



Estudo dos resíduos e lamas residuais produzidos numa indústria de tintas de impressão: Minimização, valorização e tratamento

FABIANA TÉRCIA MARINHO DA SILVA

novembro de 2017

INSTITUTO SUPERIOR DE ENGENHARIA DO PORTO

.....

MESTRADO EM ENGENHARIA QUÍMICA

RAMO TECNOLOGIAS DE PROTECÇÃO AMBIENTAL



Orientação:
Co-Orientação:



AGRADECIMENTOS

Gostaria de agradecer à empresa Sintigraf por me ter acolhido e me ter concedido a oportunidade de desenvolver a minha tese de mestrado nas suas instalações. Não poderia ainda, deixar de agradecer ao Engenheiro Rui Gomes por ter sido a ponte de contacto entre a Sintigraf e o ISEP. Gostaria igualmente de agradecer à Engenheira Liliana Alves por me ter orientado na empresa ao longo deste percurso e por sempre se encontrar disponível para me ajudar. E finalmente, não poderia deixar de agradecer a todos os restantes trabalhadores da Sintigraf, por me terem concedido algum do seu tempo para me ajudarem neste projeto.

Um agradecimento especial ao Laboratório de Tecnologias do ISEP por me ter acolhido e permitir a realização de ensaios laboratoriais necessários para o meu trabalho e ao Centro de Estudos de Águas do ISEP pelas análises efetuadas. Sem ambos, alguns dos resultados não seriam possíveis.

Não poderia deixar de manifestar a minha profunda gratidão à Engenheira Leonilde Morais e à Engenheira Sónia Figueiredo, docentes do ISEP, por me terem acompanhado ao longo deste percurso, por todo o tempo que disponibilizaram, bem como todas as sugestões que foram determinantes para este projeto. Acredito que sem as suas orientações esta dissertação não seria possível, por isso, o meu sincero obrigada a ambas.

Um agradecimento à minha família por todo o apoio ao longo dos anos e em especial, durante o meu período académico.

Finalmente, um obrigado ao Fernando por ser o meu melhor amigo, pela partilha de momento únicos e por ser a melhor parte de mim.

Obrigada a todos.

“Qualquer outra coisa que você queira saber, pergunte ao seu coração; ele dar-lhe-á a resposta.”

Paulo Coelho, Maktub

RESUMO

A gestão de resíduos industriais visa a aplicação de técnicas de prevenção e minimização de resíduos. A prevenção dos impactes adversos decorrentes da sua deposição e a diminuição dos impactes associados à utilização dos recursos naturais, são essenciais para a eficiência da sua utilização e a proteção do ambiente e da saúde humana. Assim sendo, a presente dissertação tem como objetivo o estudo dos resíduos gerados numa indústria de tintas de impressão, avaliando possíveis técnicas para prevenção e redução, reutilização, reciclagem, valorização e tratamento dos resíduos produzidos.

Para esse efeito, foi realizado um levantamento de todos os resíduos produzidos por esta indústria, com as respetivas origens, quantidades, caracterização e classificação de acordo com a Lista Europeia de Resíduos (LER). Procedeu-se a uma avaliação do impacte ambiental do setor da indústria de tintas e vernizes. Com base na revisão bibliográfica efetuada foram sugeridas medidas à indústria de forma a melhorar a gestão dos resíduos produzidos.

Os principais resíduos produzidos são as lamas obtidas após a destilação dos efluentes resultantes da produção das tintas com base solvente e efluentes aquosos resultantes da produção das tintas com base aquosa, representando 9,9 % e 81,7 %, respetivamente. A caracterização permitiu selecionar o tratamento mais adequado para os resíduos em estudo. Para as lamas foi sugerida a sua desidratação utilizando um filtro prensa. Por sua vez, foi proposto um tratamento do efluente aquoso por coagulação/floculação, o qual permitirá a reutilização da água tratada em operações de limpeza, sendo as lamas resultantes deste tratamento encaminhadas para desidratação por filtro prensa seguida de secagem num leito de secagem.

Foi realizado em laboratório um ensaio de coagulação/floculação com o efluente bruto após sedimentação, usando as condições ótimas previamente determinadas (pH 7,6 e uma dosagem ótima de 4 g/L de sulfato de alumínio). Foram obtidas eficiências de remoção de turvação, condutividade e sólidos suspensos totais de 89,74 %, 99,54 % e 90,91 %, respetivamente. O teor de azoto total e de carência química de oxigénio (CQO) obtidos não permitem a descarga do efluente após tratamento no meio público hídrico, de acordo com o Decreto-Lei n.º 236/98, de 1 de agosto, mas não invalida a possibilidade de este ser reutilizado para operações de limpeza. De acordo com a revisão bibliográfica realizada, a qualidade do efluente tratado pode ser melhorada através da aplicação de um tratamento adicional por ultrafiltração para a remoção da matéria orgânica.

O tratamento por coagulação/floculação proposto, para um caudal de 1100 L/semana pode ser efetuado num reator sequencial por partidas (*sequential batch reactor* - SBR), com um volume total de 1218,1 L, diâmetro de 0,97 m, área igual a 1,5 m² e altura de 1,9 m. A instalação será constituída por duas linhas de tratamento em paralelo, de iguais dimensões. O tratamento proposto para o efluente aquoso revelou-se eficaz permitindo o reaproveitamento da água para as operações de limpeza. Deste tratamento resultam duas lamas com os códigos LER 08 03 14* e LER 19 08 13*, que representam cerca de 30 % do volume de efluente inicial.

O investimento necessário para a desidratação e secagem das lamas e o tratamento de coagulação/floculação dos efluentes aquosos é de 20 000 €. Associados a estes tratamentos, estão inerentes custos de operação para a compra de reagentes e gestão das lamas geradas na coagulação/floculação, da qual resulta um custo total de 7 620,1 €/ano. Em poupanças obtêm-se 7 170,62 € com a redução no consumo de água e no custo da gestão dos efluentes aquosos e lamas produzidas pela indústria de tintas de impressão. Os consumos de operação são inferiores à poupança gerando um saldo positivo de 4 831,37 €/ano.

O tratamento dos efluentes aquosos por coagulação/floculação e a desidratação e secagem das lamas são tratamentos simples, de fácil operação e requerem uma pequena área para instalação. A sua implementação gera ganhos económicos, relativamente elevados e o impacto ambiental deste tratamento é baixo, contribuindo positivamente para o meio ambiente. A prioridade da aplicação de medidas com menor impacto ambiental, tal como sugerido pelo Plano Nacional de Gestão de Resíduos, deve ser ponderada e refletida.

Palavras-chave: Águas residuais; Coagulação/floculação; Desidratação; Gestão de resíduos; Lamas; Tintas de impressão.

ABSTRACT

The management of industrial waste is aimed at the application of waste prevention and minimization techniques. The prevention of adverse impacts from their deposition and the reduction of impacts associated with the use of natural resources are essential for the efficient use of these resources and for the protection of the environment and human health. Therefore, this dissertation aims to study the waste generated in a printing ink industry, evaluating possible techniques for prevention and reduction, reuse, recycling, recovery and treatment of waste produced.

For this purpose, a survey of all wastes produced by the industry was carried out, with their origins, quantities, characterization and classification according to the European Waste List (EWL). Was carried out an environmental impact assessment of the paint and varnish industry. Based on the bibliographical review, measures were suggested to this industry to improve the management of the waste produced.

The main waste produced is the sludge obtained after the distillation of the effluents resulting from the production of the solvent based inks and aqueous effluents, resulting from the production of the aqueous based paints, representing 9.9 % and 81.7 %, respectively. The characterization allowed to select the most appropriate treatment for the residues under study. The sludge was suggested to be dehydrated using a filter press followed by drying in a drying bed. In turn, a treatment of the aqueous effluent by coagulation / flocculation was proposed, which will allow the reuse of the treated water in cleaning operations, the sludge resulting from this treatment being sent to dehydration by filter press followed by drying in a drying bed to.

A coagulation / flocculation assay with crude effluent after sedimentation, using the previously determined optimal conditions (pH 7.6 and an optimum dosage of 4 g/L aluminum sulfate) was performed in the laboratory. Efficiency of removal of turbidity, conductivity and total suspended solids of 89.74 %, 99.54 % and 90.91 %, respectively. The total nitrogen content and chemical oxygen demand (COD) obtained do not allow the discharge of the effluent after treatment in the public water medium, according to Decree-Law no. 236/98, of August 1, but does not invalidate the possibility of this being reused for cleaning operations. According to the literature review, the quality of the treated effluent can be improved through the application of an additional treatment by ultrafiltration for the removal of the organic matter.

The proposed coagulation / flocculation treatment, at a flow rate of 1100 L/week, can be carried out in a sequential batch reactor (SBR), with a total volume of 1218.1 L, a diameter of 0.97 m, an area equal to 1,5 m² and a height of 1,9 m. The installation will consist of two

parallel treatment lines of equal size. The proposed treatment for the aqueous effluent proved to be efficient allowing the reuse of the water for the cleaning operations. This treatment results in two sludges with the codes EWL 08 03 14 * and EWL 19 08 13 *, which represent about 30 % of the initial effluent volume.

The investment required for the dewatering and drying of sludge, and the coagulation / flocculation treatment of aqueous effluents is € 20,000. Associated with these treatments, there are inherent operating costs for the purchase of reagents and management of sludge generated in coagulation / flocculation, resulting in a total cost of 7,620.1 € / year. In savings, 7,170.62 € is obtained with the reduction in water consumption and in the cost of the management of the aqueous effluents and sludge produced in a printing ink industry. Operating expenses are smaller than savings, generating a positive balance of € 4,831.37 € / year.

The proposal for treatment of aqueous effluents by coagulation / flocculation and dewatering and drying of sludge are simple treatments, easy to operate and require a small area for installation. Its implementation generates economic gains, relatively high, and the environmental impact of this treatment is low, contributing positively to the environment. The priority of implementing measures with less environmental impact, as suggested by the National Waste Management Plan, should be considered and reflected.

Keywords: Coagulation / flocculation; Dehydration; Printing inks; Wastewater; Waste Management.

ÍNDICE

Índice.....	xi
Índice de Figuras.....	xv
Índice de Tabelas	xvii
Nomenclatura	xix
1. Introdução.....	1
1.1. Enquadramento	1
1.2. Tema e objetivos da dissertação	1
1.3. A empresa: Sintigraf II.....	2
1.4. Organização do relatório.....	3
2. Tintas de Impressão.....	5
2.1. Composição e características.....	5
2.2. Tipos de resinas.....	7
2.3. Métodos de impressão	8
3. Gestão Ambiental	13
3.1. Impacto ambiental	13
3.2. Enquadramento legal.....	16
4. Projeto na Sintigraf II.....	19
4.1. Atividade da empresa	19
4.1.1. Produtos Sintigraf.....	19
4.1.2. Constituintes das tintas de impressão	20
4.2. Linha de produção.....	20
4.3. Resíduos produzidos.....	23
4.3.1. Classificação dos resíduos.....	24
4.3.2. Caracterização dos resíduos.....	25

5. Gestão de Resíduos na Sintigraf	29
5.1. Prevenção e redução	29
5.2. Reutilização e reciclagem.....	30
5.3. Valorização e tratamento.....	32
6. Metodologias para o Tratamento de Resíduos.....	37
6.1. Propostas de tratamento	37
6.1.1. Lamas	37
6.1.2. Efluentes líquidos de base aquosa.....	40
6.2. Procedimento	43
6.3. Resultados e discussão	46
6.3.1. Caracterização da amostra	46
6.3.2. Ensaio de coagulação/floculação com o efluente bruto (diluído)	47
i. Determinação da dosagem mínima de coagulante.....	47
ii. Determinação do pH ótimo.....	48
iii. Determinação da dosagem ótima de coagulante.....	52
6.3.3. Ensaio de coagulação/floculação após sedimentação do efluente bruto	57
6.4. Projeto da instalação para tratamento de resíduos.....	61
6.4.1. Dimensionamento do reator sequencial por partidas.....	61
6.4.2. Esquema global de tratamento do efluente aquoso.....	62
6.4.3. Análise de custos	65
7. Conclusão	69
Referências bibliográficas	71
Anexos	79
Anexo A – Caracterização dos resíduos produzidos.....	79
Anexo B – Parâmetros das análises por cromatografia gasosa	81
Anexo C – Reagentes, material e equipamentos.....	83

Anexo D - Ficha de segurança do sulfato de alumínio	85
Anexo E – Caracterização da amostra	87
Anexo F – Ensaio coagulação/floculação com o efluente bruto (diluído).....	89
Anexo G – Ensaio de coagulação/floculação com efluente bruto após sedimentação	91
Anexo H – Projeto da instalação	93

ÍNDICE DE FIGURAS

<i>Capítulo 1</i>	
Figura 1. 1 - Logótipo da Sintigraf II.....	2
<i>Capítulo 2</i>	
Figura 2. 1 - Esquema dos diferentes componentes de uma tinta.	5
Figura 2. 2 - Processo de impressão por flexografia [29].....	9
Figura 2. 3 - Esquema do processo de rotogravura [30].	10
Figura 2. 4 - Esquema do processo de impressão em serigrafia [17].	11
<i>Capítulo 3</i>	
Figura 3. 1 - Hierarquia para a gestão de resíduos [40].....	17
<i>Capítulo 4</i>	
Figura 4. 1 - Esquema de produção de um concentrado.	21
Figura 4. 2 - Esquema de produção de uma tinta para flexografia, rotogravura e vernizes..	22
Figura 4. 3 - Distribuição em percentagem, dos resíduos produzidos pela Sintigraf, no ano de 2016.....	24
Figura 4. 4 - Cromatogramas obtidos na análise por cromatografia gasosa: a) efluente aquoso e b) lama.....	27
<i>Capítulo 6</i>	
Figura 6. 1 - Centrífuga para separação sólidos-líquidos com descarga da fase líquida por gravidade [68].	38
Figura 6. 2 - Filtro prensa 10 placas [69].	39
Figura 6. 3 - Representação do potencial Zeta de uma partícula coloidal (adaptado) [76].	41
Figura 6. 4 - Aplicação dos diferentes tipos de processos de separação por membranas [77].	43
Figura 6. 5 - a) Efluente bruto e b) Efluente diluído 100 vezes.	47
Figura 6. 6 - Ensaio para a determinação do pH ótimo: gobelé B com um pH de 7,6 e gobelé E com pH de 7,17.....	48
Figura 6. 7 - Representação gráfica dos valores de turvação obtidos em função do pH.....	49
Figura 6. 8 - Representação gráfica dos resultados de CQO em função do pH.....	50
Figura 6. 9 - Eficiências de remoção para os parâmetros de turvação e CQO.	50
Figura 6. 10 - Ensaio após Jar Test para a determinação da dosagem de coagulante ótima.	52

Figura 6. 11 - Ensaio para a determinação da dosagem de coagulante ótima: a) gobelé B com 1 mL de coagulante; b) gobelé D com 1,2 mL.	52
Figura 6. 12 - Vista de cima da sedimentação das partículas para a determinação da dosagem de coagulante ótima: a) 1 mL (gobelé B) e b) 1,2 mL (gobelé D).....	53
Figura 6. 13 - Representação gráfica da turvação em função do volume de coagulante ótimo.	54
Figura 6. 14 - Representação gráfica da CQO em função do volume de coagulante adicionado.	54
Figura 6. 15 - Eficiências de remoção para cada ensaio.	55
Figura 6. 16 - Ensaio de coagulação/floculação com o sobrenadante do efluente com os seguintes volumes de coagulante: a) 5 mL; b) 8 mL e c) 10 mL.	57
Figura 6. 17 - Cones Imhoff para a medição do volume de lamas gerado: a) ensaio com 5 mL de coagulante; b) ensaio com 8 mL de coagulante; c) ensaio com 10 mL de coagulante.	58
Figura 6. 18 - Esquema da unidade de tratamento para os efluentes aquosos.	61
Figura 6. 19 - Esquema global do tratamento de efluentes aquosos.	63

ÍNDICE DE TABELAS

Capítulo 4

Tabela 4. 1 - Origens dos diversos resíduos gerados pela atividade produtiva da Sintigraf, para o ano de 2016.	23
Tabela 4. 2 - Classificação dos resíduos, definição e respetivo código LER e operação.	25
Tabela 4. 3 - Parâmetros avaliados na caracterização dos resíduos, respetivo método, referência e equipamento utilizado.	26
Tabela 4. 4 - Resultados da caracterização dos efluentes aquosos e das lamas produzidas pela Sintigraf.	26
Tabela 4. 5 - Compostos presentes nas amostras de resíduos analisados por cromatografia gasosa.	28

Capítulo 5

Tabela 5. 1 - Valores limite de lixiviação [63].	36
-------------------------------------------------------	----

Capítulo 6

Tabela 6. 1 - Caracterização do efluente bruto e respetivo sobrenadante e comparação com os respetivos VLE [33].	46
Tabela 6. 2 - Eficiências de remoção obtidas no ensaio com pH ótimo.	51
Tabela 6. 3 - Resultados obtidos para o ensaio em condições ótimas, o efluente diluído em 100 vezes e respetivo VLE.	56
Tabela 6. 4 - Volume de lamas e alumínio residual para os ensaios em condições ótimas com o sobrenadante do efluente.	58
Tabela 6. 5 - Eficiências de remoção para o ensaio com o sobrenadante do efluente.	59
Tabela 6. 6 - Resultados obtidos para o ensaio A, eficiência de remoção para cada parâmetro e respetivos VLE.	60
Tabela 6. 7 - Medidas do tanque e outros dados.	62
Tabela 6. 8 - Classificação da lama 1 e 2 com respetivo código LER.	64
Tabela 6. 9 - Custos e ganhos.	65
Tabela 6. 10 - Custo de investimento e operação.	66
Tabela 6. 11 – Poupanças no consumo de água, gestão de efluentes aquosos e lamas. ...	67

NOMENCLATURA

APA	Agência Portuguesa do Ambiente
BG	Butilglicol
CBO	Carência Bioquímica de Oxigénio
CE	Comissão Europeia
CIRVER	Centros integrados de recuperação, valorização e eliminação de resíduos
COD	Carbono Orgânico Dissolvido
COV	Compostos Orgânicos Voláteis
CQO	Carência Química de Oxigénio
DDB	Diamante Dopado com Boro
DISEST	Dissertação/Estágio
DSC	Calorimetria Diferencial de varrimento
IDI	Investigação, desenvolvimento e inovação
INPI	Instituto Nacional de Propriedade industrial
ISEP	Instituto Superior de Engenharia do Porto
LER	Lista Europeia de Resíduos
MEK	Metil-etil-cetona
MF	Microfiltração
MTD	Melhores técnicas disponíveis
NF	Nano-filtração
OI	Osmose Inversa
PAC	Policloreto de alumínio
PDADMAC	Cloreto de poli-(dialildimetilamónio)
PERH	Plano Estratégico de Resíduos Hospitalares
PERSU	Plano Estratégico de Resíduos Sólidos Urbanos

PESGRI	Plano Estratégico dos Resíduos Industriais
PM	1-metoxi-2-propanol
PNAPRI	Plano Nacional de Prevenção de Resíduos Industriais
PNGR	Plano Nacional de Gestão de Resíduos
PVC	Policloreto de vinilo
RIP	Resíduos Industriais Perigosos
SBR	<i>Sequential Batch Reactor</i>
SDT	Sólidos dissolvidos totais
SS	Sólidos suspensos
SST	Sólidos suspensos totais
ST	Sólidos totais
TGA	Termogravimetria
UF	Ultrafiltração
UV	Ultravioleta
VLE	Valor Limite de Emissão

1. INTRODUÇÃO

1.1. ENQUADRAMENTO

O presente trabalho foi realizado no âmbito da disciplina de Dissertação/Estágio (DISEST) do segundo ano curricular do mestrado em Engenharia Química, no ramo de Tecnologias de Proteção Ambiental, pelo Instituto Superior de Engenharia do Porto (ISEP). Esta foi desenvolvida na empresa Sintigraf II, ao longo do 2º semestre do ano letivo de 2016/2017.

Nos dias de hoje, existe uma crescente preocupação com o impacto ambiental que os resíduos produzidos pelo Homem (urbanos, domésticos, industriais, entre outros) têm no meio ambiente. Estes colocam em risco não só o ambiente onde são depositados, mas também, todas as formas de vida existentes na Natureza. Devido à crescente consciencialização de todas as consequências desta deposição sem controlo, existem leis, normas e guias de boas práticas que permitem uma gestão adequada dos resíduos produzidos.

De acordo com o Artigo n.º 7, do Decreto-Lei n.º 73/2011, de 17 de junho [1] é definido o princípio da hierarquia para a gestão dos resíduos. A gestão baseia-se num princípio que dá preferência à prevenção e redução da produção de resíduos, reutilização, reciclagem, valorização e só por último, e menos desejada, a eliminação do resíduo.

1.2. TEMA E OBJETIVOS DA DISSERTAÇÃO

A presente dissertação incidiu sobre o estudo dos resíduos produzidos pela Sintigraf II, tendo em vista a aplicação de técnicas que permitam a sua prevenção, redução, recuperação, reciclagem, valorização ou tratamento. Este tema surge devido à crescente preocupação por parte das indústrias sobre os resíduos por elas gerados. A aplicação de medidas traduz-se num impacto positivo na economia de uma empresa. Também o tratamento dos resíduos, como alternativa à sua eliminação, poderá ser uma vantagem para a empresa.

Inicialmente foi realizado um inventário, dos diferentes resíduos produzidos e respetivas quantidades. Esta primeira abordagem, permitiu a sua classificação de acordo com a lista europeia de resíduos (LER) bem como as respetivas medidas a aplicar. Seguidamente, procedeu-se à caracterização dos resíduos mais significativos, que neste caso, se verificou serem os efluentes aquosos e lamas. A sua caracterização permitiu um conhecimento mais detalhado dos resíduos de forma a serem consideradas diferentes técnicas para o seu tratamento e possíveis alternativas de reutilização durante o processo de produção.

1.3. A EMPRESA: SINTIGRAF II

A Sintigraf II – Tintas Gráficas S.A. (Figura 1.1) é uma empresa com uma vasta experiência no sector industrial de tintas de impressão. Foi criada no ano de 1986 e encontra-se sediada em Fânzeres, Gondomar. Atualmente, a Sintigraf está inserida numa quota notável de mercado na área das tintas de impressão para aplicação por flexografia, rotogravura e serigrafia, e tintas de ultravioleta e cura ácida.

De forma a aumentar a competitividade, a empresa iniciou em 2003 um processo de remodelação, apostando na reorganização industrial.

A marca Sintigraf encontra-se registada pelo Instituto Nacional de Propriedade Industrial (INPI). Em 2005 implementou um Sistema de Gestão de Qualidade de acordo com a norma NP EN 9001; no entanto, em 2016 esta foi revogada estando já em vigor a NP EN ISO 9001:2015. Em 2015, a empresa apostou na metodologia *Kaizen* de forma a garantir uma melhoria contínua e funcionar como uma fonte de inovação e competitividade. Atualmente, encontra-se acreditada no âmbito do desempenho inovador em sistemas de gestão da investigação, desenvolvimento e inovação de acordo com a norma Portuguesa NP 4457.

A Sintigraf II produz tintas e vernizes de impressão que podem ser utilizados em diversas aplicações, tais como: sacos de papel, plástico e de rafia, etiquetas, cápsulas de alumínio e PVC, pacotes de açúcar, embalagens alimentares, caixas de cartão, tecido, entre outros [2].



Figura 1. 1 - Logótipo da Sintigraf II.

1.4. ORGANIZAÇÃO DO RELATÓRIO

No primeiro capítulo foi efetuada a apresentação do tema da dissertação bem como o seu enquadramento. Para além disso, foram definidos os objetivos a desenvolver na dissertação. Neste capítulo foi apresentada a empresa, dando a conhecer breves notas sobre a sua história, setor industrial em que está inserida e as aplicações dos seus produtos. O capítulo termina com a descrição da organização da estrutura da dissertação.

O capítulo 2 incide sobre a composição, características e tipos de tintas de impressão existentes no mercado. Este termina com a apresentação dos três métodos de impressão para quais as tintas de impressão produzidas pela Sintigraf se destinam.

No terceiro capítulo são enumerados os impactos ambientais da indústria das tintas e vernizes. O capítulo encerra com a enumeração dos princípios da gestão de resíduos e a legislação em Portugal aplicada a resíduos e resíduos industriais.

No capítulo 4 é apresentado o projeto a desenvolver na Sintigraf e ainda, descritas as atividades da Sintigraf, os seus produtos e respetivos processos de produção. Neste capítulo são enumerados os diferentes compostos utilizados de forma mais regular pela Sintigraf na produção das suas tintas e vernizes. Também são apresentados os resíduos gerados pela Sintigraf, bem como a sua classificação de acordo com a lista europeia de resíduos (LER). Este termina com a caracterização dos resíduos mais relevantes da Sintigraf (lamas e efluentes aquosos).

No capítulo 5 são descritas várias medidas para a gestão de resíduos tendo em vista a prevenção, minimização, reutilização, reciclagem, valorização de resíduos, assim como possíveis técnicas de tratamento aplicáveis aos efluentes aquosos e às lamas produzidas pela Sintigraf.

No sexto capítulo são selecionadas as metodologias mais adequadas para o tratamento dos efluentes aquosos e lamas produzidos pelo setor de tintas e vernizes, com uma breve descrição das mesmas. Neste capítulo foi apresentada a descrição experimental, resultados e discussão obtidos pela aplicação de um ensaio de coagulação/floculação ao efluente aquoso após sedimentação. No mesmo capítulo é sugerida uma instalação para o tratamento do efluente aquoso por coagulação/floculação, em contexto industrial. Este termina com a análise de custos inerentes aos tratamentos sugeridos para ambos os resíduos.

A dissertação termina com o capítulo 7 onde são apresentadas as conclusões deste trabalho.

2. TINTAS DE IMPRESSÃO

2.1. COMPOSIÇÃO E CARACTERÍSTICAS

As tintas fazem parte do desenvolvimento da humanidade, uma vez que desde os primórdios da história foram sempre um veículo importante de comunicação, mantendo-se até aos dias de hoje [3]. Uma tinta é uma mistura complexa, líquida ou pastosa que é utilizada para revestir, decorar e proteger uma determinada superfície [4]. Atualmente, existem várias fórmulas de tintas no mercado adequadas a diferentes substratos, métodos de aplicação e de secagem [5]. São misturas estáveis compostas por diversos componentes [6] que são apresentados na Figura 2.1.

