluent that complies with the allowed emission limits, allowing a substantial reduction of the reagent spent, as well as the sludge generated. Furthermore, it has been found that the addition of $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$ as coagulant has no benefit since aluminium is one of the main wastewater contaminants. The anionic flocculant facilitates the settling process, but does not directly influence the reduction of metallic content. Of the various mixtures made, the one that involved the lowest $\text{Ca}(\text{OH})_2$ consumption was the mixture of all water production lines. However, independent treatment of contaminated lines, despite higher calcium hydroxide consumption, reduces the amount of water consumed and the effluent discharged, which has also costs and environmental impacts that must be equated.



Índice

1.	INTRODUÇÃO	1
2.	ENTIDADE ACOLHEDORA DO ESTÁGIO.....	5
3.	REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	9
3.1.	Águas residuais.....	9
3.1.1.	Características físicas	9
3.1.2.	Características químicas	12
3.1.3.	Caraterísticas microbiológicas.....	14
3.2.	Estações de tratamento de águas residuais – ETAR.....	14
3.2.1.	Legislação e características do efluente final	15
3.2.2.	Procedimentos e métodos de tratamento nas ETARI	18
4.	AÇÕES DESENVOLVIDAS NO ÂMBITO DO ESTÁGIO	23
4.1.	Consumo de água e produção de águas residuais.....	23
4.2.	Circuito de tratamento das águas residuais na ETARI	26
4.2.1.	Circuito de tratamento das misturas diluídas	27
4.2.2.	Circuito de tratamento das misturas concentradas	31
4.2.3.	Circuito global de tratamento das águas residuais	31
4.3.	Tratamentos químicos das águas residuais na ETARI	32
4.3.1.	Regularização inicial do pH.....	33
4.3.2.	Processos coagulação e floculação	34
4.3.3.	Processo de remoção de agentes orgânicos.....	42
4.3.4.	Processo de sedimentação	43
4.4.	Caraterização e ensaios em laboratório	44
4.4.1.	Amostragem e preservação das amostras	45
4.4.2.	Processamento e análise das amostras	46
4.4.3.	Métodos e técnicas de análise	51
5.	RESULTADOS E DISCUSSÃO	55
5.1.	1ª Fase - Caraterização inicial das amostras da ETARI	55
5.1.1.	Caracterização das águas residuais.....	55



5.1.2. Caracterização das suspensões sólidas das águas residuais e do resíduo da sedimentação	57
5.2. 2ª Fase – Ensaio de coagulação em misturas das águas residuais	60
5.2.1. Caracterização inicial das misturas.....	60
5.2.2. Caracterização das misturas após ensaios de coagulação.....	61
5.3. 3ª Fase – Ensaio de coagulação/floculação em águas residuais da ETARI	67
5.3.1. Caracterização das águas residuais após ensaios de coagulação	67
6. CONSIDERAÇÕES FINAIS	73
7. SUGESTÃO DE TRABALHOS FUTUROS.....	77
REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	79
ANEXOS.....	83



Índice de Figuras

Figura 2.1: Infraestrutura da empresa RODI.....	5
Figura 3.1: Tipo de sólidos totais (ST) presentes numa água residual/efluente e metodologias usadas para a sua determinação (adaptado de Woodard & Curran, 2006).	11
Figura 3.2: Sistemas e etapas da gestão e tratamento dos efluentes industriais.	19
Figura 4.1: Volume de água consumido nas diferentes linhas de produção ao longo do ano de 2016.	25
Figura 4.2: Volume de água consumido nas diferentes linhas de produção ao longo do ano de 2017.	26
Figura 4.3: Tanque onde se processa a mistura das águas residuais de cada uma das linhas de produção.	27
Figura 4.4: Primeiro reator onde se faz a adição de Ca(OH)_2	28
Figura 4.5: Segundo reator onde são adicionados o carvão ativado e o sulfato de alumínio e onde se faz a regularização do pH.	29
Figura 4.6: Misturador hidrodinâmico.	29
Figura 4.7: Sedimentador.	29
Figura 4.8: Filtro-prensa usado para secagem das lamas.	30
Figura 4.9: Amostra água residual (mistura de todas as linhas) antes do tratamento (A) e do efluente tratado (B).....	30
Figura 4.10: Esquema geral de tratamento das águas residuais operado na ETARI da RODI.	31
Figura 4.11: Esquema dos principais tipos de processos químicos aplicados ao tratamento das águas residuais da ETARI da RODI.	33
Figura 4.12: Controlador dos valores de pH medidos por eléctrodos dispostos à entrada e saída do primeiro reator.	34
Figura 4.13: Mecanismos de colisões entre partículas num fluido: (a) movimentos brownianos; deslocamento laminar; (c) deslocamento turbulento; (d) sedimentação diferencial (adaptado de Trindade & Manuel, 2006).	35
Figura 4.14: Posição das moléculas de água em relação ao átomo de alumínio.	36
Figura 4.15: Diagrama de solubilidade das espécies de alumínio em função do pH (retirado de Santos, 2014).	36
Figura 4.16: Diagrama operacional de coagulação com o sulfato de alumínio (adaptado de Letterman, 1999).	38
Figura 4.17: Solubilidade do alumínio dissolvido às temperaturas de 4°C e 25°C (retirado de McEwen, 1998).	40
Figura 4.18: Região de estabilidade e instabilidade de coloides aquosos na presença de várias concentrações de coagulante (retirado de Santos, 2014).	41
Figura 4.19: Esquema do sedimentador de lamelas usado no processo de sedimentação floculenta da ETARI da RODI.	44
Figura 4.20: Esquema de ensaio de coagulação/floculação das misturas efetuadas em laboratório.	48
Figura 4.21: Esquema da sequência de procedimentos operados na fase de ensaios laboratoriais com as diferentes misturas das águas residuais de cada linha de produção da	



fábrica.....	49
Figura 4.22: Amostra do tanque de aeração (A) e da Linha 2 (B) sob agitação mecânica.	50
Figura 4.23: Exemplo do aspeto dos flóculos formados na amostra da Linha 2.	51
Figura 5.1: Valores de Al, Fe e Mn nas amostras da linha 2 e valores limite de emissão.	57
Figura 5.2: Valores de Al, Fe e Mn nas amostras do tanque de arejamento e valores limite de emissão.	57
Figura 5.3: Difractogramas das frações em suspensão nas águas residuais.	58
Figura 5.4: Difractogramas das águas residuais após tratamento de inicial de subida do pH com Ca(OH)_2 .(a) e após a adição de sulfato de alumínio (b).	59
Figura 5.5: Difractograma da amostra de lama resultante do processo de sedimentação.....	59
Figura 5.6: Variação da concentração do Al, Fe e Mn nas diferentes misturas em função do pH, por adição de Ca(OH)_2 e/ou H_2SO_4	62
Figura 5.7: Variação da concentração do Al, Fe e Mn nas diferentes misturas em função do pH e com adição de $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$	63
Figura 5.8: Variação da concentração do Al nas diferentes misturas em função do pH, antes e após a adição de $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$	64
Figura 5.9: Variação da turbidez nas diferentes misturas em função do pH, antes e após a adição de $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$	65
Figura 5.10: Quantidade de hidróxido de cálcio gasto nas diferentes misturas em função do valor de pH para um volume de 500 ml.	66
Figura 5.11: Variação dos teores de Al e P na amostra do tanque de aeração, antes e após tratamento com Ca(OH)_2 [Tanque (1)] e com o floculante aniónico [Tanque (2)].	69
Figura 5.12: Variação dos teores de Al, P, Fe e Cr na amostra da linha 2, antes e após tratamento com Ca(OH)_2 [Linha 2 (1)] e com o floculante aniónico [Linha 2 (2)].	69
Figura 5.13: Comparação dos teores de Al e P na amostra do tanque de aeração [com adição do Ca(OH)_2] e do efluente tratado na ETARI.....	70
Figura 5.14: Aspeto da amostra de água do tanque de aeração antes e após os tratamentos em laboratório: A – início do tratamento; B – água após adição do Ca(OH)_2 ; C – água após adição do floculante aniónico.	71



Índice de Tabelas

Tabela 3.1: Principais valores limites de emissão (VLE) na descarga de águas residuais, estabelecidos no decreto-lei nº236/98 ¹ e no contrato de descarga de efluentes na rede de saneamento pública com a ADRA ²	17
Tabela 3.2: Principais processos e tratamentos aplicados a alguns contaminantes.....	20
Tabela 4.1: Linhas de produção e principais atividades associadas à produção de águas residuais.....	23
Tabela 4.2: Constituição e concentração dos agentes químicos usados nas diferentes linhas de produção.....	24
Tabela 4.3: Consumos totais de cada uma das linhas de produção nos anos de 2016 e 2017.....	25
Tabela 4.4: Quantidade de amostra recolhida e tipo de preservação de acordo com cada parâmetro a analisar.....	45
Tabela 4.5: Proporção de água de cada linha nas misturas obtidas em laboratório.....	47
Tabela 4.6: Quantidade de Ca(OH) ₂ e H ₂ SO ₄ adicionados a cada uma das misturas obtidas para ajuste aos valores de pH pretendidos.....	48
Tabela 4.7: Correção dos valores de pH das amostras do tanque de aeração e da linha 2 na segunda fase de ensaios laboratoriais.....	50
Tabela 5.1: Valores dos parâmetros físico-químicos das amostras de águas recolhidas na ETARI da RODI em dezembro de 2017 (a negrito estão assinalados os valores que ultrapassam os limites de emissão estabelecidos pela ADRA).....	55
Tabela 5.2: Valores dos parâmetros físico-químicos das amostras de águas recolhidas na ETARI da RODI em abril de 2018 (a negrito estão assinalados os valores que ultrapassam os limites de emissão pela ADRA).....	55
Tabela 5.3: Valores dos parâmetros físico-químicos determinados na amostra de lama resultante do processo de tratamento das águas residuais na ETARI.....	60
Tabela 5.4: Valores dos parâmetros físico-químicos determinados nas diferentes misturas obtidas em laboratório.....	601
Tabela 5.5: Valores teóricos do consumo de hidróxido de cálcio diário para a ETARI e para as diferentes misturas.....	66
Tabela 5.6: Quantidade de Ca(OH) ₂ e floculante aniónico adicionado às amostras do tanque de aeração e da linha 2.....	67
Tabela 5.7: Valores dos parâmetros físico-químicos nas amostras recolhidas na ETARI, antes e após os tratamentos com hidróxido de cálcio e do floculante aniónico.....	68
Tabela 5.8: Parâmetros analisados após ensaio de tratamento.....	71
Tabela A1: Caraterização das amostras de águas residuais e do efluente da primeira amostragem - dezembro de 2017.....	87
Tabela A2: Caraterização das amostras de águas residuais e do efluente da primeira amostragem - abril 2018.....	88
Tabela A3: Caraterização do resíduo sólido (lama) gerado.....	89
Tabela B1: Caraterização da Mistura 1 durante ensaios de coagulação/floculação.....	93
Tabela B2: Caraterização da Mistura 2 durante ensaios de coagulação/floculação.....	94
Tabela B3: Caraterização da Mistura 3 durante ensaios de coagulação/floculação.....	95



Tabela B4: Caraterização da Mistura 4 durante ensaios de coagulação/floculação.	96
Tabela C1: Caraterização das águas residuais da ETARI da RODI.	99



1. INTRODUÇÃO

A atividade industrial tem um papel crucial no desenvolvimento dos países e na melhoria dos padrões de qualidade de vida das pessoas, quer através da criação de riqueza e de empregos quer na contribuição para o avanço tecnológico. Não obstante a sua importância, casos de contaminação ambiental, por vezes graves e de difícil resolução, estão frequentemente conotados a esta atividade. Estes casos de contaminação industrial estão essencialmente relacionados com dois fatores: a acumulação de matérias-primas e resíduos de produção, que envolve sérios riscos de contaminação por transporte e deposição inadequada; e a ineficiência dos processos de produção, o que necessariamente implica a geração de um maior volume de resíduos.

Os resíduos gerados pelas atividades industriais podem ser gasosos, sólidos ou líquidos. Apesar dos resíduos de natureza gasosa serem de ampla discussão a nível mundial, principalmente quando relacionados com a libertação de CO₂ e outros gases com efeito de estufa, que contribuem para o aquecimento global, todos os demais resíduos são também de elevada preocupação ambiental, uma vez que um dos reservatórios ambientais mais afetado pelos processos de contaminação é a água (Reis, 2013). De facto, as reservas de água doce e potável são cada vez mais escassas em muitas regiões do mundo e, mesmo nas que não o são, há custos elevados no seu tratamento. Para além disso, a água, enquanto agente de transporte, permite uma fácil e ampla dispersão dos contaminantes, o que representa um fator de perigosidade adicional no que se refere à proteção de outros compartimentos ambientais.

No passado, o tratamento das águas residuais era praticamente inexistente, pelo que estas águas eram lançadas diretamente nas linhas de água, ou em valas que conectavam com os cursos de água naturais, permitindo ainda a sua infiltração nas camadas dos terrenos atravessados pelas mesmas.

O acelerado crescimento populacional que se tem verificado desde o século passado, tem levado a uma cada vez maior necessidade de fornecimento de água às populações, quer seja para consumo humano, rega ou mesmo para a indústria. Em linha com este crescimento da população mundial, também a atividade industrial tem sofrido um forte incremento e, em consequência disso, há um aumento na quantidade dos efluentes produzidos. Deste modo, os meios hídricos naturais passaram, cada vez mais, a ser utilizados como meios recetores e agentes de transporte de efluentes (Cerdeira, 2008).

Uma vez que a alteração das propriedades físico-químicas e/ou microbiológicas da água pode afetar a sobrevivência dos vários seres vivos que aí habitam ou dela dependem, as águas



residuais, tanto urbanas como industriais, passaram a ser uma das grandes preocupações dos consumidores, ambientalistas e órgãos de governo.

Um dos fatores que contribui regularmente para os casos de contaminação provocados por águas residuais é a elevada carga orgânica que muitos dos efluentes apresentam. A matéria orgânica presente nas águas residuais pode afetar significativamente as condições de aeração do meio recetor, uma vez que o oxigénio dissolvido é utilizado pelos microrganismos que promovem a sua degradação. Adicionalmente, diversos nutrientes, como o nitrogénio e o fósforo, encontram-se associados a esta componente, sendo capazes de provocar a eutrofização das águas, através do crescimento acelerado de algas e de outras formas superiores de plantas aquáticas, perturbando, assim, o equilíbrio biológico e afetando a qualidade (condições de salubridade) das águas em causa. Estes ambientes extremamente enriquecidos em compostos orgânicos favorecem ainda a proliferação de um número variado de microrganismos (bactérias, fungos, vírus, etc.) passíveis de causar problemas de saúde pública se a descarga destes efluentes for efetuada sem qualquer tipo de tratamento prévio (Bitton, 1994; Gray, 2004).

Também os detergentes, óleos e gorduras dificultam a aeração natural do meio recetor, através da superfície livre, provocando a desoxigenação aquática.

Por outro lado, os sólidos suspensos, frequentemente portadores de elementos potencialmente tóxicos, têm igualmente um efeito nefasto, não só na coluna de água, como através da sua deposição no leito dos cursos de água, afetando o desenvolvimento e a sobrevivência das comunidades bióticas que aí habitam (Cerdeira, 2008).

Por conseguinte, esta dualidade expressa num maior consumo de água, por um lado, e uma maior produção de resíduos e efluentes passíveis de contaminar os recursos hídricos, por outro lado, tem levado à adoção de medidas protetivas desses mesmos recursos, em particular, no desenvolvimento e implementação de medidas que visam o tratamento das águas residuais habitacionais e industriais.

Um exemplo destas medidas protetivas e mitigadoras dos efeitos de contaminação provocados pelos efluentes são as Estações de Tratamento de Águas Residuais (ETAR), que se tornaram uma prática comum na maioria dos países ocidentais, sendo objeto de regulamentação por legislação de especialidade.

No caso da indústria, os casos de contaminação de águas provocados por este tipo de efluentes podem ser ainda mais gravosos, dada a grande quantidade e tipo de compostos químicos (orgânicos e inorgânicos) e metais/metaloídes descarregados diariamente nas linhas de água, excedendo, muitas vezes, a capacidade de diluição e de autorregeneração do sistema recetor. Assim, e como a legislação ambiental e os padrões de qualidade de saúde têm vindo a tornar-se mais restritivos, houve a necessidade da definição de estratégias para o desenvolvimento de



tecnologias limpas, melhoria dos processos existentes e desenvolvimento de sistemas industriais fechados de purificação e reciclagem de água. Estas medidas visam limitar a quantidade de resíduos poluentes produzidos pelas indústrias, mas também o tratamento das águas residuais antes do lançamento nas massas de água, basicamente através de estações de tratamento de água residuais industriais (ETARI). Deste modo, as práticas de qualidade ambiental têm vindo a ser adotadas pelas industriais de todo o mundo, principalmente nos países desenvolvidos, não só porque as empresas podem incorrer em crimes ambientais, mas também na perda de possíveis financiamentos públicos e mesmo na perda de receitas em consequência da certificação ambiental exigida por muitos clientes.

Uma das principais indústrias produtora de efluentes contaminados é a metalúrgica. De facto, a contaminação da água por metais/metaloídes é um dos problemas que tem gerado maior preocupação a investigadores e órgãos governamentais envolvidos no controle da poluição (Oliveira et al., 2001). Isto deve-se, em grande parte, ao carácter não degradável destes elementos, visto que mesmo os metais essenciais para os organismos podem produzir efeitos tóxicos nestes, quando em concentrações elevadas.

Em Portugal, excetuando as grandes unidades industriais, a maioria das empresas não possuem sistemas próprios de tratamento das águas residuais produzidas, pelo que descarregam os seus efluentes nos sistemas de drenagem públicos, mais concretamente nos coletores municipais. A legislação ambiental nacional nesta matéria (Decretos-lei n.º 152/97 e n.º 236/98), exige que os efluentes sejam adequadamente tratados, de modo que a concentração dos metais/metaloídes e outros compostos dissolvidos não ultrapasse os limites legais, e que a sua descarga não ultrapasse os padrões da qualidade de água do corpo recetor. Para além disso, o [Aviso 1867/2005](#) reconhece às câmaras municipais competência para autorizar e fixar as normas e condições de descarga de efluentes industriais nos sistemas públicos de drenagem. Estas deverão adequar e adaptar os seus regulamentos ao normativo estabelecido na legislação em vigor em matéria ambiental, de acordo com as especificidades e funcionamento dos serviços municipais e das condicionantes técnicas aplicáveis no exercício da sua atividade.

No presente documento é apresentado um caso de estudo relacionado com o consumo e tratamento de águas residuais industriais numa ETARI da empresa RODI - SINKS & IDEAS, S.A, que foi também a entidade de acolhimento do estágio curricular do mestrado em Engenharia Geológica do autor deste documento.

Considerando que a água é um recurso natural e de importância vital no suporte de vida dos ecossistemas e das sociedades, na economia e mesmo de elevado valor histórico e cultural, a sua proteção, quer numa gestão equilibrada do seu uso quer na preservação da sua qualidade, é uma necessidade no contexto ambiental e de desenvolvimento em que vivemos. Para além



disso, a água é um recurso heterogeneamente distribuído no mundo e apenas cerca de 2,5% é que corresponde a água doce. Desta, aproximadamente 69% encontra-se no estado sólido, 30% é água subterrânea e apenas 1% é água superficial (Shiklomanov, 1993). Por conseguinte, os aquíferos, reservatório geológicos de armazenamento de água, são uma das principais fontes de fornecimento de água para os mais diversos fins, nomeadamente para consumo doméstico e industrial. Dada a sua relevância no abastecimento e elevada vulnerabilidade a que estão sujeitos, os recursos de água subterrâneos são uma das massas de água mais sensíveis.

Em linha com o que foi referido, as hipóteses colocadas neste estágio desenvolvido na empresa RODI - SINKS & IDEAS, S.A, foram as seguintes:

- 1) Se seria possível uma redução do consumo de água subterrânea utilizada no processo industrial;
- 2) Se seria possível obter, no final do ciclo de tratamento na ETARI, um efluente, que satisfazendo os valores paramétricos estabelecidos na legislação, o seu tratamento implicasse um menor gasto de aditivos/corretivos e, consequentemente, um menor volume de subprodutos gerados.

Para satisfazer estes requisitos, estabeleceu-se como principal objetivo uma reavaliação da eficiência da metodologia de tratamento da ETARI da fábrica com vista à redução e/ou reutilização das águas residuais e resíduos produzidos durante os vários processos fabris. Neste sentido, foi necessário o estudo prévio de todo o sistema de produção, do volume de água gasto e da quantidade e tipo de reagentes utilizados, não só no processo de produção, mas também no sistema de tratamento das águas residuais produzidas. Numa segunda fase foram efetuados verificações e controle *in situ* do sistema de tratamento de águas residuais e a colheita de amostras com vista à sua caracterização química e mineralógica em laboratório. A terceira etapa do trabalho consistiu no desenvolvimento de ensaios laboratoriais com os diferentes efluentes, no sentido de averiguar possíveis alternativas ao seu tratamento (em especial de contaminantes inorgânicos) e na redução dos consumíveis (reagentes usados no tratamento das águas residuais) e dos resíduos gerados no fim do processo.



2. ENTIDADE ACOLHEDORA DO ESTÁGIO

Com mais de 60 anos de história, a RODI - SINKS & IDEAS, S.A. (Fig. 2.1) é uma empresa portuguesa, com sede em Aveiro, que atua na área da metalurgia e metalomecânica. Fundada em 1952, possui atualmente mais de 300 colaboradores e fatura aproximadamente 27 milhões de euros por ano. A sua principal missão é o fabrico de produtos especializados de alta qualidade, com grande enfoque no ramo do ciclismo, nomeadamente na produção de aros e rodas, e no ramo doméstico, mais especificamente na produção de lava loiças e seus acessórios. É líder no mercado nacional no fabrico e comercialização de lava loiças em aço inox, estando também presente em mercados internacionais (União Europeia, Médio Oriente, América do Sul e Leste Europeu).



Figura 2.1: Infraestrutura da empresa RODI.

A RODI tem na inovação tecnológica dos seus produtos e processos, assim como na capacidade organizacional, a base de todo o seu desempenho. Enquanto estrutura organizacional residente no tecido empresarial nacional, assume duas dimensões estratégicas: uma vocação social, assente na criação do emprego e no incremento da riqueza nacional; e outra no desígnio de modernidade tecnológica e inovação permanente. Ambas são fundamentais na criação de um clima e uma cultura organizacional, onde a satisfação dos colaboradores, a sua qualificação profissional e as competências residentes são fomentadas em prol da rentabilização do capital investido e do sucesso e dignificação do sector empresarial onde se insere.

De entre os vários departamentos da empresa, o de sistemas integrados, responsável pela qualidade, ambiente e processos químicos, segurança e saúde do trabalho, destaca-se pela eficiência e visão futurista, ou seja, no garante da qualidade comercial dos seus produtos e, concomitantemente, o bem-estar dos seus colaboradores e a preservação ambiental. Em suma,



uma lógica de desenvolvimento sustentável da região, isto é, a satisfação das metas económicas garantindo a preservação do meio ambiente.

A empresa está certificada pelo sistema de gestão ambiental ISO 14001:2012, disponibilizando informações sobre aspetos ambientais significativos, nomeadamente, sobre a prevenção da poluição através de um permanente compromisso com a redução/valorização dos resíduos e das emissões gasosas.

O presente estágio foi desenvolvido no departamento de sistemas integrados, responsável pelo sistema QAS (qualidade ambiente e segurança), mais concretamente na estação de tratamento de águas residuais industriais (ETARI) da empresa, onde foi analisado todo o percurso das águas residuais, desde a sua origem até ao seu tratamento (avaliação da eficiência do método de tratamento utilizado) e descarga na rede de saneamento pública.

O sistema de tratamento de águas residuais da RODI foi desenvolvido e implementado nos anos 90, de modo a garantir a proteção ambiental e as exigências legais para descarga dos efluentes industriais na rede de saneamento pública. Nessa altura, este sistema era constituído por uma estação de tratamento de águas residuais por secção galvânica, cujo objetivo era tratar diversos metais presentes nas águas residuais, como o níquel, o crómio e o zinco. As lamas resultantes do processo de tratamento eram separadas da água residual por prensagem, sendo depois enviadas, através de uma recolha especializada, para aterros ou para incineração. Este mecanismo de tratamento com esta conceção operou durante mais de uma década.

Com a alteração do processo de fabrico da empresa, no ano 2000, em resultado da criação de uma secção de fabricação de aros de alumínio e de um aumento significativo na produção de lava louças de inox, foi necessário ajustar o sistema de tratamento das águas residuais. Assim, foi extinta a secção galvânica e implementado um sistema de tratamento químico das águas residuais por coagulação e floculação.

De entre as principais alterações no processo de fabrico, estão a criação de linhas de produção compostas por unidades de lavagem, pré-tratamento e tratamento para os aros de alumínio, e a criação de dois túneis de lavagem (com uso de produtos químicos), enxaguamento e secagem dos lava louças de inox. Este sistema de produção, que foi implementado e que perdura até aos dias de hoje, totaliza 4 linhas de consumo de água, que são abastecidas por furos próprios da unidade fabril. Cada umas destas linhas produz águas residuais com características distintas. Estas são encaminhadas para a ETARI da fábrica, onde são misturadas e submetidas a tratamentos físico-químicos de modo a produzir-se um efluente que respeite os valores paramétricos estabelecidos pela legislação, o que permite a sua descarga na rede de



saneamento da Simria (Sistema Multimunicipal de Saneamento da Ria de Aveiro). As águas residuais da rede de saneamento publica são sujeitas a tratamento numa ETAR da ADRA (Águas da Região de Aveiro).

Atualmente, a ETARI da RODI trata exclusivamente águas resultantes dos processos de lavagem já citados, sendo os principais contaminantes elementos metálicos (nomeadamente alumínio), óleos e gorduras.

Com periodicidade trimestral, são recolhidas e enviadas para o laboratório da Associação Industrial de Águeda amostras do efluente tratado. Até a data, o tratamento efetuado pela empresa apresenta um desempenho bastante satisfatório no que respeita aos limites paramétricos dos contaminantes.





3. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

3.1. Águas residuais

As águas residuais podem ser definidas como uma mistura de água utilizada em atividades domésticas e industriais com sólidos gerados por essas mesmas atividades. A sua eliminação das residências, instituições e estabelecimentos comerciais e industriais ocorre sob a forma de efluentes, os quais misturam-se posteriormente com as águas superficiais e pluviais que possam estar presentes nos mesmos canais de escoamento ([Tchobanoglous et al., 2003](#)).

A origem das águas residuais condiciona fortemente as características físicas, químicas e biológicas do efluente. Por conseguinte, o conhecimento dessas mesmas características é imprescindível para o correto dimensionamento e operacionalidade dos sistemas de tratamento das águas residuais, bem como a avaliação da sua admissibilidade para rejeição do efluente no meio recetor e/ou na sua possível reutilização ([Lin & Lee, 2007](#)).

Em Portugal, as águas residuais industriais são todas as provenientes de qualquer tipo de atividade que não possam ser classificadas como águas residuais domésticas, nem que sejam águas pluviais ([Decreto-Lei n.º 236/98](#)).

Na indústria, o volume e as características das águas residuais podem variar dentro do mesmo setor ao longo do tempo, consoante o número de encomendas, o tipo de produtos produzidos (que pode envolver diferentes matérias-primas e parâmetros operacionais) e as operações de manutenção a equipamentos e limpezas industriais ([Jern, 2006](#)).

O parâmetro utilizado para medir o volume de água residual produzida é o caudal, expresso em unidade de volume de água “bruta” gerada por unidade de tempo. Geralmente, são estimados dois tipos de caudal: o caudal médio diário e o caudal de horário de ponta, este último referente ao caudal máximo verificado durante um dia de laboração.

3.1.1. Características físicas

As características físicas mais importantes de uma água residual são a temperatura, cor, odor e a concentração em sólidos totais ([Cerqueira, 2008](#)). Algumas destas características têm um carácter qualitativo, pelo que a sua avaliação nem sempre é simples e, em alguns casos, dependente do operador.

A temperatura é um parâmetro com grande influência no processo de tratamento das águas residuais, uma vez que condiciona ou regula muitos dos outros parâmetros. Em geral, a temperatura mais elevada, em relação à temperatura ambiente, que as águas residuais tendem a apresentar facilita os processos de sedimentação, a remoção de óleos e gorduras e a digestão



das lamas. Em parte, estes aspetos são favorecidos pelo aumento da velocidade das reações bioquímicas a estas temperaturas. Note-se, contudo, que estas reações podem causar uma intensificação das características organoléticas. No entanto, se o valor da temperatura for bastante acentuado, ocorrerá uma diminuição do oxigénio dissolvido, dificultando os processos biológicos aeróbios causados pela morte dos microrganismos decompositores (Metcalf & Eddy, 1995; Silva, 2003).

