



Refinação do efluente da ETAR de uma fábrica de curtumes

CASSANDRA MANUELA MAIA CARNEIRO

Outubro de 2020

Refinação do efluente da ETAR de uma fábrica de curtumes

Dissertação Submetida como requisito parcial para a obtenção do grau de Mestre em
Engenharia Química, Ramo Qualidade

Cassandra Carneiro

outubro de 2020

Orientador(a): Doutora Leonilde Cristina de Pinho Morais

Agradecimentos

Ao CIETI e ao CEA.

Ao Doutor António Crispim pela sua disponibilidade e conhecimento transmitido.

À Eng.^a Vânia Silva pelo apoio e notável profissionalismo. Agradeço também pela sua paciência, disponibilidade, esforço, conhecimento transmitido e amizade.

À Doutora Leonilde Morais pela orientação.

Aos meus amigos pela ajuda e apoio dado.

À Sara Martins e Filipe Couto pela paciência, ajuda e amizade.

À Cristiana Sá, à Filipa Sousa, ao Pedro Silva.

Aos meus pais, irmã e cunhado pelo apoio incondicional.

À minha afilhada, Diana Carvalho, a minha maior força.

Ao meu namorado por estar sempre ao meu lado.

Resumo

Este estudo, tem como objetivo a refinação do efluente da Estação de Tratamento de Águas Residuais (ETAR) de uma fábrica de curtumes – empresa JR Fontes – via utilização de membranas e oxidação química com reagente de Fenton.

Numa fase inicial, procedeu-se à avaliação do efluente final da ETAR, disponibilizado pela empresa JR Fontes, nomeadamente no que diz respeito aos parâmetros carência química de oxigénio (CQO), crómio (Cr), pH e sólidos suspensos totais (SST). Os valores obtidos foram comparados com os Valores Limite de Emissão (VLE) que constam no anexo II do Aviso n.º 5505/2015 e com os indicados pela empresa JR Fontes, para a CQO e SST, 1100 mg O₂/L e 650 mg/L, respetivamente. Chegou-se assim à conclusão que a CQO era o parâmetro que não cumpria o VLE, uma vez que, apresentava valores entre 1700 – 1900 mg O₂/L.

Foi então estudada a aplicação de dois tipos de tratamento terciário ao efluente da ETAR da empresa JR Fontes, nomeadamente a utilização de membranas de ultrafiltração e o processo de oxidação química usando o reagente de Fenton, com o objetivo de fazer respeitar os valores limite de descarga impostos à empresa.

Os ensaios de ultrafiltração foram efetuados com membranas 100 kDa, 30k e 10k de Celulose Regenerada (CR), sendo que os resultados obtidos não foram satisfatórios.

Os ensaios de oxidação com o reagente de Fenton foram realizados para as condições operatórias correspondentes a pH=3,50, temperatura ≈ 24 °C, concentração de peróxido de hidrogénio equivalente à concentração estequiométrica, razão (Fe²⁺:H₂O₂) = 1:5 e razão (Fe²⁺:H₂O₂) = 1:3, sendo que para estas condições a percentagem de redução da CQO foi 95 %., alcançando-se, portanto, o objetivo pretendido.

Palavras-Chave: ETAR, efluente de curtumes, ultrafiltração, membranas, reagente de Fenton

Abstract

The aim of this study is to refine the effluent from the Wastewater Treatment Plant (WWTP) of a tannery - company JR Fontes - using membranes and chemical oxidation with Fenton's reagent.

Initially, the evaluation of the final effluent from the WWTP, provided by the company JR Fontes, was carried out taking into account the following parameters: chemical oxygen demand (COD), chromium (Cr), pH and total suspended solids (TSS). The obtained values were compared with the Emission Limit Values (ELVs) that appear in annex II of Notice No. 5505/2015 and with those indicated by the company JR Fontes, for COD and TSS, 1100 mg O₂ / L and 650 mg / L, respectively. It was thus concluded that COD was the parameter that did not comply with the ELVs since their values were between 1700 - 1900 mg O₂ / L.

The application of two types of tertiary treatment to the effluent of the WWTP company JR Fontes was then studied, namely using ultrafiltration membranes and chemical oxidation process using Fenton's reagent with the objective of ensuring compliance with the discharge limit values imposed to the company.

The ultrafiltration tests were carried out with 100 kDa, 30k and 10k Regenerated Cellulose (RC) membranes, and the results obtained were not satisfactory.

The oxidation tests with Fenton's reagent were performed at the following operating conditions: pH = 3.50, temperature ≈ 24 °C, hydrogen peroxide concentration equivalent to the stoichiometric concentration, ratio (Fe²⁺: H₂O₂) = 1: 5 and ratio (Fe²⁺: H₂O₂) = 1: 3. For these conditions the percentage of COD reduction was 95%., therefore, the intended objective was achieved.

Keywords: WWTP, effluent tannery, ultrafiltration, membranes, Fenton's reagent

Índice

Agradecimentos	iii
Resumo	v
Abstract.....	vii
Índice de figuras	xi
Índice de tabelas	xiii
Abreviaturas.....	xv
1. Introdução.....	1
1.1. Enquadramento do trabalho.....	1
1.2. A empresa JR Fontes	1
1.3. Objetivos.....	2
1.4. Estrutura da dissertação	2
2. Indústria de curtumes	3
2.1. Processo de produção do couro	3
2.2. Impacto Ambiental – Indústria de curtumes.....	6
2.3. Águas residuais – Enquadramento legal.....	7
3. Estado atual da tecnologia.....	9
3.1. Tratamento de efluentes líquidos – Indústria de curtumes	9
3.1.1. Pré-tratamento e tratamento primário.....	9
3.1.2. Tratamento secundário	9
3.1.3. Tratamento terciário	10
3.2. Caracterização do tratamento de águas da empresa JR Fontes	10
3.3. Sistemas de membranas.....	11
3.3.1. Tipos de membranas	13
3.4. Processos Oxidativos Avançados	14
3.4.1. Reagente de Fenton	15
3.4.2. Fatores que influenciam a reação de Fenton	17
1) Influência do pH	17
2) Influência da temperatura	18
3) Influência da concentração de ferro (Fe^{2+})	18
4) Influência da concentração de peróxido de hidrogénio (H_2O_2)	19
3.4.3. Precipitado do processo de Fenton	19
3.4.4. Monitorização do processo de Fenton	20

1) Temperatura	20
2) Potencial de Oxidação – Redução (ORP)	20
3.4.5. Vantagens e desvantagens do Processo de Fenton	20
4. Parte experimental.....	23
4.1. Caraterização do efluente	23
4.2. Ensaio de ultrafiltração	24
4.2.1. Resultados e discussão para os ensaios do processo de ultrafiltração.....	25
4.3. Ensaio de oxidação com o reagente de Fenton	31
4.3.1. Resultados e discussão para os ensaios de reagente de Fenton	32
5. Conclusões e sugestões para trabalho futuro.....	40
Bibliografia.....	41
Anexos	43
A. Valor limite de emissão: DL 236/98 e Aviso n.º 5505/2015	43
A.1. Decreto-Lei n.º 236/98 de 1 de agosto, Anexo XVIII - Valores limite de emissão (VLE) na descarga de águas residuais.....	43
A.2. Aviso n.º 5505/2015, anexo II Normas de qualidade de rejeição de águas residuais do tipo industrial na rede pública de águas residuais.....	44
B. Resultados experimentais para o reagente de Fenton.....	44
B.1. Ensaio para a razão $(\text{Fe}^{2+}/\text{H}_2\text{O}_2) = 1:5$ à $T \approx 24 \text{ }^\circ\text{C}$ e $\text{pH} = 3,50$	44
B.2. Ensaio para a razão $(\text{Fe}^{2+}:\text{H}_2\text{O}_2) = 1:3$ à $T \approx 24 \text{ }^\circ\text{C}$ e $\text{pH} = 3,50$	46

Índice de figuras

Figura 2.1. Etapas e sub-etapas do processo do couro.....	3
Figura 2.2. Tipos de Curtume.....	5
Figura 3.1. Esquema de separação por membrana.....	11
Figura 3.2. Diferentes materiais de membranas.....	13
Figura 3.3. Diferentes tipos de membranas as planares, as tubulares, as de fibra ocas e em espiral.....	14
Figura 3.4. Tipos de POA.....	15
Figura 3.5. Vantagens e desvantagens do processo de Fenton.....	20
Figura 4.1. Aspeto do ET 1 antes e após a filtração e da membrana e interior do reator após filtração – membrana 100 kDa.....	25
Figura 4.2. Aspeto do ET 1 (passado primeiro pela membrana 100 kDa) antes e após a filtração e da membrana após filtração – membrana 30k.....	26
Figura 4.3. Aspeto do ET 1 antes e após a filtração direta e da membrana e interior do reator após filtração – membrana 30k.....	26
Figura 4.4. Aspeto do ET 2 antes e após a filtração e da membrana e interior do reator após filtração – membrana 10k.....	27
Figura 4.5. Instalação utilizada para os ensaios com reagente de Fenton.....	32
Figura 4.6. Variação da temperatura ao longo de 2 h para os ensaios 5 e 8.....	33
Figura 4.7. Variação do pH ao longo de 2 h para os ensaios 5 e 8.....	33
Figura 4.8. Variação do ORP ao longo de 2 h para os ensaios 5 e 8.....	34
Figura 4.9. Sobrenadante e lamas obtidas.....	35
Figura 4.10. Variação da temperatura ao longo de 2 h para os ensaios 6 e 7.....	37
Figura 4.11. Variação da temperatura ao longo de 2 h para os ensaios 6 e 7.....	37
Figura 4.12. Variação do ORP ao longo de 2 h para os ensaios 6 e 7.....	38
Figura A.1. Decreto-Lei n.º236/98 de 1 de agosto, Anexo XVIII.....	43
Figura A.2. Aviso n.º 5505/2015, anexo II.....	44

Índice de tabelas

Tabela 2.1. Quantidade de água consumida por tonelada de pele produzida.....	6
Tabela 3.1. Valores dos parâmetros do efluente em estudo e respetivos valores limite de emissão (VLE) autorizados para a JR Fontes.....	10
Tabela 3.2. Características dos processos de separação por membranas - Processo, Força motriz, Mecanismo, Material retido e Aplicações.....	12
Tabela 4.1. Valores parâmetros analisados nas amostras recolhidas à saída da ETAR (ET 1 e ET 2) e VLE autorizados para a JR Fontes.....	24
Tabela 4.2. Valores dos parâmetros analisados nos permeados (Amostra 1 e Amostra 2) em comparação com ET 1 e VLE autorizados para a JR Fontes.....	28
Tabela 4.3. Percentagem de remoção dos parâmetros em estudo na Amostra 1 relativamente ao ET 1 (ET 1 - analisado a 12/05/2020).....	28
Tabela 4.4. Percentagem de aumento da CQO e ST da Amostra 2 relativamente ao ET 1 (ET 1 - analisado a 12/05/2020) e à Amostra 1.	29
Tabela 4.5. Percentagem de remoção de Cr e SST da Amostra 2 relativamente ao ET 1 (ET 1 - analisado a 12/05/2020) e à Amostra 1.	30
Tabela 4.6. Valores dos parâmetros analisados no permeado Amostra 3 e em ET 2, percentagem de remoção e VLE autorizados para a JR Fontes.....	30
Tabela 4.7. Valores dos parâmetros analisados nos ensaios 5, 8 e ET 2 e VLE autorizados para a JR Fontes.....	35
Tabela 4.8. Valores dos parâmetros analisados nos ensaios 6 e 7 e ET 2 e VLE autorizados para a JR Fontes.....	39
Tabela B.1. Valores obtidos na monitorização do ensaio 5 (condições operatórias $T \approx 24$ °C e $pH = 3,50$).....	44
Tabela B.2. Valores obtidos na monitorização do ensaio 8 (condições operatórias $T \approx 24$ °C e $pH = 3,50$).....	45
Tabela B.3. Valores obtidos na monitorização do ensaio 6 (condições operatórias $T \approx 24$ °C e $pH = 3,50$).....	46
Tabela B.4. Valores obtidos na monitorização do ensaio 7 (condições operatórias $T \approx 24$ °C e $pH = 3,50$).....	46

Abreviaturas

AOP - Advanced Oxidation Processes

CR – Celulose regenerada

Cr - Crómio

CQO – Carência Química de Oxigénio

CBO₅ – Carência Bioquímica de Oxigénio

COD – Chemical Oxygen Demand

COT - Carbono Orgânico Total

DL – Decreto Lei

ETAR - Estação de Tratamentos de Águas Residuais

Fe²⁺ - Iões ferro II

Fe³⁺ - Iões ferro III

HO• – Radicais hidroxilo

HO₂• – Radicais hidroperoxilo

VLE – Valor Limite de Emissão

O₃ – Ozono

ORP - Potencial de Oxidação-Redução

RC – Regenerated Cellulose

SMEWW - Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater

SST - Sólidos Suspensos Totais

ST – Sólidos Totais

TSS – Total Suspended Solids

WWTP – Waste Water Treatment Plant

1. Introdução

A produção de peles e couros representa uma das atividades mais antigas da humanidade. Desde o homem primitivo que as peles são utilizadas como agasalhos (1).

Ao longo dos tempos, esta atividade tem sofrido evolução de forma a corresponder às necessidades das populações.

Com a evolução da indústria, a proteção ambiental é um tema que se encontra cada vez mais em voga, sendo este um assunto extremamente complexo e pertinente, tem de ser tido em conta no desenvolvimento das atividades industriais e devidamente enquadrado legalmente.

A indústria de curtumes, gera elevadas quantidades de resíduos tóxicos, nomeadamente, quantidades significativas de efluentes líquidos na maioria das vezes não biodegradáveis e resíduos sólidos contendo crómio. Por esta razão, as entidades legislativas definiram parâmetros específicos para este tipo de indústrias de forma a evitar descargas de produtos tóxicos para o meio ambiente.

Atualmente, e com o avanço da tecnologia, os resíduos sólidos podem ser valorizados, por exemplo, para recuperação de gorduras e aproveitamento energético. Os efluentes líquidos gerados são pré tratados nas próprias indústrias e posteriormente encaminhados para unidades de tratamento específico (2).

1.1. Enquadramento do trabalho

A presente dissertação foi realizada no âmbito da unidade curricular de Dissertação/Estágio do Mestrado em Engenharia Química do Instituto Superior de Engenharia do Porto. A parte experimental deste trabalho decorreu nos laboratórios do Centro de Inovação em Engenharia e Tecnologia Industrial (CIETI) e no laboratório do Centro de Estudos de Águas (CEA) do Instituto Superior de Engenharia do Porto. Em virtude da situação de pandemia mundial de Covid-19, a parte prática requerida para a realização desta dissertação foi condicionada.

1.2. A empresa JR Fontes

A empresa JR Fontes situada em Valongo, trabalha a pele a partir do estado wet-blue ou do estado crust. Quando a partir do estado wet-blue a pele sofre os processos de rebaixamento (com o objetivo de acertar a espessura da pele), de neutralização, de recurtume, de tingimento e engorduramento, de estiragem e secagem e de acabamento.

As fases que geram grande parte do efluente são as fases do recurtume, tingimento e engorduramento.