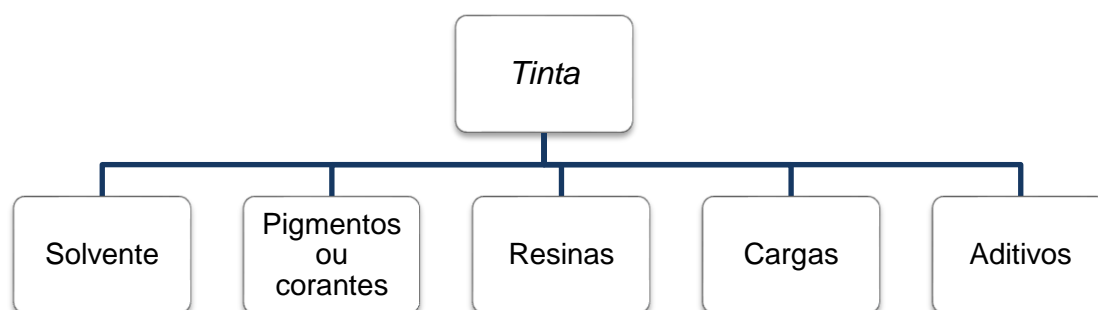


Figura 2. 1 - Esquema dos diferentes componentes de uma tinta.

O solvente de uma tinta pode ser água, dando origem a uma tinta de base aquosa, ou compostos orgânicos, geralmente álcoois e ésteres, resultando uma tinta de base solvente.

Para conferir cor a uma tinta são utilizados pigmentos ou corantes. Os pigmentos apresentam-se sob a forma de um pó insolúvel. Detêm alto índice de refração sendo que as suas propriedades dependem da estrutura química e de fatores físico-químicos (cristalização, dispersão, entre outros) [7]. Podem ser aplicados pigmentos inorgânicos ou orgânicos. Os pigmentos inorgânicos permitem obter uma tinta com uma boa cobertura, aspeto mate, boa solidez à luz e variável solidez ao calor. Os orgânicos têm um bom poder tintorial (boa cobertura), alto brilho e uma solidez à luz e ao calor variável. O tipo de pigmento a utilizar depende do resultado que se pretende obter pela aplicação da tinta [7].

Os corantes são compostos orgânicos, solúveis e com baixo índice de refração. Apresentam elevado poder tintorial, solidez variável à luz, temperatura e alto brilho.

As resinas são um componente fundamental para a produção de uma tinta, sendo utilizadas para a formação do verniz que corresponde à junção da resina com o solvente escolhido e respetivos aditivos. Estas podem-se encontrar no estado sólido ou líquido. O tipo

de resina empregue define o tipo de tinta, podendo esta ser alquídica, vinílica, acrílica, nitrocelulósica, entre outras (consultar secção 2.2). Este componente é responsável pela aderência da tinta ao substrato e pelas propriedades da película formada [8].

Um outro constituinte das tintas são as cargas, que correspondem a certos minerais (de uso industrial), cujo objetivo é conferir características específicas de granulometria, reologia e aumento de transferência. Estes são utilizados também por razões económicas e permitem a melhoria de certas propriedades como cobertura, resistência ao calor, abrasão, entre outras [5].

Os aditivos têm como função melhorar a qualidade da tinta em diversos aspetos, tais como a sua dureza, aderência e resistência física e química. Da composição total da fórmula da tinta, os aditivos não excedem mais de 5 % da composição total, podendo ser divididos em quatro categorias, de acordo com a sua atuação:

i. **Aditivos de cinética:**

- catalisadores (aceleradores da velocidade das reações química através da diminuição da energia de ativação);

ii. **Aditivos de reologia:**

- espessantes;
- anti-escorrimento.

iii. **Aditivos do processo:**

- agentes anti-espuma e nivelantes;
- dispersantes (melhoram a dispersão dos pigmentos numa tinta);
- humectantes (em tintas de base aquosa melhoram a molhabilidade de cargas e pigmentos, facilitando a dispersão, surfactantes);
- plastificantes, promotores de adesão e ceras.

iv. **Aditivos de preservação:**

- biocidas (substâncias de prevenção/eliminação do crescimento de microrganismos);
- estabilizantes ultravioleta.

De acordo com a base da tinta são aplicados diferentes aditivos. Numa tinta de base aquosa são adicionados dispersantes, humectantes, agentes anti-espuma e biocidas. Nas tintas de base solvente são adicionados, por norma, dispersantes, anti-endurecimento, plastificantes, promotores de adesão e ceras [9].

2.2. TIPOS DE RESINAS

Uma tinta é classificada de acordo com o tipo de ligante (resina) que a constitui. As tintas mais usuais no mercado, são constituídas por resinas alquídicas, vinílica e acrílica [8]. A resina é a responsável pela película formada à superfície do substrato onde a tinta é aplicada. O resultado final depende das características físico-químicas da película formada. Assim sendo, de acordo com o resultado final pretendido e substrato, são várias as resinas possíveis de utilizar [10, 11]:

- i. **Acrílica** - polímeros formados pela polimerização de monómeros acrílicos e metacrílicos sendo que por vezes o estireno é co-polimerizado com estes monómeros. Da polimerização destes monómeros em base aquosa resultam emulsões acrílicas usadas nas tintas látex. Já a polimerização em solvente conduz para esmaltes termoconvertíveis ou em resinas hidroxiladas para cura com poli-isocianatos formando os poliuretanos acrílicos.
- ii. **Alquídicos** - são obtidos a partir de óleos naturais mais ao menos modificados por outras substâncias. Estes são ligantes que endurecem, ou seja, curam por policondensação interna ou com aminas reativas.
- iii. **Amínicos** – resultam da reação entre um aldeído e um derivado aminado (ureia, melamina). Normalmente são utilizados numa forma quimicamente alterada com uma resina compatível com grupos reativos.
- iv. **Derivados celulósicos** – são ligantes obtidos através da modificação da celulose, sendo a nitrocelulose a mais usada.
- v. **Derivados de borracha** – podem ser usadas borrachas naturais ou modificadores por cloração ou tratamento térmico. Apresentam uma elevada resistência à água sendo utilizados em ambientes corrosivos.
- vi. **Epoxídicos** – grupos epóxi das resinas que reagem por um mecanismo de adição com vários grupos químicos. Endurecem à temperatura ambiente ou em estufa, dependendo do tipo de composto com que reagiu.

- vii. **Fenólicos** – resultam da reação entre fenóis e aldeídos. Este ligante, devido a ser quebradiço e duro quando usado isoladamente, é normalmente combinado com outras resinas compatíveis.
- viii. **Ligantes naturais** – óleos secativos naturais ou resinas de árvores resinosas, que são muito utilizados na restauração de móveis.
- ix. **Poliésteres** – são obtidos a partir da reação entre poliácidos e poliálcoois. Não contêm derivados de óleos naturais. Estes ligantes curam (endurecem) por poli- condensação interna ou com aminas reativas.
- x. **Poliuretanos** – resultam da adição de compostos com grupos isocianato com funções reativas. A reação ocorre à temperatura ambiente, sendo necessário preparar a mistura dos dois componentes imediatamente antes da sua utilização.
- xi. **Vinílica** – as emulsões vinílicas são obtidas a partir da emulsão em base aquosa do acetato de vinilo com diferentes monómeros (acrilato de butilo, di-butil maleato, entre outros). Estas são utilizadas nas tintas látex vinílicas e vinil-acrílicas.

2.3. MÉTODOS DE IMPRESSÃO

Atualmente é cada vez maior a necessidade de impressão em diversos substratos (papel, plásticos, alumínio, PVC, entre outros). As tintas de impressão são tintas formuladas para transferir ou reproduzir uma imagem para uma superfície [6]. Estas resultam da combinação de pigmentos/cargas com um verniz, de forma a ser possível a transferência para o substrato. A fórmula da tinta de impressão depende do método de impressão, substrato e do tipo de cura, ou seja, da forma de secagem (meio de oxidação, catalisadores ou por evaporação à temperatura ambiente) [6].

As tintas de impressão da Sintigraf II destinam-se essencialmente para aplicação por flexografia, rotogravura e serigrafia [2].

– Flexografia

A flexografia é um método de impressão que utiliza uma matriz maleável com alto relevo. A matriz de impressão é constituída por materiais flexíveis, como fotopolímeros ou borrachas, permitindo a impressão em superfícies planas [12]. Trata-se de uma técnica de impressão direta, com secagem rápida da tinta, ideal para altas tiragens e com uma boa qualidade na impressão com cor [13]. As saliências da matriz (clichê) estão dispostas sobre um cilindro de impressão que gira, transferindo tinta e pressionando-a sobre a superfície a ser impressa.

Na Figura 2.2 encontra-se o esquema de impressão por flexografia [14].

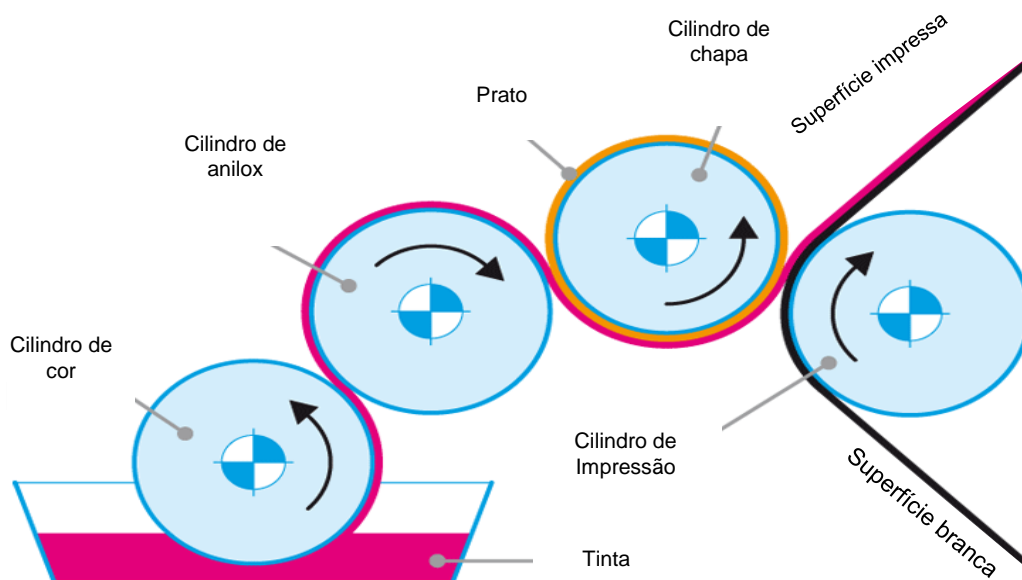


Figura 2. 2 - Processo de impressão por flexografia [29].

– Rotogravura

A rotogravura é uma técnica de impressão direta, com secagem rápida da tinta, velocidade rápida de impressão, grande resistência na tiragem e boa qualidade na impressão a cores [15]. O seu nome deriva das formas cilíndricas e rotativas que são utilizadas nas impressoras [16]. Esta técnica é aplicada utilizando baixos relevos que são gravados num cilindro revestido de aço ou cobre. A tinta fica alojada nestes relevos, alvéolos ou células, à medida que, num movimento rotativo, passa pelo tinteiro. O excesso de tinta do cilindro é retirado com o auxílio de uma lâmina (faca de raspagem), deixando a tinta apenas nos relevos e permitindo a impressão na superfície. Na Figura 2.3 encontra-se o esquema de impressão por rotogravura.

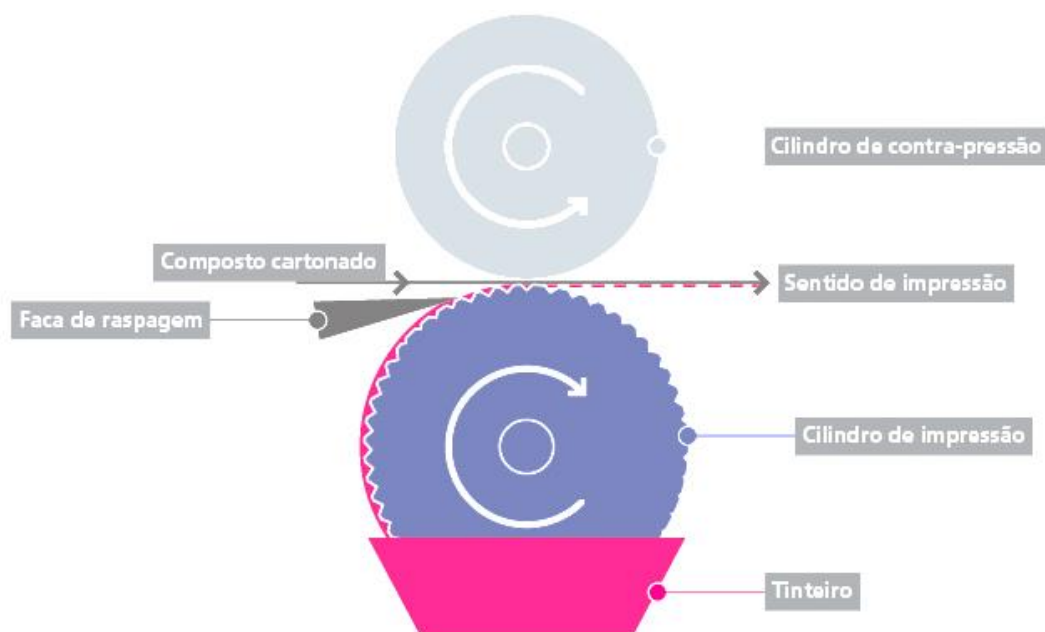


Figura 2. 3 - Esquema do processo de rotogravura [30].

A rotogravura é um método muito usado e eficiente para a impressão em superfícies plásticas e tecidos [15]. A viabilidade económica deste método dependerá do preço de produção de cada cilindro ou matriz, uma vez que as ranhuras da imagem a ser replicada têm que ser gravadas no cilindro de forma minuciosa.

– Serigrafia

A serigrafia, também conhecida como *silk-screen*, é a principal técnica utilizada para a estampagem em diversas superfícies tais como têxteis, vidros, alumínio, entre outros [17].

Esta técnica tem por base três etapas: a preparação de fotólitos, insolação da tela e a impressão. Na primeira etapa é desenhado a preto numa folha transparente (fotólito ou negativo) o desenho para impressão. De seguida, este é colocado sobre uma tela (matriz) na qual se coloca uma emulsão fotossensível que, por ação de luz UV, endurece as zonas do fotólito que não estão pintadas, tornando-as impermeáveis [18].

Por baixo da tela é colocado o material onde se pretende fazer a impressão. Utilizando uma raclete (espátula) é espalhada a tinta de impressão por toda a tela. A tinta passa pelos pontos permeáveis, fixando-se no material de impressão. Na Figura 2.4 encontra-se um esquema de impressão por serigrafia numa peça têxtil.

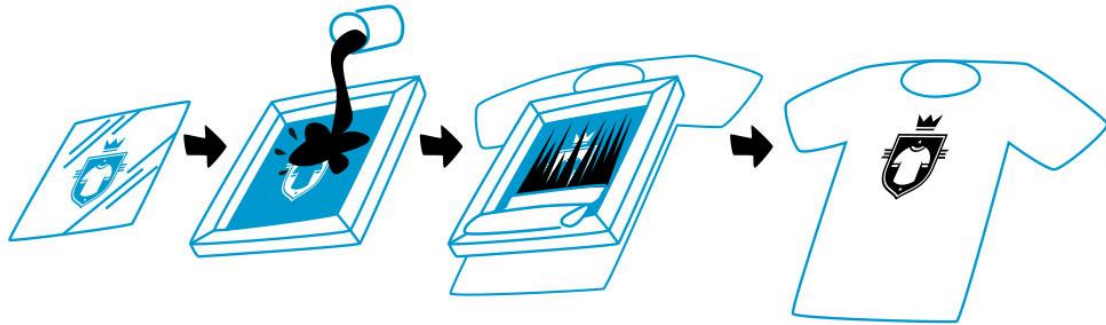


Figura 2. 4 - Esquema do processo de impressão em serigrafia [17].

3. GESTÃO AMBIENTAL

3.1. IMPACTO AMBIENTAL

A qualidade da água, do ar e do solo tem vindo a despertar interesse e preocupação na sociedade em geral, o que tem contribuído para que os diversos setores industriais estejam mais atentos a estas questões, fazendo alterações nos seus processos de modo a minimizar o impacto ambiental [19]. Para além disso, as obrigações legais são cada vez mais exigentes, contribuindo para estas alterações.

A indústria de produção de tintas e vernizes é uma das fontes de emissão de compostos orgânicos voláteis (COV) para a atmosfera. Ao longo do seu processo de fabrico são gerados resíduos sólidos (embalagens contaminadas de plástico, têxteis, papel e lama), efluentes aquosos, ruídos e vibrações [20].

– Emissões atmosféricas

As tintas de base solvente são constituídas por diversos solventes orgânicos voláteis à temperatura e pressão ambiente [21]. Estas tintas são neutras e apresentam um teor elevado, 50 a 70 %, de composto orgânicos voláteis (COV). Na atmosfera, os COV danificam a camada de ozono, contribuindo para diversas alterações climáticas (efeito estufa, aumento da temperatura, aumento do nível do mar, entre outras) [22].

As tintas de base aquosa apresentam-se como uma alternativa. No entanto, quando rejeitadas para o solo ou meio aquático provocam alterações do pH no meio recetor. Apesar dos incentivos e do apelo para a compra de um produto menos perigoso, as tintas de base aquosa são pouco procuradas. Os preços apresentados, comparativamente com as tintas de base solvente, são elevados bem como, os custos de tratamento. O menor poder de cobertura e baixo brilho em relação às tintas de base solvente, também as tornam menos atrativas [19].

De forma a reduzir a emissão dos compostos orgânicos voláteis, ao longo dos anos, as restrições em termos legislativos têm vindo a aumentar. O Decreto-Lei n.º 78/2004 de 3 de abril [23], também conhecido como “Lei do Ar”, estabelece o regime legal da prevenção e controlo da poluição atmosférica, sendo alterado pelo Decreto-Lei n.º 126/2006, de 3 de abril [24]. O Decreto-Lei n.º 127/2013, de 30 de agosto [25] transpôs a Diretiva da comunidade Europeia 2010/75/EU, de 24 de novembro [26], na qual é estabelecida o regime de monitorização das emissões industriais que utilizam solventes orgânicos que constam no Anexo V da diretiva, e cujo consumo seja superior ao previsto no Anexo VII da mesma. As instalações abrangidas pelo Decreto-Lei n.º 127/2013 estão sujeitas a um registo, sendo reportadas as alterações à Agência Portuguesa do Ambiente (APA) [27].

O Decreto-Lei n.º 181/2006, de 6 de setembro [28], que transpõe a Diretiva 2004/42/CE, de 21 de abril, relativa à limitação do teor de COV em tintas decorativas e vernizes, tintas para edifícios e todas as tintas presentes no Anexo I do Decreto-Lei. As obrigações descritas foram publicadas por Despacho n.º 22007/2009, de 2 de outubro. Este obriga e especifica a informação necessária a comunicar anualmente à APA sobre o teor de COV, que posteriormente é encaminhada para a Comissão Europeia (CE) [27].

Em determinadas fases do seu processo, como na pesagem e dispersão, são perdidas partículas dos pigmentos. Como tal, também fazem parte das emissões que podem existir numa indústria de tintas de impressão [20]. A monitorização da matéria particulada também se encontra abrangida pelo Decreto-Lei n.º 78/2004, de 3 de abril [23]. As partículas inaláveis são um dos poluentes atmosféricos mais graves para a saúde pública podendo-se acumular ao longo do sistema respiratório causando graves problemas a este nível. É importante a implementação de medidas de segurança que protejam os trabalhadores como a utilização de máscaras e o manuseamento dos pigmentos em locais fechados com dispositivos de exaustão adequados [29].

– Resíduos Sólidos

Os resíduos sólidos gerados numa indústria de tintas de impressão são embalagens contaminadas (metal, plástico e papel), têxteis contaminados e lamas [30].

As embalagens de diversos materiais são muito utilizadas na indústria de produção de tintas de impressão. As embalagens de metal e plástico correspondem aos resíduos onde são armazenadas as tintas de impressão, vernizes, resinas e outras matérias-primas. As embalagens de papel correspondem aos sacos de pigmentos e corantes. As embalagens são consideradas um resíduo perigoso devido às propriedades nocivas e tóxicas dos seus conteúdos. Algumas tintas podem conter metais pesados que quando depositadas incorretamente contaminam o solo e aquíferos subterrâneos [31].

Os têxteis que são utilizados nas operações de limpeza de equipamentos são também eles um resíduo da indústria das tintas de impressão. À semelhança das embalagens, estes são resíduos perigosos uma vez que após as operações de limpeza, os têxteis ficam contaminados com restos de tintas, solventes, entre outros compostos [32].

Os produtos que não se encontram em conformidade com os parâmetros de qualidade estabelecidos são descartados. Os resíduos de tintas de base solvente apresentam substâncias perigosas sendo necessário um cuidado especial com este resíduo para que este seja encaminhado para o destino mais adequado [20]. Existem soluções para a recuperação

de solvente a partir destes resíduos que a Sintigraf já aplica há vários anos (consultar secção 5.3).

– **Efluentes aquosos**

Os efluentes aquosos resultam das operações de limpeza e lavagem dos equipamentos de produção de tintas de base aquosa [20]. Estes representam uma grande parte dos resíduos totais produzidos. Os efluentes resultantes da produção de uma tinta de base aquosa podem apresentar elevadas concentrações de azoto, matéria orgânica (medida através da CQO), sólidos suspensos totais, bem como cor intensa. É importante avaliar o efluente de forma a verificar se este pode ser descartado na rede pública de drenagem de águas residuais. Caso não se encontre em conformidade com o Decreto-Lei n.º 236/98, de 1 de agosto [33], deve ser sujeito a um pré-tratamento ou tratamento com vista à sua reutilização ou redução dos parâmetros até ao valor limite estabelecido, ou ser enviado para uma estação de tratamento de efluentes [30].

– **Ruído e vibrações**

A indústria de tintas e vernizes possui diversos equipamentos ao longo da linha de produção que são geradores de ruído e vibrações, como agitadores, compressores, entre outros. Embora esta indústria não seja uma das que apresenta maior produção de ruído, este pode ser diminuído através do isolamento dos equipamentos e utilização de bases anti-vibratórias [20].

– **Consumo de matérias-primas, energia e água**

O impacto ambiental de uma indústria não consiste só em avaliar os resíduos que esta produz, mas também é necessário avaliar os seus consumos. A indústria das tintas de impressão e vernizes tem como principais consumos as matérias-primas (contendo substâncias perigosas), energia e água [20].

As matérias-primas utilizadas pela indústria das tintas de impressão e vernizes são solventes, pigmentos, resinas, entre outros. Alguns destes compostos possuem propriedades tóxicas, irritantes e inflamáveis, o que constitui um risco acrescido não só para os trabalhadores que os manuseiam, como também para o meio ambiente. É importante conhecer e compreender as fichas de segurança de cada uma das matérias-primas para que a segurança e o ambiente sejam salvaguardados [5].

O setor de produção de tintas e vernizes não é considerado uma das indústrias que mais consomem energia [34]. Esta utiliza diversos equipamentos elétricos para produzir uma

tinta ou verniz, desde agitadores, misturadores, dispersores. Para além dos equipamentos que fazem parte da linha de produção são utilizados compressores, secadores de ar e recuperadores de óleo associados ao funcionamento dos compressores. O consumo de energia elétrica é o principal gasto energético, sendo monitorizado regularmente o seu consumo [5].

Numa unidade fabril de produção de tintas e vernizes a água é um dos principais consumos da instalação. Grande parte da água utilizada destina-se para as operações de limpeza e fabrico de tintas de base aquosa [5]. O uso excessivo deste recurso natural gera um volume muito grande de efluentes aquosos. Uma vez que a água é um recurso vital, é fundamental que o seu consumo seja racional [35].

3.2. ENQUADRAMENTO LEGAL

O Plano Nacional de Gestão de Resíduos (PNGR) consiste numa medida política ambiental que visa a preservação dos recursos naturais e outras estratégias ambientais. Este engloba todo o tipo de resíduos de diversas origens [36].

Segundo o Decreto-Lei n.º 71/2016, de 4 de novembro [37], que estabelece a sétima alteração do Decreto-Lei n.º 178/2006 [38], de 5 de setembro que transpõe a Diretiva n.º 2008/98/CE do Parlamento Europeu e do Conselho, resíduo é definido como “qualquer substâncias ou objeto de que o detentor se desfaz ou tem intenção ou obrigação de se desfazer”.

A aplicação de medidas e a gestão de resíduos mais adequada vai de encontro às preocupações ambientais relacionadas com o desequilíbrio dos ecossistemas, pondo em causa a sustentabilidade [36]. A Agência Portuguesa do Ambiente (APA) é a entidade que atualmente acompanha e assegura o cumprimento de todas as políticas ambientais em vigor em Portugal [36].

As orientações estratégicas do PNGR de 2014 estabelecem metas para os resíduos urbanos, hospitalares e industriais até ao ano de 2020. Este foi aprovado em Conselho de Ministros a 31 de dezembro de 2014 e publicado em Diário da República no dia 16 de março de 2015. Igualmente conhecido como o PNGR 2014-2020, este promove a prevenção e gestão dos resíduos num modelo de economia circular, de forma a que exista uma maior eficiência na utilização dos recursos naturais [39].

O PNCR considera como prioritário a aplicação das melhores técnicas disponíveis (MTD) dando prioridade à prevenção e redução, reutilização, reciclagem, valorização e por último, e menos desejável, a eliminação do resíduo. Na Figura 3.1, encontra-se a hierarquia estabelecida para a gestão de resíduos [40].



Figura 3. 1 - Hierarquia para a gestão de resíduos [40].

Uma eficaz gestão de resíduos envolve um conjunto de atividades, desde técnicas, administrativas e financeiras para a recolha, transporte, tratamento, valorização e eliminação dos resíduos. O planeamento, fiscalização e a monitorização dos locais de depósito são operações também fundamentais [41]. Estas operações devem ser aplicadas de uma forma ambientalmente correta, por agentes devidamente autorizados ou registados para o efeito. Todas as operações que não estejam licenciadas, tais como o abandono de resíduos, incineração, tratamento, descarga incorreta, são expressamente proibidas [41].

Os Planos Estratégicos de Resíduos em vigor em Portugal, para os vários tipos de resíduos, tal como foi mencionado anteriormente, são os seguintes [42]:

- Plano Estratégico de Resíduos Sólidos Urbanos (PERSU);
- Plano Estratégico dos Resíduos Hospitalares (PERH);
- Plano Nacional Estratégico dos Resíduos Industriais (PESGRI);

Uma vez que a presente dissertação tem como foco o estudo de resíduos de origem industrial, dos planos estratégicos existentes para resíduos será abordado apenas o Plano Estratégico dos Resíduos Industriais (PESGRI).