A cor, definida como a capacidade de uma amostra em transmitir luz visível num comprimento de onda sensível ao olho humano, é geralmente influenciada pelo tipo e quantidade de sólidos suspensos e dissolvidos na água. É um parâmetro fortemente influenciável pelo pH e pode ter origem em compostos orgânicos ou inorgânicos, como a orgânica, iões metálicos (ex.: iões de Fe ou Mn), ou mesmo compostos químicos (ex.: corantes).

O odor pode ser uma propriedade das águas residuais com grande expressividade, mas é também uma das características de avaliação mais subjetivas e difícil de avaliar. O odor tem origem na degradação da matéria orgânica presente nas águas residuais urbanas e/ou industriais e em descargas de efluentes industriais que contenham compostos odoríferos, como no caso de muitas indústrias químicas. Os principais compostos odoríferos presentes numa água residual são os compostos azotados, sulfuretados e os ácidos orgânicos voláteis e seus derivados (Joher et al., 1996). A ocorrência de condições sépticas propícias à formação de compostos odoríferos pode ocorrer em várias etapas (descarga, transporte e tratamento das águas residuais), sendo potenciada pelo aumento da temperatura, presença de cargas orgânicas elevadas e de compostos químicos reduzidos, que conduzem à diminuição do oxigénio dissolvido e contribuem para a criação de condições de anaerobiose (Antunes & Mano, 2004).

Um critério bastante utilizado para quantificar a carga poluente de uma água residual é baseado no teor em sólidos totais (ST). Os ST comportam essencialmente dois tipos: os sólidos dissolvidos totais (SDT), que devido à sua reduzida dimensão ($< 0,45 \mu\text{m}$) permanecem na água mesmo após filtração, e os sólidos suspensos totais (SST), ou seja, a matéria sólida retida por filtração (Woodard & Curran, 2006) (Fig. 3.1). A matéria sólida pode ainda ser expressa em termos de sólidos sedimentáveis (uma porção dos sólidos suspensos), caracterizada pelo volume de materiais sólidos insolúveis que podem ser removidos por sedimentação após um determinado intervalo de tempo.

Os SDT e os SST são ambos importantes do ponto de vista da carga poluente, embora seja no caso dos SST que essa carga é mais elevada, quer devido aos contaminantes serem parte integrante das partículas sólidas, como também estarem adsorvidos à superfície dessas mesmas partículas. Vários fatores podem influenciar a percentagem relativa da carga poluente entre os SDT e SST, em particular o pH, que pode alterar a capacidade de sorção das partículas



e/ou promover a sua precipitação/dissolução. Para além disso, os SST podem ainda ter um efeito mais pronunciado noutras propriedades como a cor e a turbidez das águas.

A matéria sólida presente numa água residual pode ainda ser classificada quanto à natureza química dos seus compostos, ou seja, orgânica ou inorgânica, cuja proporção depende se a fonte é doméstica ou industrial. Os sólidos de natureza orgânica são designados sólidos suspensos voláteis (SSV), enquanto os de natureza inorgânica/mineral são designados por sólidos suspensos fixos (SSF) (Fig. 3.1). Os SSV são sólidos suscetíveis de serem degradados biológica e quimicamente e constituem uma estimativa, ainda que grosseira, da quantidade de matéria orgânica presente na fração sólida da água residual.

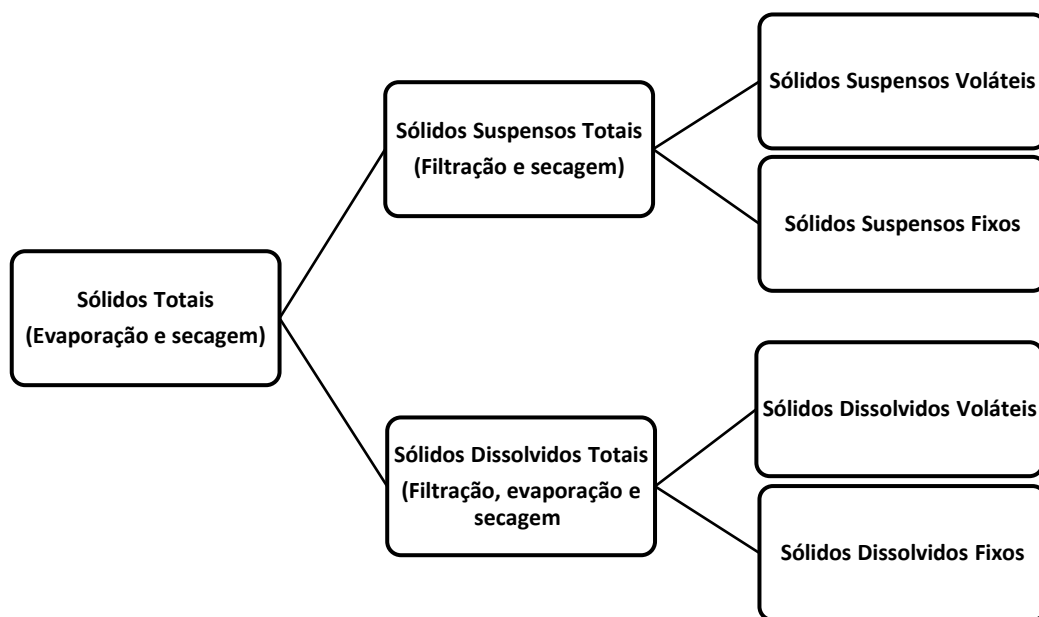


Figura 3.1: Tipo de sólidos totais (ST) presentes numa água residual/efluente e metodologias usadas para a sua determinação (adaptado de Woodard & Curran, 2006).

Todas as águas residuais contêm compostos iónicos dissolvidos, que constituem uma parte dos SDT, ou seja, os sólidos dissolvidos fixos (SDF). De entre estes iões, destacam-se aqueles que estão presentes em maior quantidade como o sódio, o cálcio, o potássio, o magnésio, os bicarbonatos, os cloretos e os sulfatos. Todo este tipo de material dissolvido resulta da capacidade da água atuar como solvente, dada a sua natureza polar, tornando-se o agente primordial para complexação, lixiviação e transporte de muitos dos resíduos provenientes da agricultura, indústria e fontes domésticas.



3.1.2. Características químicas

As características químicas mais importantes de uma água residual são o pH, a condutividade elétrica, o potencial redox (Eh), quantidade de oxigénio dissolvido (OD), a carência química e bioquímica de oxigénio (CQO e CBO, respetivamente), o teor em matéria orgânica e nutrientes, e a quantidade de óleos e gorduras.

O pH é o parâmetro que avalia a concentração de iões H^+ na água e expressa o seu carácter ácido, neutro ou básico. Em geral, mas não obrigatoriamente, os valores de pH são representados pela escala de Sørensen que assume valores de 0 a 14, sendo o valor da neutralidade é 7, ou seja, o ponto onde a concentração de H^+ e OH^- é igual. Mudanças neste valor (acima ou abaixo de 7) implicam um domínio de uma destas espécies em relação à outra, o que se traduz por alterações nas forças de atração e repulsão das espécies em solução ou em suspensão na coluna de água. Por conseguinte, o pH é considerado de extrema importância, relativamente à depuração das águas residuais, uma vez que influencia de modo muito expressivo o funcionamento dos tratamentos físico-químicos e biológicos. O intervalo de pH ótimo deve ser mantido entre os valores de 6 a 9, de modo a possibilitar o desenvolvimento e manutenção da comunidade microbológica envolvida no processo de tratamento (Cerdeira, 2008).

A condutividade elétrica, representativa da concentração total de substâncias ionizadas capazes de conduzir a corrente elétrica, permite avaliar o teor em sólidos dissolvidos (principalmente inorgânicos) na água residual.

O potencial redox (Eh) está relacionado com cada uma das semi-reações de redução e de oxidação que ocorrem num determinado meio, sendo que o potencial medido é aquele obtido no equilíbrio de todos os pares redox ativos. Na maioria das matrizes ambientais este equilíbrio é dificilmente é atingido, pelo que os pares presentes em maior concentração são também os que têm maior influência nos valores obtidos (Lindberg & Runnells, 1984; Jardim, 2014). Nas águas, as condições de aerobiose ou anaerobiose tem um papel fundamental nos valores de Eh e, portanto, grande parte das reações de oxidação-redução são mediadas por microrganismos fotossintéticos, ou aqueles unicamente consumidores de oxigénio (Jardim, 2014).

O oxigénio dissolvido (OD) é uma medida relativa da quantidade de oxigénio que está dissolvido na água e que resulta da difusão desse gás a partir da interação da superfície da água com a atmosfera, ou a partir da difusão por organismos fotossintéticos presentes na água. Este parâmetro é muito relevante visto que, por um lado, reflete a existência ou não de condições para a sobrevivência de muitos organismos heterotróficos. Por outro lado, pode indicar a ocorrência de contaminação de água por matéria orgânica e/ou concentrações excessivas de nutrientes que promovem uma proliferação de microrganismos (ex.: bactérias) decompositores da matéria



orgânica, ou o crescimento de plantas aquáticas e algas na superfície dos corpos de água, que promovem um acentuado e rápido decréscimo do oxigénio disponível na água, levando à eutrofização dessas massas de água.

A carência química de oxigénio (CQO) é um parâmetro que traduz a quantidade total de oxigénio necessária para oxidar toda a matéria orgânica (matéria orgânica inerte e biologicamente disponível) presente numa água ou efluente. Trata-se, portanto, de um parâmetro útil para medir a matéria orgânica em águas residuais.

A carência bioquímica de oxigénio (CBO) expressa a quantidade de oxigénio que é consumida pelos microrganismos durante a decomposição da matéria orgânica em ambiente aeróbio. Este parâmetro mede a carga orgânica biodegradável (oxidação biológica) presente numa amostra de água residual, funcionando como medida indicativa do nível de poluição orgânica da água. Dado que este processo de decomposição é lento, e a fim de se obter valores comparáveis em termos ou períodos padronizados, convencionou-se, como parâmetro representativo do teor em matéria orgânica de uma água, o valor da CBO ao fim de cinco dias de incubação e à temperatura de 20 °C e, por isso, também expresso pela sigla CBO_5^{20} .

Outro parâmetro muito importante, caracterizador de uma água residual, é a quantidade e o tipo de nutrientes presentes, visto que deles depende a proliferação e o desenvolvimento de muitas comunidades bióticas nas águas. Neste sentido, a escassez de nutrientes leva a que a taxa de degradação da matéria orgânica diminua porque fica comprometido o desenvolvimento das comunidades microbianas. Assim, quando se pretende efetuar um tratamento biológico de águas residuais, é necessário que exista um equilíbrio entre a concentração dos vários nutrientes e dos compostos orgânicos a metabolizar, de modo a proporcionar-se um crescimento equilibrado da população microbiana. Se houver excesso de nutrientes, o excedente será descarregado nos cursos de água recetores, criando-se condições para processos de eutrofização através do crescimento desproporcionado da biomassa (plantas aquáticas e algas) (Metcalf & Eddy, 1995; Silva, 2003). De entre os vários nutrientes, aqueles que se apresentam como uma das principais fontes de alimento para microrganismos e plantas são o fósforo e o nitrogénio.

O nitrogénio pode estar presente numa água sob a forma de nitrogénio orgânico (nitrogénio trivalente ligado organicamente), a amónia (NH_3) ou amónio (NH_4^+), e o nitrogénio inorgânico (nitritos - NO_2^- e nitratos - NO_3^-). O conhecimento das várias formas de nitrogénio na água residual a tratar permite ter uma ideia da sua carga poluidora. De notar que as diferentes formas de nitrogénio podem ser convertidas noutras formas quer por ação biótica, que por mudanças de pH.

O fósforo pode ocorrer em águas residuais sob forma orgânica ou inorgânica (polifosfatos ou ortofosfatos). Os ortofosfatos (PO_4^{3-} , HPO_4^{2-} , $H_2PO_4^-$, H_3PO_4) são os que se encontram presentes



em maior abundância devido à contribuição de restos de alimentos, resíduos de processos industriais ou de detergentes sintéticos, sendo também estes os principais responsáveis, tanto pelo crescimento de microrganismos importantes no tratamento biológico das águas residuais, como pela proliferação de formas nocivas de algas e outros microrganismos patogénicos, quando presente em excesso. Com menor expressão encontram-se as formas de fósforo orgânico que, tal como os polifosfatos, requerem uma decomposição mais complexa (normalmente muito lenta) que leva à sua conversão em ortofosfatos (Metcalf & Eddy, 1995; Silva, 2003).

Os óleos e as gorduras presentes nas águas residuais são essencialmente formados por lípidos e constituem um conjunto de biomoléculas insolúveis em água e solúveis em solventes não polares. Os óleos e gorduras, presentes numa água residual industrial, advêm principalmente de equipamentos que utilizam óleos hidráulicos, além de matérias-primas com composição oleosa (Cerdeira, 2008).

3.1.3. Características microbiológicas

Nas águas residuais está presente uma elevada variedade de microrganismos, sobretudo bactérias, provenientes de matérias fecais e industriais, algumas capazes de provocar uma série de doenças infecciosas, representando, por isso, um risco para a saúde humana.

Por outro lado, estes microrganismos, maioritariamente aeróbios heterotróficos, convertem a matéria orgânica existente aquando do processo de tratamento de uma água residual, utilizando-a como fonte de energia. Por conseguinte, são igualmente considerados de extrema importância nas águas residuais, uma vez que possuem funções vitais no controlo da poluição através da sua capacidade de auto-purificação (Silva, 2003).

3.2. Estações de tratamento de águas residuais – ETAR

Atualmente, uma estação de tratamento de águas residuais (ETAR) é uma infraestrutura de extrema importância onde se procede à descontaminação de águas de descargas domésticas e industriais, de modo a que os parâmetros do efluente resultante respeitem os valores paramétricos estabelecidos na legislação, podendo, assim, ser descarregado nos cursos de água naturais das proximidades. No caso de determinados tipos de indústrias de resíduos perigosos, ou quando o volume de efluentes é muito expressivo, pode ser instalada na própria unidade industrial uma estação de tratamento de águas residuais industriais (ETARI).



Por conseguinte, os objetivos primordiais de uma ETAR são a promoção da saúde pública e a preservação ambiental dos recursos hídricos e dos ecossistemas suportados por estes, assim como dos próprios solos e sedimentos.

O tratamento das águas residuais é um processo composto por uma série de tratamentos físicos, químicos e, por vezes, biológicos, configurado (técnica e economicamente) de forma a garantir uma diminuição da quantidade de matéria total poluente da água e no mínimo de subprodutos gerados (lamas residuais) (Tchobanoglous et al, 2003; Gray, 2004).

Portanto, os maiores desafios a considerar na projeção de uma ETAR/ETARI são: a localização do sistema a implementar (condições locais e climáticas); a resposta do processo e das várias unidades operativas face à variação do volume e características da água residual; requerimentos a nível energético, químico e de pessoal; e as metas de qualidade pretendidas, após a realização do tratamento, de modo a que sejam adequadas às normativas estabelecidas pela legislação (Cavalcanti, 2009).

3.2.1. Legislação e características do efluente final

A nível nacional existe um conjunto de leis, decretos-lei e portarias que fixam as características mínimas de qualidade que uma água deve obedecer em função do seu tipo de utilização, bem como os limites máximos admissíveis das concentrações dos diversos poluentes num efluente a descartar num curso de água natural. De acordo com a legislação atualmente em vigor, a exploração do sistema de tratamento associado à ETARI da RODI tem em especial atenção o cumprimento das imposições vigentes na seguinte legislação:

Decreto regulamentar nº 23/1995, de 23 de agosto

Aprova o regulamento geral dos sistemas públicos e prediais de distribuição de água e drenagem de águas residuais.

Aplicabilidade:

- ✓ A unidade fabril, como utilizadora da rede de saneamento público, deve possuir redes distintas de águas residuais industriais e de saneamento doméstico.

Decreto-lei nº 226-A/2007, de 31 de maio

Estabelece o regime da utilização dos recursos hídricos.

Aplicabilidade:



- ✓ De acordo com o requerido na licença de utilização deve ser cumprido o programa de autocontrolo e mantidos os respetivos registos (Artigo 5º);
- ✓ Devem ser mantidos planos de emergência que minimizem os impactes ambientais associados ao estado das águas, assim como deve ser informada a autoridade competente, no prazo de 24 h, após uma ocorrência, nomeadamente com influência nas condições de rejeição de águas residuais (Artigo 5º);
- ✓ A captação de água, através de poço ou furo, para consumo humano e uso industrial estão sujeitas a licenciamento.
- ✓ A descarga de efluentes em cursos de água ou no solo é sujeita a uma licença, ao cumprimento de valores limites de descargas e à constituição de uma apólice de seguro, ou à prestação de uma caução (Artigos 48º a 51º);
- ✓ A rejeição de águas industriais em sistemas públicos de disposição de águas residuais urbanas só pode ocorrer mediante autorização da entidade gestora (Artigo 54º);
- ✓ As águas residuais tratadas devem ser reutilizadas, sempre que tal seja possível ou adequado;
- ✓ A renovação das licenças deve ser solicitada no prazo de seis meses antes do seu termo e desde que se mantenham as condições que determinaram a sua atribuição, ou de acordo com a informação referida em cada licença (Artigo 34º).

Decreto-lei nº 97/2008, de 11 de julho

Estabelece o regime económico e financeiro dos recursos hídricos.

Aplicabilidade:

- ✓ Pagamento da taxa de recursos hídricos (TRH) à administração da região hidrográfica (ARH) competente, em função dos consumos de água captados.

Decreto-lei nº 236/98, de 1 de agosto

Este decreto estabelece normas, critérios e objetivos de qualidade relativos às águas destinadas ao consumo humano, águas de suporte da vida aquícola, águas balneares e águas de rega, assim como para os efluentes finais descartados no meio aquático, com a finalidade de melhorar a qualidade das águas, em função dos seus principais usos futuros e de modo a proteger o meio aquático recetor. Para além disto, numa perspetiva de gestão integrada dos recursos hídricos e da preservação do ambiente, este decreto-lei clarifica as competências das várias entidades intervenientes no domínio da qualidade da água.

Aplicabilidade:

- ✓ Para efetuar a descarga do efluente final na rede de drenagem da ADRA (Águas da



Região de Aveiro), a ETARI da RODI deve respeitar as normas gerais de descarga que constam do anexo XVIII, onde constam os limites de emissão para vários parâmetros (Tabela 3.1). No entanto, e de acordo com este decreto-lei podem ser fixados, para alguns parâmetros, valores limites de emissão diferentes dos estabelecidos neste diploma, tal acontece no caso da RODI, onde foi estabelecido um contrato com a ADRA e cujos limites de emissão fixados constam na Tabela 3.1.

Tabela 3.1: Principais valores limites de emissão (VLE) na descarga de águas residuais, estabelecidos no decreto-lei nº236/98¹ e no contrato de descarga de efluentes na rede de saneamento pública com a ADRA².

Parâmetro	Unidades	Valor limite de emissão ¹	Valor limite de emissão ²
pH*	-	6,0 – 9,0	6,5 – 8,5
Temperatura	°C	Aumento de 3 °C	35
Condutividade	uS/cm	-	3000***
CBO ₅ ^{20*}	mg L ⁻¹ O ₂	40	400
CQO*	mg L ⁻¹ O ₂	150	1000
SST*	mg L ⁻¹	60	500
Alumínio*	mg L ⁻¹ Al	10	10
Ferro total*	mg L ⁻¹ Fe	2,0	2,0
Manganês total	mg L ⁻¹ Mn	2,0	2,0
Cloro residual livre	mg L ⁻¹ Cl ₂	0,5	0,5
Cloro total	mg L ⁻¹ Cl ₂	1,0	1,0
Fenóis	mg L ⁻¹ C ₆ H ₅ OH	0,5	40
Óleos e gorduras*	mg L ⁻¹	15	150
Sulfuretos	mg L ⁻¹ S	1,0	10
Sulfitos	mg L ⁻¹ SO ₃	1,0	100
Sulfatos	mg L ⁻¹ SO ₄	2000	2000
Fósforo total	mg L ⁻¹ P	10 3 (em águas que alimentam lagoas e albufeiras) 0,5 (em lagoas e albufeiras)	15
Nitrogénio amoniacal	mg L ⁻¹ NH ₄	10	60
Nitrogénio total	mg L ⁻¹ N	15	90
Nitratos	mg L ⁻¹ NO ₃	50	50
Aldeídos	mg L ⁻¹	1	1
Arsénio total	mg L ⁻¹ As	1,0	1,0
Chumbo total*	mg L ⁻¹ Pb	1,0	1,0
Cádmio total	mg L ⁻¹ Cd	0,2	0,2



Crómio total	mg L ⁻¹ Cr	2	2,0
Cobre total*	mg L ⁻¹ Cu	1	1
Níquel total*	mg L ⁻¹ Ni	2	2
Mercúrio total	mg L ⁻¹ Hg	0,05	0,05
Cianetos totais	mg L ⁻¹ CN	0,5	0,5
Sulfuretos	mg L ⁻¹ S	1	10
Óleos minerais	mg L ⁻¹	15	-
Detergentes	mg L ⁻¹	2	10
Zinco*	mg L ⁻¹ Zn	-	5**
Selénio	mg L ⁻¹	-	0,05**
Estanho	mg L ⁻¹	-	2**
Boro	mg L ⁻¹	-	1**
Vanádio	mg L ⁻¹	-	10**
Prata	mg L ⁻¹ Ag	-	1,5**
Hidrocarbonetos Totais	mg L ⁻¹	-	10***

*Parâmetros a monitorizar trimestralmente pela empresa.

**Valores limites de emissão não definidos no decreto-lei nº236/98¹, pois dependem das características das águas de receção e da respetiva localização.

***Valor limite de emissão definido apenas no contrato estabelecido entre a RODI e a ADRA.

A obtenção de valores abaixo dos valores limites de emissão estabelecidos no decreto de lei nº236/98 permite ainda a conversão do efluente tratado numa água com características compatíveis para a reutilização para fins industriais (como água de serviço no interior de uma instalação), na rega de espaços verdes e para uso recreativo, salvaguardando a saúde pública (Cerdeira, 2008).

Já a obtenção de valores de emissão abaixo dos valores limites estabelecidos entre a RODI e a ADRA, apenas fornece ao efluente características que tornam possível a realização do tratamento final na ETAR da ADRA.

3.2.2. Procedimentos e métodos de tratamento numa ETARI

O tratamento de efluentes resultantes da atividade industrial tem como objetivo não só atender aos padrões legais ambientalmente estabelecidos para descarga desse efluente, diretamente numa massa de água natural, ou nas redes de saneamento públicas, como também na sua eventual reutilização. Para além dos limites de emissão estabelecidos pela legislação, qualquer descarga de efluente deve também atender aos padrões de qualidade existentes no meio recetor.

No caso da ETARI da RODI, onde há uma interligação com sistema público dotado de estação de tratamento adequada, existe uma necessidade de se atender às exigências do órgão



responsável pela operação do sistema público (no caso a ADRA), de modo a não se prejudicar a integridade da rede coletora e o processo de tratamento. Usualmente, este tipo de tratamento é chamado de pré-tratamento onde o condicionamento da descarga dos efluentes industriais é reservado para lançamento em sistema público (Fig. 3.2).

A outra possibilidade, conforme referido, é a reintrodução do efluente no circuito de produção industrial, ou seja, na própria fonte geradora e mediante a adoção de tratamentos destinados a atingir padrões de reutilização compatíveis com as necessidades da indústria, desde que economicamente viável (Fig. 3.2).

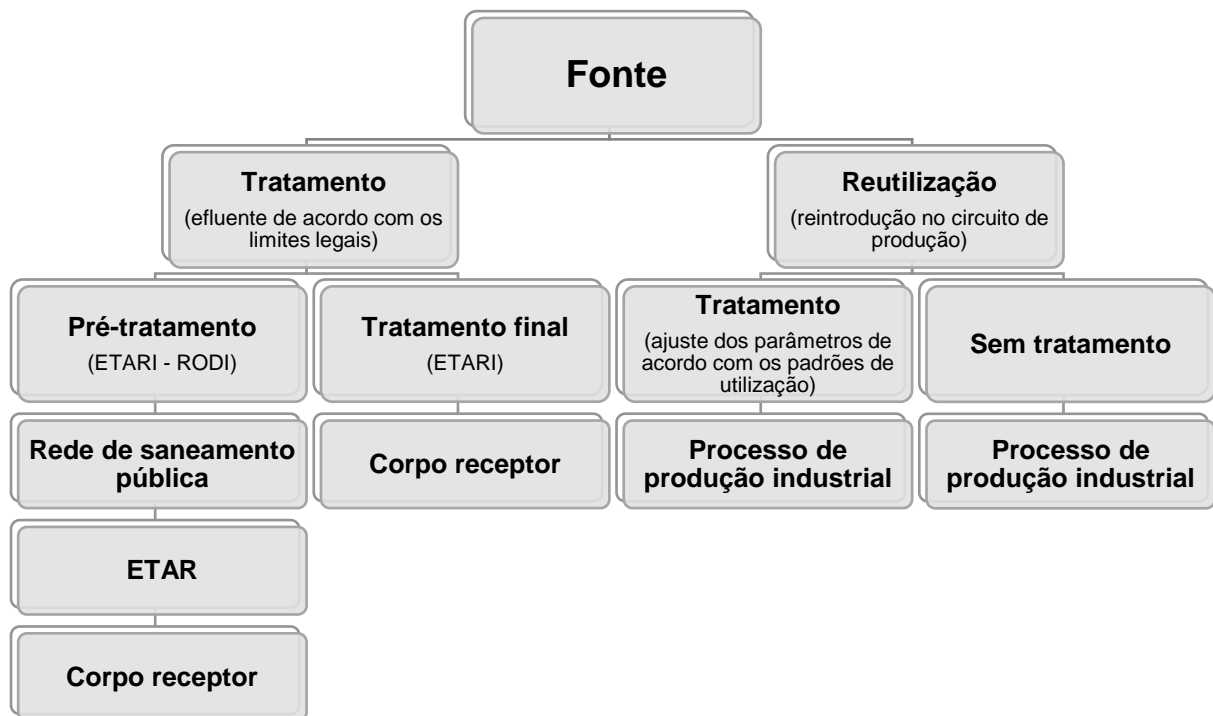


Figura 3.2: Sistemas e etapas da gestão e tratamento dos efluentes industriais.

A remoção dos contaminantes presentes em águas residuais industriais processa-se através de métodos físicos, químicos e biológicos, podendo envolver processos isolados ou combinados.

Os tratamentos físicos são caracterizados pelo predomínio de ações ou forças físicas e incluem gradeamento, peneiramento, filtração, sedimentação e flotação, ou mesmo processos térmicos para separação de fases sólidas por precipitação (Loffi, 2017).

Os tratamentos químicos envolvem a adição de agentes químicos (sintéticos ou naturais) com intuito de promoverem a coagulação, floculação, adsorção e oxidação/redução. Em muitos casos, a fase sólida formada poderá conter os contaminantes que reagiram com o produto



químico adicionado, ou ficam isolados na solução por não haver reação com o agente adicionado. No caso da remoção na fase sólida formada, um dos processos mais importantes é a adsorção, ou seja, a atração do contaminante na superfície das partículas sólidas precipitadas (Cavalcanti, 2009).

Os tratamentos biológicos recorrem frequentemente a microrganismos (ex.: bactérias) e plantas superiores para remoção de substâncias inorgânicas ou orgânicas. No caso destas últimas, a remoção pode ocorrer pela degradação destas, as quais são muitas vezes convertidas em substâncias gasosas e eliminadas para a atmosfera. No caso das substâncias inorgânicas, ou mesmo orgânicas não-biodegradáveis, a remoção a partir das águas pode ocorrer pela absorção nos tecidos celulares ou pela sua adsorção na superfície dos tecidos. Os processos biológicos são, em geral, muito utilizados para a remoção de nutrientes como nitrogénio e fósforo dos efluentes (Cavalcanti, 2009).

Na [Tabela 3.2](#) são apresentados alguns dos processos unitários de tratamento mais utilizados na remoção de contaminantes específicos presentes em efluentes industriais e/ou domésticos.

Tabela 3.2: Principais processos e tratamentos aplicados a alguns contaminantes.