O efluente gerado, é tratado na fábrica numa ETAR – Estação de Tratamento de Águas Residuais.

1.3. Objetivos

O presente trabalho cujo tema é *Refinação do efluente da Estação de Tratamentos de Águas Residuais (ETAR) de uma fábrica de curtumes*, tem como objetivo avaliar o funcionamento da ETAR no que respeita aos parâmetros em estudo, nomeadamente, a carência química de oxigénio (CQO), o pH, o crómio e os sólidos suspensos totais (SST), utilizando membranas e a oxidação química com reagente de Fenton, de forma a que seja possível respeitar os valores de emissão de descarga impostos à empresa

1.4. Estrutura da dissertação

O presente trabalho divide-se em cinco capítulos que permitem uma melhor compreensão do trabalho desenvolvido. No capítulo 1 com a introdução, encontra-se o enquadramento da dissertação assim como informação acerca da empresa JR Fontes. No capítulo 2, apresenta-se informação relativa à indústria de curtumes, desde o processo de produção do couro, ao enquadramento legal para a descarga de águas residuais. No capítulo 3, encontra-se o estado atual da tecnologia, com informação geral sobre tratamentos efetuados a efluentes provenientes da indústria de curtumes, sistemas de membranas e reagente de Fenton. No capítulo 4, encontra-se a parte experimental desenvolvida, respetivos resultados e sua análise. Por fim, no capítulo 5, encontram-se as conclusões e sugestões para trabalho futuro.

2. Indústria de curtumes

A indústria de curtumes, processa peles provenientes de animais para obtenção de couro. As peles mais utilizadas, nomeadamente nas indústrias de calçado e marroquinaria, são as peles de bovino.

É uma indústria complexa, pois converte um produto natural num produto com características de qualidade, no que diz respeito à resistência, macieza e textura do produto final (3).

2.1. Processo de produção do couro

O processo de fabrico é constituído por uma série de operações, que têm como objetivo preparar a pele para a obtenção do produto final, o couro. De indústria para indústria e dependendo do objetivo pretendido, as operações de fabrico podem sofrer pequenas alterações, mas, no geral não diferem muito entre si (3). Na figura 2.1 apresentam-se as principais etapas e respetivas sub-etapas do processo de produção do couro (3) (4).

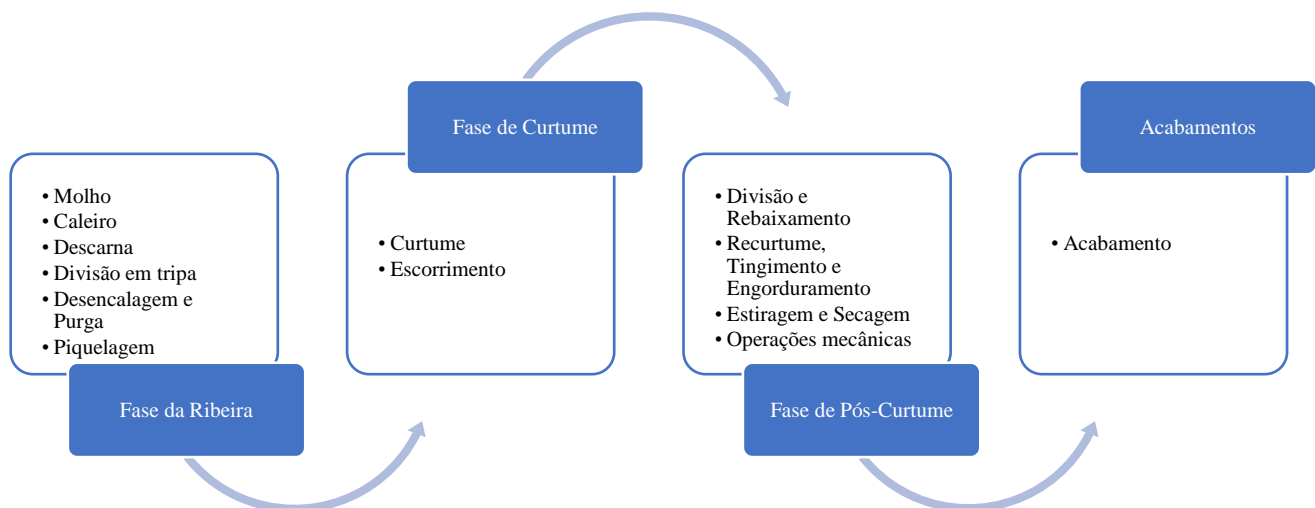


Figura 2.1. Etapas e sub-etapas do processo de produção do couro.

Por norma as peles dão entrada na forma salgada, sendo este um método de conservação simples e barato. Embora menos frequente, podem também chegar na forma

de peles frescas, secas ou conservadas pelo frio. O processo, como descrito na figura 2.1., é dividido em três fases:

- **Fase da Ribeira:** a pele é preparada para curtume utilizando processos químicos e mecânicos (3).
 - **Molho:** promove a hidratação da pele, conferindo-lhe flexibilidade de forma a facilitar a penetração dos produtos utilizados nas fases seguintes. É nesta fase também que se elimina sujidade, sangue, matéria proteica, etc. É um processo que decorre em meio aquoso, com recurso a produtos como: soda cáustica, carbonato de sódio, bactericidas, etc. Se o molho for inadequado as operações seguintes ficam comprometidas.
 - **Caleiro:** nesta fase, a pele é depilada, sendo que o pelo é dissolvido num banho de sulfureto de sódio e cal. Simultaneamente, o sulfureto atua sobre a queratina do pelo e da camada epidérmica promovendo a sua degradação química. Nesta fase ocorre a abertura da estrutura fibrosa da pele. É um processo que decorre em meio aquoso – consome quantidades elevadas de água – dando origem a um efluente alcalino com elevada carga orgânica e sulfureto de sódio. O efluente resultante desta fase é responsável, em grande parte, pelo aumento da CQO e CBO₅ no efluente final. Este efluente apresenta também elevado teor de sólidos suspensos, sendo estes essencialmente compostos por resíduos de pelo não dissolvidos.
 - **Descarna:** é eliminado o tecido subcutâneo e adiposo de forma a facilitar a penetração dos produtos utilizados nas fases seguintes e regularizar a espessura da pele. Desta fase, resultam resíduos sólidos.
 - **Divisão:** separa-se a pele em duas camadas, croute, que apresenta menos valor e outra camada exterior, sendo esta a camada principal e utilizada na produção.
 - **Desencalagem e Purga:** operações realizadas em meio aquoso, com o objetivo de neutralizar a cal existente na pele, com a utilização de sais de amónio e ácidos orgânicos fracos. Nesta fase são utilizadas também enzimas e agentes amaciadores de forma a conferir a maciez necessária à pele. Os efluentes líquidos originados nesta fase, são efluentes com algum teor de azoto amoniacal.
 - **Piquelagem:** esta operação tem como objetivos criar condições físico-químicas para a difusão do crómio na pele e eliminar ainda propriedades

alcalinas que possam ainda estar presentes na pele. No banho desta fase, utilizam-se cloreto de sódio e uma adição controlada de ácido sulfúrico.

- **Fase de Curtume:** nesta fase existe a conversão de peles instáveis em couro (3). O couro deve apresentar propriedades como resistência à putrefação – decomposição, resistência mecânica, estabilidade a elevadas temperaturas e resistência à hidrólise. Estas propriedades são obtidas através dos agentes de curtume.

Existem dois tipos de Curtume, o mineral e o orgânico (figura 2.2).

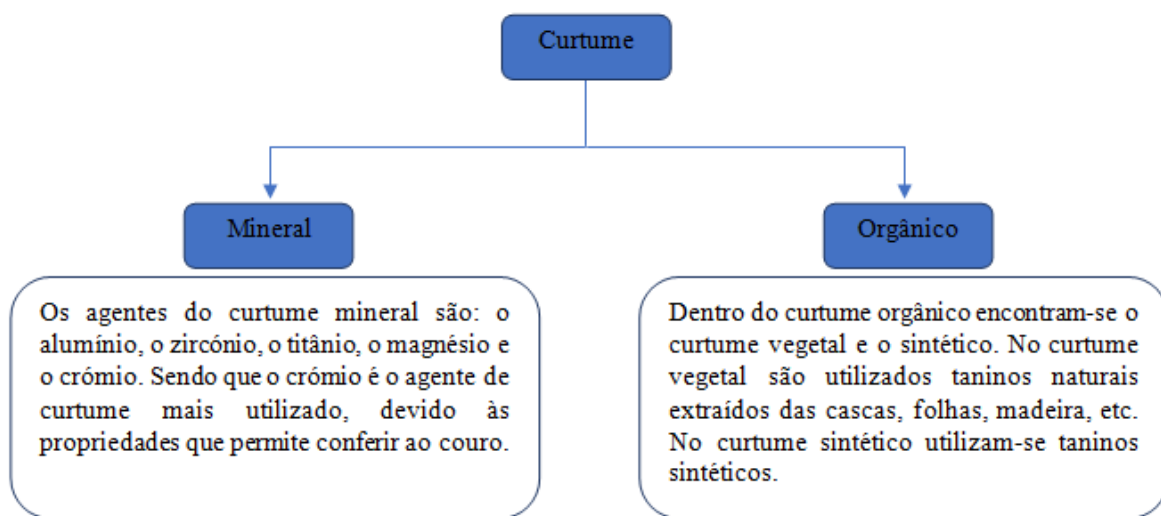


Figura 2.2. Tipos de Curtume.

O curtume vegetal é dos mais antigos. Atualmente é ainda utilizado, nomeadamente, na fabricação de solas, pois confere à pele a dureza e a resistência mecânica que é necessário. No entanto, como se trata de um processo que requer elevados tempos, utilizá-lo em outros processos não é vantajoso. Atualmente, o tipo de curtume mais utilizado é o mineral a crômio.

Após o curtume, a pele é espremida para remover a água de forma a facilitar o processo de rebaixamento.

- **Fase de Pós-Curtume:** nesta fase são dadas propriedades ao produto como a cor, o brilho, a espessura (3).
 - **Divisão e Rebaixamento:** permite conferir as dimensões, a espessura e uniformidade adequadas. Através destas operações mecânicas, resultam resíduos com crômio, denominados raspas azuis.

- **Recurtume, Tingimento e Engorduramento:** as peles são inicialmente neutralizadas, com o objetivo de eliminar a acidez. Após esta fase a pele passa pelo recurtume onde podem ser utilizados taninos entre outros. Com o tingimento e engorduramento, o objetivo é conferir cor e encorpar gordura à pele conferindo-lhe flexibilidade. Esta fase é a única fase húmida após o curtume.
- **Estiragem e Secagem:** etapa que permite eliminar rugas e secar as peles em máquinas a vácuo, ao ar ambiente e estufa.
- **Operações mecânicas:** efetuam-se o abrandamento, aparação, lixagem e prensagem, de forma a eliminar defeitos ainda existentes. Os resíduos resultantes são as aparas azuis e poeiras.
- **Acabamento:** conferir à pele a maciez, o brilho e a textura. Para isso, são utilizadas graxas, ceras entre outros produtos.

2.2. Impacto Ambiental – Indústria de curtumes

A Indústria de Curtumes, gera quantidades significativas de resíduos perigosos – efluentes líquidos e gasosos e resíduos sólidos. Devido ao processo de fabricação do couro, torna-se inevitável a sua geração, no entanto, é possível mitigar os impactos ambientais negativos, controlando e tomando medidas antes de serem descarregados (5).

A indústria de curtumes, utiliza cerca de 30 a 40 litros de água por kg de pele processada (6). Com a capacidade de processamento anual de 9 mil milhões de kg de peles, estima-se que são gerados cerca de 300 a 400 mil milhões de litros de efluente líquido (7). Na tabela 2.1, é possível verificar o consumo de água para cada etapa do processo (6).

Tabela 2.1. Quantidade de água consumida por tonelada de pele produzida.

Etapas do Processo	Quantidade (m ³)
Molho	9.0 – 12.0
Caleiro	4.0 – 6.0
Desencalagem	1.5 – 2.0
Piquelagem	1.0 -1.5
Curtume	1.0 -2.0
Tinturaria	1.0 – 1.5

Tabela 2.1. Quantidade de água consumida por tonelada de pele produzida (continuação).

Etapas do Processo	Quantidade (m³)
Acabamentos	1.0 – 2.0
Lavagens	11.5 – 13.0

Através da tabela 2.1, pode verificar-se que a fase de ribeira e das lavagens, realizadas ao longo do processo, geram elevadas quantidades de água.

As águas de ribeira são fortemente alcalinas e esbranquiçadas, devido à cal em excesso, para além disso, contêm pelos, gorduras e sangue em suspensão (8). Em solução, existem ainda sais, tais como, sulfuretos e cloretos, proteínas e alguns conservantes ou biocidas (produtos orgânicos) (8).

Os efluentes da descarna apresentam concentrações elevadas de sólidos em suspensão, proteínas dissolvidas e pH ácido (8).

Na operação de curtume, os efluentes gerados contêm cloreto de sódio, ácido sulfúrico e clorídrico, crómio e/ou taninos, entre outros (8). As águas apresentam um aspeto turvo, com cor verde escura, proveniente do curtume com crómio, ou cor castanha, proveniente do curtume com taninos (8). O pH é ácido e exibem concentrações altas de CQO e CBO₅ (8).

Na fase de pós-curtume e acabamento, os efluentes gerados são menores, no entanto, contêm ainda algum teor de crómio, sais e diversas cores provenientes da fase de tingimento (8).

Os efluentes líquidos, resíduo gerado em maior abundância, são pré tratados e encaminhados para o coletor camarário, sendo submetido a um tratamento em grande escala antes de ser devolvido ao meio ambiente. Existem limites de descarga que são estabelecidos com o objetivo de proteger o meio ambiente.

2.3. Águas residuais – Enquadramento legal

O Decreto Lei nº 236/98, de 1 de agosto, *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* (9). No anexo XVIII do Decreto Lei nº 236/98, de 1 de agosto, são estabelecidos os Valores Limite de Emissão (VLE) na descarga de águas residuais.

No Aviso n.º 5505/2015 encontra-se expresso, o *regulamento que estabelece as regras a que deve obedecer o serviço de abastecimento de água para consumo público bem como a prestação do serviço de drenagem pública e predial de águas residuais no Município de Valongo*, Município no qual se integra a empresa em causa. No anexo II, *estão presentes as normas de qualidade de rejeição de águas residuais do tipo industrial na rede pública de águas residuais, sendo que não podem afluir às estações de tratamento, águas residuais do tipo industrial cuja concentração à saída (relativas aos parâmetros listados) excedam os correspondentes valores limites de emissão (VLE) (10)*

3. Estado atual da tecnologia

3.1. Tratamento de efluentes líquidos – Indústria de curtumes

O tratamento em ETAR das águas residuais provenientes do processo de curtumes, é fundamental para reduzir ou remover matéria orgânica, sólidos, nutrientes, crómio, entre outros poluentes, antes de serem descarregadas para o coletor camarário. Reduzir estes componentes antes da descarga é de extrema importância, uma vez que, existem limites legais para determinados parâmetros, tais como, a CQO, CBO₅, sólidos dissolvidos totais, pH, entre outros.