Um resíduo industrial, de acordo com o Decreto-Lei n.º 71/2016, 4 de novembro [37], é definido como “resíduo gerado em processos produtivos industriais, bem como o que resulte das atividades de produção e distribuição de eletricidade, gás e água”.

O PESGRI foi aprovado pelo Decreto-Lei n.º 89/2002, de 9 de abril [43] originando o Plano Nacional de Prevenção de Resíduos Industriais (PNAPRI). Estes planos dão prioridade à redução de resíduos industriais com substâncias perigosas, com constante monitorização, deposição em centros integrados de recuperação, valorização e eliminação de resíduos perigosos (CIRVER) [44].

Os resíduos perigosos, apesar da sua origem ser maioritariamente do setor industrial, também são encontrados no setor da saúde, agricultura, comércio e até doméstico. Os resíduos que são considerados perigosos são os definidos no Decreto-Lei n.º 178/2006, de 5 de setembro [38], com redação no Decreto-Lei n.º 71/2016, 4 de abril [37] como um “resíduo que apresenta uma ou mais características de perigosidade constantes do Regulamento (UE) n.º 1357/2014, da Comissão, de 18 de dezembro de 2014” [37]. Estes constam na Lista Europeia de Resíduos (LER) estando assinalados com um asterisco (*).

A Lista Europeia de Resíduos surgiu devido à necessidade de conformidade e compreensão entre os países membros da comunidade europeia, relativamente aos resíduos. A LER foi publicada pela Decisão 2014/955/EU, da Comissão, de 18 de dezembro [45]. É constituída por 20 capítulos, numerados de 01 a 20, que correspondem a diferentes áreas de atividades geradoras de resíduos e cada capítulo está dividido em vários subcapítulos, em que o código de um resíduo corresponde a 6 dígitos no total [45].

Para além da atribuição do código LER, no Anexo III desta lista encontram-se discriminadas as operações de gestão para os resíduos, tendo em conta o seu destino final. As operações dividem-se em: operações de valorização (identificadas pela letra R) e operações de eliminação (identificadas pela letra D) [46].

4. PROJETO NA SINTIGRAF II

4.1. ATIVIDADE DA EMPRESA

A Sintigraf é uma empresa do setor de produção de tintas e vernizes. Esta labora num turno diário de 8 horas, cinco dias por semana. Associados à produção estão interligados os departamentos de controlo de qualidade e o departamento de investigação e desenvolvimento (IDI). Estes três pilares funcionam em simbiose, de forma a garantir um produto de qualidade e de acordo com as necessidades do cliente.

No ano de 2016 a Sintigraf produziu cerca de 1 277 455 kg de tintas de impressão, ao qual 70,2 % correspondeu a tintas de base solvente e o restante, 29,8 %, a tintas de base aquosa. Em relação ao ano de 2015, existiu um ligeiro aumento na procura das tintas de base aquosa, no entanto este aumento não foi significativo ao nível do mercado. No primeiro trimestre do ano corrente de 2017, a Sintigraf registou uma produção de 75 % de tintas solvente e 25 % de tintas de base aquosa.

4.1.1. Produtos Sintigraf

A Sintigraf produz tintas de impressão para várias aplicações, sendo maioritariamente para flexografia, rotogravura e serigrafia. Para além das tintas de impressão de base aquosa e base solvente, são produzidos alguns aditivos necessários para a produção da tinta.

As tintas produzidas são primeiramente formuladas no laboratório de investigação, de acordo com as necessidades do cliente. Posteriormente é dada a ordem de fabrico para a sua produção.

O laboratório de controlo de qualidade intervém em determinadas fases do processo de produção. Em determinadas etapas da sua produção são recolhidas amostras de tinta para a realização dos ensaios necessários. São avaliados parâmetros de qualidade, tais como cor, viscosidade, aderência e brilho. Relativamente à cor, quando necessário esta pode ser confrontada com a amostra inicial em suporte de papel obtida na produção industrial.

Tendo em conta o método de aplicação da tinta, são realizados outros ensaios adicionais. Quando se trata de uma tinta de base aquosa, além dos testes mencionados anteriormente, são analisados parâmetros como o pH, resistência à abrasão, espuma e resistência à água. No que diz respeito às tintas de base solvente, adicionalmente, são realizados ensaios de secagem, termocolagem, resistência ao calor e ensaios de deslizamento. Se os resultados dos testes cumprirem os requisitos de qualidade estipulados,

é retirada uma amostra de aproximadamente 100 g para guardar em arquivo e dada a ordem para que o processo de fabrico continue.

4.1.2. Constituintes das tintas de impressão

As tintas produzidas na Sintigraf são compostas, essencialmente, pelos constituintes já descritos no Capítulo 2. São obtidas pela mistura de um pigmento/corante e um verniz, sendo a proporção dos restantes componentes variável. Nas tintas de base aquosa o ligante utilizado (resina) pela Sintigraf é de origem acrílica. Para as tintas de base solvente a Sintigraf utiliza resinas de nitrocelulose, vinílicas, epóxi, poliamidas, poliuretano ou acrílicas.

Na Sintigraf são adicionados vários aditivos de forma a melhorar a qualidade de uma tinta. Nas tintas de base aquosa são usados os anti-espuma, fungicidas, molhantes, espessantes e ceras. Às tintas de base solvente são adicionados silicones, plastificantes, ceras e promotores de adesão.

4.2. LINHA DE PRODUÇÃO

A produção de uma tinta de impressão envolve uma série de etapas até à obtenção do produto final. Uma tinta de impressão, de forma geral, é obtida pela mistura de um concentrado (verniz e pigmentos/corante) com os respetivos aditivos, solventes e cargas. Numa primeira fase, a Sintigraf produz os vernizes necessários para a produção do concentrado, sendo por último obtida a tinta de impressão. Para a produção de um concentrado de tinta, segue-se o esquema da Figura 4.1.

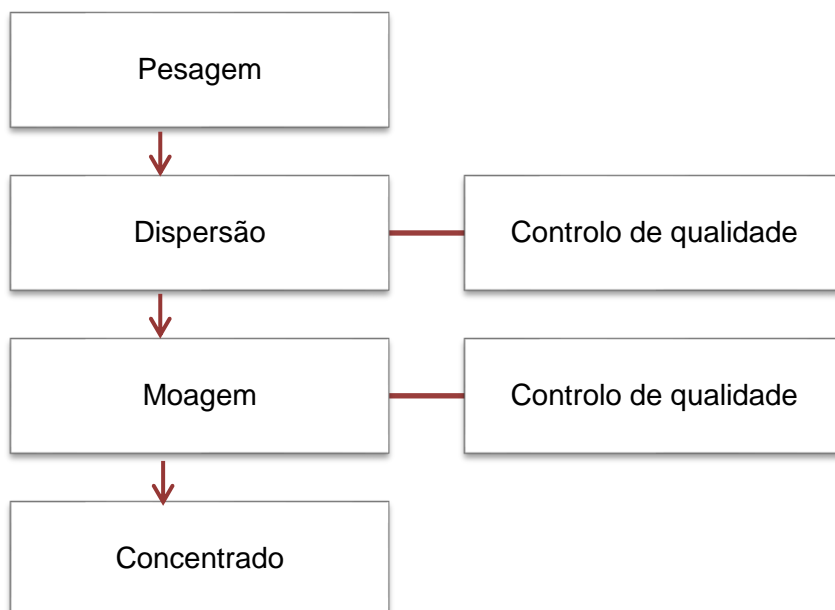


Figura 4. 1 - Esquema de produção de um concentrado.

A primeira etapa consiste na pesagem dos pigmentos/corantes escolhidos, resina e solvente. Esta pode ser manual ou automática utilizando um misturador automático (*Ink maker*). Antes e após a dispersão dos pigmentos é retirada uma amostra do concentrado para análise no laboratório do controlo de qualidade, onde se procedem aos testes enumerados no ponto 4.1.1.

A mistura é posteriormente transferida para um moinho, com o objetivo de reduzir ao máximo o tamanho das partículas dos pigmentos. O tempo de moagem é variável dependendo dos resultados da análise pelo controlo de qualidade. Por fim, obtém-se o concentrado para a preparação de uma tinta.

Caso se pretenda produzir uma tinta de flexografia ou rotogravura, o esquema de produção é o apresentado na Figura 4.2. Para a produção de vernizes também são estas as etapas a considerar.

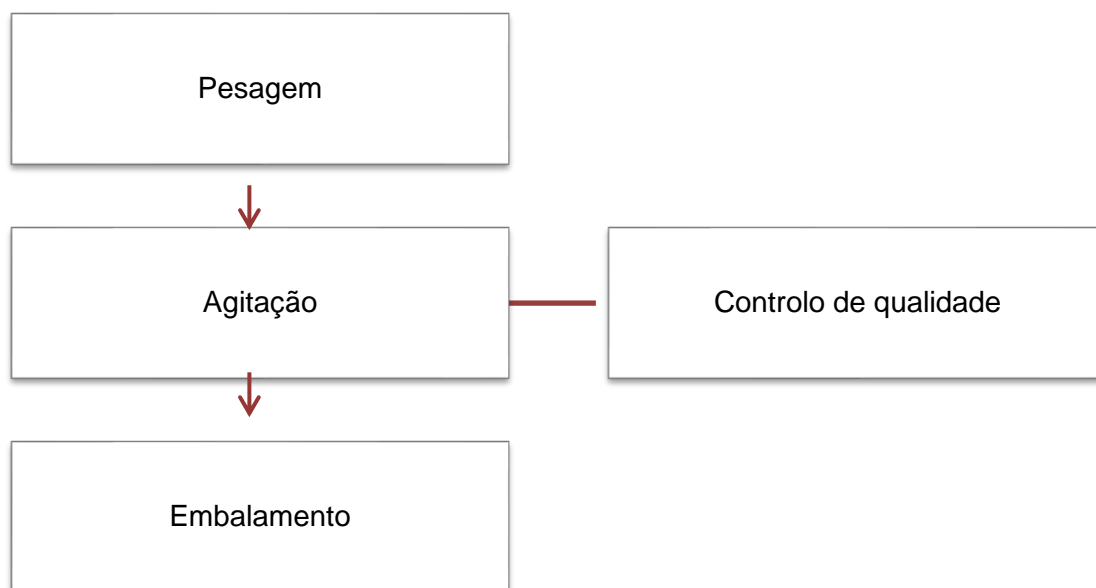


Figura 4.2 - Esquema de produção de uma tinta para flexografia, rotogravura e vernizes.

Após a pesagem dos concentrados, vernizes, aditivos e solventes é feita a mistura dos vários constituintes por agitação, sendo a tinta resultante posteriormente submetida a um controlo de qualidade. Após o parecer positivo do laboratório a tinta é embalada.

O esquema de processo de fabrico é o mesmo quer se trate de uma tinta de base aquosa ou solvente. Se a pesagem for manual é necessário filtrar a mistura, antes do seu embalamento, para remover as partículas de maior dimensão que possam estar presentes, de forma a garantir a homogeneidade ao produto final. Relativamente às tintas para aplicação por serigrafia, o esquema de produção é idêntico ao apresentado na Figura 4.2. No entanto, neste caso é necessário, após a agitação, a tinta passar num tricilindro para ser homogeneizada e depois embalada.

4.3. RESÍDUOS PRODUZIDOS

Das atividades da Sintigraf, resultam quatro tipos de resíduos: papel e têxteis contaminados, plásticos, efluentes aquosos e lamas. Estes são obtidos ao longo da linha de produção e dos diversos trabalhos de limpeza, manutenção dos equipamentos e material de trabalho.

A Sintigraf, no ano de 2016, gerou no total cerca de 67 toneladas de resíduos. Na Tabela 4.1 encontram-se as quatro categorias de resíduos produzidos, a sua proveniência e as respetivas quantidades produzidas, para o ano de 2016.

Tabela 4. 1 - Origens dos diversos resíduos gerados pela atividade produtiva da Sintigraf, para o ano de 2016.

Resíduos	Origem	Quantidade (ton)
Papel e têxteis contaminados	<ul style="list-style-type: none"> - Sacos que contêm pigmentos; - Têxteis para limpeza dos equipamentos e material de trabalho. 	4,189
Plásticos	<ul style="list-style-type: none"> - Embalagens de pigmentos, corantes, vernizes, resinas e aditivos. 	1,438
Efluentes aquosos	<ul style="list-style-type: none"> - Resíduos de lavagem dos equipamentos (pás de agitação, moinho, dispersores da <i>Ink maker</i>, entre outros) utilizados para produção de tintas em base aquosa; - Efluentes de lavagem de vasilhames; - Resíduos de ensaios dos laboratórios (IDI e controlo e qualidade) com origem em tintas em base aquosa; - Águas das chuvas. 	54,795
Lamas	<ul style="list-style-type: none"> - Resíduos de lavagem dos equipamentos utilizados na produção de tintas em base solvente; - Resíduos de recuperação de solvente; - Resíduos de ensaios dos laboratórios (IDI e controlo e qualidade) provenientes de tintas em base de solvente. 	6,618
Total		67,04

A quantidade de resíduos gerada anualmente varia de acordo com a produção de tintas, uma vez que existem alterações das quantidades de produção de ano para ano. Na Figura 4.3 está representada a distribuição por percentagem dos resíduos gerados em 2016 pela Sintigraf, de acordo com a Tabela 4.1.

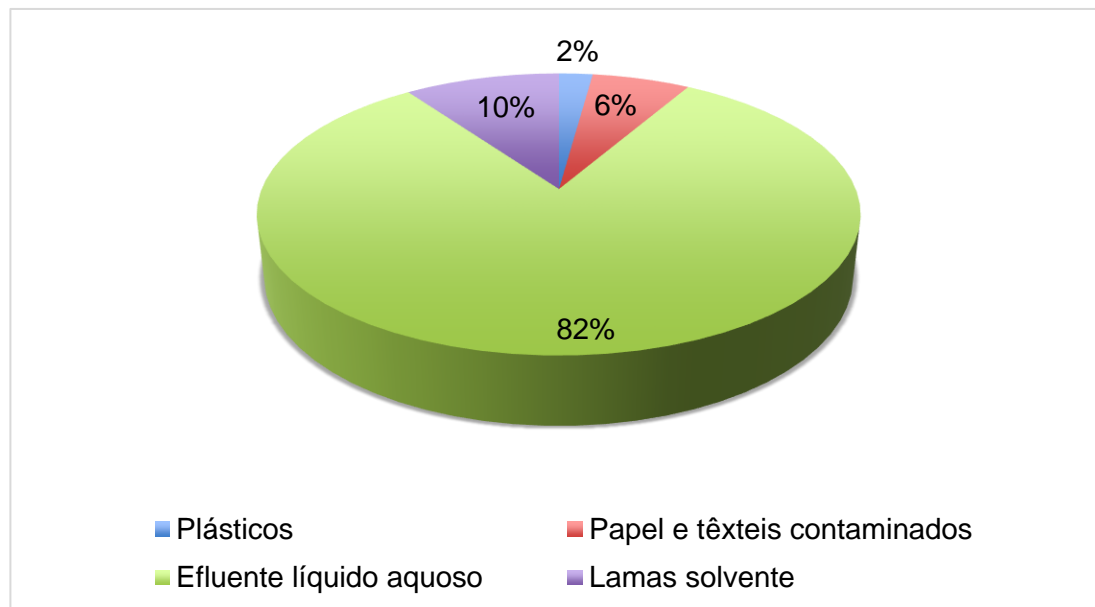


Figura 4. 3 - Distribuição em percentagem, dos resíduos produzidos pela Sintigraf, no ano de 2016.

Como é possível verificar pela análise do gráfico da Figura 4.3, os efluentes aquosos representam a maior parte dos resíduos produzidos (82 %) em conjunto, os resíduos de papel e têxteis contaminados, plásticos e lamas representam apenas 18 % do total.

Anualmente são realizadas várias recolhas destes resíduos por uma empresa devidamente licenciada para o efeito que dá o destino adequado a cada resíduo. No ano de 2016, foram efetuadas três recolhas resultando num custo de 12 289,77 € para a Sintigraf.

4.3.1. Classificação dos resíduos

Os resíduos produzidos encontram-se devidamente classificados de acordo com Lista Europeia de Resíduos (LER), publicada pela decisão 2014/955/UE, da Comissão de 18 de dezembro [47]. Na Tabela 4.2 encontra-se a classificação dos resíduos produzidos pela Sintigraf, a sua definição de acordo com a comissão europeia, o seu respetivo código LER e operação de acordo com o Anexo I da Diretiva 2008/98/CE do Parlamento Europeu e do Conselho.

Tabela 4. 2 - Classificação dos resíduos, definição e respetivo código LER e operação.

Classificação do resíduo	Definição	Código LER	Operação
Papel e têxteis contaminados	Absorventes, materiais filtrantes (incluindo filtros de óleo não anteriormente especificado), panos de limpeza e vestuário de proteção contaminado por substâncias perigosas.	15 02 03*	R13
Plásticos	Embalagens contaminadas resíduos de substâncias perigosas.	15 01 10*	R13
Efluentes aquosos	Resíduos líquidos aquosos contendo substâncias perigosas.	16 10 01*	D15, R13
Lamas	Lamas de tintas e vernizes contendo solventes orgânicos ou outras substâncias perigosas.	08 01 13*	R13

Os resíduos resultantes da atividade da Sintigraf são classificados como perigosos por conterem uma ou mais substâncias tóxicas de acordo com o estabelecido pela Decisão de 2014/955/EU, de 18 de dezembro. As operações de gestão de resíduos estão de acordo com o estabelecido nos Anexo I e II da Diretiva 2008/98/CE. Para os vários resíduos é possível aplicar operações de valorização (representadas pela letra “R”) contante no Anexo I da Diretiva, sendo que para o caso dos efluentes aquosos também poderá ser aplicada uma operação de eliminação (representada pela letra “D”), constante no Anexo II da mesma Diretiva.

4.3.2. Caracterização dos resíduos

De forma a conhecer mais detalhadamente os resíduos da Sintigraf, procedeu-se à caracterização dos efluentes aquosos e das lamas. Determinaram-se diversos parâmetros, tais como o pH, sólidos totais (ST), condutividade, sólidos suspensos totais (SST), azoto total e carência química de oxigénio (CQO), sendo que para as lamas apenas se determinaram os dois primeiros.

As determinações realizadas seguiram os métodos descritos no *Standard Methods* [48] e no manual da HACH [49], encontrando-se na Tabela 4.3 a sua respetiva referência, equipamento e marca/modelo do equipamento utilizado.

Tabela 4. 3 - Parâmetros avaliados na caracterização dos resíduos, respetivo método, referência e equipamento utilizado.

Parâmetro	Método	Referência	Equipamento	Marca/Modelo
pH	Eletrométrico	4500 – H ⁺ B. [48]	Medidor portátil de pH	<i>Metrohm 632</i>
ST	Gravimétrico	2540 G. [48]	Estufa balança de precisão	<i>Binder Meter AR 200</i>
Condutividade	Eletrométrico	2510 B. [49]	Medidor portátil de condutividade	<i>Metrohm 632</i>
SST	Gravimétrico	2540 D. [48]	Estufa balança de precisão	<i>Binder Meter AR 200</i>
Azoto total	Oxidação catalítica	Manual TOC-V _{CSN} [48]	Analizador de azoto total	<i>Shimadzu TOC-V_{CSN}</i>
CQO	Colorimétrico	5220 C. [49]	Espectrofotómetro	<i>HACH DR/2000</i>

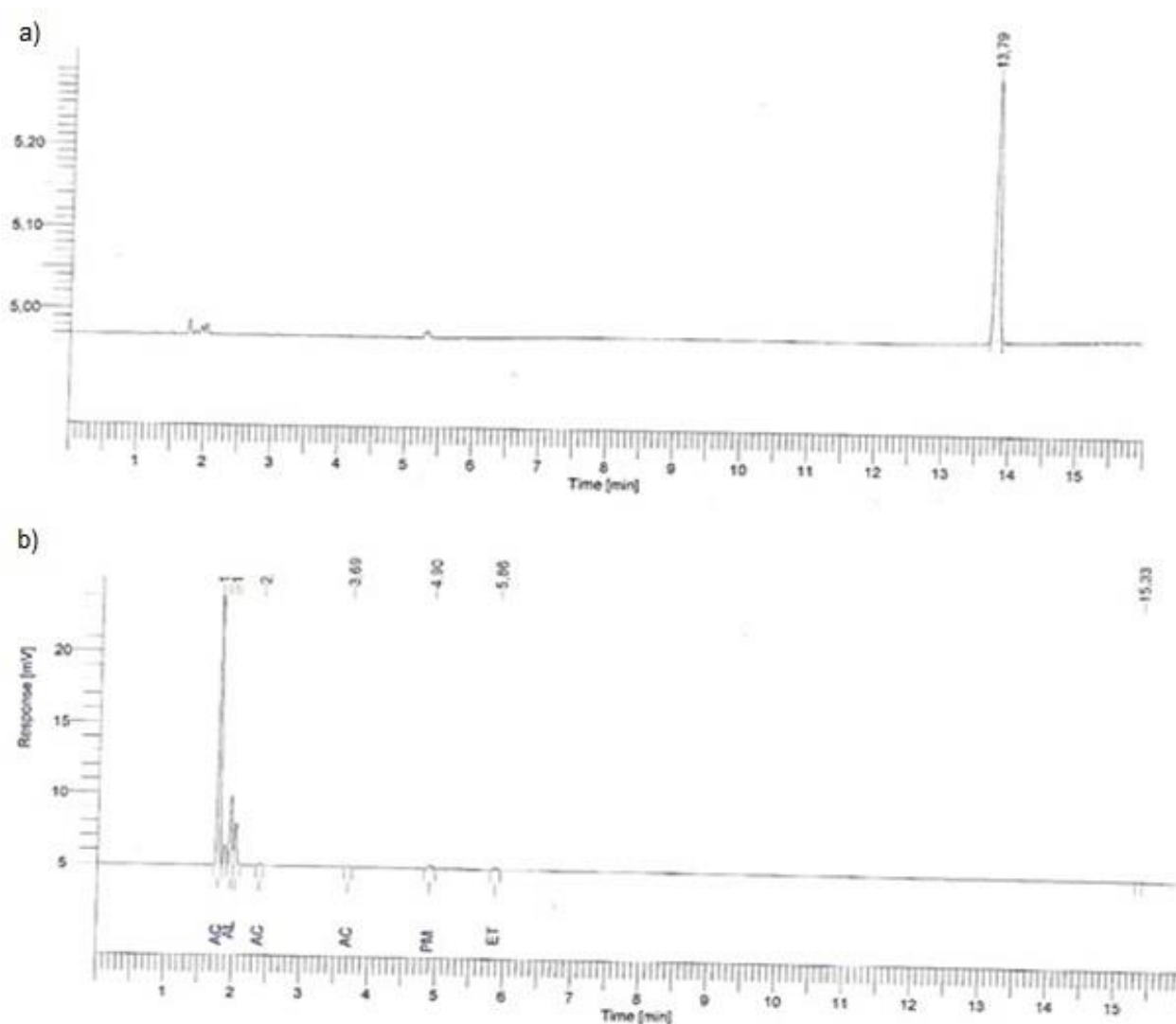
Na Tabela 4.4 encontram-se os resultados obtidos para os parâmetros determinados e para cada resíduo. No Anexo A encontram-se os cálculos para a determinação dos sólidos totais nas lamas e SST nos efluentes aquosos.

Tabela 4. 4 - Resultados da caracterização dos efluentes aquosos e das lamas produzidas pela Sintigraf.

	Unidades	Efluente Aquoso	Lamas
pH	Escala de Sorensen	5,5	5,04
ST	(%)	-	45,33
Condutividade	µS/cm	836	-
SST	mg SST/ L	6800	-
Azoto total	mg N/ L	144,4	-
CQO	mg O ₂ / L	1543	-

Para além da determinação dos parâmetros apresentados na Tabela 4.4 efetuou-se uma análise por cromatografia gasosa de forma a identificar os principais compostos presentes nos resíduos analisados. Esta foi efetuada num cromatógrafo gasoso com detetor de ionização de chama (FID) da marca *Clarus 580, PE AutoSystem GC*. No Anexo B encontram-se descritos os parâmetros definidos para a análise efetuada.

Na Figura 4.4 são apresentados os cromatogramas obtidos para o efluente aquoso (a) e lama (b)



Através da sua análise é possível identificar os solventes presentes nas amostras analisadas. Na Tabela 4.5 encontram-se descritos os solventes presentes em cada amostra.

Tabela 4. 5 - Compostos presentes nas amostras de resíduos analisados por cromatografia gasosa.

	Componente	Tempo de retenção (min)	Área (%)
Efluente aquoso	Butilglicol (BG)	13,793	100,0
	Acetato etilo	1,776	64,89
	Metil-etil-cetona (MEK)	1,872	4,78
	Álcool isopropílico	1,961	17,41
Lamas	Álcool etílico	2,027	10,28
	Acetato-n-propilo	2,386	0,45
	Acetato Butilo	3,690	0,22
	1-metoxi-2-propanol (PM)	4,896	1,22
	Etoxipropanol	5,859	0,60

5. GESTÃO DE RESÍDUOS NA SINTIGRAF

A indústria de tintas e vernizes é geradora de diversos resíduos que têm um impacto negativo no ambiente. A elaboração de um plano de gestão de resíduos numa empresa, contribui para a preservação dos recursos naturais e para um sistema sustentável. A prevenção e redução de resíduos, reutilização e reciclagem, bem como a valorização e tratamento apresentam vantagens a nível ambiental, mas também a nível económico de uma empresa.

A Sintigraf é uma empresa que se preocupa com as questões ambientais, tendo, por isso, implementado diversas medidas nesse sentido. Ao longo dos próximos pontos serão abordadas as medidas que já se encontram implementadas e ainda algumas sugestões de medidas adicionais.

5.1. PREVENÇÃO E REDUÇÃO

A prevenção e redução de resíduos numa indústria deve ser a prioridade num plano de gestão de resíduos. A produção de quantidades exatas de produto e por encomenda, já é aplicada no dia a dia da Sintigraf. Esta simples medida previne a produção desnecessária e em excesso de tintas e conseqüentemente de resíduos. A produção em excesso leva a que seja necessário armazenar o produto, por vezes por longos períodos de tempo, podendo danificar a qualidade da tinta ao fim de algum tempo.

Uma medida com carácter preventivo, também já aplicada pela Sintigraf, é a realização de inventários regulares ao armazém. Desta forma é possível monitorizar as tintas em stock, matérias-primas, embalagens, filtros e outros materiais. A base de dados de clientes, com as suas encomendas regulares e respetivas fórmulas dos produtos encomendados, é utilizada regularmente pela empresa. Este sistema evita a realização de novos ensaios de formulação de tintas, reduzindo automaticamente os resíduos gerados no laboratório de investigação de desenvolvimento.