Contaminantes	Processos e operações unitárias
Óleos e gorduras	Separação por gravidade diferencial
	Flotação
	Filtração por membrana
Sólidos em suspensão	Peneiramento
	Remoção de areia
	Sedimentação
	Filtração
	Flotação
	Coagulação/ sedimentação
Orgânicos biodegradáveis	Lamas ativadas e suas modalidades
	Filtros biológicos
	Reatores biológicos rotativos
	Lagoas aeróbias e de estabilização e suas associações
	Sistemas anaeróbios
Orgânicos voláteis	"Stripping"
	Adsorção em carvão ativado
Patogénicos	Cloração
	Hipocloração
	Ozonização
	UV
Nitrogénio	Tratamento biológico
	"Stripping" de amónia
	Troca iónica
	Cloração
Fósforo	Coagulação



	Tratamento biológico
Orgânicos refratários	Adsorção em carvão ativado
	Precipitação química
	Tratamento oxidativos avançados
	Incineração
Metais/metaloides	Precipitação química
	Troca iônica
Sólidos dissolvidos	Troca iônica
	Osiose reversa
	Eletrodialise reversa
	Eletrodesionização





4. AÇÕES DESENVOLVIDAS NO ÂMBITO DO ESTÁGIO

Com o foco principal na vertente ambiental, e conforme referido anteriormente, este estágio teve como objetivo analisar e estudar todo processo de produção relacionado com as águas residuais da empresa e, principalmente, com o sistema de tratamento destas águas na ETARI. Por conseguinte, e para satisfazer este objetivo, o estágio foi dividido em três etapas principais:

- a) Uma primeira etapa, onde foi efetuada uma compilação de dados acerca do funcionamento das diferentes linhas de produção, nomeadamente, no que se refere ao consumo de água nos diferentes períodos de produção da fábrica, dos principais produtos e matérias-primas usadas em cada sector, com vista a estabelecer uma relação com potenciais contaminantes para águas;
- b) A segunda etapa foi dedicada à compreensão e avaliação do funcionamento e reagentes usados no processo de tratamento das águas residuais na ETARI. Medições dos parâmetros físico-químicos e colheita de amostras de águas residuais (antes, durante cada ciclo de tratamento e após o ciclo final de tratamento) para caracterização química das águas em laboratório;
- c) Por fim, na terceira etapa, foram realizados ensaios laboratoriais para testar alternativas ao tratamento das águas residuais produzidas, com vista a um reaproveitamento da água e a um menor consumo de reagentes usados no seu tratamento.

4.1. Consumo de água e produção de águas residuais

A empresa RODI está dividida em dois grandes setores de produção: o setor do ciclismo, destinado ao desenvolvimento e produção de aros em alumínio para bicicletas; e o setor doméstico, destinado à produção e comercialização de lava loiças em inox e outros acessórios, tais como escorredores e legumeiras. Em cada setor existem duas linhas de produção onde há consumo de água e a geração de águas residuais, principalmente associados aos processos de lavagem (Tabela 4.1).

Tabela 4.1: Linhas de produção e principais atividades associadas à produção de águas residuais.

Setor de produção	Linha de produção	Tarefas geradoras das águas residuais
Ciclismo	Linha 1	Lavagem de aros de alumínio
	Linha 2	Pré-tratamento e lavagem de aros de alumínio após pintura
Doméstico	Linha 3	Lavagem de inox
	Linha 4	Lavagem de inox



A linha 1 é composta por duas tinas de tratamento, onde todo o óleo e massas de polimento presentes nos aros são removidos através do uso de produtos como o Gardobond H7396 e o Gardoclean S5201 (Tabela 4.2), que auxiliam na limpeza do material.

A linha 2 é composta por 5 estágios, onde os aros são sujeitos a um processo de tratamento prévio à pintura, após o qual são lavados com água desionizada. Nesta linha são utilizados os seguintes produtos: Gardacid P4449, Gardoclean 450 e o Oxsilan 9817 (Tabela 4.2), sendo este último um reagente de elevada acidez. O Gardoclean 450 é composto apenas por uma solução aquosa de surfactante, não contendo nenhum elemento químico considerado perigoso em termos de contaminação metálica.

As linhas 3 e 4, localizadas no setor dos domésticos, têm uma finalidade comum, que consiste na lavagem de todo o material em inox do setor para a remoção de óleos, gorduras e massas de polimento. Após este tratamento, todo o material é lavado com água desionizada. Na linha 3 são utilizados os produtos Gardoclean 394, Gardobond H7396 e Gardobond H7074, enquanto na linha 4 são usados o Keykote 520C e o Masco 300DM (Tabela 4.2).

Tabela 4.2: Constituição e concentração dos agentes químicos usados nas diferentes linhas de produção.

Nome do Produto	Constituintes	Concentração (% W/W)
Gardobond H7396	Octanoato de sódio	$\geq 10 - < 20$
	2-butoxietanol	$\geq 1 - < 2,5$
Gardoclean S5201	Tetrapirofosfato de potássio	$\geq 3 - < 10$
	Octanoato de potássio	$\geq 5 - < 10$
	Carbonato de potássio	$\geq 5 - < 10$
Gardacid P4449	Ácido Fluorídrico	$\geq 10 - < 25$
	Ácido sulfúrico em solução	$\geq 5 - < 10$
	Ácido-ortofosforico	$\geq 5 - < 10$
	Hidrogenodifluoreto de amónio	$\geq 5 - < 10$
	Ácido-etidronico	$\geq 1 - < 2,5$
	Fluoreto de amónio	$\geq 0,1 - < 1$
Oxsilan 9817	Metanol	$\geq 0,1 \% - < 0,2$
	Dinitrato de manganês	$\geq 1 \% - < 2 \%$
	Ácido Hexafluorozircónico	$\geq 1 \% - < 2 \%$
Gardoclean 394	Hidróxido de sódio	$\geq 65 - < 80$
	Álcool gordo poliglicol éter	$\geq 2,5 - < 5$
Keykote 520C	Álcool polietoxilado	$5 - < 25\%$
	2-(2-Butoxietóxi)etanol	$1 - < 10\%$
	Sodium p-cumenesulphonate	$1 - < 10\%$
Masco 300DM	Hidróxido de potássio	$25 - < 40\%$
	Pirofosfato Tetrapotássio	$1 - < 5\%$
	2-Amino etanol	$0,1 - < 1\%$

Cada um dos setores da fábrica é abastecido por um furo de captação de água com cerca de 150 m de profundidade. Tomando como exemplo os valores dos consumos de água referentes aos anos de 2016 e 2017 foi possível estimar um gasto médio anual de água de 8116000 L, um



gasto médio mensal de 676333 L e um gasto médio diário de 22236 L (Tabela 4.3). De modo geral, as linhas 4 e 1 são as que apresentam maiores consumos de água, respetivamente.

Tabela 4.3: Consumos totais de cada uma das linhas de produção nos anos de 2016 e 2017.

2016/2017	Total (L)	Média mensal (L)	Média diária (L)
Linha 1	4239000	176625	5807
Linha 2	3214000	133916	4403
Linha 3	3856000	160666	5282
Linha 4	4923000	205125	6744
Total Linhas	16232000	676333	22236

Como seria expectável, os consumos de água não são uniformes ao longo do ano e dependem da intensidade de produção, em função das necessidades do mercado e dos próprios períodos de paragem da fábrica (Fig. 4.1 e 4.2). Apesar da existência de dois setores distintos, no ano de 2016, as diferentes linhas de produção tiveram um comportamento similar entre si ao longo do ano, notando-se uma diminuição no consumo de água nos meses de agosto e dezembro, referente o período de paragem da empresa (Fig. 4.1).

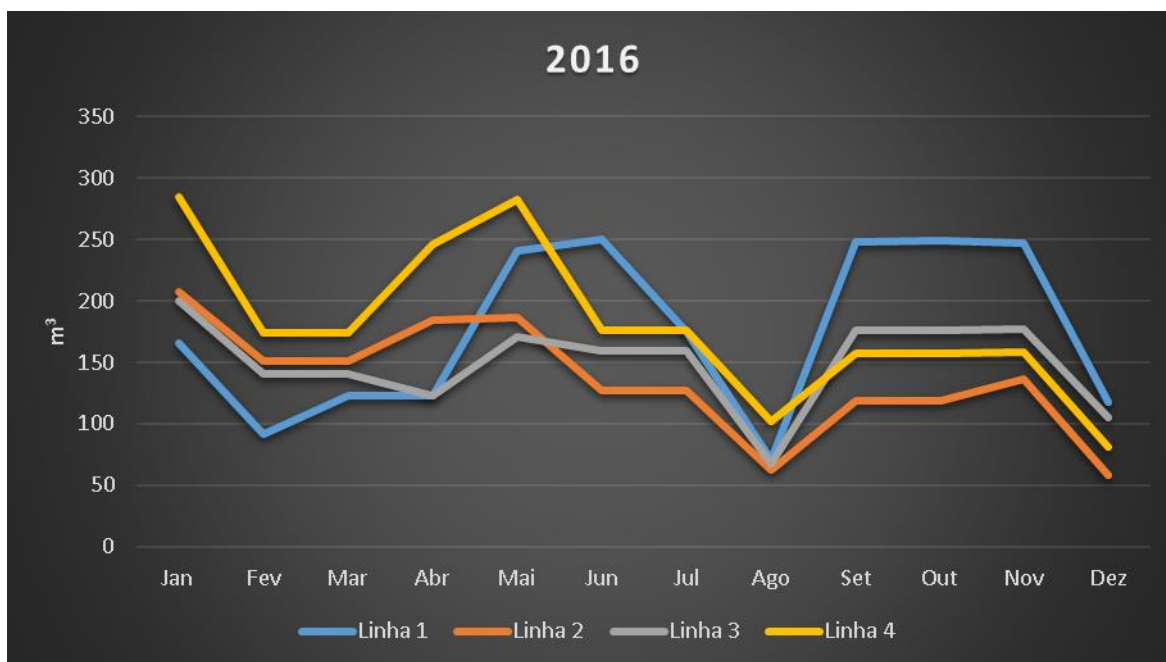


Figura 4.1: Volume de água consumido nas diferentes linhas de produção ao longo do ano de 2016.



De uma forma não tão evidente, no ano de 2017, as diferentes linhas de produção também tiveram comportamento similar no consumo de água ao longo do ano. Os maiores consumos de água registaram-se entre os meses de janeiro a abril nas linhas do setor do ciclismo (linhas 1 e 2), enquanto nas linhas do setor do doméstico (linhas 3 e 4) ocorreu ligeiro decréscimo (Fig. 4.2).

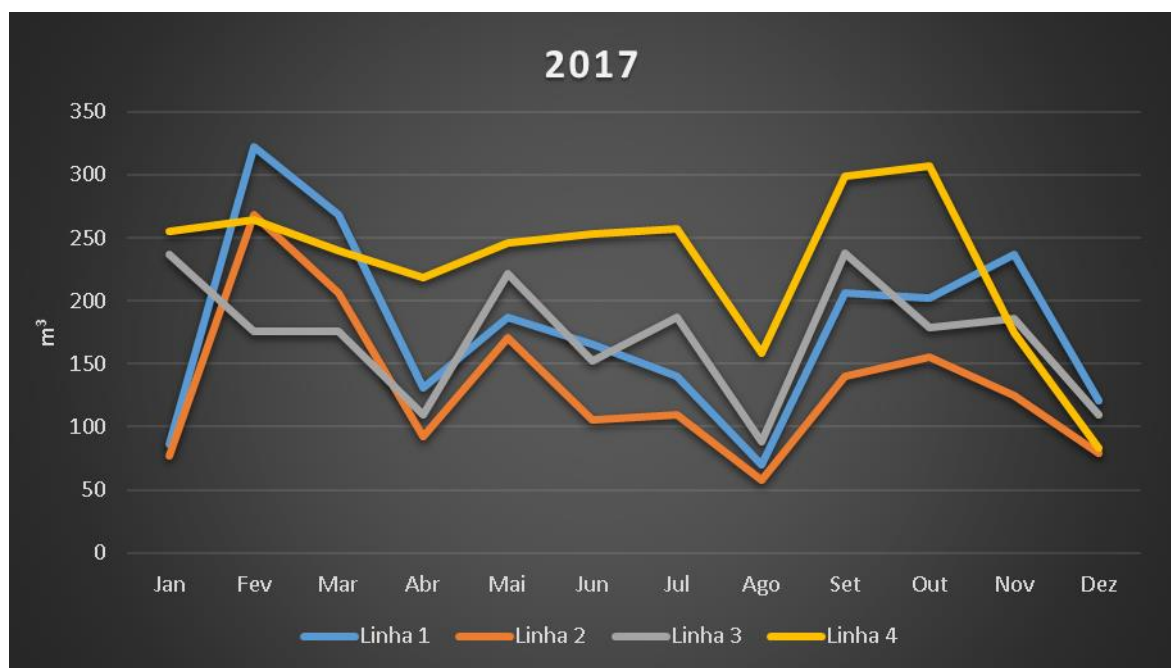


Figura 4.2: Volume de água consumido nas diferentes linhas de produção ao longo do ano de 2017.

Toda a água consumida em cada uma das linhas de produção acaba por ser convertida numa água residual em virtude do processo de contaminação a que é sujeita durante o processo fabril. A contaminação é causada pelos diversos produtos químicos utilizados na lavagem, assim como nos resíduos libertados dos materiais produzidos. Pode-se concluir que, apesar de haver diferenças significativas nos consumos de água entre cada linha de produção, a variação dos consumos entre cada linha ao longo do ano é relativamente proporcional, pelo que também será proporcional o contributo de cada linha nas características finais da água residual gerada a partir da mistura das quatro linhas de produção.

4.2. Circuito de tratamento das águas residuais na ETARI

Uma vez que vários parâmetros, assumidos pela legislação como indicadores da qualidade da água, se encontram acima dos limites máximos admissíveis para descarga direta no sistema público de esgotos, as águas residuais geradas em cada linha sofrem tratamento numa ETARI da fábrica, a qual foi projetada de acordo com a tipologia e volume de água residuais produzidas.



Deste modo, as águas residuais provenientes das diferentes linhas de produção da fábrica estão encaminhadas para dois depósitos de receção, a partir dos quais são bombeadas para os respetivos tanques de retenção, em função da sua natureza: (a) misturas diluídas, que corresponde a toda a água produzida nas linhas, são encaminhadas para um reservatório exterior (tanque); e misturas concentradas ácidas ou alcalinas, que são redirecionados para os correspondentes reservatórios localizados na parte coberta da ETARI. No final, o efluente produzido é depois lançado na rede de saneamento pública.

4.2.1. Circuito de tratamento das misturas diluídas

O tanque onde são vertidas as águas residuais produzidas em cada linha é constituído por um sistema de agitação/aeração onde estas são misturadas. De seguida, a mistura resultante é mantida em repouso para promover a sedimentação das partículas sólidas (Fig. 4.3).

Em função do volume de líquido existentes neste tanque, a água residual é enviada, sob caudal constante e pré-definido, para um primeiro reator com agitação mecânica onde é adicionado hidróxido de cálcio $[Ca(OH)_2]$ em pó, através de um doseador automático (Fig. 4.4). Como o valor de pH original da mistura contida no tanque é bastante variável (pH 5 – 8), o ajuste de pH é efetuado a um valor de 11, de modo a garantir que após a adição do coagulante e do ácido sulfúrico o valor de pH se situe dentro de um intervalo considerado ideal para a precipitação dos principais contaminantes.



Figura 4.3: Tanque onde se processa a mistura das águas residuais de cada uma das linhas de produção.



Figura 4.4: Primeiro reator onde se faz a adição de Ca(OH)_2 .

Após a adição de hidróxido de cálcio, sempre sob vigorosa agitação, a mistura é transferida por transbordo para um segundo reator (Fig. 4.5). Neste reator, e também sob agitação mecânica, são adicionados carvão ativado em pó, com o objetivo de remover as gorduras e matéria orgânica, e sulfato de alumínio $[\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3]$ que atua como coagulante das partículas coloidais, as quais se vão agregar e depositar no fundo do reservatório. O sulfato de alumínio é adicionado em solução, a qual é preparada a partir da dissolução de 2,7 kg de $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$ em 90 litros de água, a que corresponde a uma concentração de 30%. Neste mesmo reator procede-se à neutralização da mistura (com valor de $\text{pH} \sim 11$) para valores de pH adequados à precipitação dos contaminantes (pH entre 6,5 - 7,5) através da adição doseada e automática de ácido sulfúrico (H_2SO_4).

Seguidamente, a mistura é recolhida num depósito auxiliar (por transbordo), a partir do qual é bombeada para um misturador hidrodinâmico (Fig. 4.6) onde se adiciona um floculante aniónico. À saída deste misturador já é possível verificar a presença de flóculos na água, que é vertida para um sedimentador (Fig. 4.7) onde se processa a separação dos flóculos (lamas) da coluna de água.



Figura 4.5: Segundo reator onde são adicionados o carvão ativado e o sulfato de alumínio e onde se faz a regularização do pH.



Figura 4.6: Misturador hidrodinâmico.



Figura 4.7: Sedimentador.



As lamas são extraídas pelo fundo do sedimentador para posterior desidratação num filtro-prensa (Fig. 4.8), composto por placas de acrílico de forma côncava e por telas de nylon. Estas lamas são armazenadas em sacos que são recolhidos por uma empresa especializada no tratamento de resíduos. Na parte superior do sedimentador, por transbordo, sai a água que é depois sujeita a um processo de filtração final para retenção de eventuais sólidos suspensos.



Figura 4.8: Filtro-prensa usado para secagem das lamas.

Findo todo o processo de tratamento, o efluente final é enviado para a rede de saneamento pública, onde se mistura com os demais efluentes, os quais são depois sujeitos a tratamento em ETAR da ADRA (Águas da Região de Aveiro). Na figura 4.9 é possível observar-se o aspeto da mistura de todas as águas residuais produzidas pelas diferentes linhas de produção e o efluente obtido após o processo de pré-tratamento na ETARI da RODI.

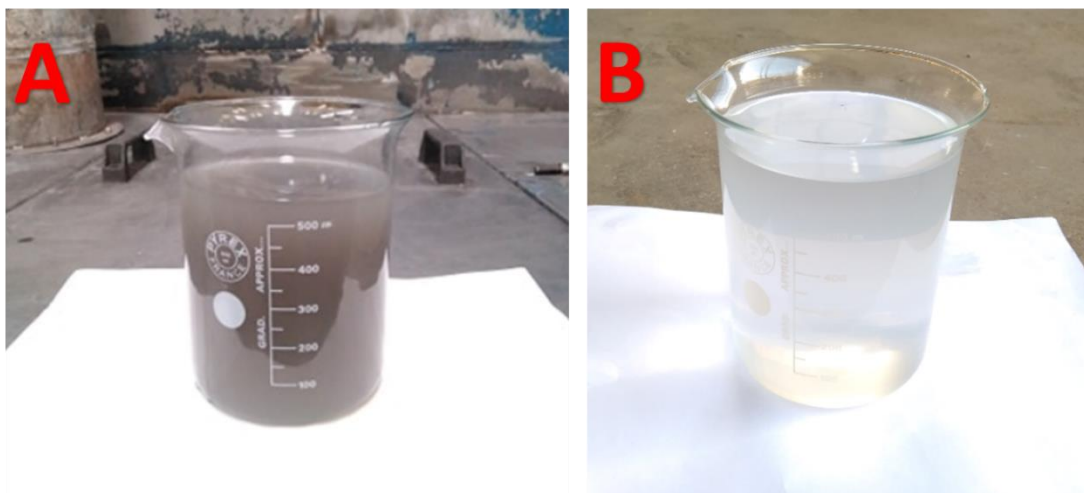


Figura 4.9: Amostra água residual (mistura de todas as linhas) antes do tratamento (A) e do efluente tratado (B).



4.2.2. Circuito de tratamento das misturas concentradas

As misturas concentradas, presentes no reservatório interior da ETARI, são tratadas esporadicamente dada o reduzido volume desta, em comparação com as misturas diluídas. Por conseguinte, as misturas concentradas são bombeadas de forma doseada para o primeiro reator, onde se faz a mistura das águas residuais provenientes do tanque de aeração, ficando, por isso, sujeita ao mesmo tratamento que as misturas diluídas (Fig. 4.10).

4.2.3. Circuito global de tratamento das águas residuais

Conforme descritos nas secções anteriores (4.2.1 e 4.2.2) as águas residuais sofrem mistura inicial e, quer as misturas diluídas quer as misturas concentradas, seguem a sequência de tratamento descrita na secção 4.2.1 e esquematizada na Figura 4.10.

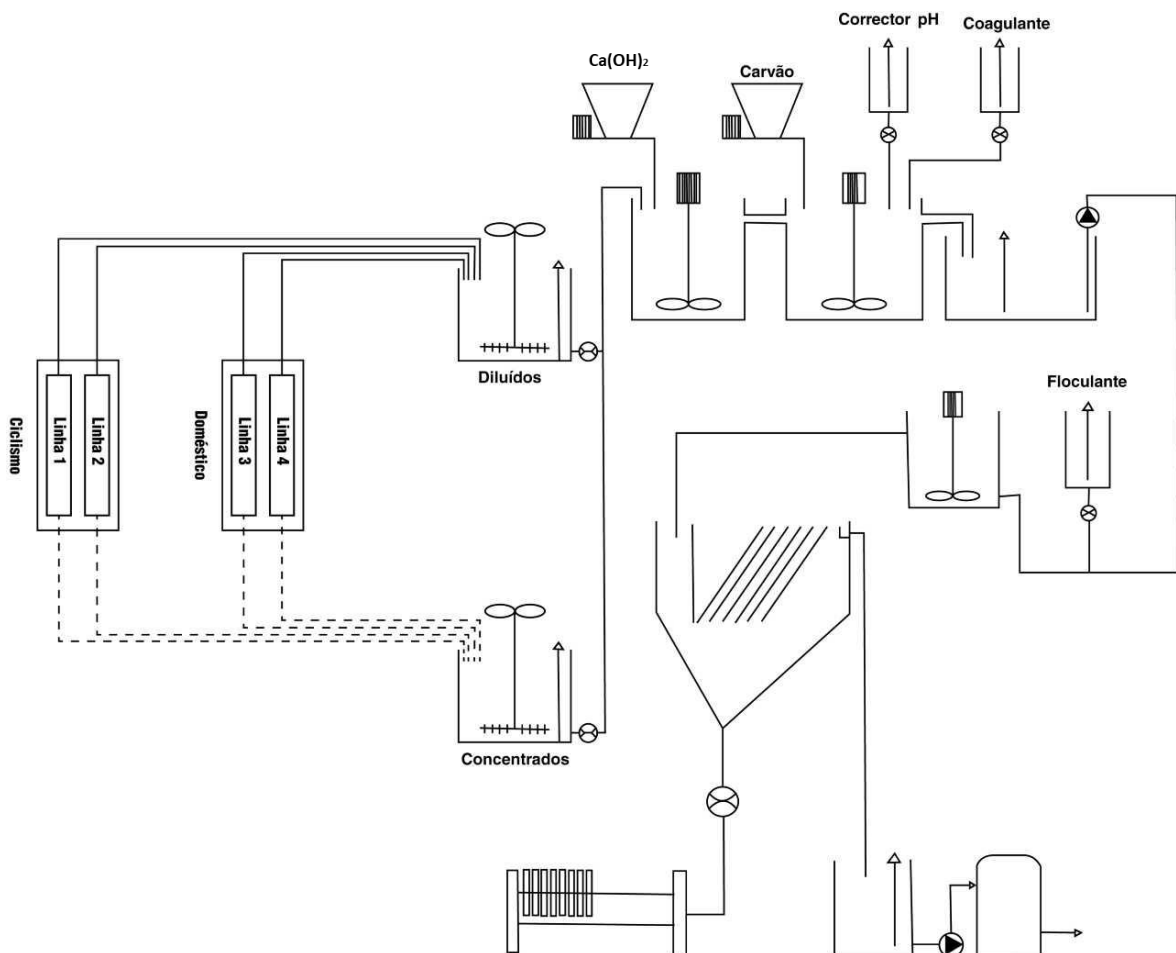


Figura 4.10: Esquema geral de tratamento das águas residuais operado na ETARI da RODI.



No final de cada ciclo de tratamento, o efluente final é analisado pelo técnico responsável da ETARI onde são determinados a turbidez e o pH, tidos como parâmetros guia no despiste de eventuais casos de contaminação. Quando esses parâmetros não se encontram conformes, o efluente é novamente reintroduzido, por bombagem, no tanque de aeração onde se reinicia o processo de tratamento.

Conforme anteriormente referido, trimestralmente são recolhidas amostras do efluente final para análise em laboratório acreditado e independente, de modo a garantir a eficácia do sistema de tratamento no cumprimento dos limites legais dos vários parâmetros.

4.3. Tratamentos químicos das águas residuais na ETARI

O principal objetivo dos tratamentos químicos aplicados na ETARI da RODI consiste na remoção da elevada quantidade de alumínio, na diminuição da turbidez e na eliminação dos óleos e gorduras presentes nas águas residuais.

O sistema de tratamento das águas residuais da RODI utiliza um sistema sequencial, já anteriormente referido (Fig. 4.10), composto, numa primeira fase, por um processo de coagulação, seguido de floculação e, por fim, um processo de sedimentação onde se faz a separação física das lamas do efluente (Fig. 4.11). Neste tipo de sistemas, o ajuste do pH é uma das formas de condicionamento do tratamento das águas residuais industriais de acordo com as finalidades requeridas a jusante, ou seja, no sentido de proporcionar as condições ótimas de precipitação para a remoção dos metais/metaloídes.

De modo geral, os métodos de ajuste de pH em efluentes industriais processam-se de dois modos: por mistura em reatores de neutralização, onde são vertidas as águas residuais (ácidas ou alcalinas) provenientes de uma ou de várias unidades industriais; por adição do agente neutralizante (ácido ou base) diretamente nas linhas de circulação das águas residuais. Quando a mistura é efetuada em taque, esta pode ser feita em equalização de nível variável, ou seja, sendo o afluente variável e a descarga do efluente constante resultam variações de nível de líquido no tanque. Outra possibilidade é a mistura ser realizada em equalização de nível constante, o que implica a existência de agitação para que a mistura dos afluentes com o neutralizante seja efetiva. Este método não é o mais satisfatório quando há grande variação de caudais dos afluentes, pelo que a ser adotado nestes casos, pode requerer a existência de um outro tanque para rececionar os excedentes e equalizar os fluxos (Cavalcanti, 2009).

Em consequência destas reações, além da fase líquida neutralizada, há a formação de sais que podem ser solúveis, permanecendo dissolvidos em solução, ou insolúveis, formando lamas (Cavalcanti, 2009).



No caso da RODI, o processo de neutralização (isto é, a correção do pH ao valor pretendido, no caso um valor de pH 11 e depois a um pH 8) é efetuado em tanque, sob equalização de nível constante e fluxo contínuo de descarga.

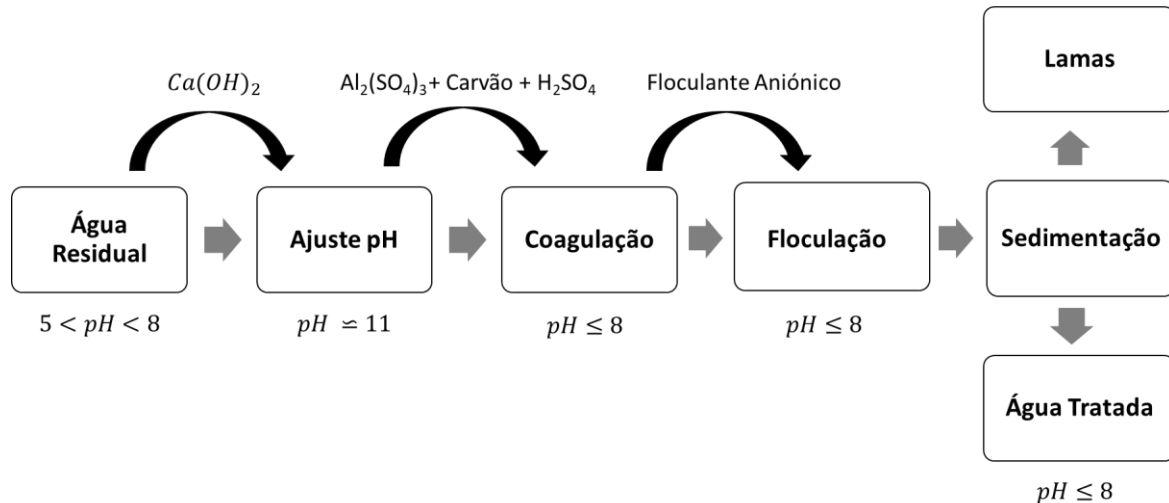


Figura 4.11: Esquema dos principais tipos de processos químicos aplicados ao tratamento das águas residuais da ETARI da RODI.

4.3.1. Regularização inicial do pH

A regularização do pH, ou mais concretamente, a alcalinização, para os valores de operacionalidade do sistema de tratamento pretendidos, pode ser efetuada recorrendo a diversos agentes alcalinizantes, sendo os mais comuns o carbonato de cálcio/calcário (CaCO_3), o óxido de cálcio/cal (CaO), o hidróxido de cálcio [$\text{Ca}(\text{OH})_2$] e o hidróxido de magnésio [$\text{Mg}(\text{OH})_2$]. Cada um destes agentes apresentam tempos de reação diversificados o que influi no dimensionamento do sistema de neutralização.

No caso da ETARI da RODI usa-se o hidróxido de cálcio, que é um dos compostos alcalinizantes mais usados no tratamento de águas residuais industriais com baixa alcalinidade, atuando principalmente na remoção de metais. Para além disso, este composto tem um custo reduzido e é de fácil manuseamento, embora seja gerador de uma grande quantidade de resíduos sólidos (lamas) no final do processo de tratamento.

O $\text{Ca}(\text{OH})_2$ adicionado no primeiro reator reage lentamente, exigindo um período de cerca de 5 a 10 minutos, sob agitação, para que a reação se complete de forma efetiva e para que não haja sedimentação dos sólidos formados. Uma vez que o pH do afluente é variável (entre 5 e 8) a dosagem de $\text{Ca}(\text{OH})_2$ é efetuada até se atingir um pH aproximadamente de 11 (Fig. 4.11), o que é garantido através do controlo dos valores de pH à entrada e saída do reator (Fig. 4.12).