Em geral, numa indústria de curtumes que envolve as três etapas de fabrico, nomeadamente, a fase de ribeira, a fase de curtime e a fase de pós-curtime e acabamentos, a segregação separadamente das águas de acordo com as suas características é importante, evitando possíveis riscos para a segurança e custos de tratamento (11).

O tratamento de efluentes da indústria de curtumes passa pelas seguintes etapas: pré-tratamento, o tratamento primário, o secundário e em alguns casos o tratamento terciário.

3.1.1. Pré-tratamento e tratamento primário

O pré-tratamento é realizado com o objetivo de remover partículas de grandes dimensões por gradagem (8). Em algumas situações, são instaladas também caixas de gordura, de forma a promover a remoção de gorduras provenientes de efluentes da fase de ribeira (8). O tratamento primário é um processo físico-químico, que tem como finalidade a remoção de sólidos orgânicos e inorgânicos sedimentáveis (11). São utilizados produtos químicos, que promovem a coagulação/floculação possibilitando a decantação da matéria poluente. Nesta fase, é possível proceder à remoção de parte do crómio, de 25-50 % CBO₅, 50-70 % de sólidos em suspensão e 65 % de gorduras (11).

3.1.2. Tratamento secundário

O tratamento secundário consiste num tratamento biológico que pode ser aeróbio ou anaeróbio. Este promove a remoção de carga orgânica ainda presente no efluente proveniente do tratamento primário.

3.1.3. Tratamento terciário

O tratamento terciário permite um aumento da qualidade do efluente final com o aumento da eficiência na remoção de sólidos e microrganismos que não foram eliminados nas etapas anteriores mencionadas (12). Para o tratamento terciário são utilizados sistemas de filtração, membranas – osmose inversa, eletrólise, ultrafiltração e microfiltração – dependendo do poluente a eliminar e também da qualidade pretendida para o efluente.

Para além dos sistemas referidos, o tratamento terciário, inclui também Processos de Oxidação Avançada (POA), nomeadamente, H₂O₂/UV, electro-Fenton e reagente de Fenton. Estes processos apresentam percentagens de remoção de CQO elevadas.

3.2. Caracterização do tratamento de águas da empresa JR Fontes

O efluente líquido gerado na empresa JR Fontes, é tratado na ETAR existente na fábrica. A ETAR é constituída por tanques de armazenamento antes e após o tratamento de 40 e 25 m³ respetivamente. O limite de descarga do efluente é de cerca de 5 m³/dia. O efluente encontra-se caracterizado na tabela 3.1.

Tabela 3.1. Valores dos parâmetros do efluente em estudo e respetivos valores limite de emissão (VLE) autorizados para a JR Fontes.

Parâmetros	Unidades	Valor do parâmetro para o efluente em estudo	Valor Limite de Emissão autorizado para a JR Fontes (VLE)
CQO	mg O ₂ /L	1800	1100
Crómio	mg Cr/L	0,63	2
pH	Escala de Sorensen	13,13	6.0 - 9.0
SST	mg/L	17	650

O efluente gerado sofre um tratamento físico-químico, sendo dividido nas seguintes fases (13):

- homogeneização: estabilização das diferentes cargas de forma a evitar perturbações nas fases de tratamento seguintes;
- coagulação/ neutralização/ floculação: na coagulação são adicionados dois agentes coagulantes. É efetuado ajuste de pH seguido do processo de floculação, onde é

adicionado um agente floculante de forma a promover a floculação dos microflocos formados;

- decantação: separação das lamas do sobrenadante formado na fase anterior;
- desidratação das lamas;
- filtração e descarga da água tratada.

3.3. Sistemas de membranas

Os sistemas de separação por membranas, tem sido cada vez mais utilizado em diversos setores da indústria química, nomeadamente no tratamento de águas industriais.

O processo de separação por membranas permite a passagem seletiva de componentes dissolvidos em correntes líquidas e a separação de correntes gasosas. A membrana é por isso definida *como uma barreira permeável e seletiva, que restringe a transferência de massa entre duas fases* (14). Da separação por membranas obtém-se um permeado (atravessou a membrana) e um rejeitado (não atravessou a membrana). Outro aspeto importante é a força motora para a separação, que poderá ser uma diferença de pressões, concentrações, etc, entre um e outro lado da membrana. Na figura 3.1 encontra-se esquematizado o processo de separação por membranas.

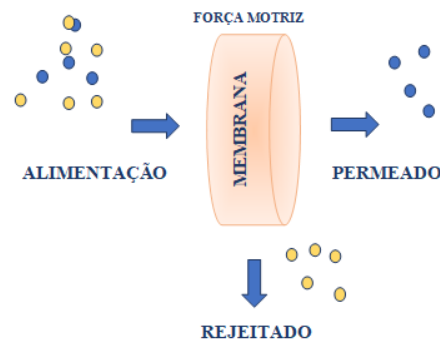


Figura 3.1. Esquema de separação por membrana.

Existem três mecanismos que conduzem a separação por membranas são eles a exclusão por tamanho, a difusão de Knudsen e a difusão em solução (15). No mecanismo de exclusão por tamanho, a membrana possui poros que selecionam por critério geométrico as espécies que por ela passam (15). Na difusão de Knudsen, a membrana exerce um retardamento seletivo na passagem de espécies em que o tamanho é

extremamente próximo do dos poros (15). Na difusão em solução o componente dissolve-se na membrana, migrando através da mesma surgindo do outro lado (15).

Na tabela 3.2 pode verificar-se alguns processos de separação por membranas, com a respetiva força motriz aplicável, com os mecanismos de ação, com material que fica retido nas membranas e as respetivas aplicações.

Tabela 3.2. Características dos processos de separação por membranas - Processo, Força motriz, Mecanismo, Material retido e Aplicações.

Processo	Força motriz	Mecanismo	Material retido	Aplicações
Microfiltração	G. P (0.1-1 bar)	Exclusão	Material em suspensão	Clarificação de vinho e cerveja, concentração de células
Ultrafiltração	G. P* (0.1-1 bar)	Exclusão	Colóides, macromoléculas	Recuperação de pigmentos e óleos
Nanofiltração	G. P* (0.1-1 bar)	Exclusão	Moléculas de peso molecular médio	Purificação de proteínas e separação de compostos orgânicos
Osmose inversa	G. P* (0.1-1 bar)	Solução/ Difusão	Todo o material solúvel ou em suspensão	Desmineralização e dessalinização de águas, concentração de sumos
Eletrodialise	G. P. E**	Migração num campo elétrico	Macromoléculas e compostos iónicos	Concentração de soluções salinas
Pervaporação	G. C***	Solução/ Difusão	Líquidos menos permeáveis	Remoção de compostos voláteis, desidratação de álcoois

*G. P: Gradiente de Pressão **G. P. E: Gradiente de Potencial Elétrico ***G. C: Gradiente de Concentração

Como opção para tratamento de águas residuais no que diz respeito ao cumprimento dos limites de descarga e até mesmo para a possibilidade de reaproveitamento da mesma para reintegração no processo fabril, são utilizados na maior parte dos casos os processos de micro, ultra e nanofiltração e também o de osmose inversa.

A diferença entre estes processos, tal como é possível observar na tabela 4.1, é na dimensão dos poros das membranas e por isso no material que nelas fica retido. Os poros das membranas de nanofiltração e osmose inversa são menores do que na micro e

ultrafiltração. A diferença também se encontra no mecanismo de remoção de partículas nos respectivos processos.

As membranas de ultrafiltração relativamente por exemplo, às membranas de nanofiltração, apresentam percentagens de remoção da CQO muito mais baixas. A percentagem de remoção da CQO com membranas de ultrafiltração ronda os 35 % já na nanofiltração é possível atingir uma percentagem de remoção de 99% (13).

3.3.1. Tipos de membranas

As membranas podem ser produzidas em dois tipos de materiais, os orgânicos sintéticos e os inorgânicos, figura 3.2 (14).

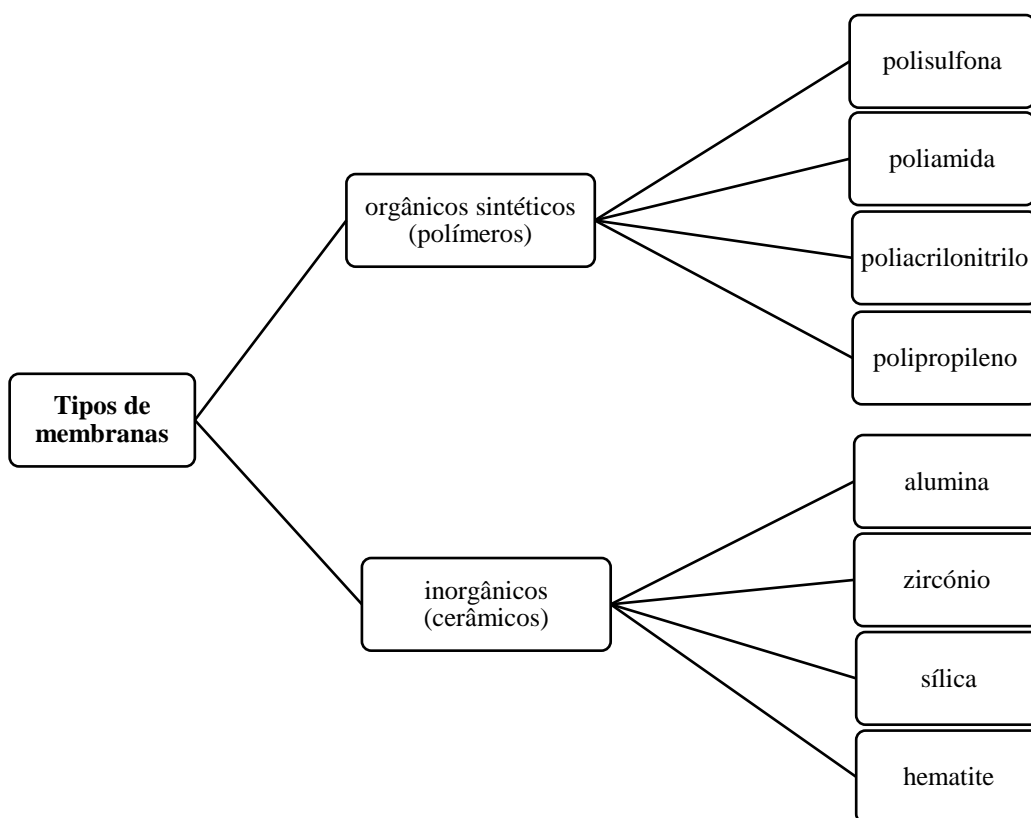


Figura 3.2. Diferentes materiais de membranas.

As membranas de origem polimérica apresentam resistência mecânica, química e térmica, no entanto, são os materiais cerâmicos que operam em intervalos alargados de pH e temperaturas com maior vida útil. Estes, apesar das qualidades mencionadas, são materiais duros implicando baixa resistência ao impacto (14).

Existem também diferentes tipos de membranas como as planares, as tubulares, as de fibra oca e em espiral (figura 3.3).

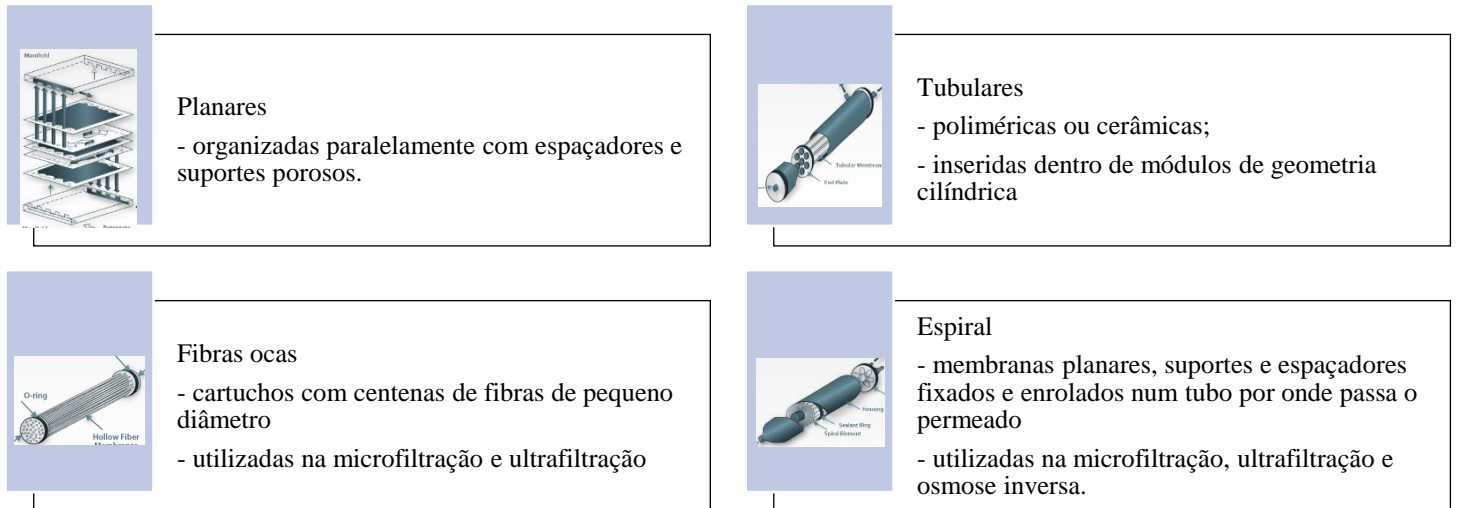


Figura 3.3. Diferentes tipos de membranas as planares, as tubulares, as de fibra ocas e em espiral (14).

3.4. Processos Oxidativos Avançados

Nos Processos Oxidativos Avançados (POA), também referenciados como AOP (Advanced Oxidation Processes) ocorre a geração de radicais hidroxilo (HO^\bullet) devido a reações que envolvem oxidantes fortes (exe. H_2O_2). Estes processos promovem com eficiência, uma diminuição da matéria orgânica existente em efluentes.

Existem dois grupos de POA, os homogêneos e os heterogêneos com ou sem irradiação (figura 3.4).