De acordo com Instituto Nacional de Engenharia (INETI) [50], estima-se que a produção por gradação de cores (da mais clara para a mais escura) represente uma economia de 39 % de água e 60 % de solvente, e para a lavagem a alta-pressão poderá representar até uma economia de 25 % de água [50].

A organização da produção na Sintigraf é feita diariamente de acordo com as encomendas. Esta segue uma sequência lógica, proposta também no INETI [50], de forma a prevenir excesso de resíduos, tais como, iniciar a produção diária com tintas de cores mais claras e terminar com as cores mais escuras, reduzindo desta forma a necessidade de operações de

limpeza intermédias. O volume de resíduos das operações de lavagem pode ser reduzido, utilizando máquinas de lavagem a alta pressão ou vapor a alta pressão para a lavagem de vasilhames de tintas aquosas. A elevada pressão da água permite que os resíduos de tintas aderidos às superfícies sejam removidos mais facilmente e de forma mais rápida do que com uma lavagem com água à pressão normal.

Os efluentes resultantes das operações de lavagem na Sintigraf, são considerados resíduos. Estes são armazenados em contentores sendo posteriormente recolhidos por uma entidade licenciada. A aplicação de medidas que reduzam os custos de gestão deste resíduo, nomeadamente através da reciclagem e tratamento, pode ser considerada e será apresentada de forma mais detalhada no decorrer do presente capítulo.

Caso não seja evitável gerar excesso de tintas provenientes da produção e da execução de ensaios laboratoriais, é sugerido doar estes produtos a instituições para fins académicos [5, 51].

5.2. REUTILIZAÇÃO E RECICLAGEM

As medidas de reutilização e reciclagem são aplicadas após a tentativa de prevenção e redução dos resíduos. A reutilização de resíduos é definida, segundo o Decreto-Lei n.º 71/2016, de 4 de novembro [37] como “qualquer operação mediante a qual produtos ou componentes que não sejam resíduos são utilizados novamente para o mesmo fim para que foram concebidos “. A reciclagem, de acordo com o mesmo Decreto, é “qualquer operação de valorização, incluindo o reprocessamento de materiais orgânicos, através da qual os materiais constituintes dos resíduos são novamente transformados em produtos, materiais ou substâncias para o seu fim original ou para outros fins, mas que não inclui a valorização energética nem o reprocessamento em materiais que devam ser utilizados como combustível ou em operações de enchimento” [37].

Nem sempre é possível evitar a produção de tintas em excesso ou até alguns erros que podem ocorrer durante o processo de fabrico. Na Sintigraf, algumas tintas são reutilizadas. Numa primeira fase são separadas em termos de base (base solvente e base aquosa) e subdividas por cores ou tons, de forma a serem reintroduzidas no processo de fabrico de uma tinta igual, com a mesma cor ou tom.

Esta é uma medida de reutilização que tem sido alvo de alguns estudos, de modo a avaliar o impacto da reintrodução na qualidade final da tinta. Uma tinta produzida a partir da matéria-prima original onde são introduzidos restos de tintas semelhantes ao original é denominada de tinta de segunda linha. No estudo de *Bittelbrunn et al.* [52] foram

reaproveitados os resíduos de tinta à base de solvente (tolueno) resultante do processo de pintura de peças para indústria metalúrgica. A borra de tinta a ser reaproveitada foi submetida a pequenas operações desde a mistura com solvente *Tiner* (mistura constituída por hidrocarbonetos aromáticos, álcool, cetonas e glico-ésteres) em 15 % v/v, sendo submetida depois a uma agitação e trituração num moinho de forma a criar uma mistura mais homogénea. A mistura resultante foi filtrada através de uma malha de aço perfurada de baixa porosidade sendo posteriormente avaliada em laboratório. A tinta de segunda linha obtida foi avaliada em diversos parâmetros, desde resistência à abrasão, corrosão, aderência e espessura da camada criada à superfície da peça a pintar. Os resultados foram comparados com uma tinta preta e branca de primeira linha, tendo-se obtido características semelhantes às outras tintas em todos os testes realizados (abrasão, corrosão, etc.), exceto quanto à dimensão das partículas, que apresentavam diâmetros superiores. Assim, foi considerado que essa tinta poderia ser aplicada apenas como uma tinta de fundo de proteção e foi concluída a viabilidade económica do processo [52].

Na Sintigraf, os resíduos de tintas de solvente e efluentes de solvente resultantes das operações de limpeza são submetidos a uma operação de reciclagem. O solvente destes resíduos é recuperado por destilação a 50°C. Esta recuperação tem uma eficiência média de 70 %. Da recuperação resulta uma lama que é considerada como um resíduo final. Posteriormente, esta é armazenada e recolhida por uma transportadora, à semelhança do papel, têxteis e plásticos contaminados. Estes resíduos são considerados perigosos uma vez que contêm substâncias perigosas.

Na Sintigraf, como já mencionado na secção 4.3, os efluentes aquosos correspondem à maior percentagem de resíduos. Este resíduo não é submetido a nenhuma operação de reutilização ou reciclagem por parte da empresa. No entanto, devido ao grande volume dos efluentes aquosos seria vantajoso o estudo de formas de reciclagem deste resíduo. A possibilidade de reciclagem e reutilização deste efluente, poderia permitir a diminuição do consumo de água da rede pública, a diminuição de volume de resíduos e conseqüente diminuição nos custos de recolha por outras entidades. Para a indústria de tintas e vernizes, segundo o INETI [50], o tratamento de águas residuais para a reutilização de água em operações de limpeza poderá representar uma economia de 44 %. A aplicação de um filtro de areia ou carvão ativado após tratamento por coagulação/floculação pode permitir uma economia de 80 % e com aplicação de uma membrana poderá atingir os 90 % [50].

Técnicas como a filtração, ultrafiltração, coagulação/floculação são alguns métodos que mais têm sido mencionados na bibliografia para tratamento dos resíduos provenientes das operações de limpeza dos equipamentos de produção de tintas de base aquosa. No ponto

seguinte são apresentados estudos em que se destacam estes métodos para tratamento deste tipo de efluentes.

5.3. VALORIZAÇÃO E TRATAMENTO

As preocupações ambientais e o aparecimento de legislação associada a resíduos têm despertado interesse por parte da comunidade científica. São vários os estudos com o objetivo de testar métodos para o tratamento e valorização de resíduos de origem industrial. No entanto, são ainda poucos os estudos com propostas eficazes para os efluentes produzidos pela indústria das tintas e vernizes. A maior parte dos estudos realizados incide sobre os efluentes de origem têxtil. A indústria têxtil é uma das indústrias com maior impacto ambiental, pelo grande consumo de água e produtos químicos, e grande volume de águas contaminadas e fortemente coradas [53].

A variedade de efluentes industriais, mesmo nas indústrias dos mesmos setores, dificulta a sugestão de possíveis tratamentos. A indústria de tintas e vernizes, como já foi referido, gera um grande volume de efluentes aquosos. A aplicação de métodos de tratamento eficazes que permitam a reutilização da água, diminuiria o consumo de água e consequentemente o impacto do seu consumo em excesso [54].

Na bibliografia é possível encontrar estudos [55,59], em que são aplicados alguns métodos de tratamento a efluentes industriais de tintas tais como, coagulação/floculação, adsorção, eletrocoagulação, reagente de Fenton, filtração e ultrafiltração. Alguns dos métodos apresentados são utilizados de forma isolada ou combinados entre si, sendo que a maior parte se aplica tendo em vista a reutilização da água. Como por exemplo, o estudo realizado por *Silva et. al*, [55] sobre a aplicação do método de coagulação/floculação, com posterior tratamento eletroquímico com um elétrodo de diamante dopado com boro (DDB). Neste estudo é demonstrada a eficiência do método de coagulação/floculação aplicado a efluentes industriais de tintas. Da sua aplicação, resultaram reduções muito significativas em termos de dureza (78 %), alcalinidade (81 %), CQO (85 %) e ST (97 %). A sedimentação dos flocos formados foi total ao fim de 30 minutos, sendo visível a separação entre os sólidos e o sobrenadante. O sobrenadante obtido apresentou um valor residual de alumínio, devido à utilização do coagulante de sulfato de alumínio ($Al_2(SO_4)_3$), correspondendo a uma dosagem ótima de 12 mL/L e um pH ótimo de 6,93. Após este tratamento inicial, aplicou-se o método eletroquímico com uma densidade de corrente (i) de 10 mA/cm² durante um período de 90 minutos. Concluiu-se que com a aplicação do primeiro tratamento o efluente apresentava viabilidade para ser reutilizado, mas não apresentava qualidade suficiente para ser rejeitado no meio hídrico. Já com a posterior aplicação do método eletroquímico, foi atingida uma

qualidade aceitável não só para a sua reutilização no processo de produção, como também para a rejeição no coletor municipal. Em relação à aplicação apenas do segundo método, este não se revelou suficientemente eficaz quer para a reutilização da água quer para a sua rejeição [55].

Também *Zagklins et al.*, [56] focaram o seu estudo na aplicação das técnicas de coagulação/floculação, mas tentando otimizar o processo com a utilização de polieletrólitos, e de filtração por membranas. Este estudo foi aplicado a efluentes de tintas em base aquosa de acetato de polivinilo e poli- (ésteres acrílicos). Estes resíduos são constituídos pelos produtos finais diluídos e pela água de lavagem dos equipamentos. O principal objetivo deste estudo consistiu em avaliar o efeito da variação do polieletrólito sobre diversos parâmetros (CQO, distribuição do tamanho das partículas, pH, potencial zeta (ζ) e sólidos suspensos). A um pH constante de 12, concluíram que o coagulante mais indicado seria o cloreto de poli-(dialildimetilamónio) (PDADMAC) com uma dosagem ótima de 500 mg/L. Com a sua aplicação foram obtidas reduções significativas de CQO (93,2 %) e de ST (84,3 %). Este polieletrólito permitiu que a distribuição do tamanho das partículas fosse a mais baixa e o potencial ζ muito próximo de zero, permitindo a sua sedimentação sem necessidade de recorrer a um floculante. A aplicação da ultrafiltração ao sobrenadante não alterou a composição do sobrenadante, removendo a maior parte de sólidos suspensos. Posteriormente foi utilizada uma membrana de osmose inversa na qual foi possível remover compostos orgânicos, obtendo um efluente adequado para reutilização, irrigação ou armazenamento [56].

O processo de coagulação/floculação apresenta vantagens ao ser aplicado a efluentes industriais das tintas de impressão, mas também apresenta desvantagens, como a produção de lamas. *Balik et al.* [57] efetuaram um estudo sobre esta técnica relacionando os vários tipos de coagulantes utilizados e respetivas concentrações, com os volumes de lamas gerados no processo. Utilizaram como coagulantes cloreto de ferro (FeCl_3), sulfato de ferro (FeSO_4) e alumínio, em concentrações variáveis entre 500 mg/L e 4000 mg/L. Dos ensaios resultaram eficiências de remoção elevadas: 86-88 % de CQO, 100 % de sólidos suspensos (SS), 46-72 % de remoção da cor. Como as lamas geradas utilizando o alumínio continham elevadas concentrações de alumínio residual, realizaram novos ensaios utilizando um intervalo de concentrações de coagulantes entre 250 e 500 mg/L. Utilizando o FeCl_3 , o pH ótimo correspondeu a 8,5 e para os restantes, o pH ótimo foi de 8. Para este intervalo de concentrações foi necessária a utilização de um floculante para garantir uma boa sedimentação dos flocos formados. Para esse efeito, utilizaram um polieletrólito aniónico com concentração de 4 mg/L. A avaliação dos sobrenadantes permitiu identificar uma ligeira diminuição da eficiência da remoção de CQO (de 86 a 76 %) em relação ao primeiro ensaio. Em relação aos SS, a eficiência de remoção foi igual e em relação à cor, esta foi 99 %

removida. A sedimentação deste ensaio foi 10 vezes mais lenta, mas o volume de lamas gerado foi consideravelmente menor. Concluiu-se que os coagulantes mais eficientes foram o FeSO_4 e o alúmen, sendo que o primeiro é mais económico. Tendo em conta a quantidade de lamas produzidas o estudo revelou que a solução mais económica pode não ser alcançada tendo em conta apenas os valores de eficiência do tratamento [57].

A filtração por membranas é uma tecnologia que desperta interesse pela sua eficiência, tornando-a atrativa para o tratamento de efluentes industriais. No entanto, existe a necessidade de um pré-tratamento antes da sua utilização. Para testar a aplicabilidade das membranas, *Dey et. al.*, [58] realizaram um estudo no qual avaliaram a eficiência da filtração por membranas após um pré-tratamento por coagulação/floculação. O estudo aplicou-se a resíduos de tintas de base aquosa de látex. Ao longo do trabalho, foram otimizadas as condições para a coagulação química (pH, coagulante, turbidez e potencial zeta) como pré-tratamento. O pH ótimo foi de 7,5, sendo neste valor o potencial zeta muito próximo de zero, permitindo a desestabilização da dispersão coloidal e facilitando a sua sedimentação. A eficácia da coagulação apenas foi possível devido à combinação de alúmen (700 mg/L) e de um polieletrólito (6 mg/L). Após o tratamento preliminar, existiram reduções de 65 % na CQO e 12,8 % na turvação. O sobrenadante foi posteriormente tratado por microfiltração numa membrana de fluxo cruzado de folha plana de acetato de celulose (0,2 μm de diâmetro de poro). A remoção foi de 74 % na CQO e de 99,6 % na turvação. Os ensaios permitiram identificar que apesar da elevada eficiência na remoção de sólidos suspensos, turvação e CQO, as moléculas de pigmentos e outras macromoléculas não ficavam retidas na membrana, deixando o permeado ainda com alguma coloração. No entanto, concluíram que o processo de coagulação/floculação seguido de microfiltração poderia ser implementado para a reutilização da água em diversas operações, excluindo a utilização durante o processo de fabrico de uma tinta dado que afetaria a qualidade do produto [58].

Um outro tratamento testado com este tipo de efluentes foi proposto por *Xa et al.* [59], no qual avaliaram a eficiência do método de oxidação química pelo reagente de Fenton seguido de coagulação química. O ensaio com o reagente de Fenton foi realizado com as condições ótimas de pH 4 e 50 mg/L de peróxido de hidrogénio (H_2O_2), 25 mg/L de FeSO_4 e um tempo de estabilização de 30 minutos. Foram obtidas remoções de 86,4 % na cor, 92,4 % na CQO e 45,6 % para SS. O sobrenadante recolhido foi tratado por coagulação química com uma combinação de FeSO_4 (300 mg/L) com policloreto de alumínio (PAC) (700 mg/L) a pH 9. Em geral, as eficiências de remoção foram elevadas, atingindo-se os 100 % na remoção da cor, 93,4 % de CQO e 87,2 % de CQO.

Relativamente às lamas produzidas pela Sintigraf pode-se considerar a aplicação de tratamentos como a desidratação e o espessamento. As lamas podem ainda ser valorizadas termicamente (incineração, combustível, oxidação via húmida).

Para determinar o destino ou a forma de tratar/valorizar a lama, torna-se essencial caracterizá-la de forma detalhada. Segundo *Schmitz et. al.*, [8] a caracterização de uma lama pode ser feita através de um estudo termogravimétrico (TGA), em que as lamas são analisadas por termogravimetria, com uma velocidade de 10°C/min entre 50 a 500°C. Este estudo permite avaliar a humidade e estabilidade térmica. Também *Souza* [60] propõe, para além de uma análise por TGA, uma análise por calorimetria diferencial de varrimento (DSC) a uma lama resultante do processo de pintura na indústria de móveis. Esta análise permite avaliar a ocorrência de reações químicas durante o aquecimento da lama.

O Decreto-Lei n.º 183/2009, de 10 de agosto (Diploma de Aterros) [61], transpõe para a ordem jurídica interna da Diretiva n.º 1999/31/CE, do Conselho, de 26 de abril, relativa à deposição de resíduos em aterros, alterada pelo Regulamento (CE) n.º 1882/2003, do Parlamento Europeu e do Conselho, de 29 de setembro, e aplica a Decisão n.º 2003/33/CE, do Conselho, de 19 de dezembro de 2002. Segundo a LER, as lamas produzidas pela Sintigraf apresentam um grau de perigosidade, podendo apenas ser depositadas em aterro para resíduos perigosos, se cumprirem os valores limite de lixiviação estabelecidos no n.º 3 do Anexo IV, parte B, do Diploma de Aterros [61], apresentados na Tabela 5.1.

Tabela 5. 1 - Valores limite de lixiviação [63].

Componente	mg/kg de matéria seca
	L/S ¹ = 10 L/kg
As	25
Bário	300
Cádmio	5
Crómio total	70
Cobre	100
Mercúrio	2
Molibdénio	30
Níquel	40
Chumbo	50
Antimónio	5
Selénio	7
Zinco	200
Cloreto ²	25 000
Fluoreto	500
Sulfato ²	50 000
Carbono orgânico dissolvido (COD)	1 000 ³
Sólidos dissolvidos totais (SDT) ²	100 000

¹ Relação líquido para sólido para libertação total

² Os valores para SDT podem ser utilizados em alternativa aos valores para o sulfato e o cloreto.

³ Se o resíduo não satisfizer este valor relativamente ao COD ao seu próprio valor de pH, este poderá ser alternativamente verificado com L/S = 10 l/kg e a um pH entre 7,5 e 8,0. O resíduo pode ser considerado conforme aos critérios de admissão para COD se o resultado dessa determinação não exceder 1000 mg/kg (está disponível um projeto de método baseado na prEN 14429).

6. METODOLOGIAS PARA O TRATAMENTO DE RESÍDUOS

6.1. PROPOSTAS DE TRATAMENTO

6.1.1. Lamas

As lamas da Sintigraf II resultam do processo de recuperação de solvente dos resíduos de base solvente (tinta de base solvente, solvente de lavagem). Como já foi referido, as lamas estão classificadas como perigosas pela Lista Europeia de Resíduos, não podendo ser enviadas para aterro sanitário. As lamas se obedecerem aos parâmetros estabelecidos pelo n.º 3 do Anexo IV, parte B, do Decreto-Lei n.º 183/2009, de 10 de agosto [61] podem ser depositadas em aterro para resíduos perigosos de origem não urbana.

Apesar de os efluentes aquosos representarem uma maior percentagem (81,7 %) dos resíduos produzidos pela Sintigraf, também devem ser feitos esforços no sentido de reduzir os custos associados à gestão das lamas, que representam 9,87 % dos resíduos produzidos, nomeadamente através da redução do volume de lamas, por espessamento e/ou desidratação [62].

O espessamento é um processo que visa aumentar a concentração de sólidos numa lama e diminuir o seu volume através da redução do teor de água. Esta redução permite uma diminuição do volume total de lamas e consequentemente dos custos associados ao seu transporte para o destino final. Também a desidratação permite alcançar o mesmo objetivo [63]. O espessamento e desidratação são influenciados por diversos fatores, tais como a origem da lama, concentração de sólidos, tamanho e distribuição das partículas, pH, alcalinidade, carga de superfície, grau de hidratação e outros fatores físicos (agitação, bombeamento, entre outros) [63]. O espessamento de uma lama pode ser realizado em espessadores de sedimentação, gravíticos, centrífugos ou de flotação [64].

A redução do volume de lamas por desidratação é efetuada utilizando uma centrífuga ou um filtro de prensa. A centrífuga é mais eficiente na desidratação de lamas do que o filtro. No entanto, esta representa um custo de aquisição mais elevado, alto consumo energético por unidade de produto, manutenção regular e é um equipamento sensível. Em contra partida é um equipamento que ocupa pouca área, não liberta odores, os custos com peças de desgaste são baixos, as operações são simples e permitem manter a área de trabalho sempre limpa [63].

Uma das centrífugas existentes no mercado para a desidratação de lamas e que poderia ser aplicada, são as centrífugas de rosca transportadora e tambor maciço, comercializadas pela *Flottweg Separation Technology* [65]. Na Figura 6.1 é representado o

esquema de uma destas centrífugas para a separação sólido-líquido com descarga da fase líquida por gravidade (concentrado) [66].

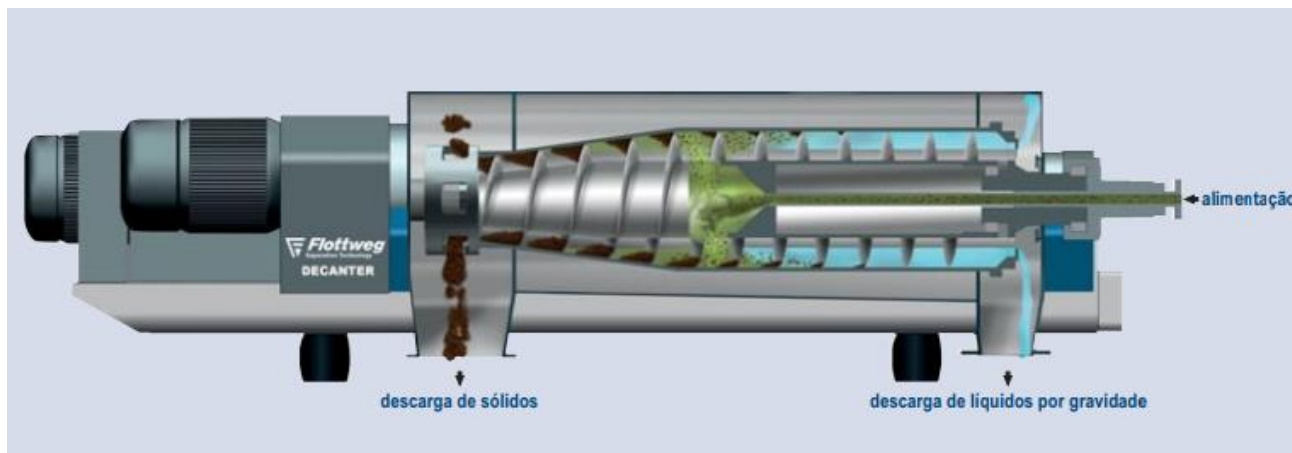


Figura 6. 1 - Centrífuga para separação sólidos-líquidos com descarga da fase líquida por gravidade [66].

A alimentação na centrífuga apresentada na Figura 6.1 é feita a través de um tubo localizado no centro da rosca transportadora. A lama é acelerada num movimento circular sendo distribuída através das portas dentro do tambor. As lamas são pressionadas contra as paredes do tambor pela força centrífuga gerada pelo movimento de rotação do tambor [66].

A otimização do funcionamento da centrífuga depende dos vários parâmetros que influenciam o processo de desidratação tais como [63,65]:

- **caudal de entrada**, quanto mais baixo mais eficiente é a desidratação;
- **nível do efluente**, quanto menor o nível de efluente dentro da centrífuga melhor será a clarificação do drenado e mais seca a lama ficará;
- **velocidade diferencial**, é a velocidade gerada entre o tambor e a rosca transportadora, sendo a responsável pelo teor de sólidos removidos;
- **características físico-químicas da lama.**

O filtro prensa consiste numa série de câmaras de filtração, contendo placas quadradas, retangulares ou redondas apoiadas num quadro. É um equipamento de separação sólido-líquido que permite a desidratação de forma a reduzir o volume (e o peso) do produto. Um filtro prensa usa a pressão exercida pelas placas do filtro para maximizar a taxa de filtração e reduzir o teor de líquido do bolo filtrante. Este equipamento funciona por partidas e não tem peças móveis revelando-se robusto e exigindo pouca manutenção.

No início de cada partida, o material a secar é bombeado para a entrada do equipamento, utilizando uma bomba de alimentação. A filtração ocorre dentro dos filtros

contidos numa série de câmaras projetadas para aumentar a área e a taxa de filtração. No final, o equipamento é aberto e o filtro é descarregado por gravidade conforme cada placa vai sendo deslocada, deixando cair o bolo formado em cada uma das placas. Na Figura 6.2 é apresentado um filtro de prensa de 10 placas [67].



Figura 6. 2 - Filtro prensa 10 placas [69].

Apesar da centrífuga ser mais eficiente, o custo de investimento na aquisição de um filtro prensa e custos associados à operação são muito inferiores. Ao ser conjugado com um leito de secagem para secagem das lamas após desidratação no filtro, permite obter eficiências de remoção de água mais elevadas. A aquisição destes dois equipamentos é muito inferior ao necessário para a compra de uma única centrífuga, sendo a escolha mais económica.

O filtro prensa comercializado pela empresa Aguinox é ideal para a desidratação das lamas em estudo. O equipamento descrito é constituído por 10 placas com 20 cm de largura e comprimento, uma área de superfície filtrante de $0,4 \text{ m}^2$ e produção entre 300 a 700 L/hora. Este apresenta as seguintes características [67]:

- construção em aço inoxidável;
- bomba cabeça Inox;
- placas de MOPLen atóxico;
- manómetro de pressão.

6.1.2. Efluentes líquidos de base aquosa

Tendo em conta os resultados dos estudos apresentados no Capítulo 5 da presente dissertação, foi possível selecionar as metodologias mais adequadas para o tratamento dos efluentes líquidos produzidos pela Sintigraf. Verificou-se que o tratamento por coagulação/floculação com a utilização de Sulfato de alumínio, proposto por *Larissa da Silva et al.* [68] seria o mais indicado para o tratamento dos efluentes aquosos, seguido da aplicação de um processo de separação por membranas, tal como foi apresentado no estudo de *Zagklins et. al* [56], em particular a ultrafiltração (UF). Assim como primeira abordagem foi testado o tratamento por coagulação/floculação usando sulfato de alumínio como coagulante. Atendendo aos bons resultados obtidos nestes estudos o tratamento por membranas não foi explorado pois considerou-se que o tratamento por coagulação/floculação seria a opção mais económica e mais fácil de implementar. A UF representa custos de instalação do equipamento e de operação elevados relativamente à coagulação/floculação, associados principalmente ao custo das membranas e da energia eléctrica consumida durante o processo que opera a uma gama de pressões de 0,5 a 5 bar [69].

6.1.2.1. Coagulação/floculação

A coagulação química é um método que permite remover matéria em suspensão ou coloidal, através da desestabilização das partículas por neutralização das forças que as separam, de forma a que seja promovida a sua aglomeração e posterior sedimentação. A floculação é uma operação que tem como objetivo a aglutinação das partículas em suspensão e a formação de flocos sedimentáveis [70].

As partículas suspensas na solução a tratar, por norma, são de forma irregular, apresentando cada uma delas velocidades de sedimentação distintas. Estas apresentam diâmetros compreendidos entre 1 e 0,1 μm [71]. A matéria particulada em suspensão confere cor e turbidez à solução, não sendo possível remover por processos físicos convencionais, sendo necessária a aplicação do processo de coagulação/floculação.