Figura 4.12: Controlador dos valores de pH medidos por elétrodos dispostos à entrada e saída do primeiro reator.

4.3.2. Processos de coagulação e floculação

Após o ajuste inicial do pH, são iniciados os processos de coagulação/floculação, cujos principais objetivos são: a remoção de metais/metaloídes (principalmente Al) por precipitação; diminuição da turbidez causada pelos sólidos e colóides em suspensão.

A coagulação e a floculação são processos que promovem a aglomeração de partículas coloidais ou muito finas que, pela sua reduzida massa e forças eletrostáticas repulsivas entre partículas, se mantêm em suspensão. As partículas coloidais são as mais difíceis de serem removidas, devido à sua pequena dimensão e por não sedimentarem por ação da gravidade. Estas partículas coloidais encontram-se estabilizadas, devido a tipicamente possuírem uma carga negativa que lhes confere um poder de repulsão com as outras partículas. Como possuem uma área superficial muito superior em relação à sua massa, leva a que a força imposta pela sua carga elétrica seja superior à força da gravidade. Nestas condições de estabilidade os movimentos brownianos (movimento aleatório de partículas num fluido) são suficientes para manterem estas partículas em suspensão (Koohestanian et al., 2008).

Basicamente, a adição de um coagulante com carga iônica oposta à das partículas coloidais, tem por objetivo diminuir a força de repulsão existentes entre estas partículas, fazendo com que haja uma maior aproximação entre elas, aumentando a probabilidade de uma colisão, isto é, a sua aglomeração. Ocorre, assim, um processo de destabilização das partículas que permitirá a floculação das mesmas numa etapa subsequente. A coagulação ótima ocorre quando há uma completa neutralização, porém, se for adicionado coagulante em excesso, as partículas coloidais



ficam carregadas com sinal contrário ao inicial e podem voltar a dispersar-se no líquido, formando uma nova suspensão estável.

Os reagentes normalmente utilizados nos processos de coagulação/floculação são compostos por cátions polivalentes (Al^{3+} , Fe^{3+} , Fe^{2+} , Ca^{2+}) que neutralizam as cargas elétricas das partículas suspensas, através da formação de hidróxidos metálicos que ao adsorvem o material particulado originam pequenos flocos. Estes flocos podem ainda ter o seu tamanho aumentado através da adição de polieletrólitos (naturais ou sintéticos), que formam “pontes” entre a partícula já floculada e a cadeia de outras partículas (Letterman, 1999).

Para que o processo de coagulação/floculação seja eficiente é necessário que haja um mecanismo de transporte/agitação que promova a colisão entre as partículas. Este mecanismo pode tirar proveito direto da energia do próprio sistema, ou seja, do movimento browniano das partículas (Fig. 4.13a), também conhecido como floculação pericinética. Outra situação é através de forças mecânicas, ou seja, o tipo de floculação ortocinética (obtida por fluxo natural ou por fluxo mecânico induzido). Exemplos de deslocamentos que podem ocasionar a colisão entre as partículas são o deslocamento laminar (Fig. 4.13b) e o deslocamento turbulento (Fig. 4.13c), ou mesmo a floculação por sedimentação diferencial (Fig. 4.13d), onde as partículas coloidais maiores irão colidir e capturar as mais pequenas devido a deslocarem-se com maior rapidez (Trindade & Manuel, 2006).

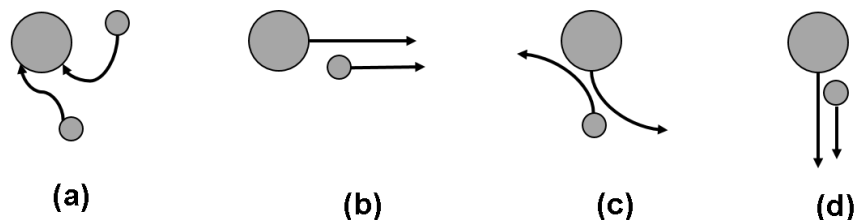
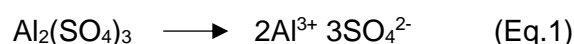


Figura 4.13: Mecanismos de colisões entre partículas num fluido: (a) movimentos brownianos; deslocamento laminar; (c) deslocamento turbulento; (d) sedimentação diferencial (adaptado de Trindade & Manuel, 2006).

4.3.2.1. Sulfato de alumínio como coagulante

O sulfato de alumínio é o principal agente químico utilizado como coagulante no tratamento de águas, sendo também o agente usado no tratamento das águas residuais da ETARI da RODI e adicionado no segundo reator.

O $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$ é bastante solúvel, pelo que quando é adicionado à água rapidamente é dissociado nos iões que o constituem (Eq. 1).





Uma vez em solução, o ião Al^{3+} vai-se ligar a seis moléculas de água (Fig. 4.14) (Ikeda et al., 2006).

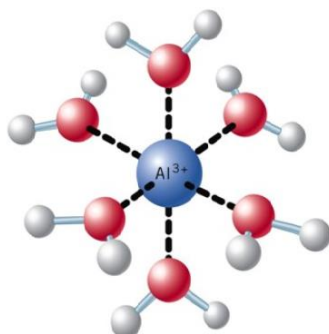


Figura 4.14: Posição das moléculas de água em relação ao átomo de alumínio.

Apesar de átomo de alumínio não suportar mais que seis ligações com moléculas de água, estas moléculas sofrem hidrólise, resultando o ião OH^- que fará a permuta com um ligando de H_2O do complexo principal $\text{Al}(\text{H}_2\text{O})_6^{3+}$, o que pode ser genericamente representado de acordo com a seguinte reação (Eq. 2):



De facto, e dependendo do valor de pH, que é a variável mais importante na disposição química das formas de alumínio presentes na água (Pernitsky & Edzwald, 2006), diferentes espécies de Al podem estar presentes na água, em equilíbrio com o $\text{Al}(\text{OH})_3$, sendo as mais importantes: o Al^{3+} , o $\text{Al}(\text{OH})_2^+$ e o $\text{Al}(\text{OH})_4^-$ (Fig. 4.15).

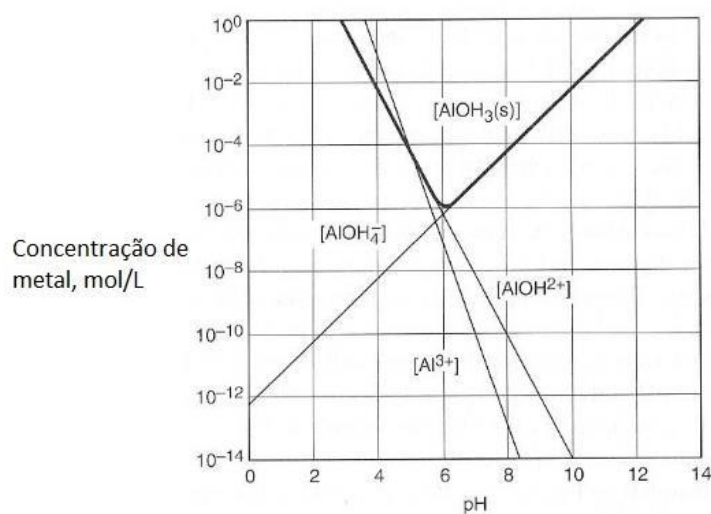
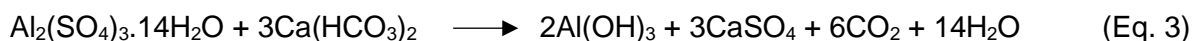


Figura 4.15: Diagrama de solubilidade das espécies de alumínio em função do pH (retirado de Santos, 2014).



O aumento do teor de H^+ em solução diminui o pH da água (por consumo da alcalinidade) e impede a formação de mais precipitados (Eq. 3).



Esta reação indica que há um consumo de seis moles de alcalinidade, na forma de HCO_3^- , por cada mole de hidróxido de alumínio solubilizada. Significa isto, que por cada 1 mg/L de coagulante adicionado, a alcalinidade da água reduzir-se-á em 0,5 mg/L na forma de $CaCO_3$. Quando a alcalinidade presente na água não é suficiente para suportar a não alteração do pH, visto que é um fator com bastante influência no processo, é necessário a adição de uma fonte de alcalinidade (Wang et al., 2005). Por este motivo, antes de se iniciar o processo de coagulação na ETARI da RODI são feitos ajustes ao pH, através da adição de $Ca(OH)_2$ para promover a alcalinização da água residual. Assim, a reação que governa o processo de interação do sulfato de alumínio com o hidróxido de cálcio na água residual pode ser expressa, genericamente, pela seguinte equação (Eq. 4):



Apesar da dificuldade em explicar a ação dos iões metálicos hidrolisados pelas várias reações envolvidas, existe forma de quantificar a aplicação de alumínio em função do pH, o que resulta em diferentes mecanismos de coagulação (Fig. 4.16). Na Figura 4.16 é possível observar-se que, a um pH 6, o Al terá uma solubilidade mínima (segundo a linha da concentração total de Al solúvel residual), ou seja, terá um máximo de coagulante convertido na fase sólida. Nestas condições o mecanismo presente na fase de tratamento será o *sweep coagulation* (coagulação por varredura), devido à presença de um máximo de coagulante na fase sólida. Por outro lado, a neutralização de carga requer uma menor dose de coagulante quando comparado com o *sweep coagulation* (Fig. 4.16). Esta menor dosagem leva a uma menor produção de lamas. Por conseguinte, em casos de sobredosagem poderá haver a uma reestabilização dos coloides e a performance do tratamento tenderá a piorar (Jiang & Graham, 1998; Trindade & Manuel, 2006).

De uma maneira geral, o sulfato de alumínio, como agente coagulante, tende a ser efetivo numa gama de pH entre 6,0 e 8,5. Abaixo de um pH 6 a alcalinidade da água é insuficiente para potenciar o sulfato de alumínio como agente coagulante, visto que há um predomínio de espécies iónicas dissolvidas (como o Al^{3+} e o $Al(OH)_2^+$) que não precipitam (Tchobanoglous et al., 2003). Para valores de pH acima de 8,5, os iões de alumínio tornam-se também solúveis e a eficiência da coagulação baixa (Fig. 4.16).

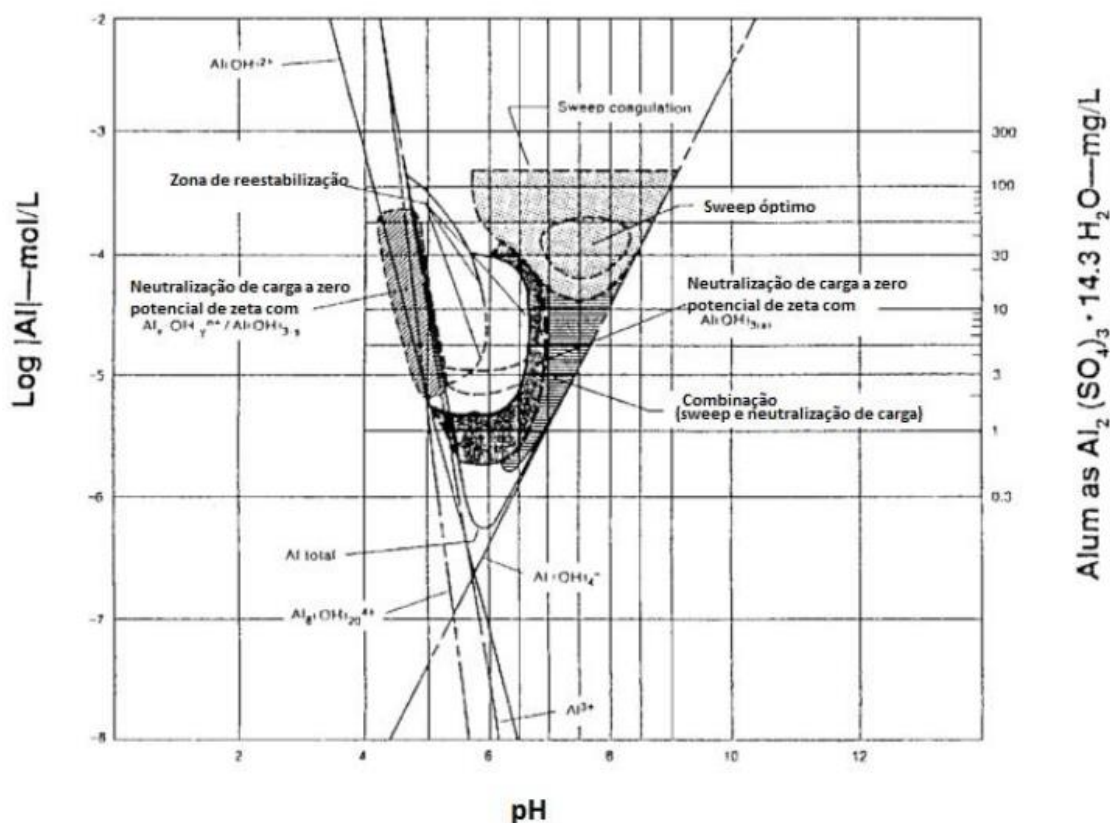


Figura 4.16: Diagrama operacional de coagulação com o sulfato de alumínio (adaptado de Letterman, 1999).

4.3.2.2. Coagulantes adjuvantes (floculantes)

Um coagulante adjuvante ou floculante, é um agente químico que é adicionado durante o processo de coagulação para potenciar a ação inerente ao coagulante primário usado, que se traduz na formação de flocos maiores e mais estáveis, o que facilita a sua sedimentação. O seu uso permite, ainda, uma redução na quantidade de coagulante primário a adicionar e, conseqüentemente, uma redução no volume final de lamas produzidas.

Os coagulantes adjuvantes mais comuns são os polieletrólitos orgânicos sintéticos. Os polímeros são constituídos por cadeias com pequenos monómeros que, aquando da sua dissolução na água, produzem iões de alta carga. Os polieletrólitos podem ser caracterizados consoante a sua natureza iónica (catiónicos, aniónicos e não iónicos), ou através do seu peso molecular (baixo, médio ou alto) (Pizzi, 2010).

No caso da ETARI da RODI, após o processo de coagulação efetuado com a adição do sulfato de alumínio, é utilizado um floculante aniónico com o objetivo de acelerar a formação de flocos maiores e mais densos, o que promove a redução da turvação e a sedimentação de outras impurezas através da aceleração deste processo.



4.3.2.3. Fatores que influenciam os processos de coagulação/floculação

Apesar de nas duas secções anteriores já ter ficado de forma mais explícita ou implícita a importância de alguns fatores no bom desempenho dos processos de coagulação/floculação, interessa particularizar melhor alguns dos principais fatores que, de modo mais autónomo ou conjugado com outros fatores, podem afetar as condições ideais de tratamento das águas residuais, particularmente no caso concreto da ETARI da RODI.

pH

O pH é um dos parâmetros mais importantes no processo de tratamento de águas residuais, conforme já demonstrado anteriormente. Este fator afeta muitas partes do processo tais como a carga superficial do coloide, a carga do grupo funcional da matéria orgânica, a carga da espécie dissolvida do coagulante, a carga superficial dos flocos formados e a própria solubilidade do coagulante (Santos, 2014).

Na ETARI da RODI são realizados dois ajustes de pH antes de ser adicionado o coagulante. No primeiro caso, o pH é ajustado a um valor de 11, visto que o pH da mistura das águas residuais das diferentes linhas é bastante variável e é necessário fornecer alcalinidade ao sistema. Contudo, como este valor está fora da gama de valores ideais para o processo de coagulação com sulfato de alumínio, faz-se depois um ajuste do pH até um valor próximo de 8, através da adição de ácido sulfúrico. Atingido este valor de pH estão criadas as condições para o processo de coagulação com $Al_2(SO_4)_3$.

Temperatura

A temperatura tem um papel importante na diminuição da turbidez de uma água residual. Em águas com temperaturas baixas a eficiência de remoção é menor devido, principalmente, ao aumento da densidade da água, o que dificulta a sedimentação dos flocos, mas também porque a cinética das reações de hidrólise é mais lenta, levando à formação de agregados mais pequenos (Trindade & Manuel, 2006). Para além disso, variações de temperatura mais baixas provocam alteração da solubilidade do coagulante (Fig. 4.17), ou seja, o ponto de solubilidade mínima respeitante ao valor ótimo de pH sofre alteração com a temperatura (McEwen, 1998).

A temperatura ao aproximar-se dos 0 °C vai reduzindo a velocidade a que as reações ocorrem, afetando assim a cinética das reações de hidrólise do coagulante. Para compensar a diminuição da cinética das reações de hidrólise do coagulante em temperaturas baixas e manter a eficiência de tratamento pode recorrer-se ao aumento da dosagem de coagulante, à diminuição da carga hidráulica ou à adição de adjuvantes de floculação (McEwen, 1998).

No caso da ETARI da RODI as variações de temperatura são pouco expressivas, uma vez que as águas resultam de processos de lavagem efetuados à temperatura ambiente das águas.

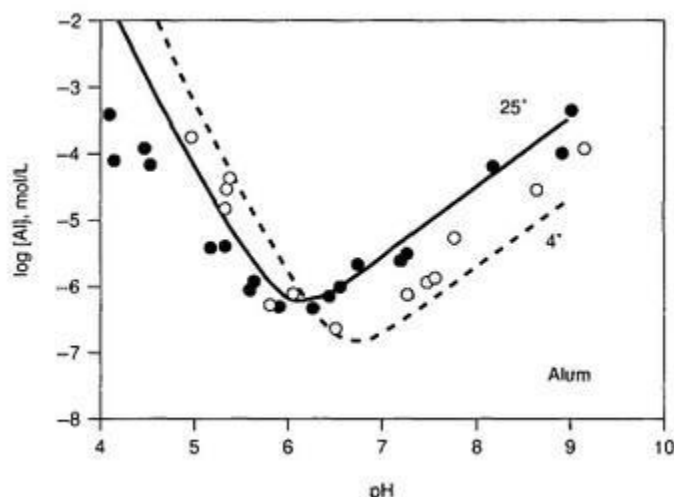


Figura 4.17: Solubilidade do alumínio dissolvido às temperaturas de 4°C e 25°C (retirado de [McEwen, 1998](#)).

Turbidez

Em águas com níveis de turbidez elevados, a adição de coagulante tende também a ser maior. Contudo, esta relação entre o nível de turbidez e a dosagem de coagulante não é uma relação linear, isto porque em águas muito turvas também existe uma maior probabilidade de as partículas colidirem entre si. Por outro lado, águas com baixo nível de turvação dificultam o processo de coagulação, devido à baixa concentração de partículas, o que reduz a probabilidade de colisão. Nestas condições um aumento significativo da dosagem de coagulante pode levar a reestabilização dos colóides, diminuindo a eficiência do processo de coagulação ([Jiang & Graham, 1998](#); [Trindade & Manuel, 2006](#)).

Na ETARI da RODI a turbidez das águas é, em grande parte, adquirida aquando da adição de hidróxido de cálcio ao sistema, pelo que o aumento da turbidez pode ser também indicativo do processo de sequestração e sedimentação dos contaminantes presentes nas águas residuais.

Agitação

No processo de coagulação e floculação são, em regra, utilizados agitadores mecânicos que atuam em duas fases distintas de misturas. Na primeira etapa, a agitação é mais intensa e num intervalo de tempo curto, tendo como intenção a dispersão do coagulante para rapidamente se atingir uma suspensão homogênea. Nesta fase ocorrem as reações de destabilização dos colóides. Numa segunda etapa, a agitação é menos intensa e mais prolongada, tendo por objetivo promover a colisão entre as partículas com a consequente formação de flocos. Por conseguinte, o processo de agitação é muito relevante para se atingirem os níveis de turbidez desejados. Se a agitação for insuficiente, o processo de coagulação pode ser comprometido,



levando à necessidade de um aumento da adição do coagulante (Wang et al., 2005; Trindade & Manuel, 2006).

A ETARI da RODI contempla diferentes fases de agitação mecânica para garantir a eficiência do processo de tratamento da água residual.

Tipo de coagulante

Como referido anteriormente, o sulfato de alumínio é o tipo de coagulante mais utilizado em processos de coagulação e é também aquele que é usado, com bons resultados, na ETARI da RODI.

A seleção do tipo de coagulante é realizada através de ensaios de bancada onde se obtém uma eficiência regular de tratamento, ao longo da variação das características da suspensão apresentada (Trindade & Manuel, 2006). A dosagem de coagulante é feita na extensão pretendida de remoção de matéria particulada que é causadora de turbidez. Conforme já referido, a relação entre a adição de coagulante e a turbidez não é linear, pelo que podem ser definidas quatro zonas de relação entre ambos os parâmetros (Fig. 4.18).

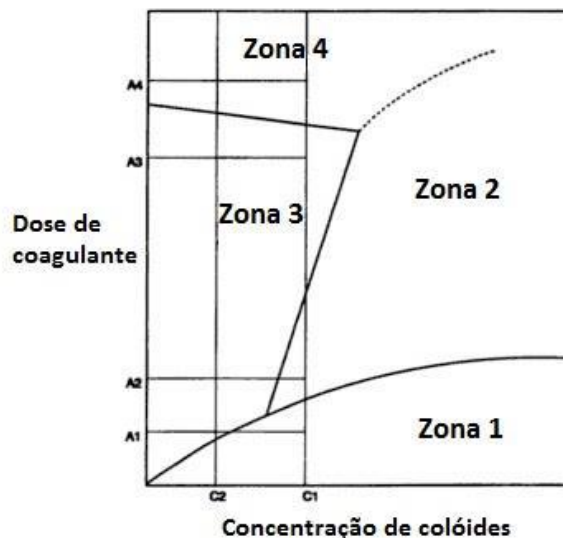


Figura 4.18: Região de estabilidade e instabilidade de colóides aquosos na presença de várias concentrações de coagulante (retirado de Santos, 2014).

Exemplificando, tem-se que numa situação com uma concentração C1 de colóides, a adição de coagulante na dosagem A1 não é a suficiente para que haja a destabilização dos colóides, enquanto que uma dosagem representada por A2 admite a neutralização da carga do colóide e torna possível a sua precipitação (Fig. 4.18). No entanto, um aumento na dosagem do coagulante (ex.: A3) pode conduzir à inversão da carga e à reestabilização das partículas, revertendo novamente o estado de suspensão. Com uma dose representada por A4 a sobressaturação com



o coagulante leva à precipitação deste. Por outro lado, numa concentração C2 de coloides, as partículas são insuficientes para provocar a destabilização devido à falta de contacto entre elas. Por conseguinte, a sua remoção só ocorre quando a dosagem de coagulante for elevada o suficiente para que ocorra o *sweep coagulation*, ou seja, pela adição de uma dose de coagulante representado por A4 (Fig. 4.18).

A variação de coagulante que influencia as zonas descritas é fortemente dependente da concentração de partículas coloidais e do valor de pH (McEwen, 1998). Assim, a zona 1 representa uma dosagem insuficiente para proceder o processo de coagulação, a zona 2 a neutralização da carga, a zona 3 a reestabilização das partículas e a zona 4 onde ocorre o processo de *sweep coagulation*.

Matéria orgânica

A matéria orgânica, quando presente em quantidades significativas, afeta a química do processo de coagulação, pelo que a aplicação de coagulante deve satisfazer a carência de carga da matéria orgânica presente na água, a fim de se alcançar um tratamento eficaz. Apesar disso, a quantidade ou tipo de matéria orgânica presente não tem grande importância, na escolha do tipo de coagulante a utilizar, em comparação com o valor da alcalinidade presente. A dosagem de coagulante necessária para a remoção da matéria orgânica aumenta normalmente à medida que a temperatura diminui (Pernitsky & Edzwald, 2006). Para um valor de pH elevado a remoção de matéria orgânica é baixa, qualquer que seja o coagulante.

Na ETARI da RODI este parâmetro não tem grande relevância, uma vez que o processo industrial opera, essencialmente com agentes de natureza inorgânica. A presença de alguma carga orgânica poderá ser fornecida por alguns agentes sintéticos (óleos e gorduras) usados no processo de lavagem, mas que não afetam de forma significativa os processos de coagulação e floculação.

4.3.3. Processo de remoção de agentes orgânicos

Na ETARI da RODI é utilizado o carvão ativado (adicionado no segundo reator, num leito de contato durante um período de tempo pré-determinado) para remover os óleos e gorduras presentes nas águas residuais. Para além disso, o uso do carvão ativado pode ainda auxiliar na eliminação dos odores presentes na água residual.

O processo de atuação do carvão ativado faz-se por adsorção, o que permite a separação de substâncias orgânicas e inorgânicas que estão em solução sobre uma interface líquido-sólido. O mecanismo de separação, utilizando o carvão ativado, deve-se à grande área superficial interna



(elevada porosidade e grande heterogeneidade dimensional), desenvolvida durante a ativação, que promove a adsorção no carvão ativado (Cavalcanti, 2009).

Dois tipos de carvão ativado podem ser utilizados no tratamento de águas residuais, o carvão em pó, com diâmetro menor que 0,075 mm, e o carvão granular, com diâmetro maior que 0,1 mm. Na ETARI da RODI é utilizado o carvão em pó. Apesar de ser eficaz na remoção de óleos e gorduras, o uso do carvão ativado em pó provoca um aumento de turbidez do efluente, além de gerar uma maior quantidade de lama. Por conseguinte, a remoção das partículas de carvão ativado e das impurezas nele contidas, é feita por decantação e com o auxílio de um floculante aniónico.

4.3.4. Processo de sedimentação

A sedimentação é um processo físico através do qual as partículas em suspensão presentes na água são removidas ou separadas do fluido por efeito da gravidade, reduzindo-se a turbidez da mesma.

Após ser efetuado todo o tratamento químico na ETARI da RODI, o efluente resultante é bombeado para um sedimentador onde se dá a separação da fase sólida e líquida. A aplicação do processo de sedimentação, previamente ao de filtração, facilita o processo de filtração para obtenção de um efluente de qualidade aceitável.

Uma vez que as partículas envolvidas no processo de sedimentação não possuem tamanho, densidade e forma regular, podem ocorrer formas distintas deste processo, nomeadamente, sedimentação discreta, sedimentação zonal, sedimentação de compressão e sedimentação floculenta (Cavalcanti, 2009). A sedimentação discreta ocorre quando existe uma baixa concentração de partículas, onde cada uma sedimenta discretamente, em trajetória retilínea e constante, sem qualquer interação com as demais. A sedimentação zonal ocorre para níveis de concentração de partículas elevado, o que pode provocar perturbações entre as partículas, diminuindo progressivamente a velocidade de sedimentação. Mecanismos como a floculação vão criar diferentes zonas de concentração e de velocidade de decantação de partículas. A sedimentação por compressão está associada ao fundo dos sedimentadores e é causada pelo peso das partículas que se encontram sobrejacentes. Esta tensão leva à drenagem da água existente entre as partículas, causada pela compactação. A sedimentação floculenta ocorre quando há relativa interação entre as partículas devido à sua aglomeração. Neste caso existe um acréscimo sucessivo da velocidade de sedimentação das partículas, diminuindo assim o tempo de decantação.



O tipo de sedimentação floculenta é aquele que predomina no processo de sedimentação da ETARI da RODI, visto que o efluente que dá entrada no sedimentador já se encontra floculado, facilitando a aglomeração das partículas ao longo do processo de sedimentação, que ocorre num sedimentador de módulo lamelar (Fig. 4.19).

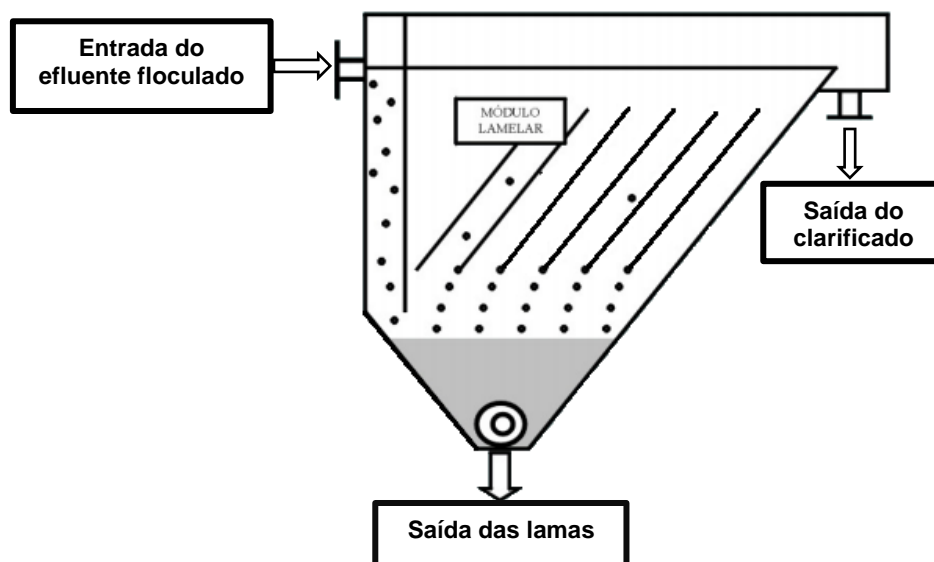


Figura 4.19: Esquema do sedimentador de lamelas usado no processo de sedimentação floculenta da ETARI da RODI.