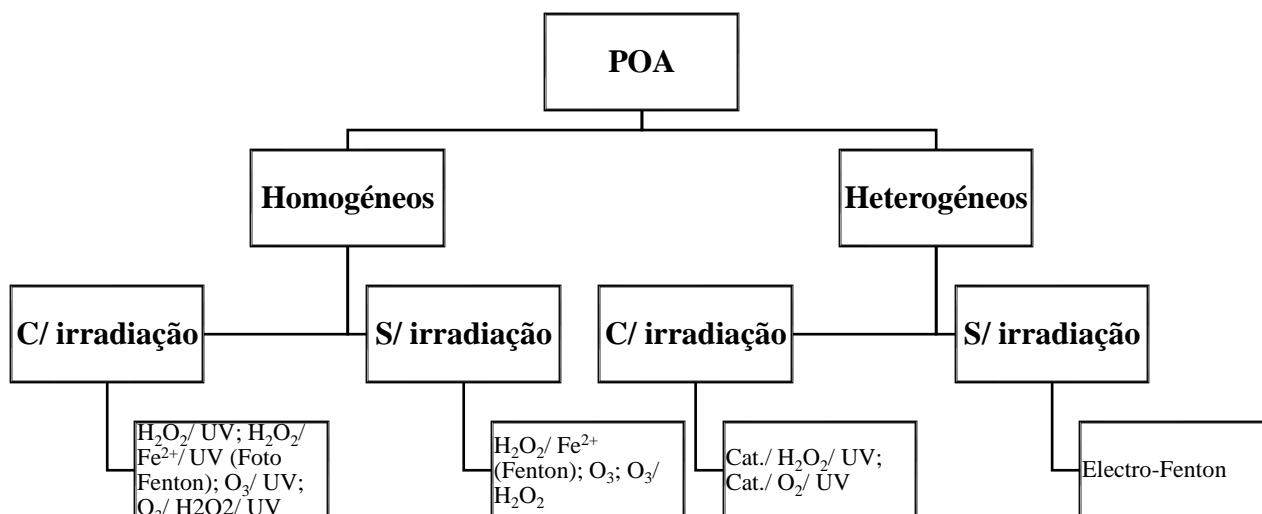


Figura 3.4. Tipos de POA (16)

Os processos homogéneos, tal como o nome indica, ocorrem numa única fase. Como geradores de radicais hidroxilo são utilizados o peróxido de hidrogénio, o ozono ou o reagente de Fenton.

No caso dos processos heterogéneos são utilizados semicondutores como catalisadores – dióxido de titânio, óxido de zinco e dióxido de manganês.

A utilização de radiação UV permite acelerar as reações e numa forma conjunta, é possível alcançar uma maior eficiência nos processos (16).

Estes processos relativamente a outros, como por exemplo processos de filtração, são vantajosos pois destroem os contaminantes quimicamente e não promovem apenas uma mudança de fase.

3.4.1. Reagente de Fenton

Em 1894 o cientista francês H.J.Fenton observou pela primeira vez as propriedades fortemente oxidantes de uma solução de peróxido de hidrogénio e iões Fe^{2+} (7). Descobriu que o ácido tartárico pode ser oxidado pelo sistema $\text{Fe}^{2+}/\text{H}_2\text{O}_2$ com $\text{pH}=2-3$ (17).

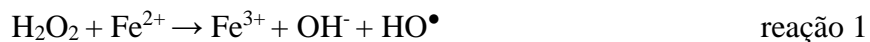
Na reação de Fenton, por ação do ião ferro II sobre o peróxido de hidrogénio em meio ácido, ocorre a formação de radicais hidroxilo, o que promove a degradação da matéria orgânica (7).

Com o processo de Fenton, é possível remover grande parte da CQO presente no efluente. Este fenómeno deve-se à presença dos iões $\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}^{3+}$ que para além de

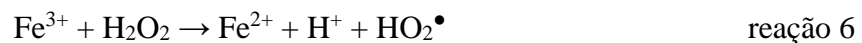
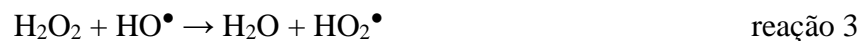
funcionarem como catalisadores, funcionam também como coagulantes (7). Desta forma, é possível referir que a matéria orgânica presente no efluente pode ser removida em fases, nomeadamente numa fase de oxidação e numa fase por coagulação.

Durante o processo de oxidação ocorre a formação de um precipitado proveniente da hidrólise do ferro, sendo por isso, necessário proceder à remoção das lamas que são formadas.

O processo de Fenton, é traduzido pela reação 1, onde ocorre a reação entre o H_2O_2 e Fe^{2+} em meio ácido dando assim origem ao radical HO^\bullet .



Ao longo do processo podem ainda ocorrer diversas reações paralelas, que são elas:



Na reação 2 o radical hidroxilo oxida o ião ferroso, dando origem ao ião ferro III e ião hidróxido.

Na reação 3, o peróxido de hidrogénio também pode reagir com o radical hidroxilo, dando origem à molécula de água e a um radical hidroperoxilo (HO_2^\bullet). O radical formado nesta reação, apresenta um potencial de oxidação inferior ao radical hidroxilo, 1,70 V e 2,8 V, respetivamente.

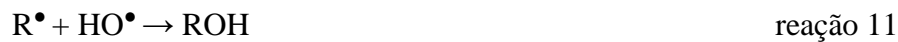
Nas reações 4 e 5, o radical hidroperoxilo, formado na reação 3, reage com o ião férrico e ferroso, promovendo a sua oxidação. O ião ferro III que é formado (reação 4) é reduzido a ião ferro II (reação 5).

Do processo de Fenton, pode-se concluir que (18):

- 1) havendo excesso de ião ferro II: ocorrem as reações 1 e 2;
- 2) havendo excesso de peróxido de hidrogénio: ocorrem as reações 1, 3 e 5.
- 3) havendo uma concentração semelhante de Fe^{2+} e H_2O_2 : ocorrem as reações 1,2, 3 e 4.

Como já referido, a oxidação da matéria orgânica ocorre por ação do radical hidroxilo demonstrado no seguinte mecanismo (18):





De notar que no mecanismo demonstrado anteriormente, a espécie R representa a matéria orgânica a ser degradada.

Para se obter eficiência no processo de Fenton, é sugerido uma concentração semelhante para Fe^{2+} e H_2O_2 , de forma a evitar reações indesejáveis e assim obter-se uma máxima quantidade de radical hidroxilo para a oxidação da matéria orgânica presente.

3.4.2. Fatores que influenciam a reação de Fenton

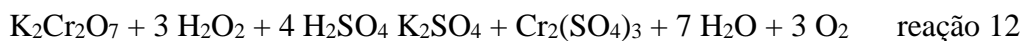
Para o processo de Fenton, existem variáveis fundamentais para que o processo ocorra de forma eficiente. Para além da presença de matéria orgânica, variáveis como pH, temperatura e concentração de ferro e peróxido de hidrogénio são determinantes do processo.

1) Influência do pH

Segundo a bibliografia, o pH ótimo para a reação de Fenton, situa-se em meio ácido, mais especificamente, entre 3 e 5 (18). Para a redução da CQO, considera-se o pH ótimo igual a 3 (18).

A $\text{pH} > 5$ os iões hidróxido provocam uma inibição à reação de formação dos radicais hidroxilo, pois ocorre uma decomposição do peróxido de hidrogénio em oxigénio e água sem a formação dos radicais hidroxilo (19). Com pH básico, ocorre também a precipitação do hidróxido de ferro III diminuindo a quantidade de catalisador disponível para a formação dos radicais hidroxilo.

A quantidade de H_2O_2 que não reagiu aumenta com o aumento de pH, dando origem a um aumento da CQO da solução em análise – reação 12, que ocorre durante o processo de digestão da matéria orgânica para a sua determinação (7).



A utilização de pH muito baixo, $\text{pH} < 3$, não é aconselhável pelo facto de haver a possibilidade de retardar a reação devido à formação de iões que reagem lentamente com o peróxido de hidrogénio promovendo uma menor quantidade de radicais hidroxilo ou até mesmo a não formação do mesmo (para $\text{pH} = 1$) (7) (20).

No processo de Fenton, aquando a adição do peróxido de hidrogénio, o decréscimo do pH é mais acentuado do que na adição do sulfato de ferro. Enquanto a reação ocorre, este continua a diminuir devido à fragmentação do substrato orgânico em

ácidos orgânicos (7). Por esta razão, o pH do meio deve ser ajustado ao longo do processo, de modo a mantê-lo dentro da gama de pH ótimo (18).

O potencial de oxidação do radical hidroxilo apresenta variações consoante o pH do meio. Para meios ácidos, o radical apresenta um valor 2,7 V e para meios básicos um valor de 1,8 V. Estes valores, indicam que efetuar o processo de Fenton em meio básico acarreta desvantagem, no que diz respeito à oxidação da matéria orgânica, pois o radical hidroxilo apresenta valores de oxidação mais baixos do que em meio ácido.

2) Influência da temperatura

A temperatura é um fator determinante, e, por isso deve ser monitorizada ao longo do processo.

Como já referido anteriormente, o processo de Fenton envolve uma reação exotérmica, podendo comprometer a segurança de quem efetua o ensaio.

A velocidade da reação é também influenciada por um aumento da temperatura. No entanto, a temperatura não deve ultrapassar os 40-50 °C devido ao risco de ocorrer a decomposição do peróxido de hidrogénio em água e em oxigénio (18). A gama ideal de temperatura de operação será 20 a 40 °C (7). Para a remoção da CQO, são sugeridas temperaturas na ordem dos 30°C.

A concentração do peróxido de hidrogénio é de extrema importância para as variações de temperatura no processo de Fenton. Quando se trata de concentrações elevadas, aquando a sua adição, a temperatura do ensaio pode disparar para valores elevados. Por isso, o peróxido de hidrogénio deve ser adicionado lentamente de forma a evitar situações potencialmente perigosas em termos operacionais.

3) Influência da concentração de ferro (Fe^{2+})

No processo de Fenton, o ferro funciona como catalisador da reação. Sem ferro não existe a formação de radicais hidroxilo e conseqüentemente não ocorre a remoção de matéria orgânica.

A dosagem de ferro é importante, na medida em que se não houver variação de outros parâmetros e se se promover uma maior adição deste produto, é esperada uma maior remoção da matéria orgânica. No entanto, aumentar de forma excessiva a quantidade de ferro, não significa conseqüentemente, que ocorra uma maior oxidação. Como explicado no subcapítulo 4.3.1, utilizar excesso de catalisador, pode dar origem a

reações paralelas indesejáveis ao processo, isto é, reações que promovem uma diminuição da quantidade de radicais hidroxilo.

Existem outros inconvenientes na utilização excessiva do ferro, como por exemplo, haver excesso de sólidos totais (ST) no efluente final tratado (20).

Assim pode-se concluir a existência de uma quantidade ótima a utilizar de ferro de forma a favorecer o processo de Fenton.

4) Influência da concentração de peróxido de hidrogénio (H_2O_2)

O peróxido de hidrogénio é o reagente responsável pela formação dos radicais hidroxilo e por sua vez, os radicais pela degradação da matéria orgânica.

Tal como para o ferro, a quantidade de peróxido de hidrogénio a utilizar deve ser ótima, no sentido em que:

- utilizando excesso de peróxido de hidrogénio, e tal como referido no subcapítulo 4.3.1, ocorrem preferencialmente as reações 1, 3 e 5. Significa assim, que o peróxido de hidrogénio (reação 3) quando se encontra em quantidades excessivas utiliza os radicais hidroxilo para formar radicais hidroperoxilo, que apresentam um potencial de oxidação inferior aos radicais hidroxilo. Assim sendo, a eficiência de degradação da matéria orgânica fica comprometida;

- utilizando quantidades baixas de peróxido de hidrogénio, a formação de radicais fica condicionada.

Quando o peróxido de hidrogénio é adicionado ocorre quase de imediato uma acentuada alteração de cor (tonalidade escura) que à medida que a reação vai ocorrendo se torna mais clara.

3.4.3. Precipitado do processo de Fenton

O precipitado obtido pode ser visto com uma vantagem, mas também como uma desvantagem. Como vantagem, salienta-se que grande parte da redução obtida na CQO é proveniente da precipitação dos compostos que foram oxidados – matéria orgânica com óxidos de ferro (7).

Como desvantagem, destaca-se a formação de lamas que têm de ser removidas.

O ferro que foi utilizado para o processo de Fenton, poderá, posteriormente, ser recuperado (7):

- o que se encontra na solução líquida precipitará com um aumento de pH;

- aquele que se encontra nas lamas obtidas é recuperado através da acidificação das mesmas.

3.4.4. Monitorização do processo de Fenton

Para avaliar a eficiência do processo de Fenton, por norma utiliza-se como referência a CQO e o COT (Carbono Orgânico Total). No entanto, como são métodos não imediatos, procede-se a outro tipo de monitorização, nomeadamente, a temperatura e o Potencial de Oxidação-Redução (ORP).

1) Temperatura

A reação de Fenton trata-se de uma reação exotérmica. À medida que a reação vai ocorrendo a temperatura tende a aumentar até estabilizar. Nesta fase, conclui-se que a reação terminou e conseqüentemente a variação da CQO e/ou COT já não será significativa.

2) Potencial de Oxidação – Redução (ORP)

A monitorização do ORP permite controlar o consumo de radicais hidroxilo através do decréscimo do seu valor. No momento da adição do peróxido de hidrogénio existe um pico positivo no valor de ORP e quando a reação atinge velocidade máxima (maior consumo de radicais hidroxilo) existe um pico negativo no valor de ORP. O valor de ORP tende a estabilizar quando a reação termina.

3.4.5. Vantagens e desvantagens do Processo de Fenton

O processo de Fenton apresenta vantagens e desvantagens, figura 3.5 (7) (18):

Vantagens

- Processo que não necessita de altas pressões e temperaturas;
- Utilizado no tratamento de águas residuais com poluentes tóxicos;
- Vantajoso em termos de custos e em termos acessibilidade dos reagentes ;
- Permite uma rápida resposta no caso de graves problemas ambientais

Desvantagem

- Produção de lamas;
- Utilização de valores baixos de pH.

Figura 3.5. Vantagens e desvantagens do processo de Fenton.

As vantagens na utilização do processo de Fenton, sobrepõem-se às suas desvantagens, sendo que este processo representa uma alternativa relevante para o tratamento de efluentes.

4. Parte experimental

Na parte experimental do trabalho foi estudada a viabilidade de aplicação de dois tipos de tratamento terciário, nomeadamente a utilização de membranas de ultrafiltração e processo de reagente de Fenton, ao efluente da ETAR da empresa JR Fontes, com o objetivo de fazer respeitar, os valores de limite de descarga impostos à empresa.

4.1. Caraterização do efluente

Para este estudo, foram recolhidas duas amostras provenientes da saída da ETAR, mas em dias diferentes. O Efluente Tratado 1 (ET 1) foi recolhido a 12/05/2020 e o Efluente Tratado 2 (ET 2) foi recolhido a 18/06/2020. As duas amostras foram conservadas no frigorífico até serem enviadas ao Centro de Estudo de Águas (CEA) e serem efetuados os ensaios programados.

O efluente (ET 1 e ET 2) foi caracterizado no CEA, à exceção do pH, ao nível dos seguintes parâmetros:

- carência química de oxigénio (CQO, mg O₂/L), foi determinada segundo o *Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater* (SMEWW) método 5220 D;
- crómio total (Cr, mg Cr/L), determinado segundo CEA-PE017 (2018-10-10) - *Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater* (SMEWW) método 3030 E;
- pH, determinado recorrendo ao medidor de pH 691 pH Meter;
- sólidos suspensos totais (SST, mg/L), determinados segundo o *Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater* (SMEWW) método 2540 D;
- sólidos totais (ST, mg/L), determinados segundo o *Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater* (SMEWW) método 2540 B.