As partículas coloidais apresentam cargas negativas das quais resultam forças de repulsão que impedem a aglomeração e a sua sedimentação. Estas partículas são constituídas por um núcleo central insolúvel que adsorve os iões do meio envolvente, ficando carregada eletricamente. A formação desta carga eléctrica faz com que sejam atraídos iões de carga oposta formando uma camada de adsorção fixa ou de *Stern*, enquanto que os restantes iões de carga oposta aos adsorvidos ocupam uma camada difusa. A combinação das duas camadas chama-se de camada dupla (ver Figura 6.3). A diferença entre a camada dupla e a solução fora da influência da partícula gera o potencial Zeta (ζ).

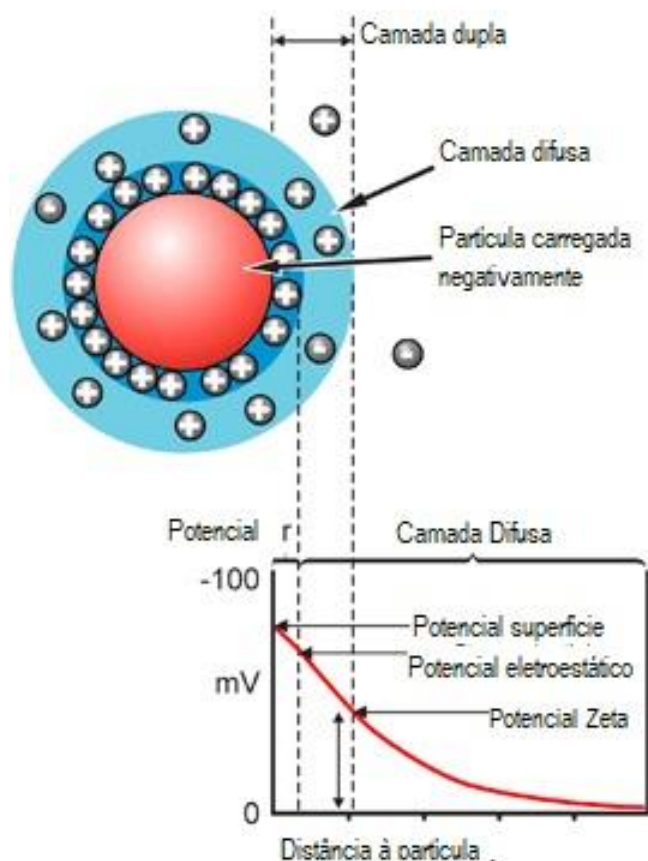


Figura 6. 3 - Representação do potencial Zeta de uma partícula coloidal (adaptado) [76].

Para desestabilizar as partículas são adicionados coagulantes (catiões de elevada valência) que atuam sobre o potencial Zeta, de forma a que este atinja o ponto isoelétrico. Dependendo do tipo de coagulante utilizado, o mecanismo de coagulação varia [70]:

- compressão da dupla camada** – que ocorre quando se adicionam sais (íons polivalentes) resultando num aumento das forças iónicas. Consequentemente, existe a redução das forças de repulsão permitindo a aglomeração das partículas.
- adsorção de íons de coagulante e neutralização da carga da partícula** – que resulta da adição de coagulantes metálicos.
- inclusão num precipitado** - quando há adição em excesso de determinados coagulantes estes originam precipitados que aprisionam os coloides.
- formação de pontes entre partículas e espécies poliméricas** - devido à adição de polímeros orgânicos (polieletrólitos) aniónicos ou não iónicos que aderem às partículas coloidais formando pontes entre si, permitindo a formação de flocos cada vez maiores, sedimentando mais facilmente.

A escolha do coagulante deve ter em conta o tipo de água a tratar, o seu custo, a eficiência de remoção da cor, turvação e compostos orgânicos. Os coagulantes estão

divididos em inorgânicos (sais metálicos) e orgânicos (polieletrólitos catiónicos e poliaminas). Usualmente são coagulantes inorgânicos os mais utilizados tais como o sulfato de alumínio, cloreto férrico, aluminato de sódio, sulfato férrico e ferroso. Estes apresentam uma dupla vantagem pois, na maioria das vezes, funcionam simultaneamente como coagulante e floculante [72]. A eficiência da sua aplicação depende da dose de coagulante utilizada, concentração dos coloides, pH e alcalinidade da água.

Apesar de produzir uma quantidade considerável de lamas, o sulfato de alumínio ($Al_2(SO_4)_3 \cdot 18H_2O$) é o coagulante mais utilizado na coagulação/floculação. Neste estudo também foi o coagulante escolhido para o tratamento do efluente aquoso produzido pela Sintigraf. Quando em contacto com um meio alcalino, forma um precipitado de alumínio, de acordo com a reação 6.1 [71], que se caracteriza por apresentar uma coloração branca e textura gelatinosa.



Ao sedimentar arrasta material suspenso da água residual, produzindo outras mudanças. Esta lama contém alumínio, que é nocivo para a saúde humana, o que vai condicionar o seu destino final. Também existe a possibilidade de a água tratada conter alumínio, pelo que este deve ser um parâmetro a ser controlado no pós-tratamento. O melhor coagulante e as condições ótimas de tratamento não podem ser obtidos tendo apenas em conta a teoria da desestabilização dos coloides, sendo, por isso, simulados ensaios em *Jar Test* [55].

6.1.2.2. Separação por membranas

As membranas são barreiras seletivas e permeáveis que restringem a transferência de massa entre duas fases. A sua eficiência é determinada pela sua seletividade e fluxo. A seletividade é traduzida pelo coeficiente de retenção que é expresso por $R=1-C_P/C_F$, no qual C_P representa a concentração do soluto no permeado ou filtrado e C_F a concentração de soluto na alimentação. Em relação ao fluxo ou velocidade de permeação, este representa o volume que passa pela membrana por unidade de área e por unidade de tempo [55].

Existem diversos processos de separação por membranas sendo que os principais utilizam como força diretriz o gradiente de potencial químico e/ou o potencial elétrico. Alguns dos principais processos de separação por membranas são a microfiltração (MF), nanofiltração (NF), osmose inversa (OI) e ultrafiltração (UF). Na Figura 6.4 encontram-se os vários processos de separação, bem como o tipo de substâncias que estas retêm e respectivos diâmetros.

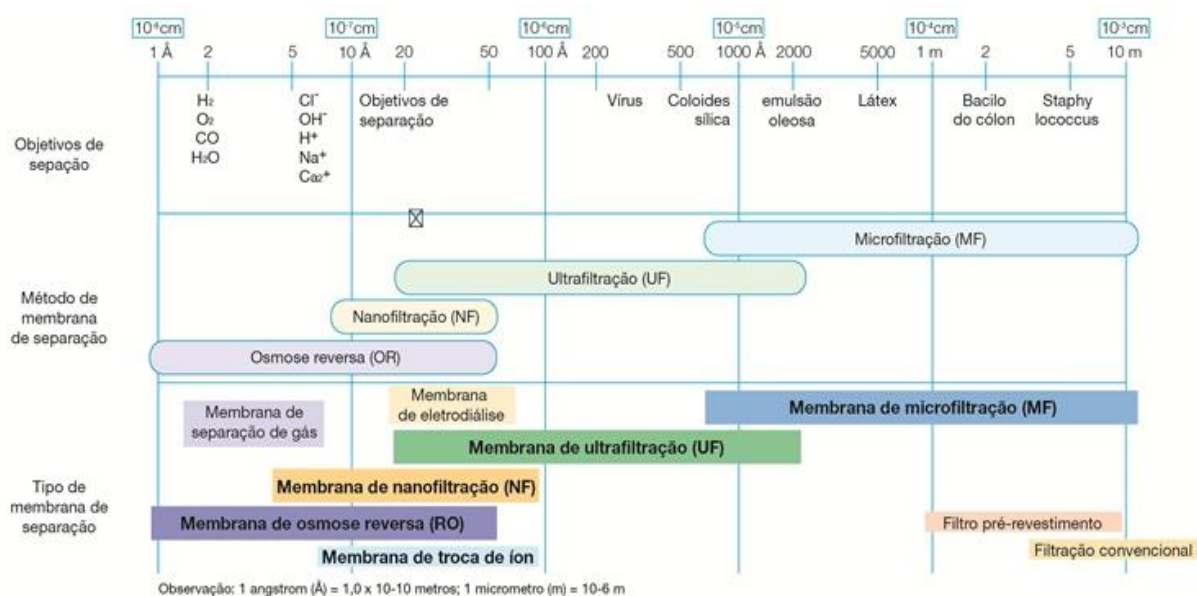


Figura 6. 4 - Aplicação dos diferentes tipos de processos de separação por membranas [77].

6.2. PROCEDIMENTO

A metodologia utilizada para simular a aplicação do processo de coagulação/floculação ao efluente aquoso (resultante da produção de tintas de base aquosa) produzido pela Sintigraf foi a do *Jar Test*.

Iniciou-se este trabalho experimental pela caracterização inicial do efluente, analisando-se o pH, turvação, carência química de oxigênio (CQO), azoto total, condutividade, sólidos totais (ST) e sólidos suspensos totais (SST). Após a avaliação dos vários parâmetros e constatando a presença de elevada carga orgânica (o efluente apresentava uma cor castanha muito carregada), foi necessário diluir o efluente 100 vezes.

Para a realização dos ensaios de *Jar Test*, primeiramente foi necessário determinar o volume mínimo de coagulante necessário. Em seguida, usando o volume mínimo de coagulante, determinou-se o pH que conduziu à melhor remoção dos parâmetros em estudo, nomeadamente turvação e CQO. Para o melhor ensaio, adicionalmente, determinou-se o pH

final, azoto total, condutividade e os sólidos suspensos totais (SST). Nas condições de pH ótimas, realizaram-se ensaios variando a concentração de coagulante, de forma determinar o volume ótimo de coagulante e determinaram-se os mesmos parâmetros que na etapa anterior.

Realizou-se um ensaio de coagulação/floculação com o efluente bruto para a determinação das condições ótimas. Neste caso, além dos parâmetros determinados nos ensaios de *Jar Test*, foram quantificadas as lamas resultantes utilizando um cone *Imhoff* e foi avaliado o alumínio residual.

No Anexo C encontram-se os materiais e equipamentos utilizados para o procedimento experimental que a seguir se apresenta. No Anexo D é apresentada a ficha de segurança do sulfato de alumínio utilizado durante o trabalho experimental.

a. Determinação do volume mínimo de coagulante

- i. Transferiu-se 400 mL de efluente diluído 100 vezes para um gobelé de 1000 mL, com pH inicial de 6,75;
- ii. foram adicionados incrementos de 0,25 mL de coagulante ($\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$, $6 \leq \text{pH} \leq 8$, $[\text{C}] = 20 \text{ g/L}$) à amostra, agitando rapidamente (150 rpm) durante 1 minuto e lentamente (20 rpm) durante 3 minutos, sucessivamente, terminando esta etapa no momento em que foi verificada a formação de pequenos flocos.

b. Determinação do pH ótimo

- i. Em 5 gobelés, identificados de A a E, cada um com 400 mL de efluente diluído e o volume mínimo de coagulante (0,75 mL), foram ajustados a pH 5,17 (Gobelé A), 7,60 (Gobelé B), 6,94 (Gobelé C), 6,53 (Gobelé D) e 7,14 (Gobelé E);
- ii. procedeu-se ao ensaio de *Jar Test* com agitação rápida (150 rpm) durante 1 minuto e lentamente (20 rpm), durante 3 minutos, ficando em repouso cerca de 30 minutos; retiraram-se amostras do sobrenadante de cada gobelé para posterior análise dos parâmetros turvação e CQO, e SST, pH final e condutividade para o melhor ensaio.

c. Determinação da dosagem de coagulante ótimo

- i. Em 5 gobelés cada um com 400 mL de efluente diluído, ajustou-se o pH ótimo, de acordo com o melhor resultado obtido anteriormente ($\text{pH} \approx 7,6$);
- ii. adicionaram-se a cada gobelé diferentes volumes de coagulante, 0,77 mL (Gobelé A), 1 mL (Gobelé B), 1,15 mL (Gobelé C), 1,20 mL (Gobelé D) e 1,30 mL (Gobelé E);
- iii. procedeu-se novamente ao ensaio *Jar Test* com agitação rápida (150 rpm durante 1 min) seguido de agitação lenta (20 rpm durante 3 min) e repouso (30 min);

- iv. retiraram-se amostras dos sobrenadantes procedendo-se à análise de turvação e CQO, e SST, pH final, condutividade e azoto total para o melhor ensaio.

6.3. RESULTADOS E DISCUSSÃO

6.3.1. Caracterização da amostra

A amostra avaliada consiste numa água residual resultante da linha de produção de tintas de base aquosa, águas de lavagem e águas pluviais. Foram realizados ensaios para caracterizar a amostra e avaliar a eficiência da aplicação do tratamento por coagulação/floculação. Estes valores, iniciais e finais, foram comparados com o Decreto-Lei n.º 236/98, de 1 de agosto que estabelece “normas, critérios e objetivos de qualidade com a finalidade de proteger o meio aquático e melhorar a qualidade das águas em função dos seus principais usos” [33].

Devido à boa sedimentação que o efluente bruto apresentava, foi recolhida uma amostra do sobrenadante resultante dessa sedimentação, sendo este também caracterizado. A caracterização consistiu na avaliação dos parâmetros pH, turvação, carência química de oxigénio (CQO), azoto total, condutividade e sólidos suspensos totais (SST). Os resultados da caracterização para o efluente bruto e sobrenadante do efluente bruto encontram-se na Tabela 6.1, bem como os respetivos valores limite de emissão (VLE) que se podem consultar no Anexo XVIII, do Decreto-Lei n.º 236/98, de 1 de agosto [33].

Tabela 6. 1 - Caracterização do efluente bruto e respetivo sobrenadante e comparação com os respetivos VLE [33].

	<i>Unidades</i>	<i>Efluente bruto</i>	<i>Sobrenadante do efluente</i>	<i>VLE</i>
pH	Escala de Sorensen	5,5	5,49	6,0 – 9,0
Turvação	NTU	24400	78	-
CQO	mg O ₂ / L	16400	185	150
Azoto Total	mg N / L	144,4	89,66	
Condutividade	µS / cm	836	923	-
SST	mg SST / L	6800	73,33	60

No Anexo E podem ser consultados os cálculos referentes aos SST para o efluente diluído e efluente após sedimentação.

A caracterização das amostras permitiu concluir que os parâmetros avaliados se encontram acima do VLE estabelecido pelo Decreto-Lei n.º 236/98, de 1 de agosto [33] não sendo possível a sua descarga no meio hídrico.

A aplicação do método de coagulação/floculação ao efluente foi possível diluindo-o 100 vezes, para que fosse possível visualizar a formação de flocos. A amostra apresentava-se com uma coloração muito escura, próxima de negro, como pode ser observado na Figura 6.5.



Figura 6. 5 - a) Efluente bruto e b) Efluente diluído 100 vezes.

6.3.2. Ensaio de coagulação/floculação com o efluente bruto (diluído)

Realizou-se um ensaio do tipo *Jar Test* com o efluente diluído 100 vezes. Após determinadas as condições ótimas, foi realizado um ensaio de coagulação/floculação usando como amostra o sobrenadante do efluente bruto após sedimentação.

i. Determinação da dosagem mínima de coagulante

A adição sucessiva de pequenos incrementos de sulfato de alumínio durante o ensaio, permitiu observar a formação de pequenas partículas de cor negra para volume de coagulante de 0,75 mL, que corresponde a uma dosagem mínima de 0,0375 g/L.

ii. Determinação do pH ótimo

O pH ótimo corresponde ao valor de pH do ensaio com melhores resultados em termos de sedimentação, turvação e sólidos suspensos, dentro da gama de valores ensaiados. Para a sua determinação foi realizado um ensaio *Jar Test* com o efluente diluído, com 0,75 mL de coagulante e os seguintes valores de pH: 5,17; 6,53; 6,94; 7,14 e 7,60.

Após a sedimentação (\pm 30 minutos), foi possível observar que para valores de pH superiores a 7 foram obtidos melhores resultados, sendo que o pH ótimo foi de 7,6 (gobelé B). Para o ensaio com um pH de 5,17 não ocorreu a formação de flocos, ficando uma solução com cor semelhante à inicial. Já para os ensaios com pH de 6,53 e 6,94 verificou-se um sobrenadante turvo de cor castanho-clara e, apesar da formação evidente de flocos, a sedimentação foi muito fraca, sendo visível a presença de muitas partículas em suspensão.

Em relação ao ensaio com pH de 7,17 (gobelé E), formaram-se flocos muito negros (pequenos pontos negros). No entanto, verificou-se que a sedimentação no ensaio de pH 7,6 (gobelé B) foi mais eficiente. Em termos de cor do sobrenadante estes dois ensaios apresentaram resultados visíveis muito semelhantes, como é possível observar pela Figura 6.6.

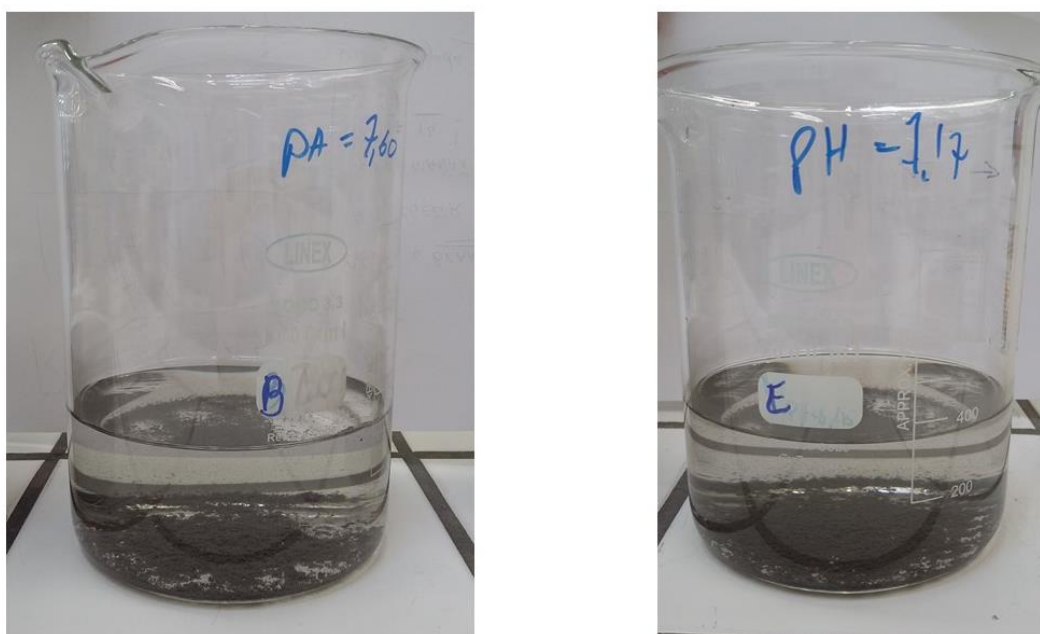


Figura 6. 6 - Ensaio para a determinação do pH ótimo: gobelé B com um pH de 7,6 e gobelé E com pH de 7,17.

Para além da análise visual, após sedimentação foram retiradas amostras dos sobrenadantes dos vários ensaios que foram avaliadas em termos de turvação e CQO. No Anexo F encontram-se os resultados obtidos para os parâmetros analisados dos vários ensaios.

Com os resultados obtidos foi possível representar a evolução da turvação (Figura 6.7) e CQO (Figura 6.8) com o pH, e ainda, com o valor inicial de cada parâmetro para o efluente diluído.

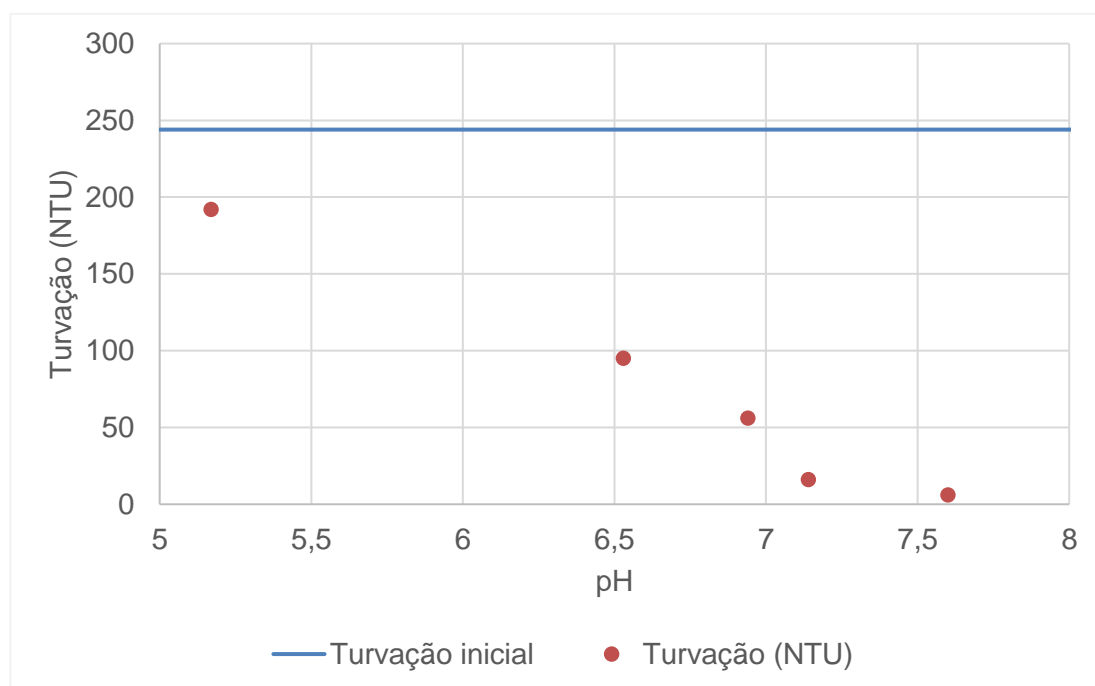


Figura 6. 7 - Representação gráfica dos valores de turvação obtidos em função do pH.

Como é possível verificar na Figura 6.7, a turvação dos sobrenadantes em cada um dos ensaios diminuiu significativamente em relação ao valor inicial do efluente diluído. Verifica-se ainda, que o ponto com turvação superior corresponde ao pH de 5,17 e o mais límpido a um pH de 7,6. A medida da turvação correspondeu ao aspeto visual dos ensaios, sendo confirmado o pH ótimo.

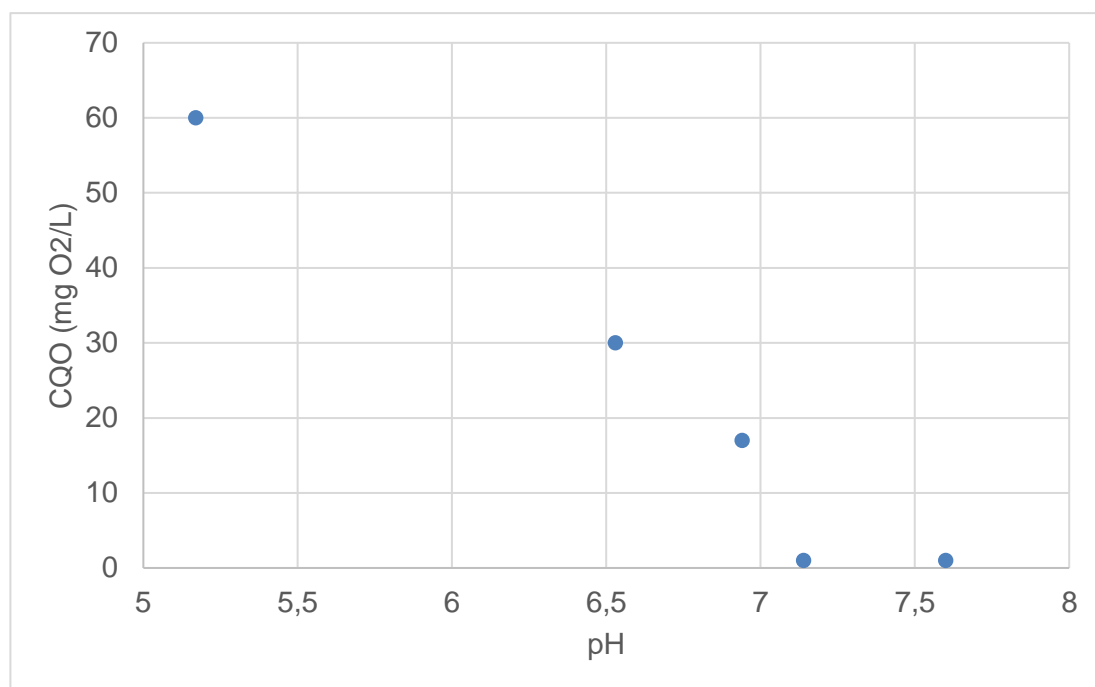


Figura 6. 8 - Representação gráfica dos resultados de CQO em função do pH.

Tal como observado para a turvação, também os valores de CQO ficaram bastante abaixo do valor de CQO inicial do efluente diluído (167 mg O₂/L). É possível verificar que o ensaio com o pH 7,6 (escolhido como ótimo) apresentou o valor mais baixo de CQO.

De forma a poder avaliar a eficiência do método foram determinadas as eficiências de remoção (Anexo F) comparando os valores dos parâmetros estudados com os valores iniciais do efluente diluído, apresentando-se esses valores na Figura 6.9.

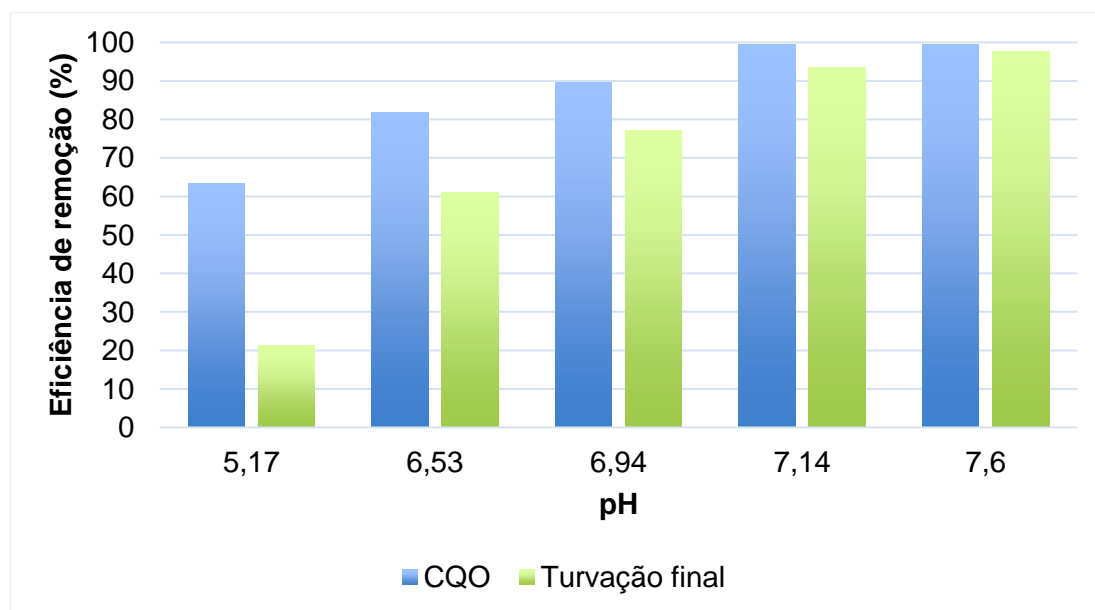


Figura 6. 9 - Eficiências de remoção para os parâmetros de turvação e CQO.