Após o processo de sedimentação o efluente é sujeito a um processo de filtração final, antes de ser descarregado na rede da ADRA. As lamas geradas e separadas neste processo são enviadas para um filtro-prensa, onde são compactadas para remoção do máximo de água contida entre as partículas. As lamas são depois secas e armazenadas para posterior recolha por empresa de especialidade.

4.4. Caracterização e ensaios em laboratório

Com vista à obtenção de um circuito alternativo de tratamento e reaproveitamento das águas residuais, produzidas pelas diferentes linhas de produção da RODI, que permita um menor consumo de reagentes e a conseqüente diminuição de resíduos gerados, foi desenvolvido um conjunto de ensaios laboratoriais no Laboratório de Geoquímica do Departamento de Geociências da Universidade de Aveiro para testar a eficiência dos tratamentos alternativos colocados como hipótese.



4.4.1. Amostragem e preservação das amostras

Todos os ensaios de laboratório foram realizados com as águas residuais produzidas pela fábrica da RODI. Assim sendo, foram realizadas campanhas de amostragem na ETARI nas quais se colheram amostras de água residual nos diferentes pontos do processo de tratamento, ou seja, foram recolhidas águas de cada linha individualmente e após a mistura das mesmas (sem tratamento), em cada ponto do circuito de tratamento e do efluente final tratado. Todas as amostras de águas foram recolhidas em garrafas de plástico (5 L) para os ensaios laboratoriais e em garrafas e falcons para as diferentes análises (Tabela 4.4). Para além das amostras de águas, também foi recolhida uma amostras da lama separada no processo de sedimentação.

Tabela 4.4: Quantidade de amostra recolhida e tipo de preservação de acordo com cada parâmetro a analisar.

Parâmetros	Quantidade de amostra e tipo de recipiente de armazenamento	Tipo de preservação
CBO	1 L (garrafas de plástico)	Sem preservação
Óleos e gorduras	1 L (garrafas de vidro)	Preservação com H ₂ SO ₄
CQO	50 ml (tubos de ensaio)	Preservação com H ₂ SO ₄
Análise química	50 ml (tubos de ensaio)	Filtração a 0,45 µm e preservação com HNO ₃ para análise dos cátions e sem preservação para análise dos aniões
SST	500 ml (garrafas de plástico)	Sem preservação

As amostras foram depois transportadas para Laboratório de Geoquímica e mantidas em refrigeração até à sua análise e início dos ensaios. A amostragem foi dividida em 3 fases:

- Na 1ª fase foram realizadas duas campanhas, a primeira no mês de dezembro de 2017 e a segunda em abril de 2018, onde foram recolhidos 5 L de água de cada uma das linhas de produção, do tanque de aeração e do efluente final. Também foi recolhido cerca de 1 kg de amostra da lama geradas após o tratamento. O objetivo desta primeira fase foi caracterizar as águas residuais antes e após tratamento na ETARI.
- Na 2ª fase de amostragem, realizada em novembro de 2018, efetuou-se nova colheita de águas dos pontos anteriormente amostrados na 1ª fase. O objetivo desta campanha foi obter misturas das águas residuais de cada linha, de acordo e na proporção dos consumos médios anuais de cada linha, em laboratório. As restantes amostras (mistura inicial e de cada ponto do circuito de tratamento) foram recolhidas para comparação dos valores dos diferentes parâmetros analisados nas águas residuais na ETARI, com valores nas misturas produzidas em laboratório.



- Na 3ª fase de amostragem, realizada em maio de 2019, foram colhidas amostras do efluente contaminado, do efluente após o tratamento, e da linha 2, no sentido de atestar resultados obtidos e complementar informações em falta. Alguns dos parâmetros físico-químicos foram medidos diretamente na ETARI.

4.4.2. Processamento e análise das amostras

4.4.2.1. 1ª Fase – Caracterização das amostras da ETARI

Esta primeira fase de trabalho teve por finalidade obter uma caracterização química e físico-química das amostras provenientes de cada linha de produção, para se perceber quais as linhas mais contaminadas, o tipo de contaminação, o contaminante prevalecente e a magnitude da contaminação associada. Também se analisou a água do tanque de aeração, para se compreender o grau de contaminação após mistura das águas residuais das diferentes linhas de produção, e o efluente final, para verificação da eficácia do processo de tratamento aplicado. Por conseguinte, como parâmetros indicativos da qualidade destas águas, foram determinados: pH, condutividade elétrica, temperatura e concentração química dos cátions e aniões.

Foi também efetuada a análise mineralógica e química das lamas resultantes no processo de sedimentação da ETARI, assim como do resíduo sólido retido nos filtros, após filtração das águas em laboratório e destinadas à análise química, no sentido de se compreender a capacidade destas frações como agentes adsorventes dos contaminantes das águas residuais. No caso da lama foi ainda determinada a condutividade elétrica e o pH.

4.4.2.2. 2ª Fase – Misturas teóricas das linhas de água e ensaios laboratoriais

Nesta 2ª fase foi feita uma amostragem de águas das diferentes linhas de produção e foram realizadas misturas a partir destas amostras, segundo as proporções equivalentes aos contributos de cada linha para o efluente do tanque de aeração, ou seja, de acordo com os valores de consumo médios mensais de água (ver [Tabela 4.3](#)). A obtenção destas misturas teve por finalidade testar diferentes cenários de tratamento e tentar encontrar procedimentos de tratamento ajustados a cada cenário, com vista a um menor consumo de reagentes e uma menor produção de resíduos. Neste sentido, foram obtidas as seguintes misturas para um volume final de 3 L ([Tabela 4.5](#)):

- Mistura 1: Mistura de águas de todas as linhas (1,2,3,4).
- Mistura 2: Mistura de águas das linhas 1, 3 e 4;
- Mistura 3: Mistura de águas das linhas 3 e 4;
- Mistura 4: Só constituída por água da linha 2.



Tabela 4.5: Proporção de água de cada linha nas misturas obtidas em laboratório.

Linhas	Mistura 1 (ml)	Mistura 2 (ml)	Mistura 3 (ml)	Mistura 4 (ml)
Linha 1	783,5	976,9	0	0
Linha 2	594,0	0	0	3000
Linha 3	712,7	888,6	1317,7	0
Linha 4	909,9	1134,5	1682,3	0
Total	3000	3000	3000	3000

A mistura 1 representa o cenário atual de tratamento da ETARI, onde todas as linhas de água sofrem mistura, a qual é posteriormente tratada. Na mistura 2 simulou-se um cenário independente de tratamento das águas menos contaminadas, por exclusão da linha 2 (a linha mais contaminada). Na mistura 3 simulou-se um cenário de tratamento independente das águas medianamente contaminadas, por exclusão da linha 2 (a linha mais contaminada) e exclusão da linha 1 (a linha menos contaminada e que poderia assim ser reutilizada diretamente no processo industrial). A mistura 4 simula o cenário de tratamento isolado da linha de água mais contaminada (linha 2). Nestas misturas foram determinados o pH, a condutividade elétrica e as concentrações dos metais. A análise química da mistura 1 foi particularmente importante para comparação dos valores obtidos com os da mistura do tanque de aeração da fábrica, a fim de atestar a boa representatividade destas misturas teóricas.

No sentido de definir condições (quantidade e tipo de reagentes) ideais para o tratamento das águas residuais produzidas na RODI, foram realizados testes de coagulação/floculação, seguindo metodologia similar ao procedimento do *Jar Test*. O ensaio de coagulação/floculação foi realizado de acordo com o protocolo experimental de [Trindade & Manuel \(2008\)](#) e consistiu na quantificação do grau de turvação das suspensões obtidas.

Neste ensaio de coagulação/floculação foram utilizadas as soluções de hidróxido de cálcio [0,1 mol/L $\text{Ca}(\text{OH})_2$] como corretivo do pH e aditivo de alcalinidade, de ácido sulfúrico (0,1 mol/L H_2SO_4) como regularizador de pH e de sulfato de alumínio [4 g/L $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$] na função de coagulante ([Trindade & Manuel, 2008](#)).

O ensaio de coagulação/floculação foi dividido em duas etapas: a primeira consistiu em avaliar a influência (exclusiva) do pH da suspensão na redução da turvação das misturas efetuadas; e a segunda consistiu em avaliar a redução da turvação nas misturas obtidas, sob ação do coagulante e com variação do valor de pH.

Na primeira etapa, cada uma das misturas obtidas foi repartida por 6 gobelés (500 ml em cada), os quais foram colocados sob agitação. Num dos gobelés, o pH foi mantido tal e qual da mistura inicial, enquanto para os restantes o pH foi ajustado a um valor de 7, 8, 9, 10 e 11,



respetivamente (Fig. 4.20). O ajuste do pH aos valores pretendidos em cada caso foi alcançado através da adição de soluções de hidróxido de cálcio ou ácido sulfúrico para subida ou descida, respetivamente, do valor de pH da mistura inicial.

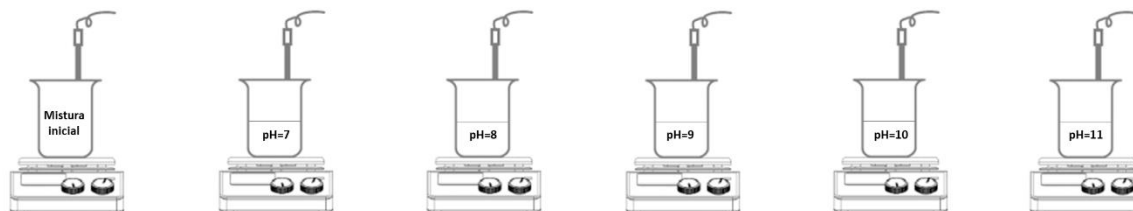


Figura 4.20: Esquema de ensaio de coagulação/floculação das misturas efetuadas em laboratório.

Após o valor de pH estabilizar foi contabilizada a quantidade de solução adicionada em cada gobelé (Tabela 4.6).

Tabela 4.6: Quantidade de $\text{Ca}(\text{OH})_2$ e H_2SO_4 adicionados a cada uma das misturas obtidas para ajuste aos valores de pH pretendidos.

		Mistura inicial	Valores de pH ajustados				
Mistura 1	pH	6,7	7	8	9	10	11
	$\text{Ca}(\text{OH})_2$ (ml)	0	0	5,2	7,5	14,8	17,3
Mistura 2	pH	9,74	7	8	9	10	11
	H_2SO_4 (ml)	0	4,1	4,1	4,1	4,1	4,1
	$\text{Ca}(\text{OH})_2$ (ml)	0	0	5,2	7,5	14,8	17,3
Mistura 3	pH	8,3	7	8	9	10	11
	H_2SO_4 (ml)	0	2,75	2,75	2,75	2,75	2,75
	$\text{Ca}(\text{OH})_2$ (ml)	0	0	2,3	6,1	10,9	20,4
Mistura 4	pH	4,9	7	8	9	10	11
	$\text{Ca}(\text{OH})_2$ (ml)	0	28,8	36,5	53,1	69,1	93,4

Depois de concluído o ajuste do pH, sob agitação, foi iniciada nova agitação da mistura a 150 rpm, durante 60 segundos, seguido de 10 minutos de agitação lenta (30 rpm). O objetivo deste procedimento foi promover o contato entre as partículas das amostras, de modo a produzir agregados sólidos de maiores dimensões, como já anteriormente explicado em secções anteriores. Seguidamente, as amostras permaneceram em repouso durante 15 minutos para se promover a sedimentação dos sólidos sedimentáveis. Findo este período, foi determinada a turbidez do sobrenadante.

Foram igualmente recolhidos e filtrados (com filtros de porosidade $0,45 \mu\text{m}$ da Millipore) 50 ml de cada amostra destinadas à análise química. A condutividade elétrica de cada amostra foi também determinada.



Depois de se avaliar a influência do pH na turbidez das misturas (através da adição de hidróxido de cálcio e, por vezes, de ácido sulfúrico), seguiu-se uma segunda etapa para verificar o efeito do coagulante (sulfato de alumínio) em cada uma das misturas e nos distintos valores de pH. Por conseguinte, a cada solução foram adicionados 1,5 ml da solução coagulante de sulfato de alumínio, seguindo-se, igualmente, um processo de agitação rápida (150 rpm) durante 60 segundos, seguido de 10 minutos de agitação lenta (30 rpm) e depois 15 minutos de repouso.

Novamente, foi retirado o sobrenadante para medição da turbidez, recolhidos 50 ml de cada amostra para análise química e medida a condutividade elétrica.

A [Figura 4.21](#) apresenta uma síntese dos procedimentos operados nestas duas etapas da fase de ensaios laboratoriais para avaliação das mudanças obtidas nos parâmetros químicos e físico-químicos das diferentes misturas sob diferentes regimes de pH (com adição de corretivos) e com e sem adição de coagulante.

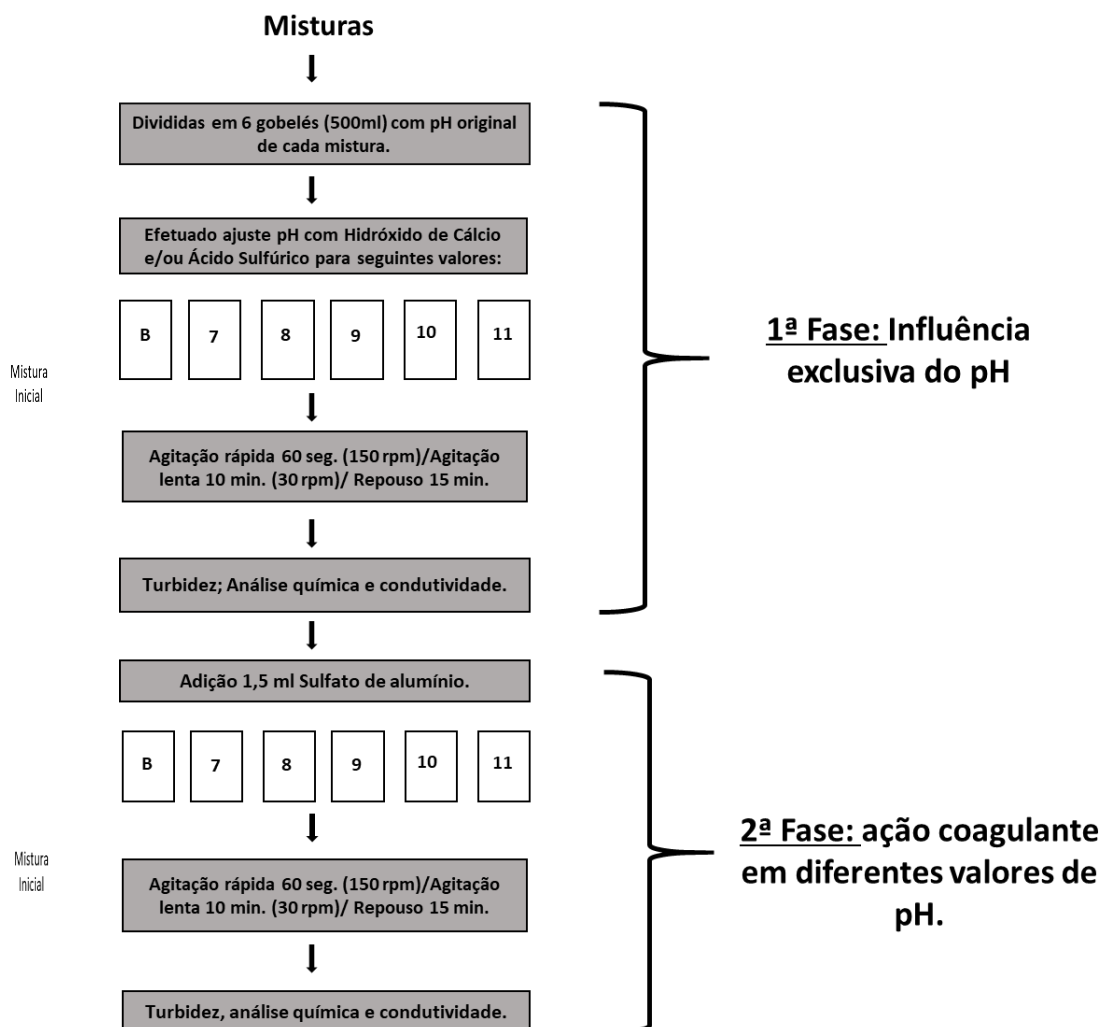


Figura 4.21: Esquema da seqüência de procedimentos operados na fase de ensaios laboratoriais com as diferentes misturas das águas residuais de cada linha de produção da fábrica.



4.4.2.3. 3ª Fase - Ensaios e análises complementares

Nesta fase foi realizada uma nova campanha de amostragem de águas na ETARI da RODI, tendo sido medidos os parâmetros pH, condutividade, temperatura, oxigénio dissolvido e turbidez na água da linha 2, no tanque de aeração e no efluente final. Foram ainda colhidas amostras nestes mesmo pontos para análise de CBO, CQO, óleos e gorduras, SST e análise química, assim como amostras para ensaios complementares em laboratório

Em laboratório foi iniciado um novo processo de tratamento experimental, com as amostras da linha 2 e do tanque de aeração. Neste ensaio foram usados 5 L de cada amostra e utilizados agitadores mecânicos para agitação das amostras (Fig. 4.22).



Figura 4.22: Amostra do tanque de aeração (A) e da Linha 2 (B) sob agitação mecânica.

Tendo em consideração os resultados dos ensaios laboratoriais anteriormente realizados, neste novo ensaio fez-se apenas o acerto do pH para o valor de 9,5, com Ca(OH)_2 em pó (Tabela 4.7).

Tabela 4.7: Correção dos valores de pH das amostras do tanque de aeração e da linha 2 na segunda fase de ensaios laboratoriais.

Amostras	Ca(OH)_2 adicionado (g)	pH inicial	pH final
A (tanque de aeração)	0,7	8,7	9,5
B (linha 2)	12,3	1,8	9,5



Após estabilização do valor de pH a 9,5, foi iniciada uma mistura rápida (150 rpm) durante 60 segundos, seguido de 10 minutos de agitação lenta (30 rpm) e de 15 minutos de repouso. Passado o período de repouso, foram determinados os valores de pH, condutividade elétrica, OD e a turbidez. Foram ainda recolhidas amostras para análise do CBO, CQO, óleos e gorduras, SST e análise química.

Com cerca de 2,6 L de amostra remanescentes nos gobelés, e sob agitação contínua, foram adicionados 9 ml da solução de floculante aniónico (com a mesma concentração da solução utilizada na ETARI da RODI de 5 g/L) até ser visível a formação de flóculos nas amostras (Fig. 4.23).



Figura 4.23: Exemplo do aspeto dos flóculos formados na amostra da Linha 2.

Após observar-se a formação dos flóculos, a amostra foi agitada segundo os mesmos períodos e velocidades de agitação anteriormente referidos. Findo um período de repouso se 15 min, recolheu-se amostras para determinação dos mesmos parâmetros indicados na etapa anterior.

4.4.3. Métodos e técnicas de análise

Seguidamente, é feita uma descrição dos procedimentos utilizados no processamento e análise das amostras de águas residuais, efluentes e águas resultantes dos ensaios laboratoriais, assim como das amostras de lamas e sólidos suspensos.



O **pH**, **condutividade elétrica** e **temperatura** das águas foram determinados por medição direta por potenciometria. Os elétrodos de pH (HI 9025 da Hanna Instruments) e de condutividade elétrica (LF92 da WTW) foram previamente calibrados com soluções de calibração padrão de pH 4,01 e 7,01 (25 °C) e 1413 $\mu\text{S cm}^{-1}$ (25 °C), respetivamente. O pH das lamas foi determinado numa suspensão da lama em água (proporção de 1_{lama}:5_{solução}) de acordo com a norma [ISO 10390:1994](#). A condutividade elétrica da lama foi determinada numa dispersão da lama em água, segundo uma proporção de 1_{lama}:2_{solução}.

A **determinação da matéria orgânica** (MO) da lama foi efetuada por perda ao rubro a 430 °C durante 16h com base no método descrito por [Schumacher \(2002\)](#).

O **oxigénio dissolvido** (OD) das águas foi determinado por medição direta, usando um medidor da Hanna Instruments (modelo HI 98198), o qual foi previamente calibrado a 0% OD com solução de calibração e a 100% DO no ar (usando água destilada para compensar a baixa humidade em laboratório).

A **carência química de oxigénio** (CQO) das águas foi determinada pelo método de dicromato de potássio, de acordo com a norma [ISO 6060:1989](#).

A **carência bioquímica de oxigénio** (CBO₅) foi determinado em laboratório externo acreditado (A3Lab) através da determinação do oxigénio dissolvido antes e após cinco dias de incubação a 20 °C, ao abrigo da luz (método interno do laboratório PTQ.039.06).

Os **sólidos suspensos totais** (SST) das águas foram determinados por gravimetria através de filtração da água com filtro de fibra de vidro, de acordo com a norma [NP EN872:2000](#).

A **turbidez** das águas foi determinada por medição direta em turbidímetro da Lovibond (modelo TurbiDirect). A calibração do turbidímetro foi efetuada com várias soluções com diferente quantidade de partículas em suspensão.

A **análise química dos aniões** das águas foi efetuada por cromatografia líquida de troca iónica, usando um cromatógrafo da marca Dionex, modelo 2000S, que utiliza uma coluna de retenção catiónica Dionex AS4-SC para separação dos aniões que permanecem na solução a ser analisada.

A **análise química dos catiões** (catiões maiores e elementos traço) das águas e da lama foi efetuada por espectrometria de massa por plasma acoplado indutivamente (ICP-MS) com recurso a um equipamento da marca Agilent Technologies, 7700 Series. No caso das águas, a determinação foi feita de forma direta, ou seja, por aspiração da água (filtrada e acidificada), enquanto no caso da lama foi necessário proceder à sua digestão em micro-ondas, usando uma mistura de HNO₃ e HCl (6 ml e 2 ml, respetivamente). Após este procedimento, a amostra foi retomada com água ultrapura e depois analisada.



A **quantificação dos óleos e gorduras** foi realizada em laboratório externo acreditado (A3Lab), usando um método de extração e gravimetria (método interno do laboratório PTQ.020.06).

A **composição mineralógica** da lama e dos sólidos suspensos retidos nos filtros após filtração das águas foi determinada por difração de raios-X com recurso a um difratómetro Philips X'Pert, equipado com um feixe automático de divergência, com radiação (20 mA, 40kv) de incidência do tipo $Cu\alpha$ ($\lambda=1,5405 \text{ \AA}$), numa gama de valores de 4 a 70° (2θ).





5. RESULTADOS E DISCUSSÃO

5.1. 1ª Fase - Caraterização inicial das amostras da ETARI

5.1.1. Caracterização das águas residuais

Os resultados dos parâmetros físico-químicos das amostras recolhidas na ETARI da RODI, na primeira fase de amostragem, isto é, em dezembro de 2017 (período de menor consumo de água) e abril 2018 (período de maior consumo de água) são apresentados nas [Tabelas 5.1 e 5.2](#), respetivamente. Nestas tabelas estão apenas representados os valores para os parâmetros de análise obrigatória estabelecidos pela legislação ([Decreto-Lei 236/98](#)), sendo que os teores totais para os restantes elementos se encontram no [Anexo A \(Tabelas A1 e A2\)](#).

Tabela 5.1: Valores do parâmetros físico-químicos das amostras de águas recolhidas na ETARI da RODI em dezembro de 2017 (a negrito estão assinalados os valores que ultrapassam os limites de emissão estabelecidos pela ADRA).

Amostras Dez. 2017	pH	Cond. $\mu\text{S}/\text{cm}$	T $^{\circ}\text{C}$	Al mg/L	Fe mg/L	Mn mg/L	Ca mg/L	Cr mg/L	As $\mu\text{g}/\text{L}$	Pb $\mu\text{g}/\text{L}$	Cd $\mu\text{g}/\text{L}$
Linha 1	7,12	200	14,7	0,1	0,04	0,04	4,48	0	<0,9	<0,5	<0,15
Linha 2	3,05	1250	15	334	8,9	3,18	0,65	1,6	<0,9	2,72	1,51
Linha 3	10,60	4310	14,6	0,1	1,86	0,05	5,14	0,03	<0,9	11,86	<0,15
Linha 4	12,13	4430	14,9	0,4	4,83	0,07	5,70	0,19	<0,9	3,14	<0,15
Tanque aeração	7,15	1450	15,1	70	1,77	0,58	0,43	0,17	<0,9	<0,5	<0,15
Efluente final	6,81	2680	14,3	1,8	0,2	0,53	188,6	0,01	<0,9	<0,5	<0,15

Tabela 5.2: Valores do parâmetros físico-químicos das amostras de águas recolhidas na ETARI da RODI em abril de 2018 (a negrito estão assinalados os valores que ultrapassam os limites de emissão pela ADRA).

Amostras Abril 2018	pH	Cond. $\mu\text{S}/\text{cm}$	T $^{\circ}\text{C}$	Al mg/L	Fe mg/L	Mn mg/L	Ca mg/L	Cr mg/L	As $\mu\text{g}/\text{L}$	Pb $\mu\text{g}/\text{L}$	Cd $\mu\text{g}/\text{L}$	P mg/L
Linha 1	7,41	184	18,7	0,7	0,14	0,01	5,7	0	<0,9	<0,5	<0,5	3,82
Linha 2	3,12	847	18,4	151	5,16	3,05	1,41	0,78	3	<0,5	4,76	45,22
Linha 3	11,23	852	18,2	0,6	0,52	0,02	4,21	0,06	1,2	<0,5	<0,15	3,52
Linha 4	11,42	1130	18	0,5	0,95	0,02	3,01	0,14	<0,9	<0,5	<0,15	4,59
Tanque aeração	6,31	2070	18,4	233	5,2	3,27	5,5	1,35	<0,9	<0,5	<0,15	80,55
Efluente final	7,53	2600	20,3	0,3	0,03	0,14	384,6	0	<0,9	<0,5	<0,15	0,11



Pela análise dos resultados das duas campanhas de amostragem, verifica-se que o efluente presente no tanque de aeração possui um valor de pH próximo da neutralidade (entre 6,3 e 7,1), em resultado da mistura das águas das diferentes linhas, cujos valores de pH variam de muito ácidos (pH~3,0) a muito alcalinos (pH 10,6-12,1), pelo que há uma compensação dos valores extremos. Para além disso, as águas do setor do ciclismo (linhas 1 e 2) possuem um valor de pH baixo, comparativamente com as águas do setor doméstico (linhas 3 e 4), sendo que nestas últimas são ultrapassados os valores limites de emissão para águas residuais (Tabelas 5.1 e 5.2).

A condutividade elétrica também é variável entre as diferentes linhas de produção e, de modo geral, os valores são mais elevados nas linhas do setor doméstico (linhas 3 e 4 - Tabelas 5.1 e 5.2), onde por vezes ultrapassam os limites de emissão (Tabela 5.2). Existem, contudo, diferenças significativas entre campanhas para as mesmas linhas, sendo na campanha correspondente ao período de menor produção que as condutividades nas linhas são maiores (Tabela 5.2), provavelmente devido a um menor efeito de diluição em resultado de um consumo de água mais baixo. No entanto, essas diferenças não são tão notórias depois da mistura (tanque de aeração), ocorrendo até um aumento destes valores no efluente final, já depois do processo de tratamento (Tabelas 5.1 e 5.2).

No que diz respeito aos teores dos elementos químicos analisados, estes encontram-se abaixo dos valores limites de emissão nas águas das linhas 1, 3 e 4, com exceção do Fe na amostra da linha 4 da campanha de dezembro (Tabelas 5.1 e 5.2). Contrariamente, a linha 2 é aquela que apresenta um conteúdo metálico mais expressivo, nomeadamente, em Al, Fe, Mn e P, os quais ultrapassam os valores limite de emissão permitidos (Tabelas 5.1 e 5.2; Fig. 5.1). De particular destaque, são os valores de alumínio, que ultrapassam estes limites entre 15 - 30 vezes. Situação similar é observada nas amostras do tanque de aeração, cujo maior contributo é da linha 2 e, uma vez mais, com particular incidência para o caso do Al (Tabelas 5.1 e 5.2; Fig. 5.2).

Note-se, contudo, que o facto de não haver uma linearidade entre um aumento ou diminuição dos teores dos metais nas amostras de águas provenientes das linhas de produção, com as amostras de água do tanque de aeração, poderá estar relacionado com o facto de o tanque albergar uma quantidade significativa de água acumulada de períodos distintos.

Os baixos valores dos principais contaminantes metálicos, presentes no efluente tratado, comprova a eficácia do tratamento efetuado na empresa.