De notar que, antes de se iniciar os ensaios com o ET 1, procedeu-se a uma avaliação da CQO de forma a verificar se ocorreu variação no parâmetro, uma vez que, a amostra foi recolhida dia 12/05/2020 e utilizada para os ensaios dia 04/06/2020. Concluiu-se que ocorreu uma variação de 1700 para 1900 mg O₂/L .um aumento de 12 %. A variação do parâmetro em causa, pode estar relacionada com o tipo de armazenamento que foi dado à amostra (armazenada em garrafa de plástico e guardada no frio), pois, segundo o *Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater* (SMEWW)

método 6000, esta amostra deve ser armazenada em garrafas de vidro a um pH < 2 usando ácido sulfúrico concentrado.

Na tabela 4.1 encontra-se um resumo dos valores dos parâmetros obtidos para os dois efluentes recolhidos, ET 1 (analisado a 12/05/2020 e a 04/06/2020) e ET 2:

Tabela 4.1. Valores parâmetros analisados nas amostras recolhidas à saída da ETAR (ET 1 e ET 2) e VLE autorizados para a JR Fontes.

Parâmetros	Unidades	VLE	Colheita:		
			ET 1	ET 1	ET 2
			12/05/2020	04/06/2020	18/06/2020
			Início ensaio:	Início ensaio:	Início ensaio:
			12/05/2020	05/06/2020	22/06/2020
			Fim ensaio:	Fim ensaio:	Fim ensaio:
			18/05/2020	18/06/2020	06/07/2020
Parâmetros	Unidades	VLE	ET 1	ET 1	ET 2
CQO	mg O ₂ /L	1100	1700	1900	1800
Crómio	mg Cr/L	2	0,18		0,63
pH	Escala de Sorensen	6.0 - 9.0	11,2	Parâmetros não analisados nesta fase	13,13
SST	mg/L	650	< 10		17
ST	mg/L	-	6800		6200

Através da tabela 4.1 é possível verificar-se que, apesar dos efluentes terem sido recolhidos no mesmo local, o ET 2 apresenta uma carga poluente um pouco superior a ET 1, em termos de crómio e SST, facto explicado pela recolha ter sido efetuada em dias diferentes, com possível variação na produção e, portanto, variação no efluente final produzido.

4.2. Ensaio de ultrafiltração

Nos ensaios de ultrafiltração, utilizou-se o aparelho KOCH MEMBRANE SYSTEMS e foram testadas as seguintes membranas:

- *Ultracel 100 kDa Ultrafiltration Discs, Amicon Bioseparations;*
- *HYDROSART 30k, sartorius stedim (14459—76-----D)*
- *HYDROSART 10k, sartorius stedim (14453—76-----D).*

As 3 membranas utilizadas são de Celulose Regenerada (CR), operam na gama de pH entre 2 e 14 e para pressões de 2 a 4 bar.

Para todas as membranas utilizadas, os ensaios foram efetuados sempre à pressão de 2 bar e foram filtrados volumes de 500 ml de amostra.

4.2.1. Resultados e discussão para os ensaios do processo de ultrafiltração

Para o estudo da eficiência do processo de ultrafiltração, na remoção da CQO, foi efetuado o seguinte procedimento:

- 1) Fez-se passar a amostra correspondente ao ET 1 pela membrana 100 kDa, obtendo-se um permeado ao fim de 10 min. Na figura 4.1 pode observar-se o aspeto do ET 1 antes e após a filtração e da membrana e interior do reator após filtração.

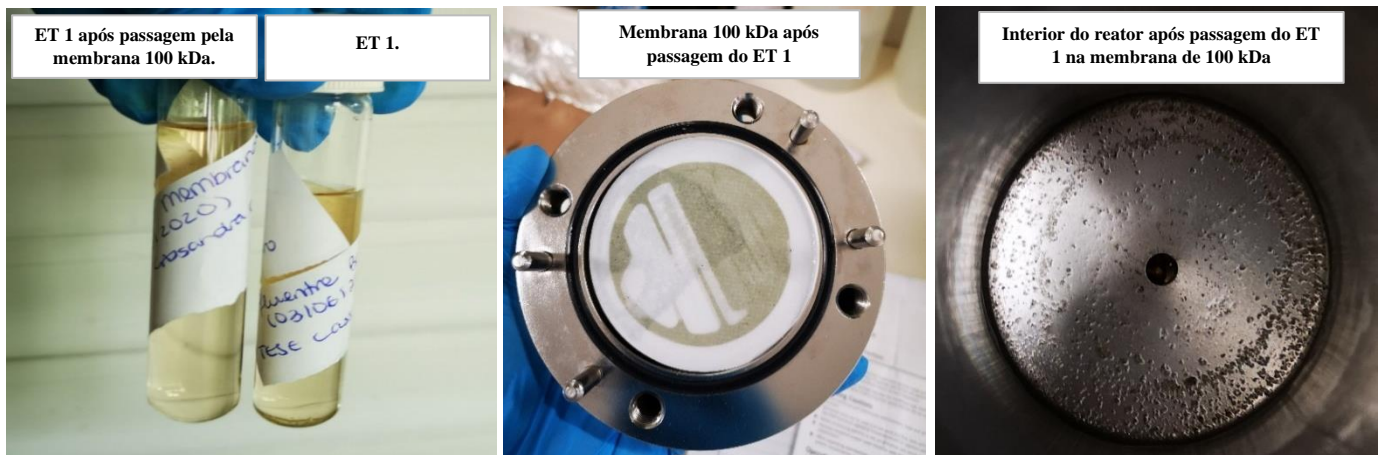


Figura 4.1. Aspeto do ET 1 antes e após a filtração e da membrana e interior do reator após filtração – membrana 100 kDa.

- 2) Fez-se passar o permeado obtido na filtração anterior (membrana de 100 kDa) pela membrana de 30k obtendo-se novo permeado, designado por Amostra 2 ao final de 44 min. Na figura 4.2 pode observar-se o aspeto do ET 1 (passado primeiro pela membrana 100 kDa) antes e após a filtração, bem como, da membrana após filtração.

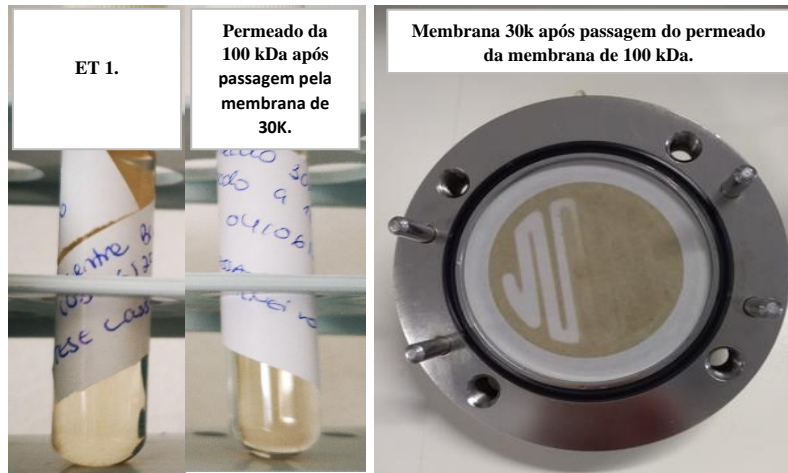


Figura 4.2. Aspeto do ET 1 (passado primeiro pela membrana 100 kDa) antes e após a filtração e da membrana após filtração – membrana 30k.

- 3) O ET 1 foi filtrado pela membrana 30k dando origem a um permeado, designado por Amostra 1, ao final de 44 min. Na figura 4.3 pode observar-se o aspeto do ET 1 antes e após a filtração e da membrana e interior do reator após filtração.

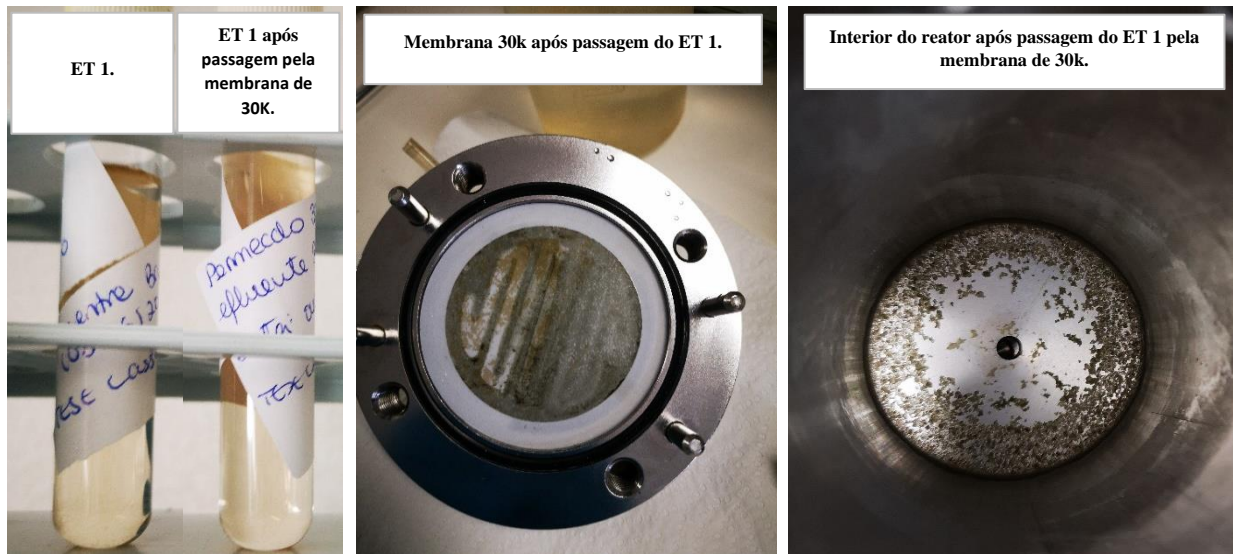


Figura 4.3. Aspeto do ET 1 antes e após a filtração direta e da membrana e interior do reator após filtração – membrana 30k.

- 4) O ET 2 foi filtrado pela membrana 10k dando origem a um permeado, designado por Amostra 3 ao final de 1h54 min. Na figura 4.4 pode observar-se o aspeto do ET 2 antes e após a filtração, bem como, da membrana e interior do reator após filtração.

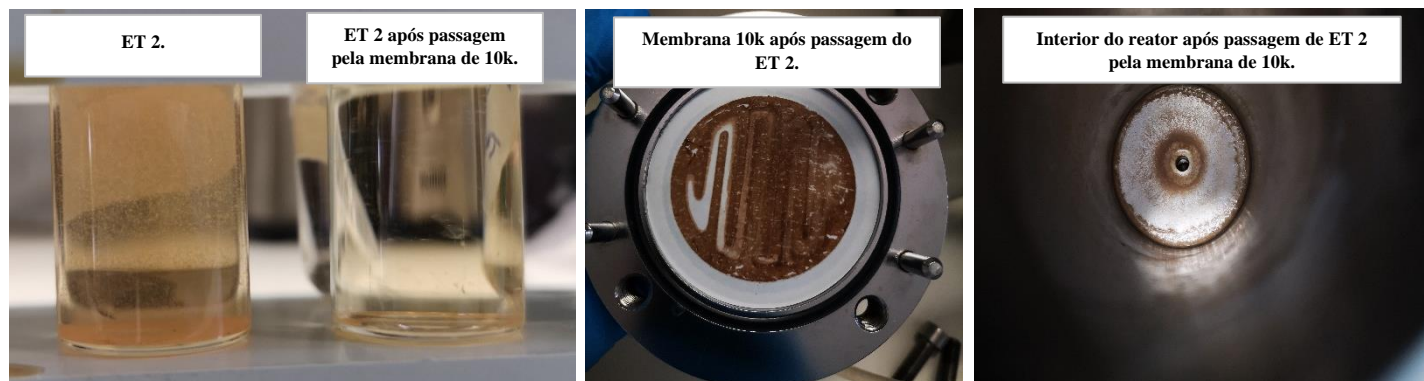


Figura 4.4. Aspeto do ET 2 antes e após a filtração e da membrana e interior do reator após filtração – membrana 10k.

Pelas figuras apresentadas anteriormente (figuras 4.1 a 4.4), é possível concluir-se também em termos visuais, que o ET 2 se trata de um efluente com mais carga poluente que o ET 1 – conclusão retirada também, na análise química representada na tabela 4.1. O efluente ET 2 apresenta uma cor mais escura e com uma quantidade de sólidos em suspensão visivelmente mais significativa, relativamente ao ET 1.

No que diz respeito às membranas e reator, visualmente é possível concluir que existe uma maior retenção de matéria na membrana de 30k com a passagem direta do ET 1, figura 4.3, assim como uma quantidade significativa de partículas que ficaram no reator.

Relativamente à membrana de 10k, por onde foi passado o ET 2, esta ficou saturada e com uma cor alaranjada e, quanto às partículas que ficaram no interior do reator, estas são mais pequenas, comparando com a filtração de ET 1 (ver figuras 4.3 e 4.4).

Na figura 4.4 é visível a diferença do ET 2 antes e após a passagem pela membrana de 10k. O efluente apresentava visivelmente uma quantidade significativa de sólidos em suspensão e aparentemente uma cor mais escura. Após a passagem pela membrana de 10k, obteve-se um efluente mais limpo e com uma cor mais clara.

Uma vez que os efluentes apresentavam cor e matéria em suspensão, a saturação das membranas de 30k e 10k com a passagem direta destes já seria expectável.

Os permeados obtidos (Amostra 1, Amostra 2 e Amostra 3) foram analisados no CEA, quanto aos parâmetros CQO, Crómio, pH, SST e ST. Na tabela 4.2 são primeiramente apresentados os valores obtidos para estes parâmetros, para as Amostras 1 e 2.

Tabela 4.2. Valores dos parâmetros analisados nos permeados (Amostra 1 e Amostra 2) em comparação com ET 1 e VLE autorizados para a JR Fontes.

Colheita: 04/06/2020 Início ensaio: 05/06/2020 Fim do ensaio: 18/06/2020					
Parâmetros	Unidades	VLE	ET 1 (análise a 12/05/2020)	Amostra 1	Amostra 2
CQO	mg O ₂ /L	1100	1700	1700	2700
Crómio	mg Cr/L	2	0,18	0,11	0,10
pH	Escala de Sorensen	6.0 - 9.0	11,20	11,55	11,25
SST	mg/L	650	< 10	< 10	< 10
ST	mg/L	-	6800	6200	15000

Como referido anteriormente, a Amostra 1 resultou da passagem do ET 1 pela membrana de 30k. Comparando esta amostra com o ET 1 (analisado a 12/05/2020), não se obteve alterações significativas quanto aos parâmetros (CQO, Crómio, pH, SST e ST) em estudo. Quanto à CQO e SST não ocorreu qualquer alteração e quanto ao Cr e ST ocorreu uma remoção de 39 % e 9 %, respetivamente, tabela 4.3.

Tabela 4.3. Percentagem de remoção dos parâmetros em estudo na Amostra 1 relativamente ao ET 1 (ET 1 - analisado a 12/05/2020).