Pela Figura 6.9 é possível constatar que as eficiências de remoção foram bastantes elevadas no geral. Para o ensaio com pH de 5,17 estas são mais baixas, tal como seria de esperar pelos resultados observados. No caso dos ensaios com pH superiores a 7, é possível notar que as eficiências de remoção são superiores a 90 %. Isto significa que nesta primeira etapa do *Jar Test*, ainda sem a otimização do volume de coagulante, o método revelou-se muito eficaz.

Na Tabela 6.2 podem ser consultadas as eficiências da remoção para o ensaio com melhores resultados, correspondendo ao pH ótimo (pH=7,6).

Tabela 6. 2 - Eficiências de remoção obtidas no ensaio com pH ótimo.

	Unidades	Ensaio pH=7,6 (Gobelé B)	Eficiência de remoção (%)
pH inicial	Escala de	7,6	
pH final	Sorensen	7,13	-
Turvação	UNT	6	97,54
CQO	mg O ₂ / L	1	99,39
Azoto total	mg N/ L	0,913	36,77
Condutividade	mS/cm	7,18	56,22
SST	mg SST/ L	26,67	50

Como é possível constatar pela Tabela 6.2, o tratamento foi mais eficaz para a remoção de turvação e CQO, com remoções superiores a 95 %, e para a remoção de condutividade e SST, a eficiência foi superior a 50 %. Ainda assim estes são considerados resultados que revelam bom potencial de aplicação deste tratamento uma vez que as tintas aquosas apresentam um grande teor de sólidos.

iii. Determinação da dosagem ótima de coagulante

A dosagem de coagulante ótima foi determinada realizando um ensaio com 5 amostras, em que se adicionaram diferentes volumes de coagulante (0,75 mL, 1 mL, 1,15 mL, 1,2 mL e 1,3 mL) e se ajustou cada um ao valor do pH ótimo determinado ($\text{pH} = 7,6$). Na Figura 6.10, encontram-se os resultados após o ensaio de *Jar Test*.



Figura 6. 10 - Ensaio após *Jar Test* para a determinação da dosagem de coagulante ótima.

Como é possível verificar pela Figura 6.10, todos os ensaios realizados apresentaram resultados satisfatórios, uma vez que a sedimentação foi bem visível e os sobrenadantes apresentavam poucas partículas em suspensão. Apesar de serem mínimas as diferenças, os ensaios dos gobelés B e D, correspondendo a um volume de 1 mL e 1,2 mL, respetivamente, apresentaram sobrenadantes com aspeto mais límpido como é possível verificar na Figura 6.11.

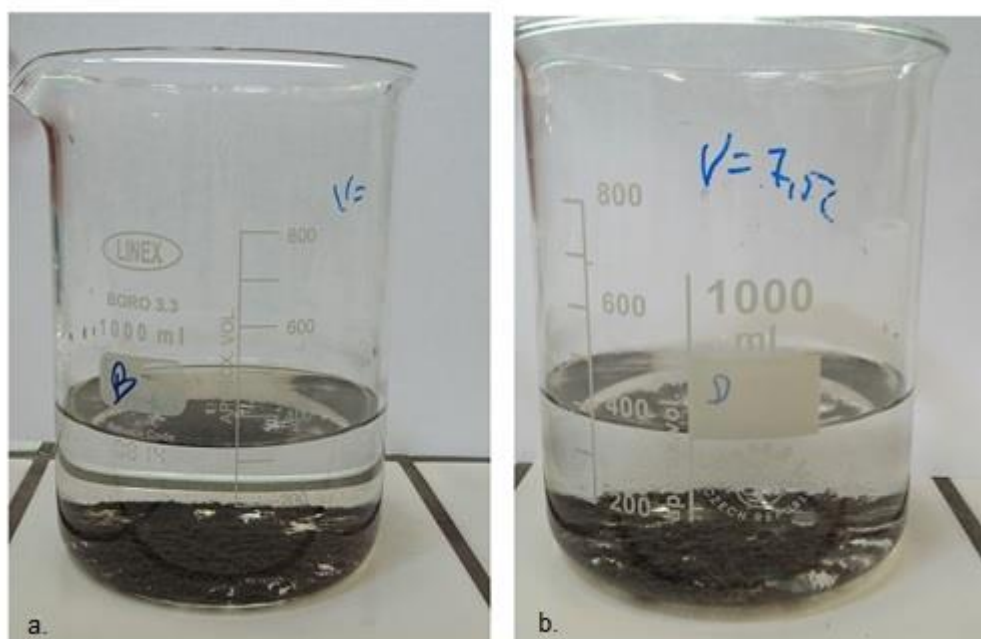


Figura 6. 11 - Ensaio para a determinação da dosagem de coagulante ótima: a) gobelé B com 1 mL de coagulante; b) gobelé D com 1,2 mL.

Em termos de turvação e cor, os sobrenadantes dos ensaios B e D apresentavam-se muito semelhantes, sendo impossível a sua distinção (Figura 6.11). As partículas suspensas apresentavam uma diferença mínima, sendo que no ensaio com um volume de 1,2 mL (gobelé D) estas eram mais notórias. Assim sendo, procedeu-se à comparação dos dois ensaios avaliando a sedimentação das partículas, como é possível verificar na Figura 6.12.

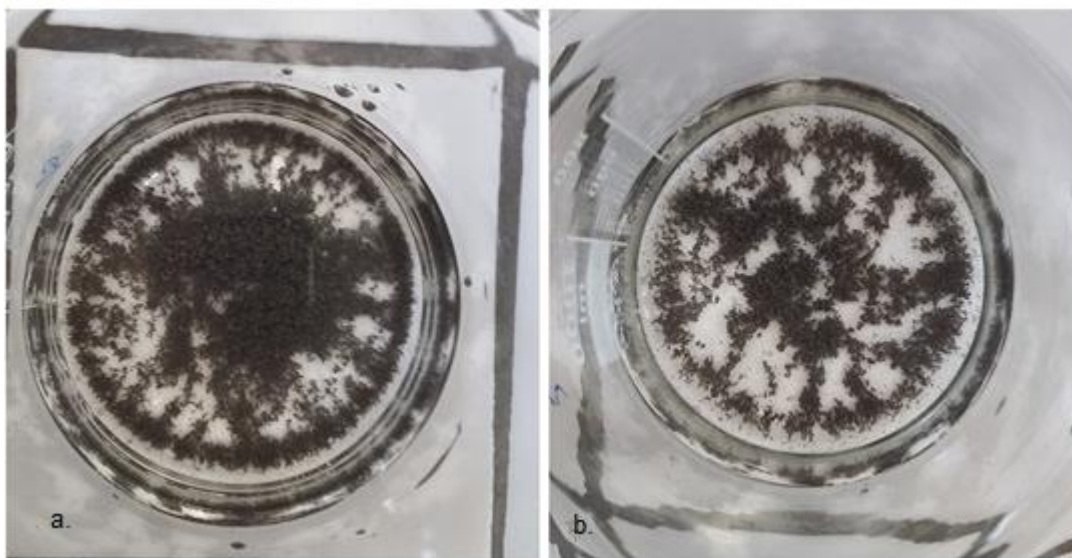


Figura 6. 12 - Vista de cima da sedimentação das partículas para a determinação da dosagem de coagulante ótima: a) 1 mL (gobelé B) e b) 1,2 mL (gobelé D).

Na Figura 6.12 são notórias as diferenças na forma como as partículas se agregaram e sedimentaram. É possível verificar que em a), que corresponde ao gobelé com 1 mL de coagulante, as partículas sedimentadas são em maior número e encontram-se mais agregadas. Já em b) verifica-se que existem muito menos partículas sedimentadas e que se encontram mais espaçadas entre si. Como tal, definiu-se que o volume de coagulante ótimo seria de 1 mL, que corresponde a uma dosagem ótima de 0,05 g/L, seria a opção mais eficiente e económica. À semelhança do ensaio para a determinação do pH ótimo, procedeu-se à avaliação visual das amostras e foram recolhidas amostras dos sobrenadante dos ensaios para serem avaliadas em termos de turvação e CQO. Os resultados obtidos (Anexo F.2), foram avaliados de acordo com o volume de coagulante adicionado.

Na Figura 6.13 encontra-se representada a turvação dos sobrenadantes em função do volume de coagulante.

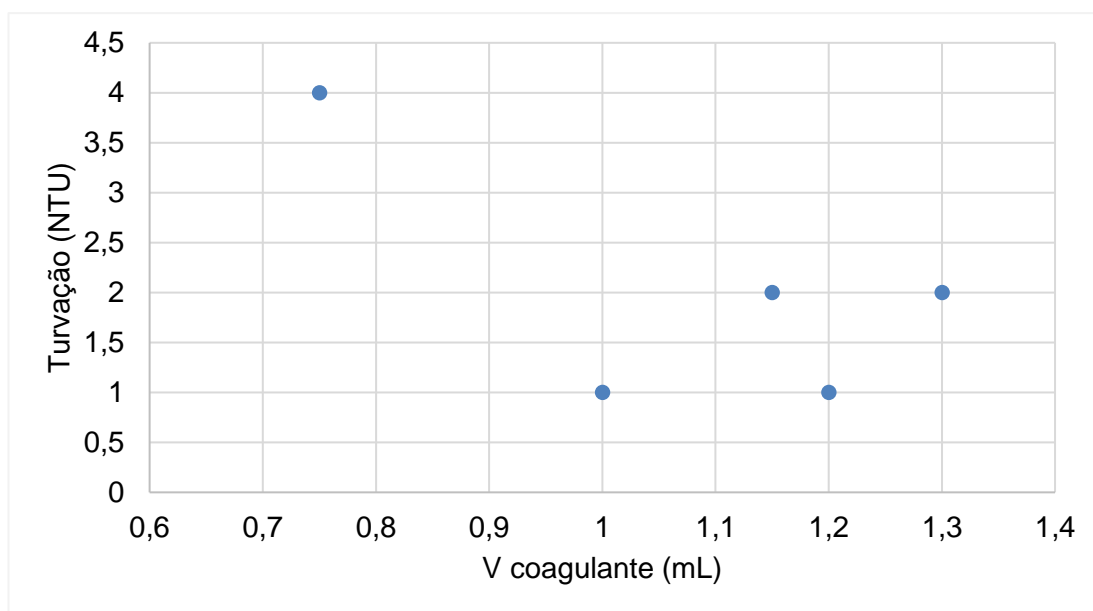


Figura 6. 13 - Representação gráfica da turvação em função do volume de coagulante ótimo.

Como é possível verificar pela Figura 6.13 todos os ensaios apresentaram turvações muito baixas e próximas de zero, sendo bastante inferiores à turvação inicial (244 UNT). Estes valores já eram de esperar, uma vez que na análise visual os sobrenadantes se apresentavam muito límpidos e praticamente indistinguíveis.

Na Figura 6.14 é representada a variação dos valores de CQO obtidos em função do volume de coagulante adicionado.

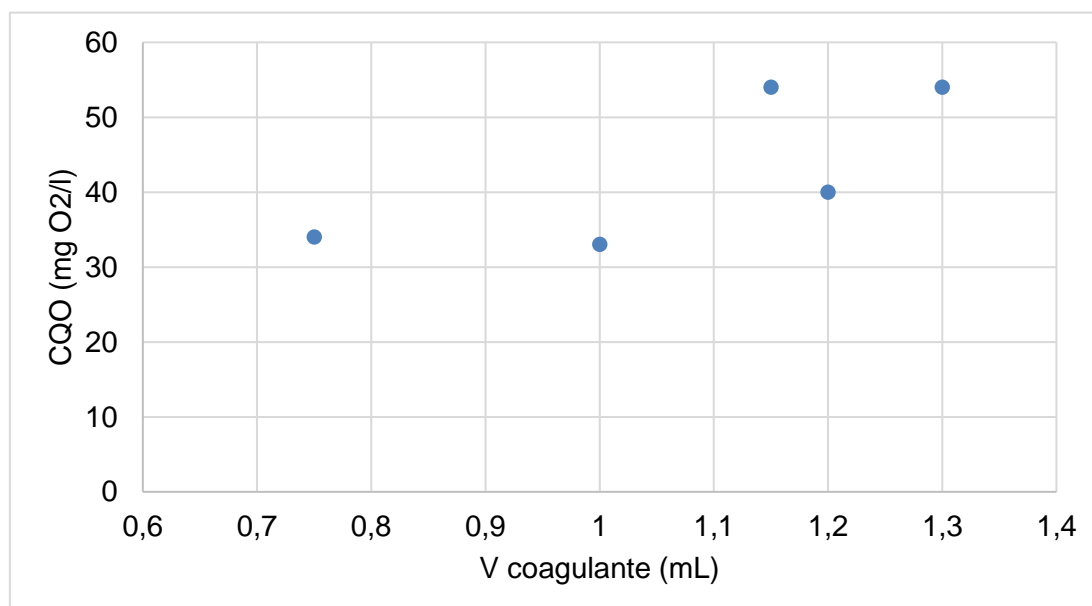


Figura 6. 14 - Representação gráfica da CQO em função do volume de coagulante adicionado.

Na Figura 6.14 é verifica-se que os valores de CQO das amostras de sobrenadante, apresentam um valor muito inferior ao CQO inicial do efluente diluído (164 mg O₂/L). O menor

valor de CQO foi obtido no ensaio com 1 mL de coagulante, sendo este escolhido como o volume ótimo, correspondendo a uma dosagem ótima de 0,05 g/L.

Foram determinadas as eficiências de remoção (Anexo F.2), comparando os valores dos parâmetros estudados com os valores iniciais do efluente diluído. Na Figura 6.15 apresentam-se as respectivas eficiências de remoção.

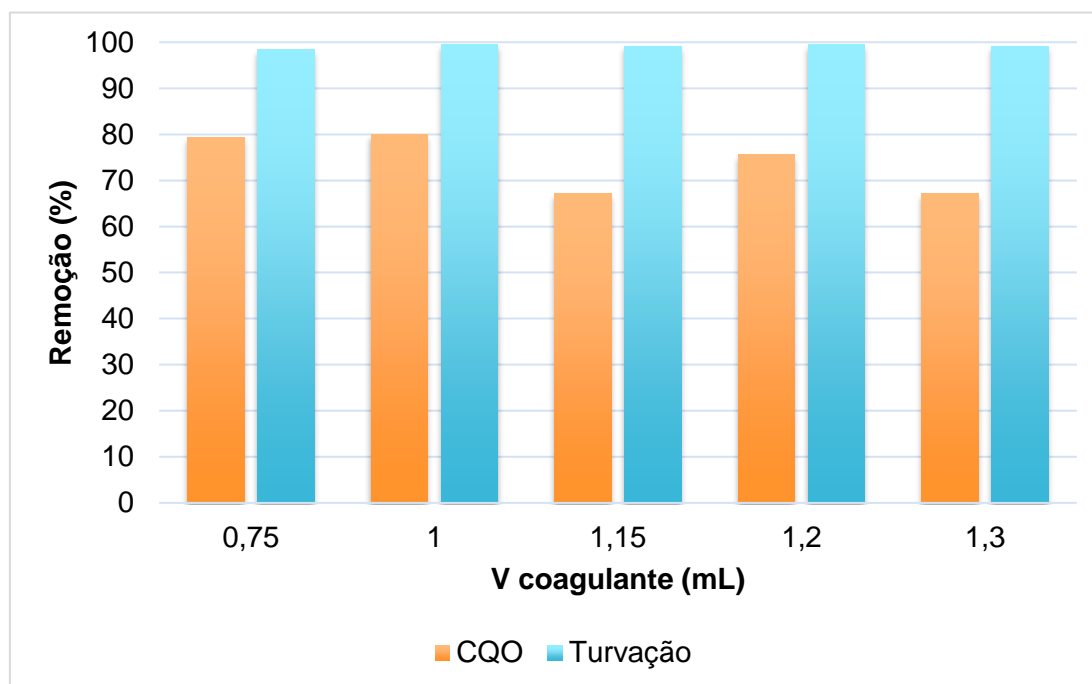


Figura 6. 15 - Eficiências de remoção para cada ensaio.

De acordo com a Figura 6.15 é possível constatar que a eficiência de remoção da turvação é muito próxima de 100 % e que para o ensaio com o volume ótimo (volume de 1 mL) a eficiência de remoção de CQO é de 80 %.

Na Tabela 6.3 são comparados os valores obtidos para os parâmetros avaliados no ensaio em condições ótimas (pH = 7,6 e volume ótimo = 1 mL) com o efluente diluído 100 vezes. São também apresentados as respectivas eficiências de remoção para cada parâmetro e os valores limite de emissão (VLE) de acordo com o Decreto-Lei n.º 236/98 [33].

Tabela 6. 3 - Resultados obtidos para o ensaio em condições ótimas, o efluente diluído em 100 vezes e respetivo VLE.

	Unidades	Efluente diluído 100x	Ensaio em condições ótimas	Eficiência de remoção (%)	VLE
pH inicial	Escala de Sorensen	5,58	7,57	-	6,0 a 9,0
pH final		-	7,12		-
Turvação	UNT	244	1	99,59	-
CQO	mg O ₂ / L	164	33	79,88	150
Azoto total	mg N/ L	1,444	0,994	31,16	15
Condutividade	μS/cm	16,4	85,8	85,61	-
SST	mg SST/ L	53,33	6,667	87,5	60

Como é possível verificar pelos resultados apresentados na Tabela 6.3, o tratamento por coagulação/floculação foi bastante eficaz. Comparando os resultados obtidos no ensaio em condições ótimas (pH de 7,6 e dosagem ótima de sulfato de alumínio de 0,05 g/L) com os VLE admitidos pelo Decreto-Lei n.º 236/98 [33] estes encontram-se bastante abaixo do legislado. No entanto, uma vez que se utilizou um efluente diluído 100 vezes, é necessário a multiplicação dos valores finais pelo fator de diluição. Com esta multiplicação, nenhum dos parâmetros com VLE fica abaixo do valor legislado, sendo impossível a sua descarga em meio hídrico. Em contexto industrial é inviável a diluição de um efluente 100 vezes. Assim, foi testado a aplicação do mesmo tratamento ao sobrenadante do efluente bruto obtido após sedimentação, pois verificou-se que o efluente bruto apresentava boa sedimentabilidade, sendo observável uma separação nítida entre os sólidos acumulados na base do recipiente de armazenamento e um sobrenadante mais claro no topo.

6.3.3. Ensaios de coagulação/floculação após sedimentação do efluente bruto

Para avaliar a aplicação do tratamento por coagulação/floculação em contexto industrial, recolheu-se o sobrenadante do efluente bruto e procedeu-se à sua caracterização (ver secção 6.3.1 do presente capítulo).

Assim sendo, após a realização do ensaio de *Jar Test* em que foram determinadas as condições ótimas para o efluente diluído 100 vezes ($\text{pH} = 7,6$ e dosagem ótima de coagulante = $0,05 \text{ g/L}$) aplicou-se o mesmo tratamento ao sobrenadante do efluente bruto. Para o ajuste de pH foram adicionados aproximadamente $0,5 \text{ mL}$ de NaOH . Para a realização ensaio foi necessário a preparação de uma solução de sulfato de alumínio com uma concentração superior (10 vezes) à utilizada no ensaio de *Jar Test*, correspondendo a uma concentração de 200 g/L .

O volume ótimo de coagulante utilizado no ensaio de *Jar Test* com o efluente diluído correspondeu a 1 mL , por isso para o sobrenadante do efluente em estado bruto, será de esperar um volume ótimo de 10 mL . Uma vez que não existe uma linearidade perfeita na multiplicação pelo fator de diluição, foram testados três volumes diferentes de coagulante: 5 mL , 8 mL e 10 mL .

Na Figura 6.16 são apresentados os resultados do ensaio de coagulação utilizando o sobrenadante do efluente bruto.

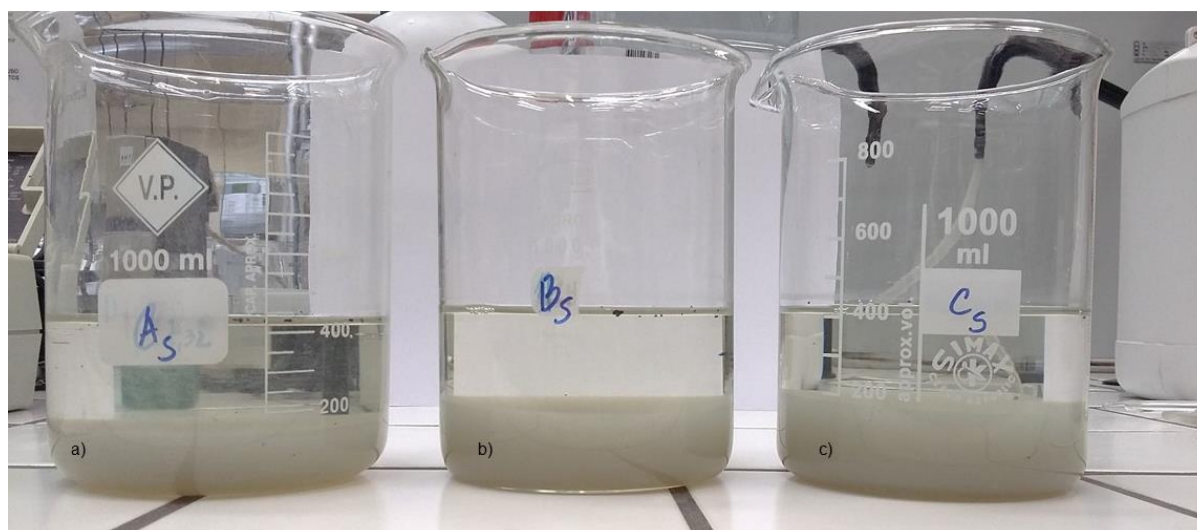


Figura 6. 16 - Ensaio de *coagulação/floculação* com o sobrenadante do efluente com os seguintes volumes de coagulante: a) 5 mL ; b) 8 mL e c) 10 mL .

Na Figura 6.16 é possível verificar que os três ensaios se apresentam muito semelhantes. Os sobrenadantes dos ensaios apresentaram cor e turvação muito ténue, próxima de límpida e muito poucos sólidos suspensos visíveis (Anexo G).

No entanto, com uma observação mais detalhada foi possível verificar a formação de uma lama de cor clara. Esta corresponderá possivelmente a alumínio residual. É possível observar que o volume da lama formada aumenta com o aumento do coagulante adicionado. O volume de lamas gerado em cada ensaio foi medido utilizando um cone de *Imhoff*, como é possível observar na Figura 6.17.

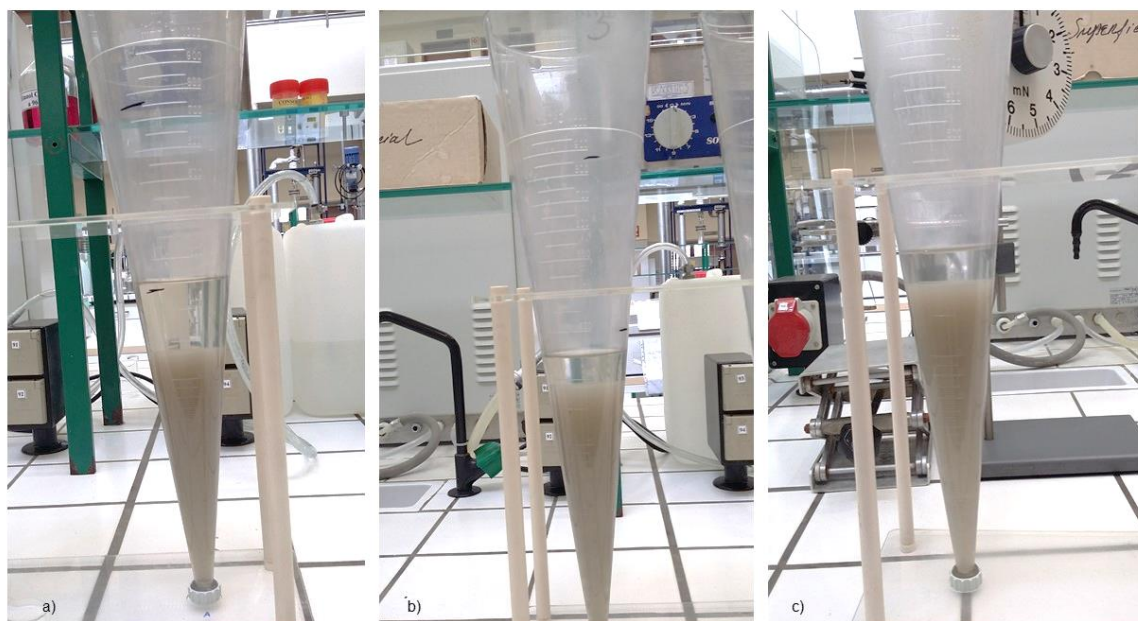


Figura 6. 17 - Cones Imhoff para a medição do volume de lamas gerado: a) ensaio com 5 mL de coagulante; b) ensaio com 8 mL de coagulante; c) ensaio com 10 mL de coagulante.

Após 15 minutos de repouso, foi evidente a separação entre a lama e o sobrenadante, tal como se verifica pela Figura 6.17. Na Tabela 6.4 encontra-se o volume de lamas gerado e quantidade de alumínio residual que foi determinado por absorção atómica.

Tabela 6. 4 - Volume de lamas e alumínio residual para os ensaios em condições ótimas com o sobrenadante do efluente.

Ensaio	Volume de lamas (mL)	Alumínio residual (mg Al/L)
A	130	< 1,0
B	180	1,3
C	195	1,1

Como é possível confirmar pela Tabela 6.4 o ensaio A, com 5 mL de coagulante apresenta baixo teor de alumínio e o menor volume de lamas. A utilização de um volume pequeno de coagulante e com o menor volume de lamas geradas seria o ideal. No entanto, analisando as eficiências da remoção (Tabela 6.5) dos parâmetros avaliados nos três ensaios, concluiu-se que a utilização de um volume de coagulante de 8 mL (ensaio B), que corresponde a uma dosagem ótima de 4 g/L, apresenta eficiências de remoção de CQO e SST superiores aos restantes ensaios.