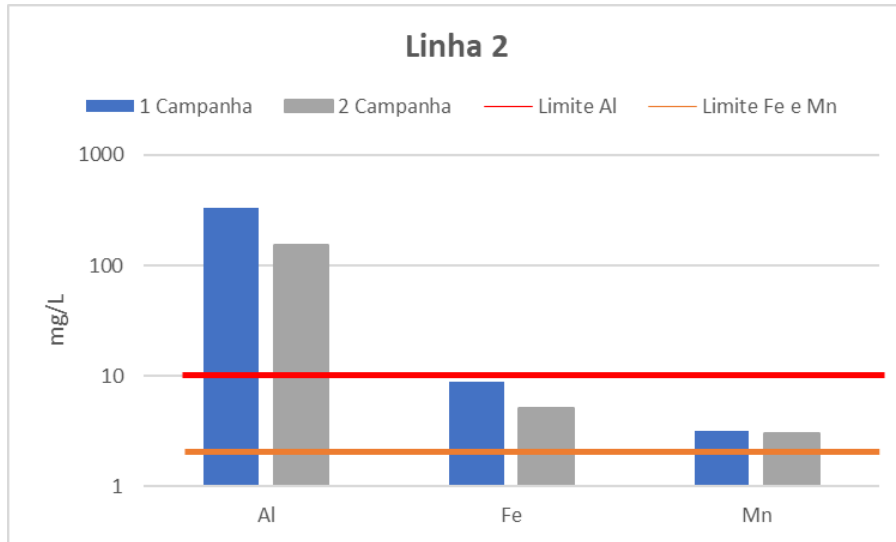


Figura 5.1: Valores de Al, Fe e Mn nas amostras da linha 2 e valores limite de emissão.

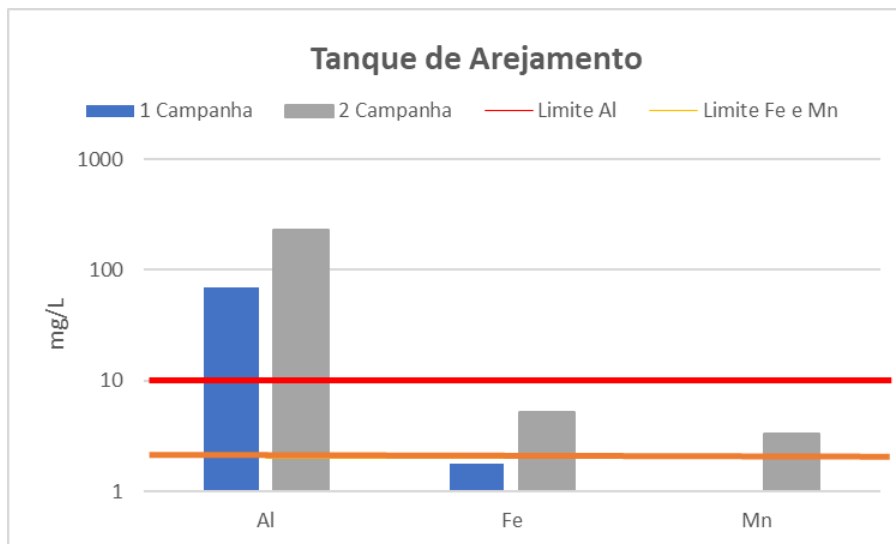


Figura 5.2: Valores de Al, Fe e Mn nas amostras do tanque de arejamento e valores limite de emissão.

5.1.2. Caracterização das suspensões sólidas das águas residuais e do resíduo resultante do processo de sedimentação

Na figura 5.3 são apresentados os difratogramas relativos às frações sólidas em suspensão (obtidas por filtração das águas a $0,45 \mu\text{m}$) nas águas residuais. Como se pode verificar, todas estas amostras apresentam um grau de cristalinidade muito baixo, ou seja, indicativo da presença de material amorfo dos agentes de limpeza usados. Verifica-se ainda a existência de um material com alguma cristalinidade (círculo preto) apenas nas linhas 1 e 2, mas que não é possível determinar devido à ausência de outros picos de difração.

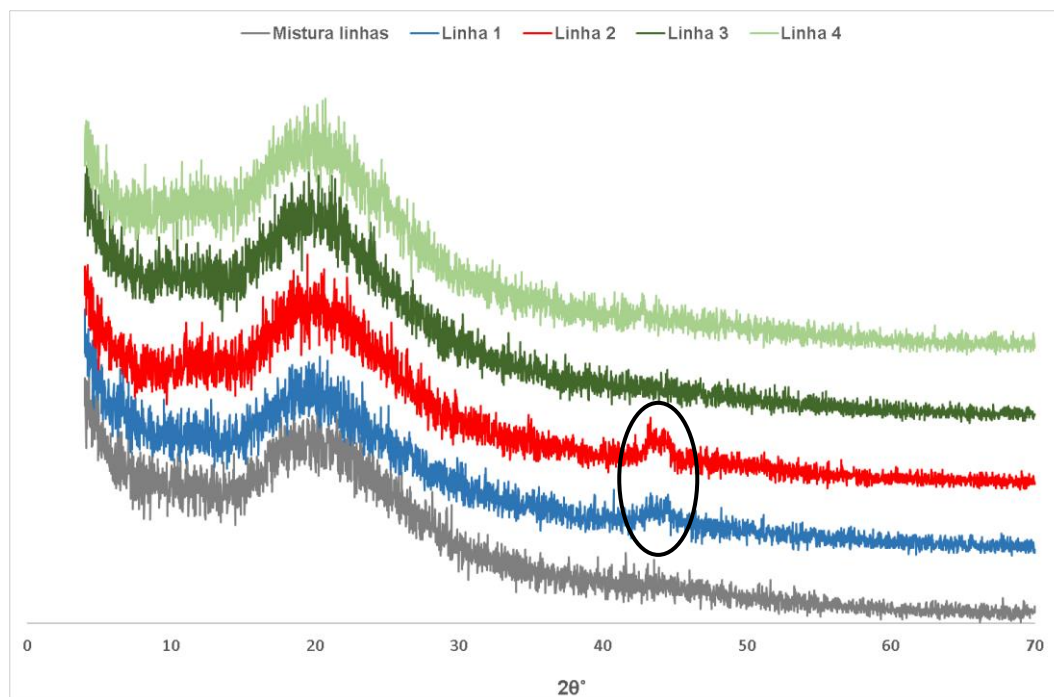


Figura 5.3: Difractogramas das frações em suspensão nas águas residuais.

Na [figura 5.4](#) são apresentados os difratogramas relativos às frações sólidas em suspensão no primeiro reator onde é adicionado o hidróxido de cálcio para subida do pH ([Fig. 5.4a](#)) e após a adição de sulfato de alumínio e o carvão ativado ([Fig.5.4b](#)). Como seria expectável, no primeiro reator, em resultado do processo de agitação, há muito material em suspensão e é possível identificar-se calcite, o que reflete o elevado contributo do hidróxido de cálcio que é obtido a partir da calcite, e que para estas finalidades não tem um grau de pureza extremamente elevado, justificando ainda a presença deste mineral. Por outro lado, após a adição do coagulante, é favorecida a deposição das partículas resultantes da adição do hidróxido de cálcio, sendo que as partículas em suspensão são essencialmente devidas ao carvão ativado, ou seja, um material não cristalino, conforme se verifica no difratograma ([Fig.5.4b](#)).

Na fase final do processo de tratamento da ETARI é separada a lama resultante do processo de sedimentação. Conforme se pode verificar, estas lamas apresentam elevada cristalinidade, representada pela presença maioritária de calcite (CaCO_3) em resultado da adição do hidróxido de cálcio na primeira etapa do tratamento ([Fig. 5.5](#)).

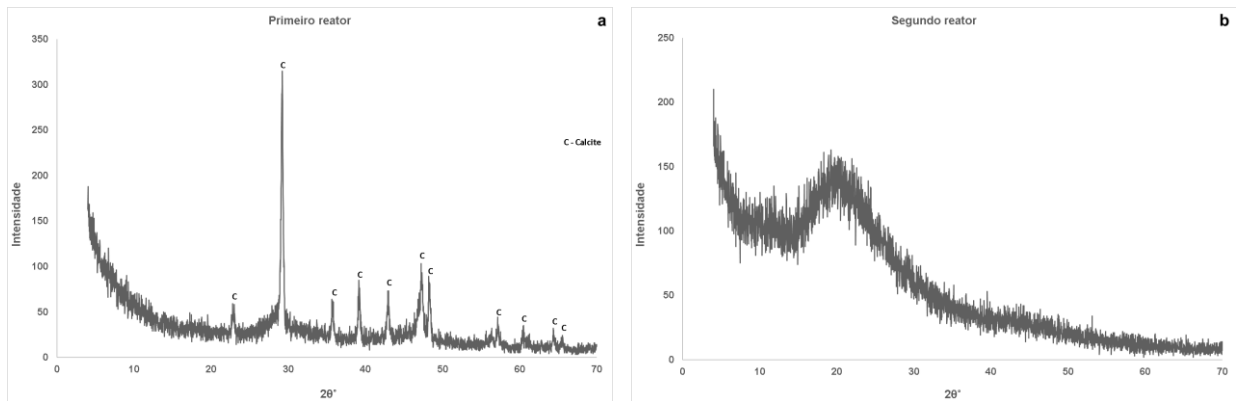


Figura 5.4: Difratomogramas das águas residuais após tratamento de inicial de subida do pH com $\text{Ca}(\text{OH})_2$. (a) e após a adição de sulfato de alumínio (b).

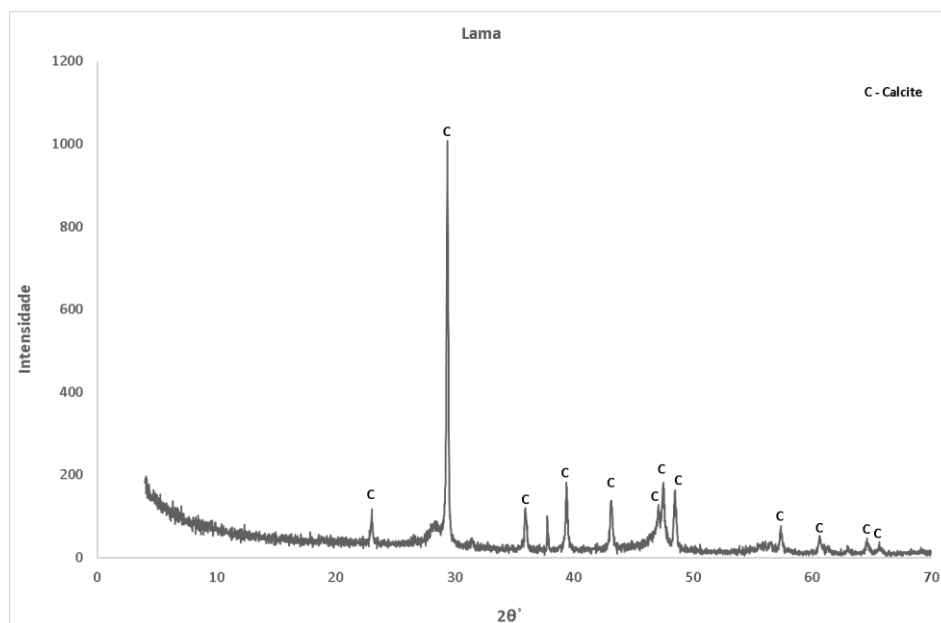


Figura 5.5: Difratomograma da amostra de lama resultante do processo de sedimentação.

Considerando que o sistema de tratamento aplicado atualmente na ETARI é eficiente, na medida em que se produz um efluente final cujos valores dos parâmetros físico-químicos encontram-se abaixo dos limites de emissão (Tabelas 5.1 e 5.2), o resíduo sólido (lama), gerado no fim de todo o circuito de tratamento, terá de ser o recetor final (por processos de adsorção) dos diversos metais que contaminam as águas. Assim, a análise química destas lamas mostra claramente um elevado conteúdo em diversos metais, nomeadamente, em Al e Fe, os quais também são elevados nas águas residuais, mas também de outros metais como o Ni e Zn (Tabela 5.3; os teores de outros elementos podem ser consultados no Anexo A -Tabela A3).



A lama apresenta um valor de pH alcalino (pH 8,0), conforme expectável, devido à presença de $\text{Ca}(\text{OH})_2$ e um valor de condutividade elétrica de $1595 \mu\text{S}/\text{cm}$, que não é elevado tendo em conta os elevados teores de metais determinados na lama. Este aspeto não indica que estes metais estão incorporados na estrutura cristalina das partículas, mas é antes explicado pelo elevado valor de pH que não promove a mobilização (desorção) dos metais da superfície destas.

Tabela 5.3: Valores dos parâmetros físico-químicos determinados na amostra de lama resultante do processo de tratamento das águas residuais na ETARI.

Amostra	pH H_2O	Cond. $\mu\text{S}/\text{cm}$	Ca mg/kg	P mg/kg	Al mg/kg	Fe mg/kg	Mn mg/kg	Cu mg/kg	Ni mg/kg	Pb mg/kg	Zn mg/kg
Lama	8	1595	290214	12628	34538	4115	556	63	241	6	121

5.2. 2ª Fase – Ensaio de coagulação em misturas das águas residuais

5.2.1. Caracterização inicial das misturas

De acordo com o procedimento anteriormente descrito (ver Cap. 4.4.2.2) foram obtidas 4 misturas em proporções equivalentes aos consumos de água em cada linha de produção. Deste modo, a Mistura 1 (mistura de água de todas as linhas) foi considerada para simular o processo atualmente operado na ETARI da RODI, a Mistura 2 (mistura de água das linhas 1, 3 e 4) foi obtida numa lógica de tratamento independente das linhas menos contaminadas, a Mistura 3 (mistura de água das linhas 3 e 4) teve por finalidade simular o tratamento independente das águas mais alcalinas e medianamente contaminadas e, por fim, a Mistura 4 (só com água da linha 2) visava o tratamento da linha mais contaminada e ácida de forma independente. De referir que as Misturas 1 e 2 foram conduzidas numa lógica de tratamento em que a linha 1 (muito pouco contaminada) teria um papel diluidor da contaminação, enquanto as Misturas 3 e 4 foram pensadas numa lógica de tratamento independente das águas contaminadas, sendo que a linha 1 poderia ser reintroduzida no processo de produção industrial, propriamente dito, sem tratamento, dada a baixa contaminação que apresenta.

Uma vez obtidas cada uma das misturas, e antes de iniciar os ensaios de coagulação-floculação em laboratório, foram determinados alguns parâmetros físico-químicos com vista à sua caracterização (Tabela 5.4; informação adicional sobre a concentração de outros elementos pode ser consultada no Anexo B -Tabelas B1, B2, B3 e B4).

Apesar das águas residuais do setor do doméstico (linhas 3 e 4 – Mistura 3) não serem as mais contaminadas em termos de metais, a mistura que contém apenas estas águas é a que possui uma maior turbidez, facto que é explicado por possuir mais material em suspensão e que não é facilmente sedimentável apesar dos valores altos de pH (Tabela 5.4). A mistura 1, constituída



pela mistura de todas as linhas, é que possui uma menor turbidez e um pH mais próximo de um valor neutro (Tabela 5.4), demonstrando a importância que as diferentes linhas exercem umas sobre as outras no processo de diluição e no equilíbrio dos parâmetros físico-químicos da mistura. A mistura 4, constituída por água da linha com maior conteúdo metálico e mais baixo pH, é, contudo, a que apresenta menor valor de condutividade elétrica (Tabela 5.4), o que pode ser explicado por as restantes misturas possuírem mais material em suspensão.

Tabela 5.4: Valores dos parâmetros físico-químicos determinados nas diferentes misturas obtidas em laboratório.

Parâmetros	Mistura 1	Mistura 2	Mistura 3	Mistura 4
pH	6,7	9,7	8,3	4,9
Condutividade ($\mu\text{S}/\text{cm}$)	789	874	1344	617
Turbidez (NTU)	31,6	46,7	94,7	54,9
Al (mg/L)	12,5	0,4	1,9	150,4
Fe (mg/L)	0,1	<0,02	0,1	<0,02
Mn (mg/L)	0,4	0,1	0,2	2,6

5.2.2. Caracterização das misturas após ensaios de coagulação

Após se efetuar a caraterização das misturas, foram então iniciados os ensaios de coagulação e floculação.

Na primeira etapa, foram efetuados os ajustes (subida) dos valores de pH das misturas com hidróxido de cálcio. Uma vez que os teores de metais em solução tendem a decrescer com a elevação do pH, pelo menos até um determinado valor de pH alcalino (Stumm & Morgan, 1996), efetuou-se a determinação de alguns dos parâmetros físico-químicos (pH, condutividade elétrica e turbidez), indicativos de potencial contaminação e da composição química de cada mistura, nos diferentes regimes de pH obtidos (Anexo B - Tabelas B1, B2, B3 e B4). Considerando os dados dos diferentes metais analisados nas primeiras campanhas de amostragem, onde o Al, o Fe e o Mn excediam, em alguns casos, os valores limites de emissão, apresenta-se na figura 5.6 a variação da concentração destes em cada mistura, e de acordo com a elevação dos valores do pH das mesmas por ação do $\text{Ca}(\text{OH})_2$. De referir que no caso da Mistura 1, o pH da amostra original (resultante da mistura das águas de todas as linhas) apresentava já um valor próximo de 7, pelo que não houve necessidade de se titular a solução obtida a este valor de pH.

Conforme se pode verificar, só praticamente o Al apresenta teores acima dos valores limites de emissão na fase inicial (sem adição de hidróxido de cálcio) nas Misturas 1 e 4, sendo que o Mn também excede ligeiramente estes limites na Mistura 4. Quando se procede à subida do pH, os metais apresentam comportamentos distintos entre si.

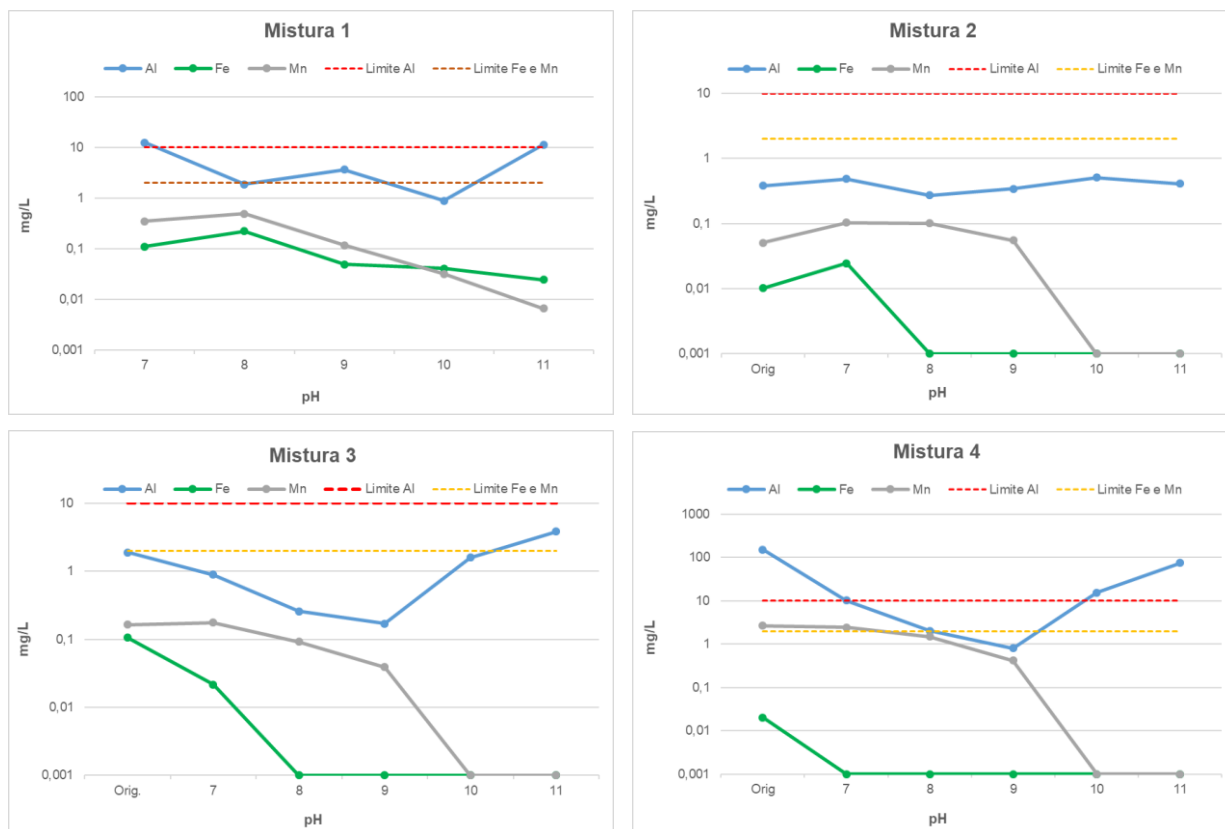


Figura 5.6: Variação da concentração do Al, Fe e Mn nas diferentes misturas em função do pH, por adição de $\text{Ca}(\text{OH})_2$ e/ou H_2SO_4 .

Assim, o Fe e Mn (metais bivalentes) apresentam tendencialmente um decréscimo das suas concentrações em solução com o aumento do pH (Fig. 5.6). Este comportamento é devido ao facto de estas condições alcalinas ($\text{pH} > 9$) favorecerem a precipitação do Fe e do Mn sob a forma de hidróxidos (Brookins, 1988). Para além disso, a precipitação deste tipo de hidróxidos (tendencialmente amorfos, conforme observado no difratograma das lamaz – Fig. 5.5) confere a estes uma elevada capacidade de adsorção dos catiões metálicos (Dzombak & Morel, 1990; Stumm, 1992; Stumm & Morgan, 1996), o que pode também explicar o decréscimo generalizado dos demais catiões analisados com o aumento do pH (Anexo B - Tabelas B1, B2, B3 e B4).

Por outro lado, o Al (metal trivalente) apresenta igualmente um decréscimo nos teores em solução. No entanto, a partir de um valor de $\text{pH} \sim 9-10$ há novamente uma tendência para um aumento das concentrações nas soluções (Fig. 5.6). Isto explica-se porque a partir de um $\text{pH} \sim 9$, a solubilização do Al tende a aumentar, através da dissolução da gibsite e/ou $\text{Al}(\text{OH})_3$ amorfos (Brookins, 1988; Nordstrom & Ball, 1986).

Por conseguinte, pode-se afirmar que para todos os cenários das misturas, obtidas a partir das águas das linhas de produção, a elevação do pH até um valor de 9 é suficiente para atingir teores



dos metais em solução nas águas residuais abaixo dos limites legais de emissão para efluentes industriais.

Não obstante estes resultados, em termos de concentrações de elementos potencialmente contaminantes, prosseguiram-se os ensaios para fase do processo de coagulação por adição de sulfato de alumínio, a fim de verificar se existia ou não algum benefício adicional aos já obtidos com este tratamento. Os resultados decorrentes do processo de coagulação com o $Al_2(SO_4)_3$ são apresentados na [figura 5.7](#), onde se verifica que a adição do coagulante não parece interferir significativamente no comportamento do Al em solução, de acordo com os diferentes valores de pH, em relação ao processo anterior. No caso do Fe e do Mn, também não se observam diferenças significativas nas misturas 1 e 4 em relação ao comportamento com adição só de hidróxido de cálcio. No entanto, nas misturas 2 e 3, a adição de coagulante nas misturas com pH entre 8 e 9 parece aumentar ligeiramente a solubilidade destes, principalmente do Fe ([Fig. 5.7](#)). Em todo o caso, as concentrações de Fe e Mn não ultrapassam, nos diferentes valores de pH, os limites de emissão admitidos, com exceção do Mn na solução de partida e num pH 7 da Mistura 4. As concentrações dos demais elementos analisados estão representadas no [Anexo B](#) ([Tabelas B1, B2, B3 e B4](#)).

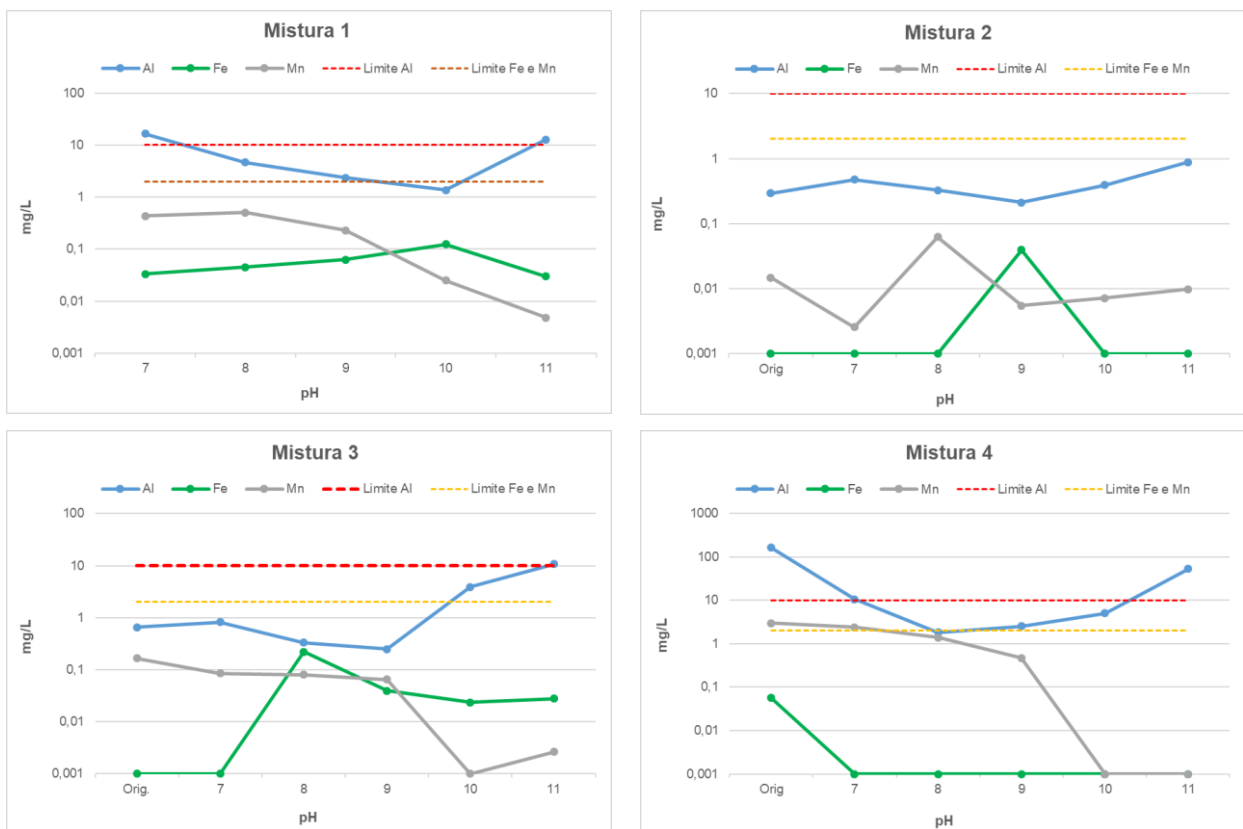


Figura 5.7: Variação da concentração do Al, Fe e Mn nas diferentes misturas em função do pH e com adição de $Al_2(SO_4)_3$.



Sendo o alumínio o metal que representa maior risco de contaminação nestas águas, fez-se uma comparação dos teores deste metal antes e após a adição do coagulante em cada uma das misturas (Fig. 5.8). Como se pode constatar, para a grande maioria das situações, não há um benefício da adição do coagulante na diminuição dos teores de Al em solução. Na maioria das situações, a adição do coagulante contribui até para um aumento do alumínio em solução, o que se explica pelo facto de o próprio coagulante usado (sulfato de alumínio) ter este metal na sua composição. A única situação onde não há variações das concentrações, ou há uma diminuição de Al após a adição do coagulante, é num valor de pH~9 (Fig. 5.8), o que ainda está próximo do intervalo ótimo de coagulação (Tchobanoglous et al., 2003).

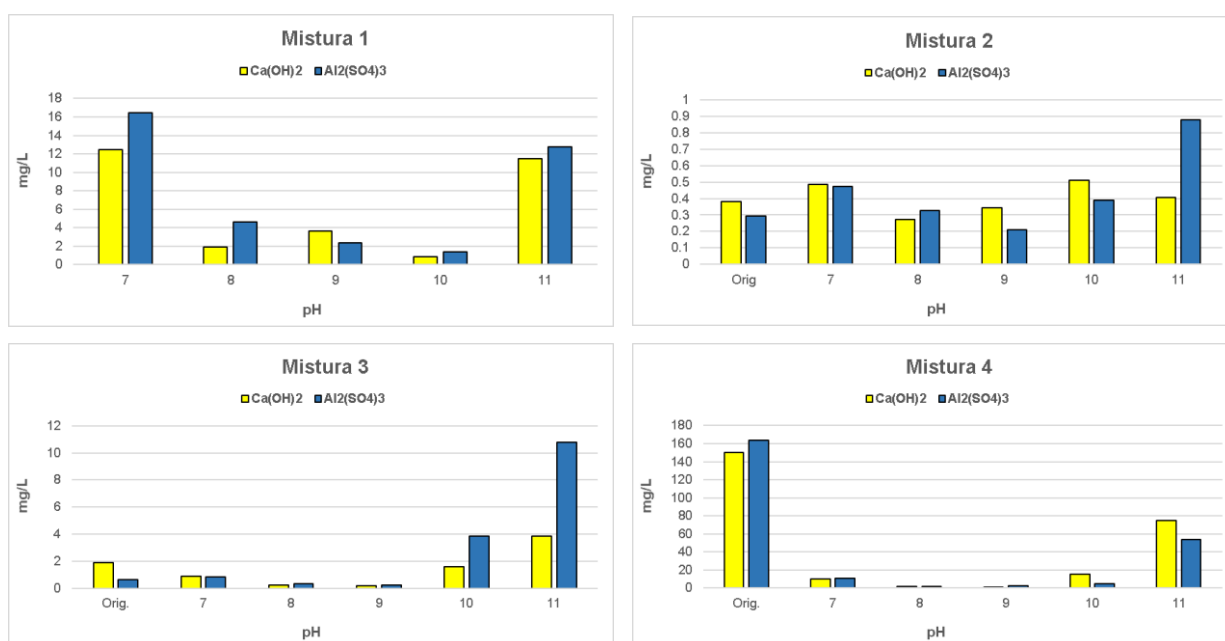


Figura 5.8: Variação da concentração do Al nas diferentes misturas em função do pH, antes e após a adição de $Al_2(SO_4)_3$.