Parâmetros	Unidades	ET 1 (análise a 12/05/2020)	Amostra 1	% remoção da Amostra 1 relativa ao ET 1
CQO	mg O ₂ /L	1700	1700	0
Crómio	mg Cr/L	0,18	0,11	39
pH	Escala de Sorensen	11,20	11,55	-
SST	mg/L	< 10	< 10	0
ST	mg/L	6800	6200	9

Relativamente à Amostra 2, como explicado anteriormente, esta amostra resultou da passagem do permeado da membrana de 100 kDa pela membrana de 30k. Optou-se por esta metodologia, para avaliar influência da passagem do efluente por dois tipos de membranas (a membrana de 100 kDa e a de 30k). Esperava-se que os valores obtidos nos parâmetros analisados fossem iguais, significando que a membrana de 100 kDa não traria qualquer vantagem, ou então fossem inferiores aos obtidos para a Amostra 1 (ET 1 filtrado diretamente na membrana de 30k). No entanto, os valores obtidos para a Amostra 2 foram diferentes do esperado, tanto comparando com a Amostra 1 como comparando com o ET 1. Ocorreu um inexpectável aumento de 59 % para a CQO e de 121 % e de 142 % para os ST, quando comparados com ET 1 e Amostra 1, respetivamente (tabela 4.4). O aumento significativo nestes parâmetros pode estar ligado a contaminações ocorridas no ensaio de filtração que levou à obtenção da Amostra 2.

Tabela 4.4. Percentagem de aumento da CQO e ST da Amostra 2 relativamente ao ET 1 (ET 1 - analisado a 12/05/2020) e à Amostra 1.

Parâmetros	Unidades	ET 1 (análise a 12/05/2020)	Amostra 1	Amostra 2	% aumento (Amostra 2 relativa ao ET 1)	% aumento (Amostra 2 relativa à Amostra 1)
CQO	mg O ₂ /L	1700	1700	2700	59	59
ST	mg/L	6800	6200	15000	121	142

Ainda relativamente aos resultados obtidos para a Amostra 2, ocorreu um decréscimo de 44 % e de 9 % no valor do crómio, comparando respetivamente com o ET 1 e com a Amostra 1, apesar deste ser um parâmetro que está seguramente abaixo do valor limite de emissão. Os SST é um parâmetro que, tal como o crómio, se encontra abaixo do valor limite de emissão, e para o qual não foi possível avaliar a influência do processo de filtração (tabela 4.5).

Tabela 4.5. Percentagem de decréscimo de Cr e SST da Amostra 2 relativamente ao ET 1 (ET 1 - analisado a 12/05/2020) e à Amostra 1.

Parâmetros	Unidades	ET 1 (análise a 12/05/2020)	Amostra 1	Amostra 2	% decréscimo (Amostra 2 relativa ao ET 1)	% decréscimo (Amostra 2 relativa à Amostra 1)
Crómio	mg Cr/L	0,18	0,11	0,10	44	9
SST	mg/L	< 10	< 10	< 10	0	0

A Amostra 3 foi obtida através da passagem do ET 2 pela membrana de 10k e na tabela 5.6 encontram-se os resultados obtidos para CQO, Crómio, pH, SST e ST.

Tabela 4.6. Valores dos parâmetros analisados no permeado Amostra 3 e em ET 2, percentagem de remoção e VLE autorizados para a JR Fontes.

Colheita: 04/06/2020 Início ensaio: 05/06/2020 Fim ensaio: 18/06/2020					
Parâmetros	VLE	Unidades	ET 2	Amostra 3	% remoção (Amostra 3 relativa ao ET 2)
CQO	1100	mg O ₂ /L	1800	2000	0
Crómio	2	mg Cr/L	0,63	0,24	62
pH	6.0 - 9.0	Escala de Sorensen	13,13	12,87	-
SST	650	mg/L	17	< 10	41
ST	-	mg/L	6200	580	91

Segundo os resultados obtidos, verifica-se efetivamente uma melhoria no que diz respeito ao Cr, SST e ST, com uma percentagem de remoção de 62, 41 e 91 % respetivamente. No entanto, e como já referido, são parâmetros que se encontram seguramente dentro dos valores limite de emissão, sendo que a CQO é o parâmetro que merece maior atenção. Neste caso, houve também contra o expectável, um acréscimo de 11 % na CQO.

Tendo em conta os resultados obtidos anteriormente, pode-se concluir que a ultrafiltração resultou na remoção de Cr, SST e ST. No entanto, a nível da CQO não foi possível atingir valores que respeitem o valor limite de emissão. Ocorreram situações em que não houve alteração no parâmetro, nomeadamente na Amostra 1, mas para as Amostras 2 e 3 obteve-se um acréscimo de 59 e 11 % respetivamente, o que não é de todo possível a não ser que ocorra alguma contaminação ou a forma de armazenamento das amostras não ter sido a mais adequada, como já foi também referido.

Assim, a aplicação do processo de ultrafiltração a este efluente para remoção da CQO necessitaria de estudos mais conclusivos que limitações de ordem técnica e temporal não permitiram realizar.

Uma vez que, os resultados obtidos com os dois efluentes (ET 1 e ET 2) e para as três membranas testadas se apresentaram insatisfatórios, no que diz respeito à diminuição dos valores da CQO, optou-se por explorar outro método de forma a cumprir esse requisito legal.

4.3. Ensaios de oxidação com o reagente de Fenton

Nos ensaios com o reagente de Fenton utilizou-se os seguintes equipamentos:

- 1 reator encamisado ligado a um banho com temperatura regulável: PolyScience
- digital temperature controller
- 1 placa magnética de forma a garantir agitação constante: RCT basic IKA LABORTECHNIK
- 1 termopar para monitorização da temperatura do ensaio: testo 922
- 1 medidor de pH para monitorização do pH: 691 pH Meter
- 1 medidor de ORP para monitorização do ORP: Consort C862
- 1 bureta de 25 mL
- Filtro 20 – 25 µm de REF A007609

Relativamente aos reagentes, foram utilizados:

- H₂O₂ a 130 V;
- FeSO₄.7H₂O;
- NaOH a 1M

Todos os ensaios foram efetuados com o ET 2. O tempo estipulado para todos os ensaios foi de 2 h, com agitação constante e com um volume de 500 mL de amostra. No início dos ensaios, o volume de amostra utilizado foi acidificado com ácido clorídrico até pH=3,50.

Com o ET 2, apresentando um valor de CQO de 1800 mg O₂/L, determinou-se a quantidade de peróxido de hidrogénio a utilizar em cada ensaio e a quantidade de Fe²⁺ utilizada foi a quantidade estequiométrica. No total foram efetuados quatro ensaios, duas réplicas para a razão Fe²⁺/H₂O₂ = 1:5 e duas réplicas para a razão Fe²⁺/H₂O₂ = 1:3.

Na figura 4.5 apresenta-se uma imagem da instalação utilizada.



Figura 4.5. Instalação utilizada para os ensaios com reagente de Fenton.

4.3.1. Resultados e discussão para os ensaios de reagente de Fenton

a) Razão Fe²⁺:H₂O₂ = 1:5

Foram realizadas duas réplicas para a razão Fe²⁺/H₂O₂ = 1:5, isto é, com as mesmas condições operatórias (T=23,5 °C e pH=3,50). À amostra de 500 mL a pH=3,50, adicionou-se o Fe²⁺ (FeSO₄.7H₂O). Deixou-se estabilizar o pH. Ocorreu uma diminuição de pH e por isso, com a solução de NaOH a 1M estabilizou-se o pH=3,50. Após estabilizar o pH adicionou-se cuidadosamente a solução de peróxido de hidrogénio. Quando terminou a adição do peróxido de hidrogénio, deu-se início à reação.

Na figura 4.6 está representado o gráfico, correspondente à monitorização da temperatura para os ensaios 5 e 8.

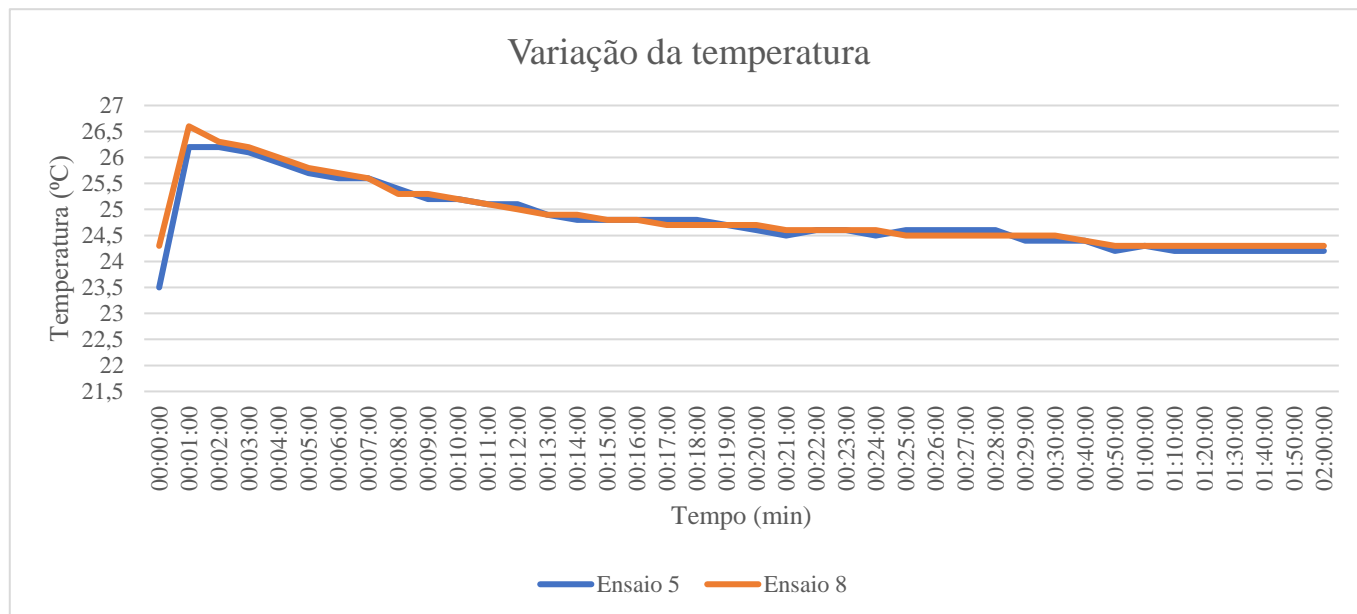


Figura 4.6. Variação da temperatura ao longo de 2 h para os ensaios 5 e 8.

Na figura 4.6, o pico existente para os ensaios 5 e 8 de 26,2 °C e 26,6 °C respetivamente, correspondem à adição do peróxido de hidrogénio. Após a adição do reagente de Fenton, a temperatura vai descendo podendo considerar-se estabilizada a partir de 1 h de ensaio.

Na figura 4.7 está representado o gráfico, correspondente à monitorização do pH para os ensaios 5 e 8.

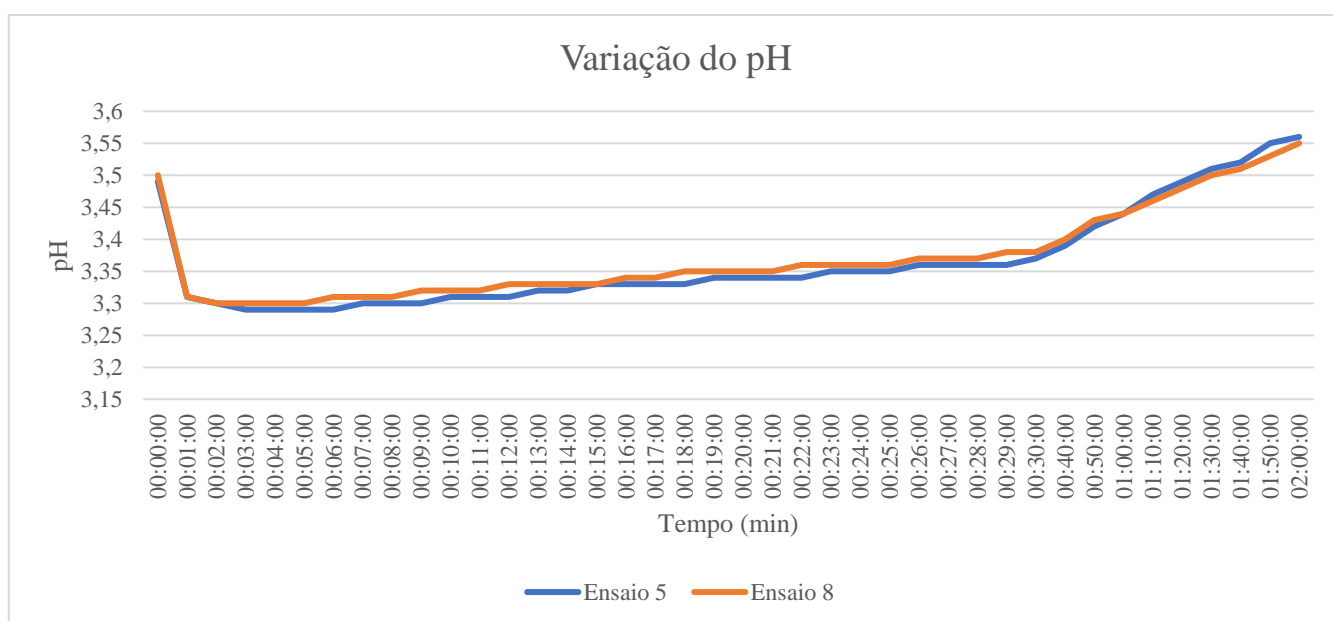


Figura 4.7. Variação do pH ao longo de 2 h para os ensaios 5 e 8.

Na adição do ferro, que não está visível na figura 4.7, para os ensaios das duas amostras o pH baixou para valores de 3,47. Antes da adição do peróxido de hidrogénio foi de novo estabilizado a pH=3,50. Após a adição do peróxido de hidrogénio, tal como seria esperado, ocorre uma descida brusca no pH para valores de 2,99. No entanto, ao longo do ensaio este vai subindo, não sendo o esperado, contudo, pode ter ocorrido a formação de substâncias que provocassem este aumento. Apesar de ter ocorrido um aumento, este facto não trouxe qualquer desvantagem, uma vez que, o pH nunca saiu da gama de trabalho indicada pela bibliografia (3 a 5).

Na figura 4.8 está representado o gráfico, correspondente à monitorização do ORP para os ensaios 5 e 8.