Tabela 6. 5 - Eficiências de remoção para o ensaio com o sobrenadante do efluente.

Gobelé		A	B	C
		(V= 5 mL)	(V= 8 mL)	(V= 10 mL)
Eficiências de remoção (%)	Turvação	89,74	89,74	89,74
	CQO	27,57	39,46	32,43
	Azoto total	3,548	4,261	6,190
	Condutividade	99,65	99,54	99,49
	SST	72,73	90,91	81,82

Na Tabela 6.5 é possível confirmar que quanto maior o volume de coagulante maior é a remoção de azoto total. Apesar do teor mais elevado de alumínio residual, este situa-se abaixo do VLE, de 10 mg/L, fixado no Anexo XVIII do Decreto-Lei n.º 236/98, 1 de agosto [33] para a descarga de águas residuais no meio hídrico. A monitorização do alumínio residual deve ser regular, em tratamentos por coagulação/floculação em que são usados sais de alumínio como coagulante.

Na Tabela 6.6 são apresentados os resultados para o ensaio ótimo escolhido, a eficiência de remoção para cada parâmetro avaliado e respetivos VLE associados

Tabela 6. 6 - Resultados obtidos para o ensaio A, eficiência de remoção para cada parâmetro e respetivos VLE.

	Unidades	Efluente após sedimentação	Ensaio B (ótimo)	Eficiência de remoção (%)	VLE
pH inicial	Escala de	5,49	7,71	-	6,0 a 9,0
pH final	Sorensen	-	7,63	-	-
Turvação	UNT	78	8	89,74	-
CQO	mg O ₂ / L	185	112	39,46	150
Azoto total	mg N/ L	86,66	85,84	4,261	15
Condutividade	mS/cm	923	4,261	99,54	-
SST	mg SST/ L	72,73	6,667	90,91	60

Como se pode observar na Tabela 6.6, as eficiências de remoção para parâmetros como a turvação e SST são muito elevados. É de realçar que os parâmetros de pH, CQO e SST se encontram abaixo do VLE estabelecido pelo Decreto-Lei n.º 236/98, 1 de agosto [33]. Apesar de estes se encontrarem dentro dos limites, o parâmetro azoto total situa-se acima do definido pela legislação impossibilitando a descarga deste efluente após tratamento no meio hídrico. No entanto, sendo elevada a remoção de turvação e SST poderá ser utilizado como água de lavagem em equipamentos e acessórios no processo de produção de tintas de base aquosa.

6.4. PROJETO DA INSTALAÇÃO PARA TRATAMENTO DE RESÍDUOS

6.4.1. Dimensionamento do reator sequencial por partidas

O tratamento de coagulação/floculação, proposto para o tratamento dos efluentes aquosos produzidos pela Sintigraf, é constituído por duas etapas: sedimentação e coagulação/floculação. Ambas as etapas ocorrem num reator sequencial por partidas ou *sequential batch Reactor* (SBR) com agitação mecânica e um sensor de nível, representado na Figura 6.18.

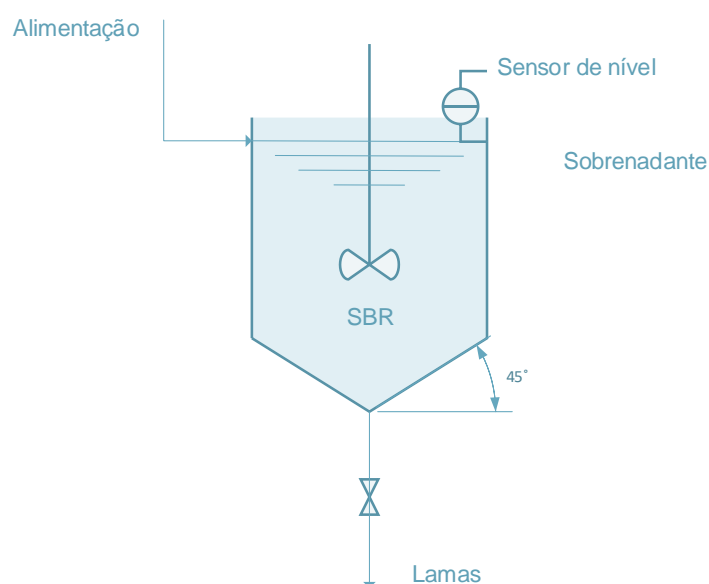


Figura 6. 18 - Esquema da unidade de tratamento para os efluentes aquosos.

Para além da unidade representada pela Figura 6.18, é recomendada a existência de uma segunda unidade com as mesmas dimensões e esquema. A existência de 2 linhas de tratamento permite alternar o tratamento dos efluentes aquosos entre as 2 unidades e para fazer face a situações de emergência ou maior produção, com um fator de segurança de 100 %.

Conforme a produção de efluentes aquosos ao longo de uma semana, estes ao serem diretamente depositados no SBR permite que os sólidos sedimentem, sendo possível a sua purga pela base do reator (lama 1). Quando atingido o volume do reator, é doseada uma solução de NaOH (0,1 M) para o ajuste do pH sendo de seguida adicionado o coagulante e ativado o sistema de agitação rápida (150 rpm) durante 1 minuto seguido de agitação lenta (20 rpm) durante 3 minutos. Após um período de repouso, são removidas as lamas resultantes do processo de coagulação/floculação (lama 2), ficando o sobrenadante disponível para a sua reutilização nas operações de limpeza e manutenção do espaço.

De acordo com os dados de 2016, a Sintigraf gerou aproximadamente 55 toneladas de efluente aquoso correspondendo a uma média de 1100 L de efluente produzido por semana. Tendo por base este valor, foram determinadas as dimensões do SBR proposto, que são apresentadas na Tabela 6.7 (Anexo H).

Tabela 6. 7 - Medidas do tanque e outros dados.

	<i>SBR</i>
Volume	1218,1 L
Área	1, 517 m ²
Diâmetro	0,9662 m
Altura	1,983 m

O SBR é um equipamento de fácil manutenção e baixo consumo energético. A instalação apenas requer energia para o curto período que compreende o doseamento de reagente para ajuste do pH, doseamento do coagulante e agitação mecânica para dispersar o coagulante.

6.4.2. Esquema global de tratamento do efluente aquoso

Do tratamento por coagulação/floculação dos efluentes aquosos, resultam duas lamas das duas etapas descritas no ponto anterior: lama de sedimentação do efluente bruto (lama 1) e lama do processo de coagulação/floculação (lama 2). Uma vez proposta a desidratação das lamas produzidas pela Sintigraf, utilizando um filtro de prensa, propõe-se igualmente, a desidratação das lamas geradas, seguida de secagem num leito de secagem.

Na Figura 6.19 é esquematizado o esquema geral para o tratamento do efluente aquosos, com os respetivos caudais volumétricos.

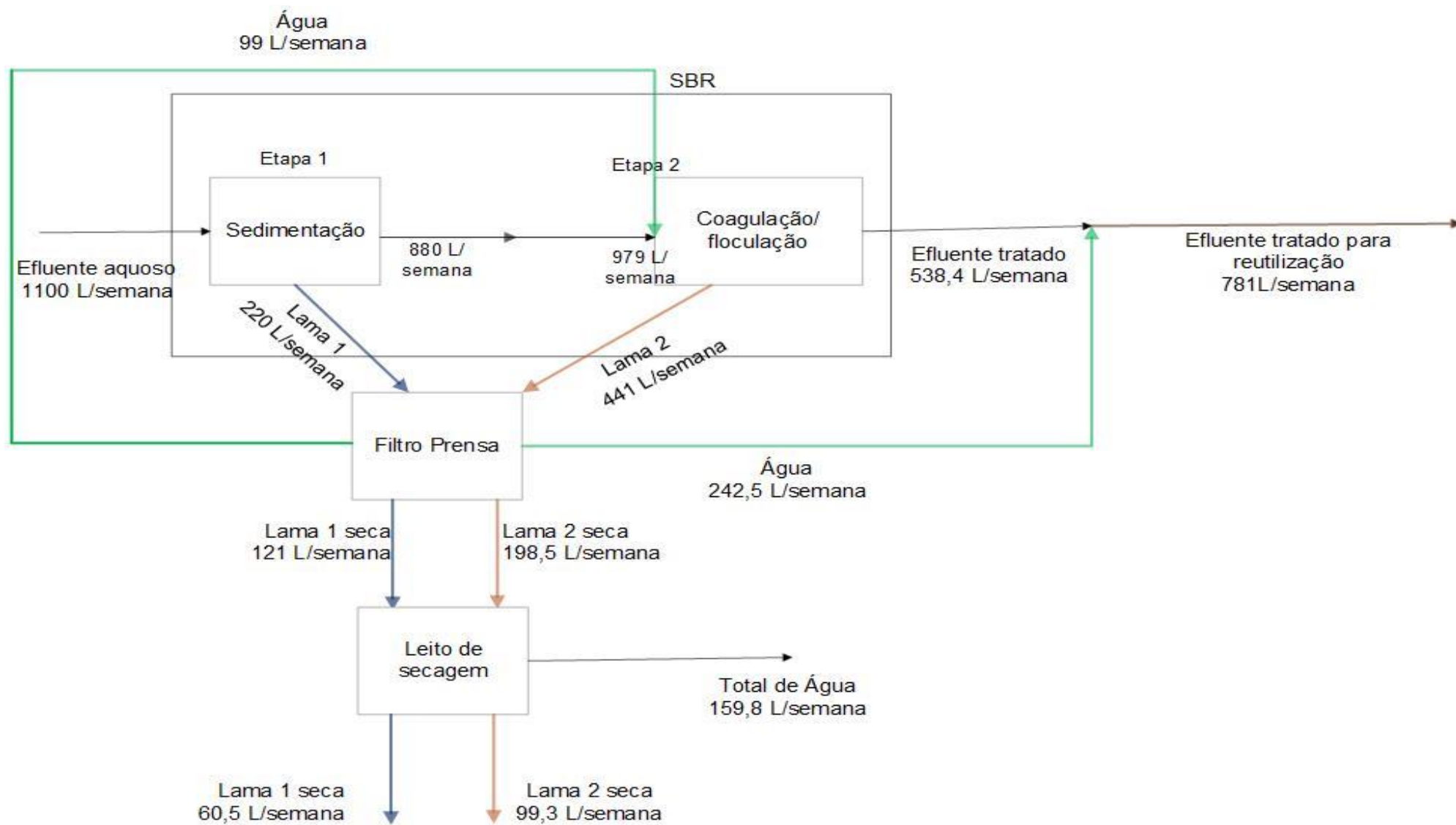


Figura 6. 19 - Esquema global do tratamento de efluentes aquosos.

Para a determinação dos caudais apresentados no esquema de tratamento (Figura 6.19) teve-se por base as seguintes considerações:

- O caudal de efluente à entrada, tem por base o volume produzido de efluente no ano de 2016 (55 ton/ano).
- Na etapa 1, é sedimentado 20 % do volume de efluente.
- Após a sedimentação da etapa 1, a lama é retirada pela base do SBR, e submetida à desidratação no filtro prensa que tem uma capacidade de redução de água 45 %. A água retirada da desidratação é reincorporada no SBR, para tratamento por coagulação/floculação.
- Na etapa 2, após o tratamento de coagulação, o efluente é deixado em repouso para que as partículas sedimentem. Estas são recolhidas para desidratação no filtro de bandas, seguida de secagem num leito de secagem com eficiência de 50 %. As águas resultantes da desidratação e secagem, se apresentarem poucos sólidos suspensos e baixa turvação poderão ser adicionadas ao sobrenadante para reutilização. Caso estes parâmetros não sejam favoráveis poderá ser estudado a reinserção na etapa 1.

Do processo de tratamento de 1100 L de efluente aquoso, obtêm-se 781 L de água para reutilização, que representa cerca de 70 % do volume inicial. As lamas geradas do processo de desidratação das lamas de sedimentação (lama 1) e de tratamento de coagulação/floculação (lama 2) correspondem a 30 % do volume de efluente inicial. As lamas geradas, após desidratação e secagem constituem um novo resíduo para a Sintigraf. Estas devem ser recolhidas por uma empresa licenciada para o efeito, como já é efetuada para as outras lamas. Conhecendo a origem das lamas, foi possível classificar de acordo com a Lista Europeia de Resíduos (LER), como se verifica na Tabela 6.8

Tabela 6. 8 - Classificação da lama 1 e 2 com respetivo código LER.

Resíduo	Definição	Código LER
Lama 1	Lamas de tintas de impressão, contendo substâncias perigosas.	08 03 14 *
Lama 2	Lamas de outros tratamentos de águas residuais industriais, contendo substâncias perigosas.	19 08 13 *

O código LER apresentado na Tabela 6.8 deriva do conhecimento da origem destas lamas. No entanto, sugere-se uma avaliação da composição físico-química das mesmas, para averiguar se o código corresponde.

6.4.3. Análise de custos

A aplicação de um tratamento a um resíduo, está associada a custos de investimento e custos de operação. Na Tabela 6.9 são apresentados os custos e ganhos associados à implementação da desidratação das lamas da Sintigraf utilizando um filtro de bandas seguida de secagem num leito de secagem, e da aplicação de um tratamento por coagulação/floculação aos efluentes aquosos.

Tabela 6. 9 - Custos e ganhos.

Custos		Ganhos
<i>Investimento</i>	<i>Operação</i>	- Redução do consumo de água
- Aquisição de equipamentos (filtro prensa, SBR, agitador mecânico, doseador de NaOH com controlador para acerto de pH, doseador de coagulante, leito de secagem)	- Manutenção dos equipamentos - Custos de sulfato de alumínio, NaOH - Gestão das lamas 1 e 2	- Redução de custos para o envio de resíduos de lamas e efluentes aquosos - Redução do custo de envio de efluentes aquosos e lamas para deposição - Diminuição de resíduos em armazém e aumento da área disponível livre

Na Tabela 6.10 são apresentados os valores dos custos de investimento e operação, que foram obtidos através do contacto com várias empresas, para os tratamentos sugeridos.

Tabela 6. 10 - Custo de investimento e operação.

Custos				
<u>Equipamento</u>	<i>Investimento</i>		<i>Operação</i>	
	<u>Quantidade</u>	<u>Preço unidade (€)</u>		
Agitador	2	1 300	NaOH [73]	833,25 €/ano
Bomba doseadora	4	600	Sulfato de alumínio [74]	68,2 €/ano
Reservatório para NaOH e coagulante	4	1 000	Gestão de lamas 1 e 2	1 437,8 €/ano
Sonda de pH	2	1 100		
SBR	2	2 500		
Filtro prensa de placas com bomba	1	700		
Leito de secagem	1	3 100		
Total		20 000 €		2 339,25 €/ano

O investimento estimado corresponde a um total de 20 000 € e os custos de operação a 2 339,25 €/ano.

No mês de junho, para o ano de 2017, a Sintigraf no edifício de produção apresentou um consumo semanal de 3,85 m³, onde estão incluídos os consumos de água para a área de produção, laboratórios, lavabos e cozinha. Destes, uma parte será incorporada na produção de tinta e o restante irá originar efluentes industriais (1,1 m³/semana) e domésticos. Com a reutilização de água após o tratamento de coagulação/floculação e desidratação seguida de secagem das lamas, determinaram-se as poupanças associadas ao consumo de água e gestão de resíduos, representado na Tabela 6.11 (Anexo H).

Tabela 6. 11 – Poupanças no consumo de água, gestão de efluentes aquosos e lamas.

	Poupança
Consumo de água	197,4 €/ano
Gestão efluentes aquosos	6 050 €/ano
Gestão lamas	923,22 €/ano
Total	+ 7 170,62 €/ano

Como se verifica pela Tabela 6.11, poderá existir uma poupança máxima de 7 170,62 €/ano. Os custos de operação correspondem a 2 339,25 €/ano, que são inferiores às poupanças totais. Posto isto, poderá ser gerado um saldo positivo de 4 831,37 €/ano. Os custos energéticos não foram possíveis de contabilizar pois os equipamentos apresentados não têm um gasto energético elevado. No entanto, é importante avaliar este consumo e verificar o impacto económico.

Em contexto industrial os processos não são ideais, podendo não corresponder exatamente ao previsto teoricamente. Os ensaios em laboratório devem ser tomados como ponto de partida, mas devem ser testados em situações reais.

7. CONCLUSÃO

A presente dissertação teve o propósito de encontrar estratégias adequadas para a prevenção e minimização, reciclagem, reutilização, tratamento ou valorização dos resíduos produzidos pela empresa Sintigraf. A empresa insere-se num setor (tintas e vernizes) poluidor, com grande variedade de resíduos, para os quais devem ser estudadas formas adequadas de gestão. No entanto, são poucos os estudos que têm como foco os resíduos de tintas de impressão. Assim sendo, a presente dissertação apresenta uma seleção de estratégias para a gestão destes resíduos, com especial incidência no tratamento de efluentes aquosos e lamas da empresa Sintigraf.

Inicialmente, procedeu-se a um inventário de todos os resíduos da empresa, que consistiu na identificação das suas diversas origens e das medidas de gestão de resíduos já implementadas pela empresa. Após se ter verificado que os dois principais resíduos eram os efluentes aquosos resultantes da produção das tintas com base aquosa (81,7%) e as lamas obtidas após a destilação dos efluentes resultantes da produção das tintas com base solvente (9,9 %), procedeu-se à sua caracterização, a qual permitiu definir a estratégia para a sua gestão. Com base na revisão bibliográfica efetuada, propôs-se uma desidratação das lamas, com vista à redução do seu volume, utilizando-se um filtro prensa, seguida de secagem num leito de secagem. No caso dos efluentes, que representam a maior parte dos resíduos produzidos, propôs-se um tratamento por coagulação/floculação usando sulfato de alumínio como coagulante. Deste tratamento resulta uma lama ao qual pode ser aplicado o tratamento para lamas, ou seja, desidratação seguida de secagem.

A coagulação/floculação foi aplicada ao efluente bruto após sedimentação nas condições ótimas, pH de 7,6 e dosagem ótima de sulfato de alumínio de 4 g/L. O tratamento permitiu atingir eficiências de remoção elevadas para os parâmetros de turvação (89,74 %), condutividade (99,54 %) e SST (90,91 %). Para os parâmetros de CQO (39,46 %) e azoto total (4,261 %) a sua remoção foi insuficiente não cumprindo os VLE estabelecidos no Decreto-Lei n.º 236/98, de 1 de agosto. No entanto, após o tratamento de coagulação/floculação, existe a possibilidade de se reutilizar a água tratada para as operações de lavagem dos equipamentos. A incorporação desta água em tintas poderá ser alvo de futuros estudos, através da realização de testes de controlo de qualidade.

O tratamento do efluente aquoso por coagulação/floculação pode ser efetuado num SBR (volume total de 1218,1 L, diâmetro de 0,9662, área igual a 1,511 m² e altura de 1,983 m), sendo a instalação constituída por duas linhas de tratamento em paralelo, de iguais dimensões. De acordo com a literatura, quando o tratamento por coagulação/floculação é

seguido de um tratamento adicional por ultrafiltração seria produzida uma água com melhor qualidade, mas tornaria o tratamento muito mais dispendioso. Apesar de não ter sido efetuada a simulação laboratorial deste tratamento, poderá ser uma sugestão para estudos futuros. Deste tratamento resultam duas lamas (LER 08 03 14* e LER 19 08 13*) que têm de ser recolhidas, gerando um custo para a sua gestão.

A aplicação das estratégias apresentadas tem custos e ganhos associados. A aquisição dos equipamentos necessários e outros componentes traduz-se num investimento único de 20 000 €. Estão associados também custos de operação (compra de reagentes e custos na gestão das lamas 1 e 2) de 2 339,25 €/ano. A poupança gerada pela implementação dos tratamentos sugeridos com impacto no consumo de água e na gestão do efluente aquoso e das lamas, produzirá uma economia de 7 170,62 €/ano. Os custos de operação são inferiores aos ganhos, gerando um saldo positivo de 4 831,37 €/ano para a Sintigraf.

Os tratamentos propostos de coagulação/floculação, desidratação com um filtro prensa e secagem num leito de secagem, são eficazes, simples e requerem uma pequena área para instalação. Apesar do investimento ser elevado poderá ser vantajosa a aplicação do tratamento uma vez que existirá uma diminuição de custos. Para além disso, estes tratamentos têm baixo impacto ambiental e poderão ser um motivo de reflexão para uma possível implementação.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- [1] *Decreto-Lei n.º 73/2011, de 17 de junho do Ministério do Ambiente e do Ordenamento do Território.* .
- [2] A. Simões and R. Gomes, “Manual de Gestão Qualidade e IDI: Sintigraf II - Tintas de Impressão S.A.,” 2016.
- [3] R. Cuenca, “Tintas de Impressão,” *Revista Gráfica*, 2005.
- [4] A. C. Correia, “Melhoria da Eficiência Energética numa Indústria de Tintas,” Dissertação de Mestrado em Engenharia Mecânica, Faculdade de Engenharia da Universidade do Porto, 2015.
- [5] H. T. Yamanaka *et al.*, “Guia técnico ambiental tintas e vernizes - série P+L,” São Paulo, Brasil, 2008.
- [6] G. J. P. Solyon, “Minimização e reaproveitamento de resíduos de uma indústria de tintas e impressão de papéis decorativos,” Dissertação de Mestrado em Engenharia Ambiental, Universidade Federal Do Paraná, 2009.
- [7] Cromex, “Os Batidores da Cor,” 2015.
- [8] S. Schmitz, P. Weinmann, G. Ractz, B. S. De Carvalho, M. Pereira, and R. Vescia, “Recuperação do pigmento e resina provenientes da recuperação de solventes das indústrias gráficas,” *XI Salão de Iniciação Científica – PUCRS*, pp. 2626–2634, Aug-2010.
- [9] Micacema-Nuodex - Indústria Química, “Micacema-Nuodex - Indústria Química,” *Produtos: tintas.* [Online]. Available: http://www.miracema-nuodex.com.br/produtos_tintas.php. [Accessed: 29-May-2017].
- [10] M. A. Gauto, “Tintas: módulo II,” *Processos Industriais*. Rio Grande do Sul, 2007.
- [11] APT, “Associação Portuguesa de Tintas,” *Tipos de Tintas.* [Online]. Available: <http://www.aptintas.pt/TiposTintas.aspx>. [Accessed: 03-Apr-2017].
- [12] Copiadora Gráfica Digital Comunicação Visual, “Tipos de Impressão Industrial.” São Paulo, 2009.
- [13] Le’Art Bureau, “Blog da Le’Art,” *Os 6 principais tipos de impressão*, 2014. [Online]. Available: <https://blogdaleart.wordpress.com/2014/09/18/os-6-principais-tipos-de-impressao/>. [Accessed: 17-Apr-2017].