O sulfato de alumínio é um composto bastante solúvel, usado como coagulante na medida em que a sua dissolução potencia a formação de hidróxidos de Al com elevada capacidade de adsorção. Portanto, o $Al_2(SO_4)_3$ funciona apenas como fonte de alumínio para o sistema (ver cap. 4.3.2.1). Se o sistema, per si, já tem Al em solução, a adição de mais metal pode ser dispensada, como aliás fica comprovado pelos resultados obtidos.

No entanto, apesar de não se verificar um benefício resultante da adição de coagulante no decréscimo dos teores de Al em solução, é importante verificar se este tem, por outro lado, uma influência relevante na diminuição da turbidez. Os resultados da turbidez, aquando da primeira etapa (adição de hidróxido de cálcio e/ou ácido sulfúrico) e após a adição do coagulante, são



apresentados na [figura 5.9](#). Conforme se pode verificar, e com exceção da Mistura 2 onde a turbidez para o pH da solução inicial e a pH 7 diminui, em todos os restantes casos há um aumento da turbidez com a adição do sulfato de alumínio, pelo que também a este nível a adição de coagulante é dispensável.

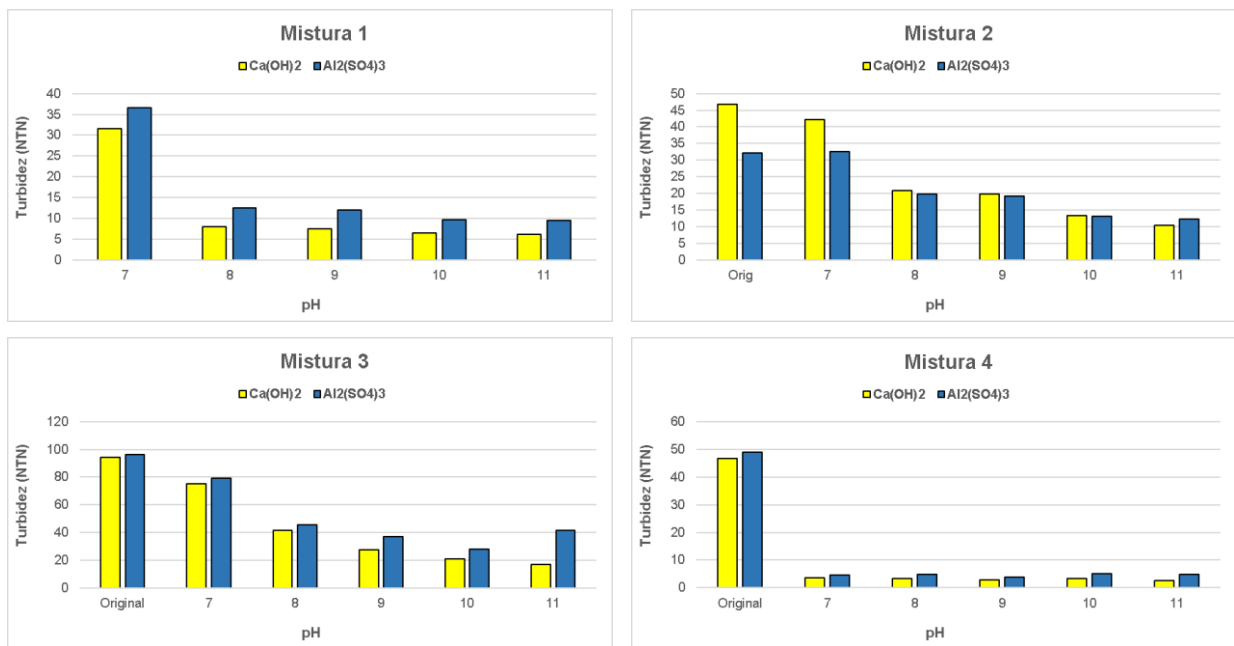


Figura 5.9: Variação da turbidez nas diferentes misturas em função do pH, antes e após a adição de $Al_2(SO_4)_3$.

Tendo o hidróxido de cálcio um papel fundamental no tratamento dessas águas residuais, fez-se um levantamento da quantidade de solução de hidróxido de cálcio utilizada nas diferentes misturas para atingir o valor de pH pretendido ([Fig. 5.10](#)). Essa informação é de extrema relevância, pois além do fator económico, o gasto de hidróxido de cálcio está diretamente relacionado com a quantidade de resíduos sólidos gerados, após o processo de tratamento.

Como se pode verificar, a mistura 4 foi a que apresentou um maior gasto de solução de hidróxido de cálcio para todos os valores de pH pretendidos, o que se deve ao baixo valor de pH da mistura original. Como esperado, para a mistura 2 ocorreu o menor gasto de solução de hidróxido de cálcio, por não conter a linha mais ácida. A mistura 3 apresentou um gasto mais elevado em todos os valores de pH relativamente à mistura 2, demonstrando o efeito de diluição que a linha 2 exerce na mistura.

Tendo os gastos de hidróxido de cálcio na mistura 1 como referência para o tratamento efetuado na ETARI da RODI, e analisando os consumos de cada linha representados na [Tabela 4.3](#), foi possível estabelecer uma comparação entre consumo teórico diário de hidróxido de cálcio pela



empresa e o consumo teórico para as misturas, como tratamentos alternativos (Tabela 5.5). O pH considerado ideal para o tratamento seria entre 9,0 e 9,5 visto que foram os valores que apresentaram os melhores resultados na redução dos contaminantes nos ensaios, valores inferiores à correção inicial na ETARI que é feita para um pH 11.

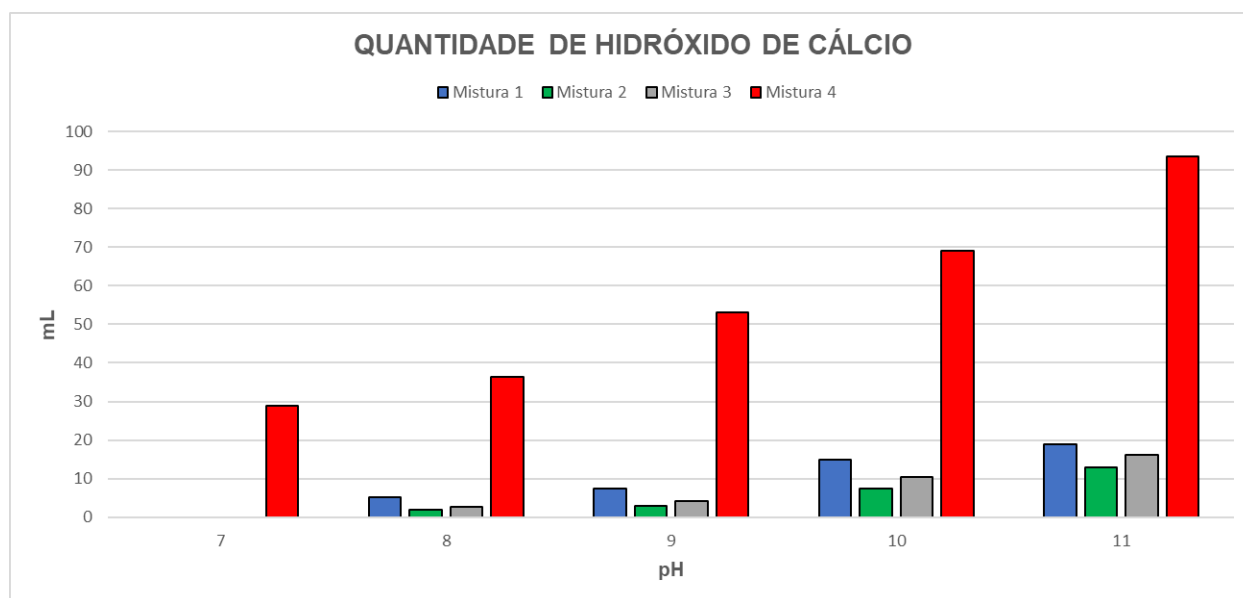


Figura 5.10: Quantidade de hidróxido de cálcio gasto nas diferentes misturas em função do valor de pH para um volume de 500 ml.

Tabela 5.5: Valores teóricos do consumo de hidróxido de cálcio diário para a ETARI e para as diferentes misturas.

Misturas	pH	Consumo Hidróxido de Cálcio Diário (kg)
Mistura 1 (ETARI)	11	6,2
Mistura 1	9 - 9,5	2,5
Mistura 2	9 - 9,5	0,8
Mistura 3	9 - 9,5	0,7
Mistura 4	9 - 9,5	3,5

Reportando os resultados obtidos nas diferentes misturas (para um pH 9 e volume fixo de 500 ml) para os valores médios reais de consumo de água pela empresa, verifica-se que para todas as misturas a quantidade de hidróxido de cálcio gasto é inferior ao tratamento realizado na empresa (a pH 11) (Tabela 5.5). A título de exemplo, só na mistura 1 (mistura da água de todas as linhas) haveria uma redução de 2,5 vezes na quantidade de hidróxido de cálcio gasto. Considerando apenas o consumo de $\text{Ca}(\text{OH})_2$, a mistura 1 continua a apresentar-se como a mais vantajosa em termos da menor quantidade de resíduos sólidos (lamas) produzidos. Relativamente ao efeito diluidor da água da linha 1, os resultados obtidos na mistura 2 mostram



que o consumo de hidróxido de cálcio é até maior que na mistura 3. Portanto, o não reaproveitamento da água da linha 1 parece não trazer qualquer vantagem quando se opta por um tratamento independente da água das linhas contaminadas.

No caso de se optar por um tratamento da mistura de todas as linhas, o consumo de água/efluente será de 22236 L diários, enquanto o tratamento com o reaproveitamento da linha 1, ou seja, no caso das misturas 3 e 4, implicaria uma poupança de 4403 L de água/efluente diários. Por conseguinte, coloca-se a questão da vantagem do menor consumo de água e, consequentemente, uma menor quantidade de efluente produzido versus o gasto de hidróxido de cálcio.

5.3. 3ª Fase – Ensaios de coagulação/floculação em águas residuais da ETARI

5.3.1. Caracterização das águas residuais após ensaios de coagulação

Tendo em consideração que as águas do tanque de aeração e da linha 2 são as que apresentam maior contaminação inorgânica, nomeadamente em metais como o Al, nesta terceira fase os ensaios incidiram sob amostras destes locais, divididos em duas etapas.

Na primeira etapa do tratamento foi adicionado hidróxido de cálcio em pó nas amostras com o objetivo de realizar um ajuste para os valores ideais de pH (compreendidos entre 9 e 9,5). Na segunda etapa do tratamento testou-se o efeito da adição de floculante aniónico (adjuvante) a estas amostras.

A quantidade de hidróxido de cálcio adicionado e da solução do floculante aniónico estão representados na [tabela 5.6](#) e os valores de alguns parâmetros físico-químicos da amostra original e após a adição dos referidos reagentes são apresentados na [tabela 5.7](#).

Tabela 5.6: Quantidade de $\text{Ca}(\text{OH})_2$ e floculante aniónico adicionado às amostras do tanque de aeração e da linha 2.

Amostras	$\text{Ca}(\text{OH})_2$ g	Floculante aniónico ml
Tanque de aeração	0,7	9,8
Linha 2	12,3	9,8

Como esperado, a linha 2 apresentava valores de pH muito ácidos e elevada condutividade elétrica e turbidez. Contudo, os valores de OD eram bastante satisfatórios (~93%). Nesta água, a condutividade elétrica e a turbidez tiveram decréscimos muito significativos após a adição do hidróxido de cálcio. De notar que a adição de $\text{Ca}(\text{OH})_2$ implicou uma subida do pH de 1,8 para



9,4. Após a adição do adjuvante, verificou-se uma ligeira melhoria dos valores da turbidez (Tabela 5.7).

Tabela 5.7: Valores dos parâmetros físico-químicos nas amostras recolhidas na ETARI, antes e após os tratamentos com hidróxido de cálcio e do floculante aniónico.

Tratamento	Amostras	pH	Cond. $\mu\text{S}/\text{cm}$	O.D %	Turbidez NTU
Amostra original	Linha 2	1,8	4005	92,5	124
	Tanque de aeração	8,9	1986	30,1	91,8
	Efluente tratado	7,3	2294	90,5	23,2
Após adição do $\text{Ca}(\text{OH})_2$	Linha 2 (1)	9,4	1240	98,7	7,60
	Tanque de aeração (1)	9,4	1680	30,8	51,6
Após adição do adjuvante	Linha 2 (2)	9,4	1229	110,1	7,1
	Tanque de aeração (2)	9,4	1607	65,3	46,3

Por outro lado, a amostra do tanque de aeração, apresentava valores de condutividade elétrica e de turbidez mais baixos do que a linha 2, provavelmente em resultado do efeito de diluição provocado pela mistura das águas das diferentes linhas e também devido aos valores mais elevados de pH que favorecem a precipitação e deposição de partículas sólidas. Com exceção da condutividade elétrica, que aumenta após o tratamento na ETARI (dados do efluente), todos os restantes parâmetros têm os seus valores reduzidos neste tratamento. Nos ensaios laboratoriais há também uma melhoria de todos estes parâmetros com a adição do $\text{Ca}(\text{OH})_2$, que sofre ainda um incremento ligeiro com a adição do coagulante aniónico (Tabela 5.7).

Em termos da concentração dos elementos químicos analisados, verificou-se que apenas o Al e o P estavam em excesso nas águas do tanque de aeração. Já na linha 2, além do Al e do P, também o Cr e o Fe apresentavam concentrações elevadas, acima dos limites de emissão. O comportamento destes elementos nestas amostras, antes e após os tratamentos, são apresentados nas figuras 5.11 e 5.12. Os restantes elementos analisados estão representados no Anexo C (Tabela C1).

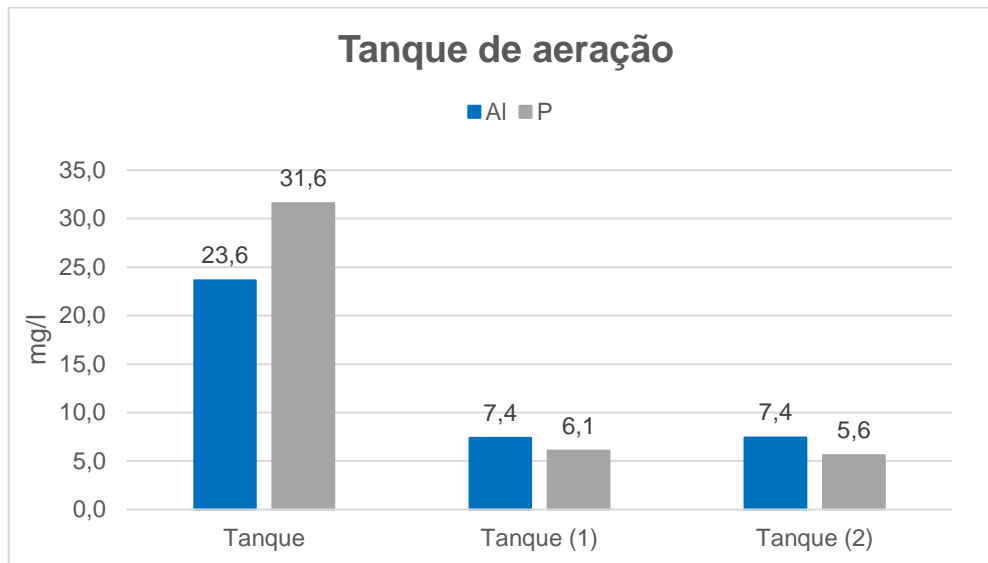


Figura 5.11: Variação dos teores de Al e P na amostra do tanque de aeração, antes e após tratamento com $\text{Ca}(\text{OH})_2$ [Tanque (1)] e com o floculante aniónico [Tanque (2)].

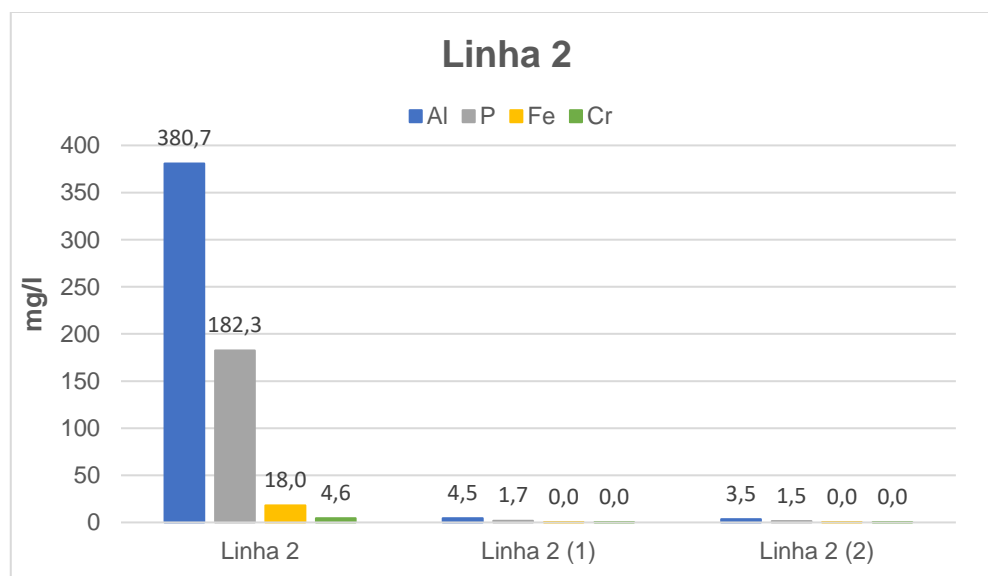


Figura 5.12: Variação dos teores de Al, P, Fe e Cr na amostra da linha 2, antes e após tratamento com $\text{Ca}(\text{OH})_2$ [Linha 2 (1)] e com o floculante aniónico [Linha 2 (2)].

Conforme se pode atestar, a simples adição do hidróxido de cálcio diminui, de modo muito acentuado, os teores dos elementos referidos, quer no caso das amostras do tanque de aeração, quer no caso das amostras da linha 2, e para valores abaixo dos limites de emissão. Uma vez mais se constata que a adição do floculante aniónico apenas contribui para um abaixamento muito ligeiro dos teores destes elementos (Fig. 5.11 e 5.12).



Na [figura 5.13](#) estão representados os teores de Al e P obtidos na amostra do tanque de aeração com tratamento por hidróxido de cálcio e os teores na amostra do efluente da ETARI. Como se observar, os teores de Al e P no efluente (após adição de todos os reagentes descritos anteriormente) são cerca de 2 e 4 vezes inferiores aos determinados na amostra do tanque de aeração, sujeita unicamente ao tratamento com $\text{Ca}(\text{OH})_2$. Apesar disso, sob ação deste tratamento, conseguem-se atingir valores dentro dos limites de emissão admitidos. Salienta-se, que este efluente tratado é posteriormente descarregado na rede de saneamento publica, pelo que estas águas são ainda sujeitas a novas misturas (com possíveis efeitos diluidores) e novamente sujeitas a tratamento na ETAR.

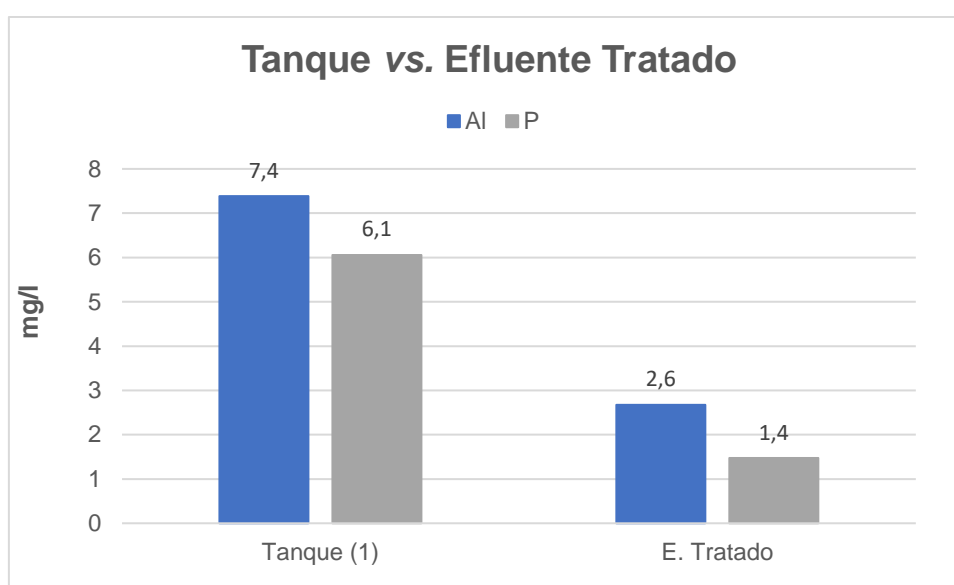


Figura 5.13: Comparação dos teores de Al e P na amostra do tanque de aeração [com adição do $\text{Ca}(\text{OH})_2$] e do efluente tratado na ETARI.

Deve-se, no entanto, referir que para ocorrer descarga da água tratada em laboratório, teria de ser adicionado uma pequena quantidade ácido sulfúrico para redução do pH, de modo a atingir-se um valor abaixo de 8,5 (valor limite de emissão). Se esta ação fosse realizada após remoção das lamas não haveria risco de resolubilização dos elementos adsorvidos, para além de que nesta gama de pH (pH~8,5) ainda são favorecidos os processos de precipitação dos metais ao invés da sua solubilização.

Apesar da adição do floculante aniónico não contribuir para a redução dos elementos em excesso na água, contribui para a diminuição da turbidez e facilita o processo de decantação da água. A [figura 5.14](#) mostra a água do tanque de aeração durante as fases de tratamento.

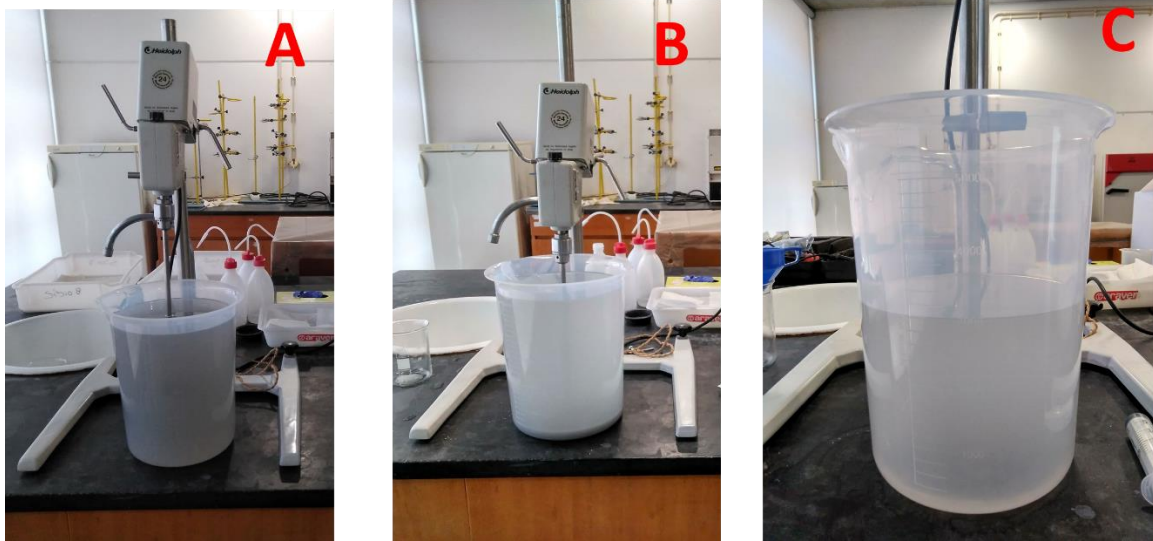


Figura 5.14: Aspeto da amostra de água do tanque de aeração antes e após os tratamentos em laboratório: A – início do tratamento; B – água após adição do $\text{Ca}(\text{OH})_2$; C – água após adição do floculante aniónico.

Findo o ensaio de tratamento, foram ainda determinados outros parâmetros fundamentais para cumprimentos dos limites de emissão (Tabela 5.8).

Tabela 5.8: Parâmetros analisados após ensaio de tratamento

Amostras	CQO mg/L O_2	SST mg/L	CBO ₅ mg/L O_2	Óleos e Gorduras mg/L
Tanque de aeração	410	<2	201	67
Linha 2	371	<2	53	148
Tanque de aeração (1)	448	<2	43	50
Linha 2 (1)	352	<2	25	60
Tanque de aeração (2)	429	<2	n.d.	51
Linha 2 (2)	314	<2	37	65
Efluente Tratado	448	<2	167	16

n.d. – não determinado

Durante o ensaio de tratamento não houve uma grande variação dos valores de CQO, apesar de todas as amostras apresentarem valores abaixo do valor limite de emissão. O mesmo aconteceu com os sólidos suspensos totais, onde todas as amostras apresentaram valores muito baixos.

Os valores de CBO₅ diminuíram com o tratamento das amostras, obtendo-se valores baixos comparativamente ao efluente tratado na ETARI da RODI.

Com exceção da amostra da linha 2, que apresenta valores próximos ao limite de emissão de óleos e gorduras, todas as outras amostras apresentam valores bastante abaixo dos estabelecidos pela ADRA. De salientar, que as amostras diminuíram a concentração de óleos e gorduras apenas com adição de hidróxido de cálcio, tendo a amostra da linha 2 diminuído cerca



de 2,5 vezes a concentração inicial. As amostras não sofreram alterações significativas em termos de óleos e gorduras com a adição do floculante aniónico.

A amostra do efluente tratado foi a única que foi submetida a um tratamento com carvão ativado, apresentando o menor valor de óleo e gordura ([Tabela 5.8](#)). A adição de carvão ativado não parece influenciar o comportamento dos elementos estudados, pelo que uma solução para a redução dos teores de óleos e gorduras poderia passar pela adição de carvão após a adição do Ca(OH)_2 .

Apesar de ser um parâmetro obrigatório de análise, os hidrocarbonetos totais não foram medidos, uma vez que os boletins analíticos fornecidos pela empresa mostraram uma concentração quase nula desse contaminante nas águas residuais da empresa. Além disso, verificou-se que este contaminante não está presente no processo industrial, ou seja, o efluente dificilmente ficaria contaminado por este tipo de compostos.



6. CONSIDERAÇÕES FINAIS

O desenvolvimento deste estágio na empresa RODI - SINKS & IDEAS, S.A, constituiu, a nível pessoal, uma experiência muito enriquecedora, no sentido em que permitiu ao autor a aquisição de um conjunto significativo de conhecimentos relativos às metodologias mais comuns aplicadas no tratamento águas residuais industriais, assim como nos princípios químicos e físicos envolvidos nos mesmos. Este estágio envolveu, ainda, uma atividade de pesquisa e aquisição de informação acerca: do sistema de produção da fábrica e contaminantes gerados, dos consumos de água e do sistema implementado na ETARI para o tratamento das águas residuais da RODI. Para além disso, houve ainda o desenvolvimento de uma atividade prática, relacionada com os ensaios laboratoriais, que obrigou ao manuseio e aprendizagem de diferentes técnicas, mas, mais importante, levantou grandes desafios na interpretação dos dados obtidos e na definição da linha de atuação mais adequada aos passos subsequentes.

O sistema de tratamento de águas residuais, atualmente em funcionamento na ETARI da RODI, tem um desempenho satisfatório no que se refere à obtenção de um efluente final, que cumpre os requisitos ambientais estipulados pelos valores limites de emissão para descarga na rede de saneamento pública. O sistema de tratamento baseia-se em metodologias padronizadas de tratamento de águas residuais, amplamente utilizadas e testadas em diversos contextos, embora com adaptações ao tipo e quantidade de águas residuais geradas por esta fábrica. Contudo, tendo por base o tipo de materiais metálicos com que fábrica opera (ex.: alumínio) e os resultados de análises de monitorização do efluente encomendados pela empresa, colocou-se a hipótese de ser possível um ajuste ao sistema de tratamento das águas residuais, que pudesse implicar: (1) um menor consumo de água versus menor quantidade de efluente produzido; (2) e menor gasto de reagentes versus menor quantidade de lamas produzidas.