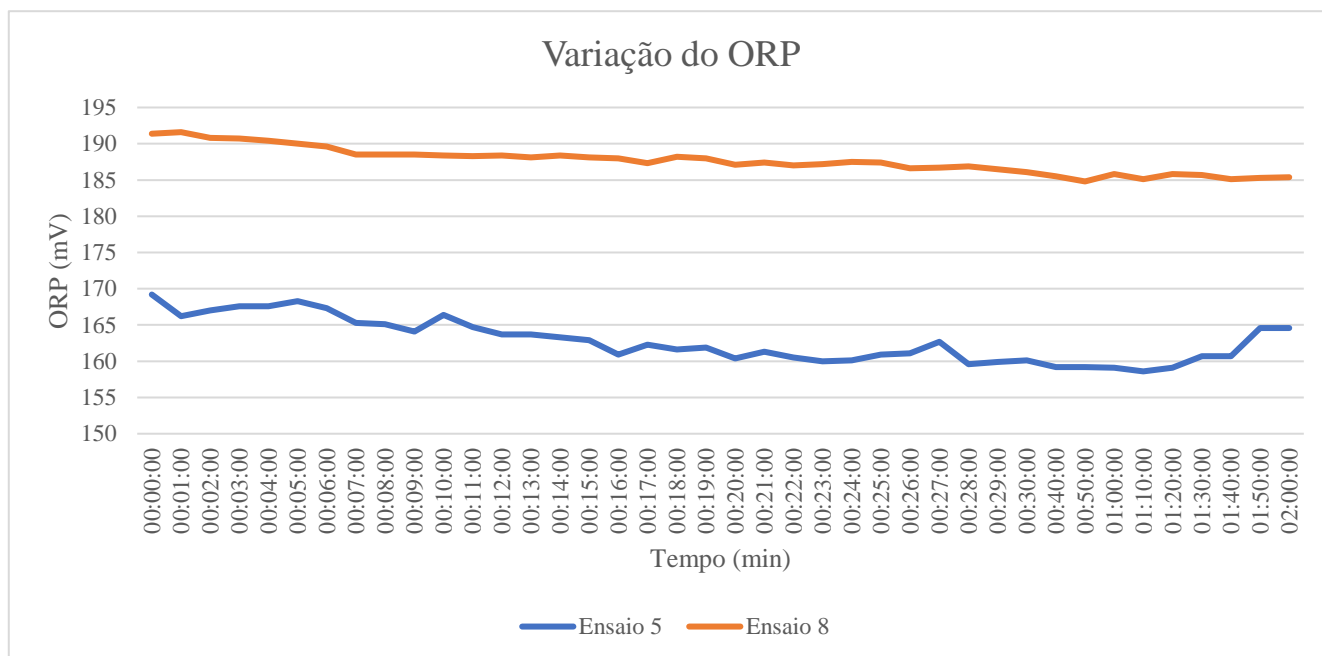


Figura 4.8. Variação do ORP ao longo de 2 h para os ensaios 5 e 8.

Como é visível na figura 4.8 os valores de ORP são diferentes para cada um dos ensaios efetuados. Para o ensaio 5 tem-se valores 169 mV e para ensaio 8 valores de 190 mV. De salientar que se trata do mesmo efluente (ET 2), no entanto, o ensaio 5 foi efetuado a 27/07/2020 e o ensaio 8 a 29/07/2020.

É possível também observar-se que não existe uma variação significativa do valor de ORP ao longo do ensaio. Efetivamente, quando ocorre a adição do reagente de Fenton, o ORP sofre uma variação, no entanto, esta não é significativa. Seria de esperar um aumento devido à geração dos radicais hidroxilo (espécies muito oxidantes) e com o avanço da

reação, diminuir devido ao consumo dos radicais hidroxilo com tendência a estabilizar dando indicação do fim da reação.

Após os ensaios efetuados, os ensaios 5 e 8 foram armazenadas em recipientes de vidro e colocadas no frigorífico a decantar 24 h. Após decantação as amostras foram filtradas com filtro de 20-25 μm a vácuo, tendo sido possível recolher as lamas que sedimentaram e o sobrenadante, figura 4.9.



Figura 4.9. Sobrenadante e lamas obtidas.

Os sobrenadantes obtidos foram analisados no CEA quanto aos parâmetros CQO, crómio, SST e ST. Os resultados encontram-se na tabela 4.7, onde também se apresenta a quantidade de lamas obtidas para cada um dos ensaios.

Tabela 4.7. Valores dos parâmetros analisados nos ensaios 5, 8 e ET 2 e VLE autorizados para a JR Fontes.

Parâmetros	Unidades	VLE	ET 2	Ensaio 5	Ensaio 8
CQO	mg O ₂ /L	1100	1800	2400	2600
Crómio	mg Cr/L	2	0,63	0,53	0,28
pH	Escala de Sorensen	6.0 - 9.0	13,13	4,31	3,83
SST	mg/L	650	17	17	28
ST	mg/L	-	6200	5300	4900
Lamas	mg/L	-	-	2,824	3,673

Com os ensaios efetuados à razão $(\text{Fe}^{2+}:\text{H}_2\text{O}_2) = 1:5$ obteve-se um acréscimo relativamente ao ET 2 da CQO de 33 % para o ensaio 5 e 44 % para a Ensaio 8. Este acréscimo deve-se ao facto de no momento da análise ter-se detetado resíduos de peróxido de hidrogénio nas amostras, influenciando a CQO. Este facto dá indicação que a quantidade de peróxido de hidrogénio que se utilizou pode não ter tido tempo suficiente para reagir por completo ou então ter-se-á utilizado em excesso o peróxido de hidrogénio relativamente ao ferro existente. Para além da CQO, ocorreu um acréscimo também nos SST para o ensaio 8 de 65 %. No entanto, os ST no ensaio 8 baixaram, o que dá indicação que os sólidos dissolvidos diminuíram e os que se encontravam em suspensão aumentaram. Este facto pode ser justificado pelo filtro que foi utilizado para a filtração a vácuo não ser o mais indicado.

Relativamente ao Cr e ST obteve-se (em média) uma percentagem de remoção de 36 % e 18 % respetivamente.

As lamas que se obteve após decantação e filtração para os ensaios 5 e 8 foram 2,824 mg/L e 3,673 mg/L, respetivamente.

b) Razão $\text{Fe}^{2+}:\text{H}_2\text{O}_2 = 1:3$

Foram realizadas duas réplicas para a razão $\text{Fe}^{2+}/\text{H}_2\text{O}_2 = 1:3$, isto é, com as mesmas condições operatórias ($T=24\text{ }^\circ\text{C}$ e $\text{pH}=3,50$). À amostra de 500 mL a $\text{pH}=3,50$, adicionou-se o Fe^{2+} ($\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$). Deixou-se estabilizar o pH. Ocorreu uma diminuição de pH e por isso, com a solução de NaOH a 1M estabilizou-se o $\text{pH}=3,50$. Após estabilizar o pH adicionou-se cuidadosamente a solução de peróxido de hidrogénio. Quando terminou a adição do peróxido de hidrogénio, deu-se início à reação.

Na figura 4.10 está representado o gráfico, correspondente à monitorização da temperatura dos ensaios 6 e 7.

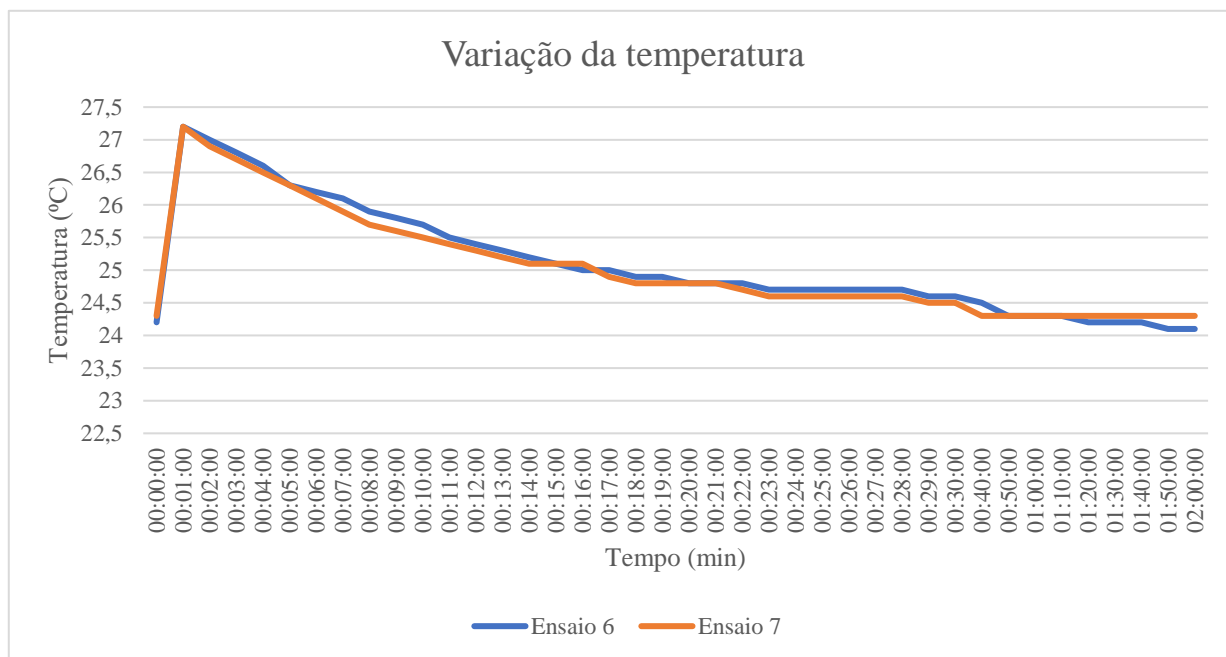


Figura 4.10. Variação da temperatura ao longo de 2 h para os ensaios 6 e 7.

O perfil de temperaturas foi semelhante ao obtido nos ensaios $(\text{Fe}^{2+}:\text{H}_2\text{O}_2) = 1:5$. Na figura 4.10, o pico existente e comum nos ensaios para os ensaios 6 e 7 de 27,3 °C, corresponde à adição do peróxido de hidrogénio. Após a adição do reagente de Fenton, a temperatura vai descendo e estabilizando para o ensaio 7 a partir dos 40 minutos de ensaio.

Na figura 4.11 está representado o gráfico, correspondente à monitorização do pH para os ensaios 6 e 7.

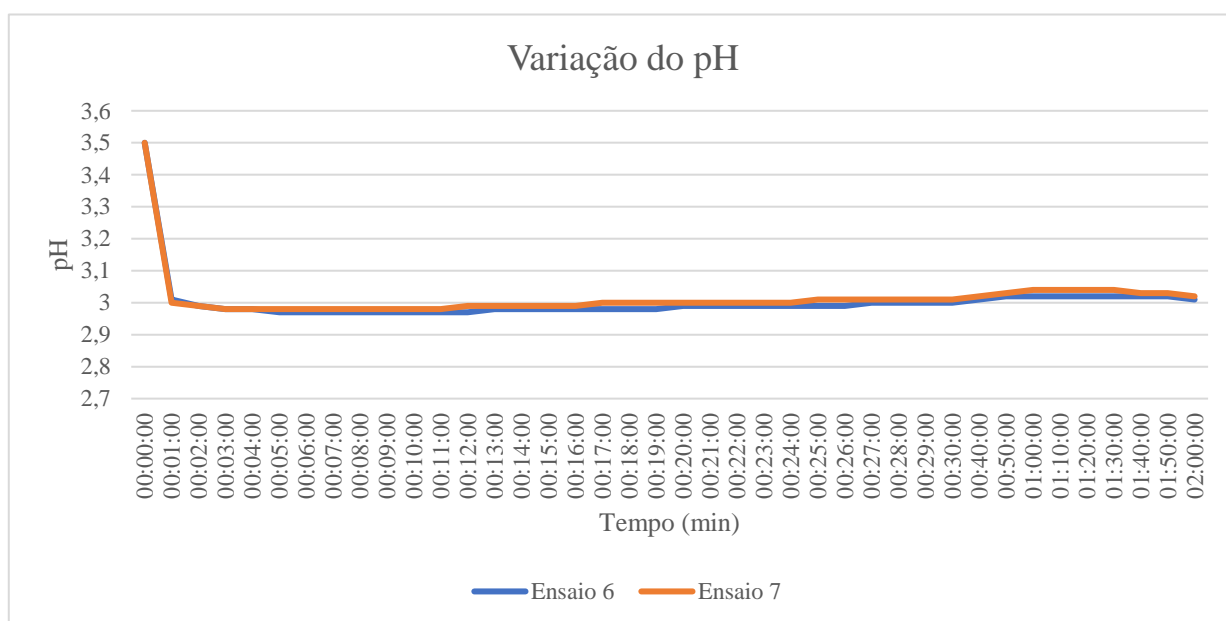


Figura 4.11. Variação da temperatura ao longo de 2 h para os ensaios 6 e 7.

O perfil de variação de pH obtido relativamente aos ensaios ($\text{Fe}^{2+}:\text{H}_2\text{O}_2$) = 1:5 é mais estável. Na adição do ferro, que não está visível na figura 4.11, para o ensaio 6 o pH baixou para valores de 3,47 e para o ensaio 7 para valores de 3,29. Antes da adição do peróxido de hidrogénio foi de novo estabilizado a $\text{pH}=3,50$. Após a adição do peróxido de hidrogénio, tal como seria esperado, ocorre uma descida brusca no pH para valores de 3,00. Ao longo do ensaio este vai-se mantendo estável.

Na figura 4.12 está representado o gráfico, correspondente à monitorização do ORP para os ensaios 6 e 7.

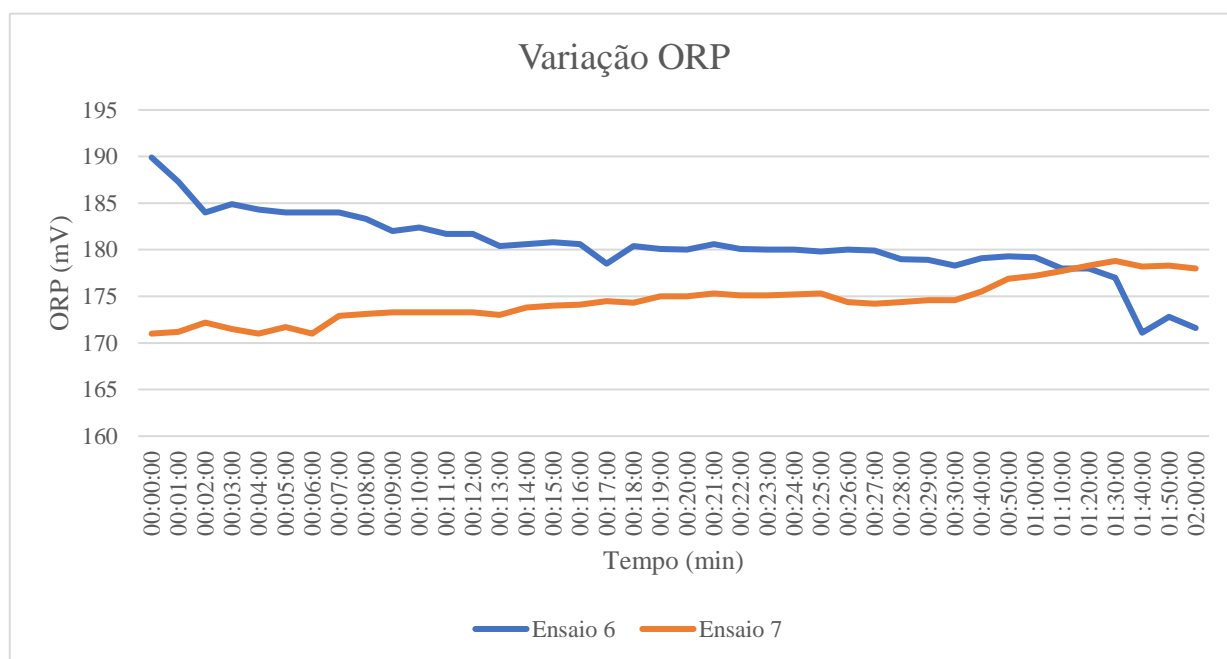


Figura 4.12. Variação do ORP ao longo de 2 h para os ensaios 6 e 7.