- [14] Copiadora Gráfica Digital Comunicação Visual, “Tipos de Impressão Industrial.” São Paulo, 2009.
- [15] Le’Art Bureau, “Blog da Le’Art,” *Os 6 principais tipos de impressão*, 2014. [Online]. Available: <https://blogdaleart.wordpress.com/author/conteudoria/>. [Accessed: 05-Sep-2017].
- [16] B. henrique Ferreira, “Aula de produção Gráfica,” *Tipos de impressão*, 2015. [Online]. Available: <https://pt.slideshare.net/brunorick88/tipos-de-impresso>. [Accessed: 17-Apr-2017].
- [17] “Tshirts.pt,” *Serigrafia Têxtil: Métodos de personalização têxtil*. [Online]. Available: <http://tshirts.pt/serigrafia.php>. [Accessed: 03-May-2017].
- [18] G. Vito, “Printi Blog,” *O que é a Serigrafia?*, 2014. [Online]. Available: <https://www.printi.com.br/blog/o-que-e-serigrafia>. [Accessed: 17-Apr-2017].
- [19] S. Carvalho and J. L. Nogueira, “As Características das tintas e as características dos polímeros com que são formuladas,” *Bol. da Soc. Port. Química*, vol. 95, no. Km 6, pp. 24–30, 2006.
- [20] APT, “Associação Portuguesa de Tintas,” *Etapas do Processo*. [Online]. Available: http://www.ap tintas.pt/etapasProcesso_2.aspx. [Accessed: 23-May-2017].
- [21] “Tintas e Pintura: ajuda a pintar,” *COV’s - Compostos Orgânicos Voláteis*. [Online]. Available: <https://www.tintasepintura.pt/cov/>. [Accessed: 20-Oct-2017].
- [22] H. E. Fardin and J. O. C. Noguera, “Uma perspectiva dos resíduos de tintas e vernizes no município de Sobradinho/RS,” *Revista Monografias Ambientais - REMOA Revista do Centro de Ciências Naturais e Exatas - UFSM*, vol. 15, no. 1, pp. 61–73, 2016.
- [23] *Decreto-Lei n.º 78/2004, de 3 de abril do Ministério das Cidades, Ordenamento do Território e Ambiente.* .
- [24] *Decreto-Lei n.º 126/2006, de 3 de julho do Ministério do Ambiente, do Ordenamento do Território e do Desenvolvimento Regional.* .
- [25] *Decreto-Lei n.º 127/2013, 30 de agosto do Ministério da Agricultura, do Mar, do Ambiente e do Ordenamento do Território.* .
- [26] *Diretiva 2010/75/UE do Parlamento Europeu e do Conselho de 24 de novembro de 2010.* .
- [27] APA, “Agência Portuguesa do Ambiente,” *Emissões atmosféricas: Compostos*

- Orgânicos Voláteis*, 2017. [Online]. Available: <https://www.apambiente.pt/index.php?ref=16&subref=82&sub2ref=314&sub3ref=322>. [Accessed: 20-Oct-2017].
- [28] *Decreto-Lei n.º 181/2006, de 6 de setembro*. .
- [29] APA, “Agência Portuguesa do Ambiente,” *Qualidade do Ar Ambiente: Partículas em Suspensão*. [Online]. Available: <https://www.apambiente.pt/index.php?ref=16&subref=82&sub2ref=316&sub3ref=383>. [Accessed: 20-Oct-2017].
- [30] D. de O. Barbosa *et al.*, “Guia Técnico Ambiental da Indústria Gráfica,” São Paulo, 2009.
- [31] R. L. T. Parreira, C. Roberti, and M. D. Cruz, “O impacto ambiental do descarte de embalagens com tintas de impressão,” *Tecnologia gráfica: A revista do setor gráfico brasileiro*, 2013.
- [32] C. Garcia and É. S. Barbosa, “Sustentabilidade na Indústria Gráfica,” São Paulo, 2009.
- [33] *Decreto-Lei n.º 236/98, 1 de agosto do Ministério do Ambiente*. .
- [34] E. P. I. Association, “Environmental impact of printing inks.” 2013.
- [35] H. E. Fardin and J. O. C. Nogueira, “Uma perspectiva dos resíduos de tintas e vernizes no município de Sobradinho/RS,” *Revista Monografias Ambientais - REMOA Revista do Centro de Ciências Naturais e Exatas - UFSM*, vol. 15, no. 1, pp. 61–73, 2016.
- [36] APA, “Agência Portuguesa do Ambiente,” *Políticas de Resíduos*. [Online]. Available: <https://www.apambiente.pt/index.php?ref=16&subref=84>. [Accessed: 21-Oct-2017].
- [37] *Decreto-Lei n.º 71/2016, 4 de novembro do Ministério do Ambiente, do Ordenamento do Território e do Desenvolvimento Regional*. Portugal, 2016.
- [38] *Decreto-Lei n.º 178/2006, de 5 de setembro do Ministério do Ambiente, do Ordenamento do Território e do Desenvolvimento Regional*. .
- [39] APA, “Agência Portuguesa do Ambiente,” *Plano Nacional de Gestão de Resíduos (PNGR)*. [Online]. Available: <https://www.apambiente.pt/index.php?ref=16&subref=84&sub2ref=108&sub3ref=1095>. [Accessed: 21-Oct-2017].
- [40] *Resolução do Conselho de Ministros n.º 11-C/2015*. 2015.
- [41] APA, “Agência Portuguesa do Ambiente,” *Gestão de resíduos*. [Online]. Available: <https://www.apambiente.pt/index.php?ref=16&subref=84&sub2ref=254>. [Accessed: 21-

- Oct-2017].
- [42] APA, “Agência Portuguesa do Ambiente,” *Planeamento em Resíduos*. [Online]. Available: <https://www.apambiente.pt/index.php?ref=16&subref=84&sub2ref=108>. [Accessed: 21-Oct-2017].
- [43] *Decreto-Lei n.º 89/2002, de 9 de abril do Ministério do Ambiente e do Ordenamento do Território*. .
- [44] APA, “Agência Portuguesa do Ambiente,” *Plano Estratégico dos Resíduos Industriais (PESGRI)*. [Online]. Available: <https://www.apambiente.pt/index.php?ref=16&subref=84&sub2ref=108&sub3ref=208>. [Accessed: 21-Oct-2017].
- [45] APA, “Agência Portuguesa do Ambiente,” *Classificação de Resíduos: Nova Lista Europeia de Resíduos (LER)*, 2017. [Online]. Available: <https://www.apambiente.pt/index.php?ref=16&subref=84&sub2ref=254&sub3ref=264>. [Accessed: 27-Apr-2017].
- [46] Portal NetResíduos, “Portal Português da Gestão de Resíduos,” *Operações da Gestão de Resíduos*. [Online]. Available: <http://www.netresiduos.com/content.aspx?menuid=103>. [Accessed: 21-Oct-2017].
- [47] *Decisão 2014/955/UE da comissão de 18 de dezembro*. .
- [48] E. E.W. Rice, R.B. Baird, A.D. Eaton, L.S. Clesceri, *Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater*, 22 nd Ed. Washington, DC: American Public Health Association, American Water Works Association, Water Environment Federation, 2014.
- [49] Hach Company, “DR/890 Colorimeter: Procedures manual,” USA, 2013.
- [50] INETI & DMTP, “Guia Técnico: Setor de Tintas, Vernizes e Colas,” pp. 1–68, 2000.
- [51] U. of Wisconsin, “Lithographic ink wastes: how to reduce, reuse, and recycle ink waste,” in *Wayne Pferdehirt; Dan Boeh; Kristin Andersen*, 1995, pp. 114–119.
- [52] B. Bittelbrunn, B. L. B. Perini, and N. Sellin, “Avaliação do aproveitamento de borra de tinta gerada em sistemas de pintura de processo metalúrgico,” *XX Congresso Brasileiro de Engenharia Química*, Florianópolis, pp. 1–8, Oct-2004.
- [53] A. K. Verma, R. R. Dash, and P. Bhunia, “A review on chemical coagulation/flocculation technologies for removal of colour from textile wastewaters,” *J. Environ. Manage.*, vol.

- 93, no. 1, pp. 154–168, 2012.
- [54] H. S. Floriano, “Reúso de Água na Indústria de Tintas,” Tese de Mestrado em Engenharia Ambiental, Universidade do Extremo Sul Catarinense, 2009.
- [55] L. F. da Silva, “Tratamento de efluente real de indústria de tintas pelo uso de métodos conjugados de coagulação química e eletroquímico,” Universidade Federal de Goiás, 2016.
- [56] D. P. Zagklis, P. G. Koutsoukos, and C. A. Paraskeva, “A combined coagulation/flocculation and membrane filtration process for the treatment of paint industry wastewaters,” *Ind. Eng. Chem. Res.*, vol. 51, no. 47, pp. 15456–15462, 2012.
- [57] Ö. Y. Balik and S. Aydin, “Coagulation/flocculation optimization and sludge production for pre-treatment of paint industry wastewater,” *Desalin. Water Treat.*, vol. 57, no. 27, pp. 12692–12699, 2016.
- [58] B. K. Dey, M. A. Hashim, S. Hasan, and B. Sen Gupta, “Microfiltration of water-based paint effluents,” *Adv. Environ. Res.*, vol. 8, no. 3–4, pp. 455–466, 2004.
- [59] X. J. Ma and H. L. Xia, “Treatment of water-based printing ink wastewater by Fenton process combined with coagulation,” *J. Hazard. Mater.*, vol. 162, no. 1, pp. 386–390, 2009.
- [60] P. A. F. de Souza, “Recuperação do solvente dos resíduos do processo de pintura na indústria moveleira,” Universidade Federal de Ouro Preto, 2009.
- [61] *Decreto-Lei n.º 183/2009, de 10 de agosto do Ministério do Ambiente, do Ordenamento do Território e do Desenvolvimento Regional.* .
- [62] J. A. Barbosa, “Valorização de Lamas Provenientes do Tratamento de Águas Residuais,” Dissertação de Mestrado em Engenharia Sanitária, Universidade Nova de Lisboa da Faculdade de Ciências e Tecnologias, 2008.
- [63] F. Sá and D. M. Santos, “Optimização da Unidade de Desidratação de Lamas da Estação de Tratamento de Águas Residuais da UNICER - Santarém,” Dissertação de Mestrado em Engenharia Química e Bioquímica, 2011.
- [64] R. J. V. de Sousa, “Estratégias de gestão de lamas das Estações de Tratamento de Águas Residuais (ETAR). Extrusão de lamas para aplicação na agricultura,” Dissertação de Mestrado em Engenharia do Ambiente, Faculdade de Engenharia da Universidade do Porto, 2005.

- [65] “Flottweg Separation Techonology,” *Decanter Flottweg SE: Centrífuga de com roscatransportadora de tambor maciço*. [Online]. Available: <https://www.flottweg.com/pt/linha-de-produtos/decanter/>. [Accessed: 21-Oct-2017].
- [66] Flottweg, “Tecnologia Inovadoras das Centrífugas Decanter.”
- [67] Aguinox, “No Title,” *Filtros Inox de Placas (com bomba inox)*. [Online]. Available: <http://aguinox.com/niceoffice/mod1/?&tp=temp001&fid=1.0&lg=PT&2db=produtos&2grupid=55>.
- [68] L. F. da Silva, A. D. Barbosa, H. M. de Paula, L. L. Romualdo, and L. S. Andrade, “Treatment of paint manufacturing wastewater by coagulation/electrochemical methods: Proposals for disposal and/or reuse of treated water,” *Water Res.*, vol. 101, pp. 467–475, 2016.
- [69] “Portal Laboratórios Virtuais de Processos Químicos,” *Processos de separação: membranas*. [Online]. Available: http://labvirtual.eq.uc.pt/siteJoomla/index.php?Itemid=206&id=57&option=com_content&task=view#1. [Accessed: 28-Aug-2017].
- [70] C. M. Corniciuc, “O tratamento convencional coagulação/floculação na remoção de nanopartículas metálicas,” Dissertação de Mestrado em Engenharia do Ambiente, Faculdade de Ciências e Tecnologia da Universidade do Algarve, 2015.
- [71] A. C. S. Wimmer, “Aplicação do processo eletrolítico no tratamento de efluentes de uma indústria petroquímica,” Dissertação de Mestrado em Ciência dos materiais e metalúrgica, ontíficia Universidade Católica do Rio de Janeiro, 2007.
- [72] P. C. P. Melro, “Seleccção do melhor descolorante para a eliminação da cor residual num efluente têxtil,” Dissertação de mestrado em Engenharia Química, Instituto Superior de Engenharia do Porto, 2009.
- [73] Frilabo, “No Title,” *Hidróxido de sódio 0,1 M*. [Online]. Available: <http://www.frilabo.pt/pt/product/hidroxido-sodio-01m-01n-solucao-standard-11>.
- [74] “Crimolara - Produtos Químicos S.A.,” *Sulfato de alumínio*. [Online]. Available: <http://www.crimolara.pt/pt/125/sulfato-aluminio>.
- [75] C. R. Gmbh, K. G. Schoemperlenstra, and K. A. Telefon, “Ficha de dados de segurança,” 2013. [Online]. Available: https://www.carlroth.com/downloads/sdb/pt/3/SDB_3731_PT_PT.pdf. [Accessed: 09-Aug-2017].

- [76] L. F. Berti, *Programa de Pós-graduação em Engenharia de Recursos da Amazônia*. Acesso a partir da Slideplayer.
- [77] Nitto Denko Corporation, “Nitto Denko: innovation for customers,” *Sobre os princípios básicos das membranas (membranas para separação com polímeros)*, 2013. [Online]. Available: <https://www.nitto.com/br/pt/products/group/membrane/about/>. [Accessed: 29-Aug-2017].

ANEXOS

Anexo A – Caracterização dos resíduos produzidos

No Anexo A são apresentados os cálculos efetuados para a determinação dos sólidos totais (ST) nas lamas produzidas pela Sintigraf. Para os efluentes aquosos foram determinados os sólidos suspensos totais (SST).

A.1 - Determinação dos sólidos totais (ST) segundo o método 2540 G. descrito pelo *Standard Methods*

Na Tabela A.1 encontram-se as pesagens necessárias para a determinação da percentagem de ST em cada um dos resíduos.

Tabela A. 1 - Pesagens para a determinação dos sólidos totais nos efluentes aquosos e lamas produzidas pela Sintigraf.

	Resíduo
	Lamas
$m_{\text{caixa + vidro}} \text{ (g)}$	39,649
$m_{\text{caixa + vidro + resíduo inicial}} \text{ (g)}$	50,693
$m_{\text{caixa + vidro + resíduo após secagem}} \text{ (g)}$	44,655
% sólidos totais (ST)	45,33

A obtenção da % de ST foi possível utilizando a equação 1:

$$\% ST = \frac{(A - B)}{(C - B)} \times 100 \quad (1)$$

Em que,

A, $m_{\text{caixa + vidro + resíduo após secagem}} \text{ (g)}$

B, $m_{\text{caixa + vidro}} \text{ (g)}$

C, $m_{\text{caixa + vidro + resíduo inicial}} \text{ (g)}$

A.2 - Determinação dos sólidos suspensos totais (SST) no efluente aquoso, pelo método gravimétrico, segundo o método 2540 D. apresentado no *Standard Methods*

Na Tabela A.2. encontram-se apresentados os resultados para a determinação de SST no efluente aquoso.

Tabela A. 2 - Pesagem para a determinação de SST dos efluentes aquosos gerados pela Sintigraf.

	Efluente aquoso
$m_{\text{cadinho + filtro}} \text{ (g)}$	58,9312
$m_{\text{cadinho+filtro+residuo seco}} \text{ (g)}$	59,0332
$V_{\text{filtrado}} \text{ (L)}$	0,015
mg SST/ L	6800

Os SST foram calculados de acordo com a Equação 2:

$$mg \frac{SST}{L} = \frac{(m_f - m_i)}{V_a} \times 1000 \quad (2)$$

Sendo,

m_f , $m_{\text{cadinho+filtro+residuo seco}} \text{ (g)}$

m_i , $m_{\text{cadinho + filtro}} \text{ (g)}$

V_a , Volume da toma de amostra usada (L)

Anexo B – Parâmetros das análises por cromatografia gasosa

No Anexo B são descritos os parâmetros operatórios utilizados na cromatografia gasosa realizada à amostra de efluentes aquosos e lamas, da Sintigraf. Na Tabela B.1 encontram-se as condições dos vários parâmetros de operação do cromatógrafo gasoso com detetor de ionização de chama (FID) da marca *Clarus 580, PE AutoSystem GC*.

Tabela B. 1 - Parâmetros usados nas análises por cromatografia gasosa.

Parâmetros do canal	
Tempo de atraso (min)	0,00
Tempo de execução (min)	16,00
Taxa de amostragem (pts/s)	12,50
Parâmetros dos canais transportadores	
Carrier de controle	Press-He
Comprimento da coluna (m)	30,00
Razão Split	4,0:1
Setpoint inicial (psig)	5,0
Diâmetro (µm)	530
Retenção inicial (min)	999,00
Parâmetros do detetor	
Detetor	FID
Range (intervalo)	20
Time constant	200
Zonas aquecidas	
Setpoint (°C)	200
Detetor (°C)	250
Programa para aquecimento	
Temperatura inicial (°C)	60
Retenção inicial (min)	5,00
Rampa 1	10,0 °C/min a 80°C, aguardando por 5 minutos
Rampa 2	10,0 °C/min a 110°C, aguardando por 1,00 min
Tempo total de execução (min)	16,00
Temperatura máxima (°C)	220
Tempo de equilíbrio (min)	1,0

<i>Parâmetros de processamento</i>	
Limiar do ruído (μV)	1
Limiar da área (μV)	100,0
<i>Separação de picos</i>	
Taxa de largura	0,200
Relação pico-largura	0,010
<i>Caudal de gases</i>	
Ar (mL/min)	450
Hidrogénio (mL/min)	45

Anexo C – Reagentes, material e equipamentos

No presente Anexo são apresentados os reagentes, material e equipamentos utilizados no ensaio *Jar Test* e de coagulação/floculação.

C.1 - Reagentes

- Coagulante Sulfato de alumínio, $Al_2(SO_4)_3$, pureza $\geq 95\%$, ROTH [75]
- NaOH 0,1 M (acerto de pH) Frilabo [73]


C.2 - Material e equipamento utilizado

- Aparelho *Jar Test* (ISCO)
- Balança de precisão (Mettler AR 200)
- Cone *Imhoff*
- Cronómetro
- Digestor (HACH)
- Espectrofotómetro (DR 2000)
- Estufa (Binder)
- Filtros de fibra de vidro (Whatman)
- Gobelés de 1000 ml (LINEX)
- Material diverso de laboratório
- Medidor de condutividade (COND 51)
- Medidor pH (WTW pH340)
- Micropipeta 1 mL
- Micropipeta 5 mL
- Mufla (Nabertherm)
- Pipetas Pasteur
- Provetas

Anexo D - Ficha de segurança do sulfato de alumínio

No presente Anexo é apresentada a ficha de segurança do Sulfato de alumínio.

Na Figura D.1 encontram-se a ficha de segurança do Sulfato de alumínio [74]

	HOJA DATOS TÉCNICOS	Pag 1 de 1
	SUFAL 17.0	Rev.: 01 Fecha:15/02/10

1. DEFINICIÓN.

Producto: SUFAL 17.0.
 $Al_2(SO_4)_3 \cdot \text{aprox.}(14)H_2O$.

2. APLICACIÓN.

Tratamiento de aguas: Floculante/coagulante, fabricación de papel y cartón, industria textil, preparación de fertilizantes, preparación de aditivos para la construcción y como materia prima para la producción de otros compuestos de aluminio.

3. ESPECIFICACIONES Y PROPIEDADES FÍSICAS Y QUÍMICAS.

Especificaciones:

Al_2O_3 total (%)	17 ± 0,5
Basicidad como OH (%)	0,5 (máx)
Fe (g/Kg Al)	1,6 (máx)
Insolubles (g/Kg Al)	23 (máx)
Sb (mg/Kg Al)	20 (máx)
As (mg/Kg Al)	14 (máx)
Cd (mg/Kg Al)	3 (máx)
Cr (mg/Kg Al)	30 (máx)
Hg (mg/Kg Al)	4 (máx)
Ni (mg/Kg Al)	20 (máx)
Pb(mg/Kg Al)	40 (máx)
Se(mg/Kg Al)	20 (máx)

Propiedades físicas y químicas:

Aspecto:	Sólido blanco o ligeramente beige.
Solubilidad:	82,5g in 100g de agua (20°C)
Densidad (Kg/l):	1,7
Densidad Aparente (Kg/l):	1,0 ± 0,1
pH:	3.5 in solución 1%

Granulometría:

Producto	Tamaño	% Retenido
SUFAL 17.0 F	0 – 1mm	5% >1mm (máx)
SUFAL 17.0 P	0 – 2mm	5% >2mm (máx)
SUFAL 17.0 G	2 – 8mm	4% <1mm (máx), 4% >8mm (máx)

4. MANIPULACIÓN Y ALMACENAMIENTO.

Almacenar en lugar seco.
 Almacenar en recipientes de polietileno, polipropileno o papel en lugar seco.

5. TRANSPORTE.

No clasificado como peligroso de acuerdo a la reglamentación vigente.

Toda información contenida en esta hoja técnica se basa en nuestros conocimientos y en nuestra experiencia actual. Por lo tanto no implica ninguna garantía jurídica de sus propiedades o de utilización del producto para una aplicación concreta.



APROVADO
 Dep. Qualidade

Figura D. 1 - Ficha de segurança do Sulfato de alumínio (página 1 de 11) [61].

Anexo E – Caracterização da amostra

No Anexo E são apresentados os resultados e cálculos para a determinação dos sólidos suspensos totais na amostra de efluente diluído utilizada no ensaio *Jar Test* e sobrenadante do efluente bruto utilizado no ensaio de coagulação/floculação.

E.1 - Determinação dos sólidos suspensos totais (SST) no efluente diluído e do sobrenadante do efluente, pelo método gravimétrico, segundo o método 2540 D. apresentado no *Standard Methods*

Na Tabela E.1. encontram-se apresentados os resultados para a determinação de SST nas amostras.

Tabela E. 1 - Resultados para a determinação de SST no efluente diluído e no sobrenadante do efluente.

	Efluente diluído	Sobrenadante efluente bruto
mg SST/ L	53,33	73,33
m_{cadinho + filtro} (g)	51,3514	44,5257
m_{cadinho+filtro+resíduo seco} (g)	51,3522	44,5268
V_{filtrado} (L)		0,015

A determinação de SST corresponde à aplicação dos resultados obtidos e apresentados na Tabela E.1, aplicando a equação (1) já apresentada no Anexo A.

Anexo F – Ensaio coagulação/floculação com o efluente bruto (diluído)

No presente Anexo são apresentados os valores de CQO, turvação e eficiências de remoção, para os ensaios de pH ótimo e volume ótimo obtidos nos ensaios *Jar Test* realizados com o efluente diluído.

F.1 – Resultados pH ótimo

Na Tabela F.1 encontram-se os resultados obtidos para os parâmetros avaliados no ensaio para a determinação do pH ótimo e as respectivas eficiências de remoção.

Tabela F. 1 - Resultados para os vários ensaios realizados para a determinação do pH ótimo e respectivas eficiências de remoção.

Gobelé	pH	Turvação (UNT)	CQO (mg O ₂ /L)	Eficiências de remoção (%)	
				CQO	Turvação
A	5,17	192	60	63,41	21,31
B	7,6	6	1	99,39	97,54
C	6,94	56	17	89,63	77,05
D	6,53	95	30	81,71	61,07
E	7,14	16	1	99,39	93,44

F.2 – Volume de coagulante ótimo

Na Tabela F.2 estão apresentados os respectivos valores para os parâmetros estudados, no ensaio para a determinação do volume de coagulante ótimo. Esta tabela ainda contém as eficiências de remoção para cada ensaio.

Tabela F. 2 - Resultados obtidos para a determinação do volume de coagulante ótimo e respectivas eficiências de remoção.

Gobelé	<i>Volume de coagulante (mL)</i>	<i>Turvação (UNT)</i>	Eficiências de remoção (%)		
			<i>CQO (mg O₂/L)</i>	CQO	Turvação
A	0,75	4	34	79,27	98,36
B	1,0	1	33	79,88	99,59
C	1,15	2	54	67,07	99,18
D	1,2	1	40	75,61	99,59
E	1,3	2	54	67,07	99,18

Anexo G – Ensaio de coagulação/floculação com efluente bruto após sedimentação

No Anexo G encontram-se os resultados obtidos para os parâmetros de pH inicial e final, condutividade, CQO, turvação e azoto total analisados para os três ensaios de coagulação/floculação com o sobrenadante do efluente bruto.

Na Tabela G.1 encontram-se os resultados obtidos no ensaio de coagulação/floculação.

Tabela G. 1 - Resultados para o ensaio de coagulação/floculação com o sobrenadante do efluente bruto.

	<i>Unidades</i>	<i>A</i>	<i>B</i>	<i>C</i>
Volume de coagulante	mL	5	8	10
pH inicial	Escala de Sorensen	7,71	7,62	7,61
pH final		7,74	7,63	7,53
Condutividade	mS/cm	3,23	4,27	4,72
CQO	mg O ₂ /L	34	33	54
Turvação	NTU	4	1	2
Azoto total	mg N/L	86,56	85,84	84,11

Anexo H – Projeto da instalação

H.1 – Dimensionamento da instalação

i. Dimensionamento do SBR

O caudal de efluente a tratar corresponde a 1100 L/semana e o tempo de retenção de 1 semana. Assumindo que o SBR tem uma forma cilíndrica com uma base cónica, o seu volume é determinado pela equação (3).

$$V_{SBR} = V_{cilindro} + V_{cone} \quad (3)$$

Assumindo um volume da parte cilíndrica de 1100 L e uma altura (L) de 1,5 m, foi determinado o raio (r) de acordo com a equação 4:

$$V = \pi r^2 L \quad (4)$$

$$1,1 = \pi \times r^2 \times 1,5 \Leftrightarrow r = 0,4831 \text{ m}$$

O volume do cone determina-se aplicando a equação (5):

$$V_{cone} = \frac{1}{3} \pi r^2 h \quad (5)$$

Onde, r representa o raio do cilindro (0,4831 m) e h a altura que é determinada a partir da aplicação das regras da trigonometria, pela aplicação da equação (6).

$$h = \frac{r}{\text{tg}(45^\circ)} \quad (6)$$

$$\Leftrightarrow h = \frac{0,4831}{\text{tg}(45^\circ)} \Leftrightarrow h = 0,4831 \text{ m}$$

Substituindo na equação 9 obtêm-se um volume do cone de 0,1181 m³.

Por fim, substituindo na equação 3 o volume do cilindro e cone perfaz um total de 1218,1 L.

H.2 – Custo de tratamento para 1100 L/semana de efluente aquoso

Admitindo que uma semana corresponde a 5 dias de trabalho e se pretende tratar 1100 L/semana, então o caudal diário de efluente será o apresentado pela equação 7:

$$\text{caudal de efluente} = 1100 \frac{L}{\text{semana}} \times \frac{1 \text{ semana}}{5 \text{ dias}} = 220 \text{ L/dia} \quad (7)$$

Após a realização do ensaio de coagulação/floculação com o efluente bruto após sedimentação, concluiu-se que seriam necessários 8 mL de coagulante (200 g/L) para o tratamento de 400 mL de efluente.

Para tratar 1100 L de efluente/semana será necessário um volume de coagulante de 6 L, como é possível observar pelo cálculo em 8:

$$1100 \frac{L \text{ efluente}}{\text{semana}} \times 0,020 \frac{L \text{ coagulante}}{L \text{ efluente}} = 22 \frac{L \text{ coagulante}}{\text{semana}} \quad (8)$$

A solução de Sulfato de alumínio utilizada tinha uma concentração de 200 g/L, por isso, serão necessários 4,4 kg de Sulfato de alumínio por semana, tal como é demonstrado pelo cálculo da equação (5):

$$0,2 \frac{kg}{L} = \frac{m}{22 L} \Leftrightarrow m = 4,4 \text{ kg} \quad (9)$$

Um ano civil corresponde a 52 semanas, no entanto, excluídas duas semanas em que a empresa não esteja a operar, considerou-se que 1 ano terá 50 semanas de trabalho. Tendo por base, o preço praticado pela empresa Crimolara [74] de 310 €/ton, determinou-se que o gasto associado à compra de sulfato de alumínio será de 68,2 €, como se pode verificar pela equação (10):

$$\text{Custo coagulante (€/ano)} = 4,4 \text{ kg} \times 50 \text{ semanas} \times 0,31 \frac{\text{€}}{\text{kg}} = 68,2 \text{ €} \quad (10)$$

H.3 – Poupanças no consumo e gasto de água com a aplicação do tratamento de coagulação/floculação aos efluentes aquosos

Na Tabela H.1 encontram-se os consumos de água da Sintigraf e respetiva tarifa praticada.

Tabela H. 1 - Consumos e preços de água.

Consumo diário (m ³ /dia)	0,77
Consumo água (m ³ /mês)	24
Preço águas Gondomar (€/dia)	4,05
Preço de água (€/m ³)	5,06

Na Tabela H.2 podem ser consultados os consumos gastos de consumo de água e para a gestão de efluentes aquosos, antes e depois de tratamento por coagulação/floculação. São apresentadas as respetivas poupanças.

Tabela H. 2 – Consumo de água, gastos de consumo, gestão, sem e com tratamento e respetivas poupanças.

	<i>Sem aplicação de tratamento</i>	<i>Com aplicação de tratamento</i>	<i>Poupança</i>
Consumo de água (m³/semana)	3,85	3,07	0,781
Gasto consumo de água (€/ano)	974,05	776,7	197,4
Gestão efluentes aquosos (€/ano)	6 050	-	6 050

Na Tabela H.3 podem ser consultados os valores praticados para a gestão de resíduos.

Tabela H. 3 - Tarifa para a gestão de resíduos.

Efluentes aquosos (€/ton)	110
Lamas (€/ton)	180

Na Tabela H.4 é apresentada a quantidade de lamas por ano produzidas sem e com a aplicação da desidratação do filtro de prensa e secagem no leito de secagem , e respetivos gastos e poupanças com a sua gestão.

Tabela H. 4 - Poupanças gestão das lamas.

	Sem aplicação de tratamento	Com aplicação de tratamento	Poupança
Quantidade de lamas (ton/ano)	6,618	1,489	5,129
Lamas (€/ano)	1 191,24	268,02	923,22