A caraterização físico-química das águas residuais provenientes das 4 linhas de produção apresentam características distintas, assim: a linha 1 é uma água muito pouco contaminada e com pH próximo da neutralidade; a linha 2 é a linha mais contaminada, principalmente em Al, e apresenta um caráter muito ácido; as linhas 3 e 4 apresentam características similares, sendo medianamente contaminadas e com valores de pH significativamente alcalinos.

Atendendo a estas caraterísticas das águas residuais, realizaram-se misturas das águas das diferentes linhas, em proporção equivalente ao contributo real de cada linha, para elaboração de ensaios laboratoriais com vista à satisfação das hipóteses colocadas. Neste sentido, obteve-se uma mistura com água de todas as linhas (Mistura 1), uma mistura com água das linhas 1, 3 e 4 (linhas medianamente contaminadas e da linha não contaminada) – Mistura 2, uma mistura constituída só pelas águas das linhas 3 e 4 (medianamente contaminadas) – Mistura 3 e, por fim, uma amostra só da linha 2 a mais contaminada – Mistura 4. Enquanto as misturas 1 e 2 tiveram por objetivo testar o efeito de diluição da linha 1 (não contaminada) na redução do consumo de



reagentes, as misturas 3 e 4 foram produzidas numa base de reaproveitamento (sem tratamento) da água da linha 1 e um tratamento independente das linhas de água contaminadas.

Os ensaios promovidos nestas misturas visaram testar, como ponto de partida, duas situações: a necessidade da adição de tão elevada quantidade de $\text{Ca}(\text{OH})_2$ para elevar as misturas a um pH 11, o qual depois sofre abaixamento com H_2SO_4 até um valor de pH~9, para que o processo de coagulação seja efetivo; e a necessidade da utilização de $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$ como agente coagulante, cuja função é promover-se a precipitação de hidróxidos de Al, os quais atuam com sequestradores de contaminantes da água, uma vez que um dos principais contaminantes das águas é o alumínio, ou seja, já há Al disponível para a precipitação de hidróxidos deste metal no sistema.

Os resultados dos ensaios mostraram que a elevação de um pH entre 9,0 e 9,5 é suficiente para promover um abaixamento dos principais metais contaminantes nas águas residuais das diferentes misturas e abaixo dos valores limites de emissão exigidos.

Para além disso, a adição do coagulante não parece trazer um benefício efetivo na melhoria da qualidade das águas residuais, havendo casos em que os valores de Al até aumentam, devido à adição de mais alumínio ao sistema.

Por outro lado, o floculante aniónico utilizado pela empresa, exerce um papel importante no processo de decantação, porém não influencia diretamente na redução dos contaminantes metálicos.

Das várias alternativas de misturas testadas, aquela que implicou um menor consumo de hidróxido de cálcio foi o caso da Mistura 1 (mistura de todas as linhas), que, conseqüentemente, gera menos resíduos sólidos. Este aspeto é resultado de vários fatores, como a alcalinidade fornecida pelas linhas 3 e 4 e o efeito de diluição imposto pela linha 1. Contudo, todos os outros tratamentos propostos (a pH 9) mostraram ser mais eficazes na redução do consumo de hidróxido de cálcio do que o atual tratamento operado na ETARI da RODI.

O reaproveitamento da água da linha 1 é discutível mais em termos ambientais do que em termos económicos, já que por um lado haveria uma economia em termos consumo de água e volume de efluente produzido, enquanto, por outro lado, o consumo de hidróxido de cálcio no tratamento independente da linha 2 e linhas 3 e 4 (Misturas 3+4) seria quase o dobro do que se optar-se pelo tratamento efetuado na Mistura 1. O tratamento operado da Mistura 2 não representa qualquer vantagem.

No que diz respeito aos teores em metais, nenhum tratamento mostrou ser tão eficaz na redução dos principais contaminantes como o tratamento efetuado pela RODI, porém todos os tratamentos ensaiados em laboratório cumpriram com os limites de emissão propostos pela ADRA.

Apesar de ter ocorrido uma diminuição significativa nas concentrações de óleos e gorduras com a adição de hidróxido de cálcio, este parâmetro deve ser avaliado com mais pormenor para se



averiguar corretamente a necessidade do uso de carvão ativado para a sua eliminação. De notar que a adição de carvão ativado em pó durante o tratamento é um dos grandes responsáveis pelo aumento da turbidez do efluente.





7. SUGESTÕES DE TRABALHOS FUTUROS

Como sugestões para trabalhos futuros propõem-se:

- ✓ Um maior enfoque na análise dos parâmetros de natureza orgânica, aos quais não se dedicou demasiada atenção, dado o facto do tipo primordial de contaminação da empresa ser do tipo inorgânico. Em particular, deve-se verificar se a simples utilização do hidróxido de cálcio é suficiente para atingir os valores limites de emissão, ou se há necessidade, em determinadas situações, do uso de carvão ativado. No caso de se constatar a necessidade do seu uso, seria também importante testar a eficiência de carvão ativado num outro formato alternativo à adição em pó, de modo a não aumentar a turbidez do efluente.
- ✓ Realizar os mesmos ensaios numa nova mistura constituída pelas águas das linhas 2, 3 e 4, para verificar até que ponto as águas das linhas 3 e 4 exerceriam um papel de diluição e tampão na água da linha 2 (mais contaminada e ácida), permitindo assim um tratamento mais eficaz e com baixo consumo de hidróxido de cálcio. Este cenário permitiria ainda o reaproveitamento da água da linha 1 (sem tratamento) no próprio processo fabril ou noutros usos (domésticos ou rega) da fábrica.





REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- Antunes, R; Mano, A.P. (2004) Odores em estações de tratamento de águas residuais. Dissertação de Mestrado, Universidade Nova de Lisboa, Lisboa.
- Bitton, G. (1994) Wastewater microbiology. Wiley-Liss, New York.
- Brookins, D.G. (1988) Eh-pH diagrams for geochemistry. Springer-Verlag, USA.
- Cavalcanti, J.E.W.A. (2009) Manual de tratamento de efluentes industriais. Engenho Editora, São Paulo.
- Cordeira, L. (2008) Acompanhamento do arranque/exploração de uma ETAR. Dissertação de Mestrado. Faculdade de Engenharia da Universidade do Porto, Porto.
- Dzombak, D.A., Morel, F.M.M. (1990) Surface complexation modelling: Hydrous ferric oxide. John Wiley & Sons, USA.
- Gray N. (2004) Biology of Wastewater Treatment. Second Edition, Series on Environmental Science and Management, Bell, J.N.B (Ed. Series), Vol. 4, Imperial College Press, London.
- Ikeda, T., Hirata, M., Kimura, T. (2006) Hydrolysis of Al^{3+} from constrained molecular dynamics. The Journal of Chemical Physics, 124(7): 074503.
- ISO 6060:1989(E) (1989) Water quality – Determination of the chemical oxygen demand. International Standard Organization.
- ISO 10390 (1994) Standard of soil quality—determination of pH. International Standard Organization.
- Jardim, W.F. (2014) Medição e interpretação de valores do potencial redox (Eh) em matrizes ambientais, Química Nova, 37(7): 1233-1235.
- Jern, N.W. (2006) Industrial wastewater treatment, First edition, Imperial College Press, London.
- Jiang, J., Graham, N.J.D. (1998) Pre-polymerised inorganic coagulants and phosphorus removal by coagulation - A review. Water S A, 24(3): 237-244.
- Joher, J.B., Garcia, M.V.F., Castillo, M.C.G., Alemany, F.O. (1996) Control de olores en una EDAR. Tecnología del Agua, 40-45.
- Koohestanian, A., Hosseini, M., Abbasian, Z. (2008) The separation method for removing of colloidal particles from raw water. American-Eurasian Journal of Agricultural & Environmental Sciences, 4(2): 266-273.
- Letterman, R.D. (1999) Water Quality and treatment: A Handbook of Community Water Supplies. Fifth edition, American Water Works Association.



- Lin, S.D, Lee, C.C. (2007) *Water and wastewater calculations manual*, Second edition, McGraw-Hill Professional, New York.
- Lindberg, R.D., Runnells, D.D. (1984) Ground water redox reactions: an analysis of equilibrium state applied to eh measurements and geochemical modeling. *Science*, 225(4665): 925-927.
- Loffi, C.S. (2017) Seleção do coagulante auxiliar ao floculante utilizado no tratamento de uma lavanderia industrial em atividade. Relatório de estágio da licenciatura em Engenharia Química, Universidade do Sul de Santa Catarina, Santa Catarina.
- McEwen, J.B. (1998) *Treatment process selection for particle removal*. American Water Works Association.
- Metcalf & Eddy, Inc. (1995) *Wastewater Engineering - Treatment, Disposal and Reuse*. McGraw-Hill Ltd., New Delhi.
- Tchobanoglous, G., Franklin, L.M., Burton, E.C., Stensel, H.D. (2003) *Wastewater Engineering - Treatment Disposal and Reuse*. Metcalf & Eddy, Inc (Eds), Fourth Edition, McGraw-Hill series in civil and environmental engineering.
- Nordstrom, D.K., Ball, J.W. (1986) The geochemical behaviour of aluminium in acidified surface waters. *Science*, 232: 54-56.
- NP EN 872:2000 (2001) *Qualidade da água: Determinação dos sólidos em suspensão - Método por filtração com filtros de fibra de vidro*. Instituto Português da Qualidade.
- Oliveira, J.A.; Cambraia, J., Cano, M.A. (2001) Absorção e acúmulo de cádmio e seus efeitos sobre o crescimento relativo de plantas de aguapé e salvinia. *Revista Brasileira de Fisiologia Vegetal*, 13(3): 329-341.
- Pernitsky, D.J., Edzwald, J.K. (2006) Selection of alum and polyaluminum coagulants: Principles and applications. *Journal of Water Supply: Research and Technology-AQUA*, 55(2): 121-141.
- Pizzi, N.G (2010) *Water treatment - Principles and practices of water supply operations series*. 4th Edition, American Water Works Association.
- Reis, C.V. (2013) *Emissões de CO₂ e aquecimento global*. Dissertação de Mestrado, Universidade Nova de Lisboa, Lisboa.
- Santos, J.F. (2014) *Controlo do alumínio no tratamento de água captada no rio Vouga*. Dissertação de Mestrado, Universidade de Aveiro, Aveiro.



- Schumacher, B.A. (2002) Methods for the determination of total organic carbon (TOC) in soils and sediments. Ecological Risk Assessment Support Center, United States Environmental Protection Agency.
- Shiklomanov, I.A. (1993) Chapter 2: World fresh water resources. *In*. Water in Crisis: A Guide to the World's Fresh Water Resource, Gleick, P.H. (Ed), Oxford University Press, New York, pp. 13-24.
- Silva R. (2003) Arranque e exploração de ETAR municipais, Monografia de Estágio PRODEP.
- Stumm, W. (1992) Chemistry of the solid-water interface: Processes at the mineral-water and particle-water interface in natural systems. John Wiley & Sons, USA.
- Stumm, W, Morgan, J. (1996) Aquatic chemistry: Chemical equilibria and rates in natural waters. Environmental Science and Technology, Third Edition, John Wiley and Sons, USA.
- Trindade, T.E, Manuel, R. (2006) Protocolo experimental - Ensaio de tratabilidade em águas residuais (Tratamento físico-químicos: Coagulação/floculação). Instituto Superior de Engenharia de Lisboa, Departamento de Engenharia Química, pp 6-8
- Wang, L.K., Hung, Y.-T., N.K. Shamas, N.K. (2005) Physicochemical treatment processes. Handbook of Environmental Engineering, Volume 3, Humana Press, Totowa, NJ.
- Woodard & Curran, Inc. (2006) Waste characterization. *In*: Industrial Waste Treatment Handbook, Woodard & Curran, Inc. (Eds.), Second Edition, Butterworth-Heinemann, pp. 83-126.





ANEXOS





ANEXO A

Caraterização inicial das amostras da ETARI





Tabela A1: Caraterização das amostras de águas residuais e do efluente da primeira amostragem - dezembro de 2017.

Parâmetros	Na	Mg	Al	Ca	Cr	Mn	Fe	Co	Ni	Cu	Zn	As	Ag	Cd	Sn	Ba	Pb
Unidades	mg/L	mg/L	mg/L	mg/L	µg/L	mg/L	mg/L	µg/L	µg/L	µg/L	µg/L	µg/L	µg/L	µg/L	µg/L	µg/L	µg/L
Linha 1	29	3,4	0,1	4,5	0,44	0,01	0,04	0,28	2,3	19,0	8,1	<0,9	<0,03	<0,15	0,94	10,0	<0,5
Linha 2	3,2	2,6	334	0,6	1600	3,2	8,9	14,0	832	21,3	77,8	<0,9	1,27	1,51	28	40,1	2,72
Linha 3	1426	3,6	0,1	5,1	27	0,05	1,9	6,8	24	138,2	157	<0,9	<0,03	<0,15	7,02	54,8	11,86
Linha 4	975	2,8	0,4	5,7	194	0,07	4,8	6,5	76	22,5	196	<0,9	<0,03	<0,15	3,94	65,0	3,14
Tanque aeração	370	2,6	70	0,4	169	0,58	1,8	4,8	237	34,1	6,7	<0,9	0,05	<0,15	0,92	0,48	<0,5
Efluente final	602	3,8	1,8	189	6,1	0,53	0,20	5,1	154	1,73	11,3	<0,9	0,09	<0,15	80	4,83	<0,5



Tabela A2: Caracterização das amostras de águas residuais e do efluente da primeira amostragem - abril 2018.

Parâmetros	Na	Mg	Al	P	Ca	Cr	Mn	Fe	Co	Ni	Cu	Zn	As	Ag	Cd	Sn	Ba	Pb
Unidades	mg/L	mg/L	mg/L	mg/L	mg/L	µg/L	mg/L	mg/L	µg/L	µg/L	µg/L	µg/L	µg/L	µg/L	µg/L	µg/L	µg/L	µg/L
Linha 1	23	4,1	0,68	3,8	5,7	0,74	0,01	0,14	0,62	1,6	5,6	8,7	<0,9	0,06	<0,5	17,6	12,1	<0,5
Linha 2	14	2,0	151	45	1,4	784	3,1	5,2	7,1	425	10	44	3,0	3,7	4,76	6,03	34,3	<0,5
Linha 3	29	2,9	0,59	3,5	4,2	61	0,02	0,52	8,9	49	29	55	1,2	0,06	<0,15	1,53	41,8	<0,5
Linha 4	27	2,2	0,54	4,6	3,0	136	0,02	0,94	9,0	104	34	69	<0,9	0,04	<0,15	1,94	30,5	<0,5
Tanque aeração	227	9,3	233	81	5,5	1352	3,3	5,2	25	1223	5,5	220	8,0	0,22	<0,15	3,94	0,57	<0,5
Efluente final	251	4,0	0,28	0,1	385	0,56	0,14	0,03	3,9	133	<0,37	<0,5	<0,9	0,11	<0,15	1,38	5,27	<0,5



Tabela A3: Caraterização do resíduo sólido (lama) gerado.

Parâmetros	Na	Mg	Al	P	Ca	Cr	Mn	Fe	Co	Ni	Cu	Zn	As	Ag	Sn	Ba	Pb
Unidades	mg/kg	mg/kg	mg/kg	mg/kg	mg/kg	mg/kg	mg/kg	mg/kg	mg/kg	mg/kg	mg/kg	mg/kg	mg/kg	mg/kg	mg/kg	mg/kg	mg/kg
Lama	4956	2839	34538	12628	290214	549	556	4115	6,7	241	63	121	2,1	0,6	6,5	351	5,6



ANEXO B

Ensaio de coagulação nas misturas laboratoriais das águas residuais





Tabela B1: Caraterização da Mistura 1 durante ensaios de coagulação/floculação.

Parâmetros	pH	Ca(OH) ₂	Al ₂ (SO ₄) ₃	Turbidez	Na	Mg	Al	P	Ca	Cr	Mn	Fe	Co	Ni	Cu	Zn	As	Ag	Sn	Ba	Pb
Unidades	-	mL	mL	NTU	mg/L	mg/L	mg/L	µg/L	mg/L	µg/L	µg/L	µg/L	µg/L	µg/L	µg/L	µg/L	µg/L	µg/L	µg/L	µg/L	µg/L
1ª Etapa - Após adição do hidróxido de cálcio																					
pH 7	7	0	-	31,6	76	2,6	13	2163	3,1	25	349	110	3,4	81	18	11	<2	<0,1	<2,0	4,9	0,7
pH 8	8	5,2	-	8,01	73	3,5	1,9	217	20	2,3	494	223	2,4	68	13	19	<10	<0,2	<2,0	3,6	<5
pH 9	9	7,5	-	7,49	73	3,4	3,6	<170	36	<2,0	118	49	<2,0	58	4,4	<15	<10	<0,2	<2,0	2,3	<5
pH 10	10	14,8	-	6,51	77	3,0	0,9	<170	52	<2,0	32	41	<2,0	20	6,1	<15	<10	<0,2	<2,0	7,3	<5
pH 11	11	18,8	-	6,09	77	2,5	12	<170	43	<2,0	6,6	24	<2,0	11	2,9	<15	<10	<0,2	<2,0	1,2	<5
2ª Etapa - Após adição do sulfato de alumínio																					
pH 7	7	-	1,5	36,6	78	3,6	17	702	2,4	6,5	436	33	<2,0	67	13	<15	<10	<0,2	<2,0	<1	<5
pH 8	8	-	1,5	12,5	79	4,0	4,7	586	23	5,7	504	45	2,7	73	10	16	<10	<0,2	<2,0	4,8	<5
pH 9	9	-	1,5	12	79	4,0	2,4	<170	35	<2,0	232	<20	<2,0	64	4,2	<15	<10	<0,2	<2,0	<1	<5
pH 10	10	-	1,5	9,64	78	3,3	1,4	<170	53	<2,0	245	124	<2,0	29	<4,0	<15	<10	<0,2	7,1	1,1	<5
pH 11	11	-	1,5	9,47	84	2,9	13	<170	45	<2,0	4,8	30	<2,0	7,3	4,1	<15	<10	<0,2	<2,0	2,2	<5



Tabela B2: Caracterização da Mistura 2 durante ensaios de coagulação/floculação.

Parâmetros	pH	H ₂ SO ₄	Ca(OH) ₂	Al ₂ (SO ₄) ₃	Turbidez	Na	Mg	Al	P	Ca	Cr	Mn	Fe	Co	Ni	Cu	Zn	As	Ag	Sn	Ba	Pb
Unidades	-	mL	mL	mL	NTU	mg/L	mg/L	mg/L	µg/L	mg/L	µg/L	µg/L	µg/L	µg/L	µg/L	µg/L	µg/L	µg/L	µg/L	µg/L	µg/L	µg/L
1ª Etapa - Após adição do hidróxido de cálcio																						
Original	9,7	-	-	-	46,7	87	2,7	0,38	1831	4,9	3,9	51	10	4,0	38	16	3,77	<2	<0,2	<0,2	3,3	0,6
pH 7	7	4,1	0	-	42,1	97	3,8	0,49	747	4,9	2,2	103	25	2,7	34	16	<15	<10	<0,2	<0,2	<1,0	<5
pH 8	8	4,1	1,9	-	20,9	100	4,2	0,27	764	18	<2,0	101	<20	2,4	32	8,4	<15	<10	<0,2	<0,2	3,5	<5
pH 9	9	4,1	3	-	19,8	97	4,0	0,34	699	29	<2,0	56	<20	<2,0	28	7,4	<15	<10	<0,2	<0,2	2,6	<5
pH 10	10	4,1	7,4	-	13,3	91	3,7	0,51	<170	44	<2,0	<2	<20	<2,0	22	6,8	<15	<10	<0,2	<0,2	11,5	<5
pH 11	11	4,1	12,9	-	10,4	90	3,2	0,41	<170	46	<2,0	<2	<20	<2,0	12	5,5	<15	<10	<0,2	<0,2	2,7	<5
2ª Etapa - Após adição do sulfato de alumínio																						
Original	9,2	-	-	1,5	32,2	106	3,4	0,29	1197	4,1	<2,0	15	<20	<2,0	26	20	<15	<10	<0,2	<0,2	<1,0	<5
pH 7	7	-	-	1,5	32,5	101	3,5	0,47	824	3,9	<2,0	2,6	<20	<2,0	31	16	<15	<10	<0,2	<0,2	1,7	<5
pH 8	8	-	-	1,5	19,8	91	3,8	0,33	532	16	<2,0	63	<20	<2,0	23	13	<15	<10	<0,2	<0,2	2,9	<5
pH 9	9	-	-	1,5	19,1	89	3,8	0,21	401	38	<2,0	5,5	40	<2,0	13	13	<15	<10	<0,2	<0,2	3,3	<5
pH 10	10	-	-	1,5	13,2	89	3,6	0,39	<170	66	<2,0	7,2	<20	<2,0	9,7	9,2	<15	<10	<0,2	<0,2	3,6	<5
pH 11	11	-	-	1,5	12,3	86	3,2	0,88	<170	56	<2,0	9,9	<20	<2,0	9,3	6,4	<15	<10	<0,2	<0,2	3,9	<5



Tabela B3: Caraterização da Mistura 3 durante ensaios de coagulação/floculação.

Parâmetros	pH	H ₂ SO ₄	Ca(OH) ₂	Al ₂ (SO ₄) ₃	Turbidez	Na	Mg	Al	P	Ca	Cr	Mn	Fe	Co	Ni	Cu	Zn	As	Ag	Sn	Ba	Pb
Unidades	-	mL	mL	mL	NTU	mg/L	mg/L	mg/L	µg/L	mg/L	µg/L	µg/L	µg/L	µg/L	µg/L	µg/L	µg/L	µg/L	µg/L	µg/L	µg/L	µg/L
1ª Etapa - Após adição do hidróxido de cálcio																						
Original	8,3	-	-	-	94,3	117	3,0	1,9	2962	6,2	14	163	105	5,5	57	14	23	<2	<0.1	<2,0	8,6	0,60
pH 7	7	2,75	0	-	75,4	125	3,8	0,9	1384	5,7	<2,0	177	22	<2,0	42	14	<15	<10	<0.2	<2,0	<1,0	<5
pH 8	8	2,75	2,7	-	41,3	123	3,7	0,3	1484	21	<2,0	92	<20	2,1	38	6,1	<15	<10	<0.2	<2,0	<1,0	<5
pH 9	9	2,75	4,1	-	27,3	122	3,6	0,2	1140	30	<2,0	39	<20	<2,0	35	4,5	<15	<10	<0.2	<2,0	<1,0	<5
pH 10	10	2,75	10,5	-	21,1	122	3,2	1,6	266	21	<2,0	<2,0	<20	<2,0	32	<4,0	<15	<10	<0.2	<2,0	<1,0	<5
pH 11	11	2,75	16,1	-	17	118	0,04	3,8	<170	21	<2,0	<2,0	<20	<2,0	14	<4,0	<15	<10	<0.2	<2,0	1,94	<5
2ª Etapa - Após adição do sulfato de alumínio																						
Original	8,1	-	-	1,5	96,3	124	3,6	0,7	1062	4,8	<2,0	166	<20	<2,0	39	15	<15	<10	<0.2	<2,0	<1,0	<5
pH 7	7	-	-	1,5	79,4	123	3,5	0,8	1356	4,7	<2,0	85	<20	<2,0	40	8,7	<15	<10	<0.2	<2,0	<1,0	<5
pH 8	8	-	-	1,5	45,3	124	3,9	0,3	1075	21	<2,0	81	221	<2,0	38	9,3	<15	<10	0,4	12	<1,0	<5
pH 9	9	-	-	1,5	36,9	123	3,6	0,3	779	29	<2,0	65	39	<2,0	33	6,8	<15	<10	<0.2	3,1	<1,0	<5
pH 10	10	-	-	1,5	28	123	3,4	3,9	387	50	<2,0	<2,0	24	<2,0	26	5,6	<15	<10	<0.2	<2,0	<1,0	<5
pH 11	11	-	-	1,5	41,6	118	1,2	11	394	31	<2,0	2,7	28	<2,0	20	7,2	<15	<10	<0.2	<2,0	<1,0	<5



Tabela B4: Caracterização da Mistura 4 durante ensaios de coagulação/floculação.

Parâmetros	pH	Ca(OH) ₂	Al ₂ (SO ₄) ₃	Turbidez	Na	Mg	Al	P	Ca	Cr	Mn	Fe	Co	Ni	Cu	Zn	As	Ag	Sn	Ba	Pb
Unidades	-	mL	mL	NTU	mg/L	mg/L	mg/L	mg/L	mg/L	µg/L	mg/L	µg/L	µg/L	µg/L	µg/L	µg/L	µg/L	µg/L	µg/L	µg/L	µg/L
1ª Etapa - Após adição do hidróxido de cálcio																					
Original	4,9	-	-	46,7	25	3,3	150	32	6,3	401	2,6	20	5,8	295	3,2	54	4,38	0,53	<2,0	<1,0	<5
pH 7	7	28,8	-	3,53	24	3,8	10	0,21	60	3,5	2,4	<20	<2,0	160	<4,0	<15	<10	<0,2	<2,0	1,0	<5
pH 8	8	36,5	-	3,33	23	3,4	2,0	0,001	81	<2,0	1,5	<20	<2,0	31	<4,0	<15	<10	<0,2	<2,0	2,4	<5
pH 9	9	53,1	-	2,84	22	2,9	0,80	0,001	90	<2,0	0,42	<20	<2,0	<4,0	<4,0	<15	<10	<0,2	<2,0	1,7	<5
pH 10	10	69,1	-	3,43	22	0,12	15	0,001	83	<2,0	0,001	<20	<2,0	<4,0	<4,0	<15	<10	<0,2	<2,0	2,9	<5
pH 11	11	93,4	-	2,68	21	<0,02	75	0,001	148	<2,0	0,001	<20	<2,0	<4,0	<4,0	<15	<10	<0,2	<2,0	4,5	<5
2ª Etapa - Após adição do sulfato de alumínio																					
Original	4,8	-	1,5	49,1	26	3,8	164	25	5,6	399	3,0	56	2,4	236	<4,0	49	<10	<0,2	<2,0	<1,0	<5
pH 7	7	-	1,5	4,45	23	3,8	11	0,20	60	4,7	2,4	<20	1,2	159	<4,0	<15	<10	<0,2	<2,0	3,2	<5
pH 8	8	-	1,5	4,70	23	3,5	1,8	0,001	79	<2,0	1,4	<20	<2,0	28	<4,0	<15	<10	<0,2	<2,0	2,9	<5
pH 9	9	-	1,5	3,71	22	2,8	2,5	0,001	87	<2,0	0,47	<20	<2,0	<4,0	<4,0	<15	<10	<0,2	<2,0	1,3	<5
pH 10	10	-	1,5	4,98	22	0,15	5,1	0,001	68	<2,0	0,001	<20	<2,0	<4,0	<4,0	<15	<10	<0,2	<2,0	3,3	<5
pH 11	11	-	1,5	4,86	21	<0,02	53	0,001	127	<2,0	0,001	<20	<2,0	<4,0	<4,0	<15	<10	<0,2	<2,0	4,5	<5



ANEXO C

Ensaios de coagulação/floculação em águas residuais da ETARI





Tabela C1: Caraterização das águas residuais da ETARI da RODI.

Parâmetros	CQO	SST	CBO ₅	Óleos e Gorduras	Na	Mg	Al	P	Ca	Cr	Mn	Fe	Co	Ni	Cu	Zn	As	Ag	Sn	Ba	Pb
Unidades	mg/L	mg/L	mg/L	mg/L	mg/L	mg/L	mg/L	mg/L	mg/L	mg/L	mg/L	mg/L	µg/L	µg/L	µg/L	µg/L	µg/L	µg/L	µg/L	µg/L	µg/L
Tanque	410	<2	201	67	304	3,3	24	32	6,0	0,27	0,62	1,7	9,9	136	53	110	3,7	0,19	11	2379	5,0
Linha 2	371	<2	53	148	21	5,0	381	182	7,7	4,6	1,74	18	31	1878	119	274	16	3,2	42	61	9,2
Efluente Tratado	448	<2	167	16	304	4,1	2,7	1,5	123	0,03	0,31	0,40	6,6	106	5,0	16	1,0	<0,1	2,1	4,6	<0,4
1ª Etapa - Após adição do hidróxido de cálcio																					
Linha 2 (1)	352	<2	25	60	19	3,2	4,5	1,7	123	0,002	0,06	0,01	0,6	41	11	3,6	<1,0	<0,1	1,1	2,6	<0,4
Tanque (1)	448	<2	43	50	299	1,7	7,4	6,1	25	0,03	0,06	0,20	5,1	107	58	8,7	2,3	0,1	1,4	1,6	3,7
2ª Etapa - Após adição do sulfato de alumínio																					
Linha 2 (2)	314	<2	37	280	23	3,2	3,5	1,5	118	0,002	0,06	0,01	0,5	42	12	12	<1,0	11	0,8	4,5	<0,4
Tanque (2)	429	<2	nd	51	288	1,6	7,4	5,6	22	0,03	0,05	0,18	4,7	96	53	19	1,9	1,0	1,2	9,0	3,3