Como é visível na figura 4.12 e à semelhança do que ocorre nos ensaios 1:5, os valores de ORP inicialmente são diferentes para os ensaios com o mesmo efluente (ET 2). Para o ensaio 6 tem-se valores 187 mV e para o ensaio 7 valores de 171 mV. Nesta situação e já um pouco diferente do perfil obtido para a razão 1:5, existe uma variação do ORP. Para o ensaio 6, inicia-se com o valor de ORP 190 V que vai descendo atingindo um pico no tempo 1h40. Após esse pico, vê-se um pequeno aumento de novo no ORP, não se podendo concluir se o valor iria efetivamente subir ou estabilizar. Já para o ensaio 7, obtêm-se um perfil de “sobe” e “desce” desde o minuto 13 até 1h50 min do ensaio. O perfil de variação do ORP dos ensaios cruzam-se ao fim de 1h20 min. Com este perfil, parece haver indicação de que estava a decorrer reação, no entanto não se pode concluir se teria terminado.

Os sobrenadantes obtidos foram analisados no CEA quanto aos parâmetros CQO, crómio, SST e ST. Os resultados encontram-se na tabela 4.8, onde também se apresenta a quantidade de lamas obtidas para cada um dos ensaios.

Tabela 4.8. Valores dos parâmetros analisados nos ensaios 6 e 7 e ET 2 e VLE autorizados para a JR Fontes.

Parâmetros	Unidades	VLE	ET 2	Ensaio 6	Ensaio 7
CQO	mg O ₂ /L	1100	1800	98	73
Crómio	mg Cr/L	2	0,63	0,37	0,63
pH	Escala de Sorensen	6.0 - 9.0	13,13	3,08	3,18
SST	mg/L	650	17	57	57
ST	mg/L	-	6200	4600	4500
Lamas	mg/L	-	-	5,584	5,145

Com os ensaios efetuados à razão (Fe²⁺:H₂O₂) = 1:3 obteve-se para a CQO, Crómio e ST uma remoção média de 95 %, 21 % e 27 %, respetivamente. Este facto deve-se muito possivelmente à adição de maior quantidade de catalisador.

Os ST baixaram, mas como houve aumento nos SST, dá indicação que ocorreu um aumento nos sólidos em suspensão. Este facto pode ser justificado de novo pelo filtro que foi utilizado na filtração a vácuo não ser o mais indicado (pouco provável), assim como, o aumento de catalisador utilizado, que provoca precipitação.

As lamas que se obteve após decantação e filtração para os ensaios 6 e 7 foram, 5,584 mg/L e 5,145 mg/L, respetivamente. Comparativamente aos ensaios efetuados à razão 1:5, ocorreu um acréscimo de 65 % nas lamas, diretamente relacionável com a quantidade de Fe²⁺ utilizada (quantidade de catalisador utilizado foi de 67 % superior aos ensaios 1:5). Efetivamente, utilizando uma quantidade maior de catalisador, conclui-se obter mais lamas.

Assim, com a razão (Fe²⁺:H₂O₂) = 1:3 conseguiu-se obter um valor médio de CQO de 86 mg O₂/L.

5. Conclusões e sugestões para trabalho futuro

À semelhança de outras indústrias de curtumes, a JR Fontes, gera efluente poluente em termos de carga orgânica. Tal como pode ser verificado nos resultados obtidos na análise aos efluentes ET 1 e ET 2.

Os dois efluentes analisados, ET 1 e ET2, provenientes do mesmo local (saída da ETAR) mas recolhidos em dias diferentes, apresentavam valores de CQO acima de 1700 mg O₂/L e pH básico próximo de 13. Os valores de crómio são baixos, não ultrapassando 0,63 mg Cr/L. Relativamente aos SST os valores não são significativos, sendo que o valor mais alto obtido foi para o ET 2 de 17 mg/ L. Quanto aos ST obteve-se valores de 6800 mg/L.

As fases do recurtume, tingimento e engorduramento geram grande parte do efluente, sendo que a carga orgânica deste vai depender da produção e dos produtos utilizados.

Utilizando o processo de oxidação com reagente Fenton num efluente com uma CQO de 1800 mg O₂/L, verificou-se ser possível a sua diminuição. Com o processo de Fenton utilizando a razão (Fe²⁺:H₂O₂) = 1:3, foi possível reduzir 95 % da CQO.

Utilizou-se também um sistema de membranas de ultrafiltração ao qual não se obteve valores satisfatórios para o estudo em causa. Para os valores de CQO ocorreram acréscimos de 11 % e 59 %, tendo possivelmente ocorrido contaminação nos ensaios.

Para trabalhos futuros é sugerido um estudo mais minucioso relativamente às membranas de ultrafiltração.

Relativamente ao processo de Fenton, sugere-se a realização de mais ensaios fazendo variar parâmetros, como a quantidade de peróxido de hidrogénio, a temperatura e pH e estudar de que forma é que estes parâmetros influenciam a CQO, os SST e os ST. Outra sugestão será estudar o aproveitamento do ferro existente no precipitado e lamas.

Para finalizar, uma outra sugestão seria, com mais dados sobre a ETAR em estudo, fazer um estudo do dimensionamento para aplicação do reagente de Fenton.

Bibliografia

1. CTIC, Centro Tecnológico das Indústrias do Couro. História do Curtume. CTIC, Centro Tecnológico das Indústrias do Couro. [Online] [Citação: 01 de Novembro de 2019.] <https://www.ctic.pt/index.php/pt/ctic/curtumes-menu/historia-do-curtume>.
2. Silva, Nuno. Seminário - Valorização de Resíduos de Curtumes . CTIC, Centro Tecnológico das Indústrias do Couro. [Online] 16 de Outubro de 2014. [Citação: 2019 de Novembro de 2019.]
3. Figueiredo, J.M, et al. Guia Técnico - Sector dos Curtumes. 2000.
4. Indústria de curtumes - Disciplina de Processos Industriais do Mestrado em Engenharia Química - DEQ - ISEP. 2017.
5. M. Bosnic, J. Buljan and R. P. Daniels. POLLUTANTS IN TANNERY EFFLUENTS. 2000, 3.
6. Recouping the wastewater: a way forward for cleaner leatherprocessing. Rao, J.R, et al. s.l. : Journal of Cleaner Production 11 591–599, 2003.
7. Morais, Leonilde C.P. Avaliação da tratabilidade de efluentes da indústria de curtumes por oxidação química e biológica, Dissertação apresentada à Faculdade de Engenharia da Universidade do Porto para obtenção do grau de Doutor em Engenharia Química. 2005.
8. Alves Ferrari, Walter e Faria Pacheco, José W. Guia Técnico Ambiental. 2ª. Edição, 2015.
9. DRE - Diário da República Eletrónico. Decreto-Lei n.º 236/98. [Online] [Citação: 10 de março de 2020.] <https://dre.pt/pesquisa/-/search/430457/details/maximized>.
10. Diário da República, 2.ª série — N.º 96 — 19 de maio de 2015 . Município de Valongo, Aviso n.º 5505/2015. [Online] [Citação: 01 de agosto de 2020.] https://dre.pt/application/conteudo/67250191?fbclid=IwAR2WbQ2loRPi7LHMcRByant6qGm_NGDMfcqRsVqDSxamKRynYWZ4rGNHZac.
11. UNIDO, UNITED NATIONS INDUSTRIAL DEVELOPMENT ORGANIZATION. Introduction to treatment - What every tanner should know. 2011.
12. Gestão e tratamento de águas residuais na indústria. Saraiva, I. 1999, AEP Ambiente.
13. Ribeiro, Mafalda. Impacto ambiental do processo de tingimento de uma indústria de curtumes e avaliação do desempenho da ETAR, Dissertação, ISEP. novembro de 2014. p. 8, Tese de Mestrado.
14. PORTAL LABORATÓRIOS VIRTUAIS DE PROCESSOS QUÍMICOS. Processos de Separação - Membranas . [Online] [Citação: 29 de Dezembro de 2019.]

http://labvirtual.eq.uc.pt/siteJoomla/index.php?option=com_content&task=view&id=57&Itemid=206#inicio.

15. Ribeiro, M.M. Membranas - Caderno para acompanhamento da disciplina de Tecnologias de Separação do Mestrado em Engenharia Química - DEQ - ISEP. 2017.
16. Polezi, Maurício. Aplicação de processo oxidativo avançado (H₂O₂/UV) no efluente de uma ETE para fins de reuso, Dissertação, Universidade Estadual de Campinas. 2003.
17. Cocatalytic Fenton Reaction for Pollutant Control. Yan.Q, Zhang.J e Xing.M. 2020.
18. Oliveira de Castro, Sónia M. Otimização de reator semi-contínuo piloto para tratamento de efluentes por oxidação química com reagente de Fenton, Tese de Mestrado, Dissertação, FEUP. 2014.
19. Borba, Fernando H. Aplicação dos processos Foto-Fenton e Eletrofloculação no tratamento de efluente de curtume, Dissertação, Universidade Estadual do Oeste do Paraná . 2010.
20. S.C. de Almeida, Fernanda. Investigação do Uso do Processo Fenton no Tratamento Terciário de Efluente Agroindustrial e na Degradação do Antibiótico Norfloxacina, Dissertação, Universidade Tecnológica Federal do Paraná. 2014.

Anexos

A. Valor limite de emissão: DL 236/98 e Aviso n.º 5505/2015

Neste anexo apresenta-se a legislação aplicável à descarga de água residuais.

A.1. Decreto-Lei n.º 236/98 de 1 de agosto, Anexo XVIII - Valores limite de emissão (VLE) na descarga de águas residuais.

N.º 176 — 1-8-1998

DLÁRIO DA REPÚBLICA — I SÉRIE-A

3717

ANEXO XVIII		
Valores limite de emissão (VLE) na descarga de águas residuais		
Parâmetros	Expressão dos resultados	VLE (*)
pH (o)	Escala de Sorensen	6,0-9,0 (°)
Temperatura (o)	°C	Aumento de 3°C (°)
CBO ₅ , 20°C (20) (o)	mg/l O ₂	40
CQO (o)	mg/l O ₂	150
SST (o)	mg/l	60
Alumínio	mg/l Al	10
Ferro total	mg/l Fe	2,0
Manganês total	mg/l Mn	2,0
Cheiro	—	Não detectável na diluição 1:20
Cor (o)	—	Não visível na diluição 1:20
Cloro residual disponível:		
Livre	mg/l Cl ₂	0,5
Total	mg/l Cl ₂	1,0
Fenóis	mg/l C ₆ H ₅ OH	0,5
Óleos e gorduras	mg/l	15
Sulfuretos	mg/l S	1,0
Sulfitos	mg/l SO ₃	1,0
Sulfatos	mg/l SO ₄	2000
Fenóis	mg/l C ₆ H ₅ OH	0,5
Óleos e gorduras	mg/l	15
Sulfuretos	mg/l S	1,0
Sulfitos	mg/l SO ₃	1,0
Sulfatos	mg/l SO ₄	2000
Fósforo total	mg/l P	10 3 (em águas que alimentem lagoas ou albufeiras) 0,5 (em lagoas ou albufeiras)
Azoto amoniacal	mg/l NH ₄	10
Azoto total	mg/l N	15
Nitratos	mg/l NO ₃	50
Aldeídos	mg/l	1,0
Arsénio total	mg/l As	1,0
Chumbo total	mg/l Pb	1,0
Cádmio total	mg/l Cd	0,2
Crómio total	mg/l Cr	2,0

Figura A.1. Decreto-Lei n.º236/98 de 1 de agosto, Anexo XVIII.**A.2. Aviso n.º 5505/2015, anexo II Normas de qualidade de rejeição de águas residuais do tipo industrial na rede pública de águas residuais.**

ANEXO II

Normas de qualidade de rejeição de águas residuais do tipo industrial na rede pública de águas residuais

Não podem afluir às estações de tratamento, águas residuais do tipo industrial cuja concentração à saída (relativas aos parâmetros abaixo listados) excedam os correspondentes valores limites de emissão (VLE), indicados:

TABELA 1

Parâmetro	Unidades	VLE — Valor Limite de Emissão
pH	Escala de Sorensen	6,0-9,0
Temperatura	°C	30
CBO ₅	mg O ₂ /l	450
CQO	mg O ₂ /l	1000
Sólidos Suspensos Totais	mg SST/l	600
Azoto amoniacal	mg/l N	60
Azoto total	mg/l N	90
Cloretos	mg/l	1000
Coliformes Fecais	NMP/100 ml	10 ⁴
Condutividade	µS/cm	3000
Fósforo total	mg/l P	14
Oleos e Gorduras	mg/l	100
Sulfatos	mg/l	1000
Aldeídos	mg/l	1,0
Alumínio	mg/l Al	10

Parâmetro	Unidades	VLE — Valor Limite de Emissão
Boro	mg/l B	1,0
Cheiro		Não detetável na diluição de 1:20
Cor		Não detetável na diluição de 1:20
Cianetos Totais	mg/l Cn	0,5
Cloro Residual Disponível Total	mg/l Cl ₂	1,0
Cobre Total	mg/l Cu	1,0
Crómio Hexavalente	mg/l Cr VI	0,1
Crómio Trivalente	mg/l Cr (III)	2,0
Crómio Total	mg/l Cr	2,0
Detergentes	mg/l LSS	15,0
Estanho Total	mg/l Sn	2,0
Fenóis	mg/l C ₆ H ₅ OH	0,5
Ferro total	mg/l Fe	2,0
Arsénio	mg/l As	1,0
Cádmio	mg/l Cd	0,2
Chumbo	mg/l Pb	1,0
Hidrocarbonetos Totais	mg/l	15
Manganês Total	mg/l Mn	2,0
Nitratos	mg/l NO ₃	50
Nitritos	mg/l NO ₂	10
Prata Total	Mg/l Ag	1,5
Pesticidas	µg/l	3
Selénio	mg/l Se	0,05
Sulfuretos	mg/l S	2,0
Vanádio	mg/l Va	10
Zinco Total	mg/l Zn	5,0

Figura A.2. Aviso n.º 5505/2015, anexo II**B. Resultados experimentais para o reagente de Fenton**

Neste anexo encontram-se os resultados experimentais obtidos na oxidação com o reagente de Fenton.

B.1. Ensaio para a razão (Fe²⁺/H₂O₂) = 1:5 à T ≈ 24 °C e pH = 3,50

Nas tabelas B.1 e B.2 apresentam-se os valores de temperatura, pH e ORP obtidos durante os ensaios 5 e 8.

Tabela B.1. Valores obtidos na monitorização do ensaio 5 (condições operatórias T ≈ 24 °C e pH = 3,50).

Tempo (min)	T (°C)	pH	ORP (mV)	Tempo (min)	T (°C)	pH	ORP (mV)
00:00:00	23,5	3,49	169,2	00:20:00	24,6	3,34	160,4
00:01:00	26,2	3,31	166,2	00:21:00	24,5	3,34	161,3
00:02:00	26,2	3,30	167,0	00:22:00	24,6	3,34	160,5
00:03:00	26,1	3,29	167,6	00:23:00	24,6	3,35	160,0
00:04:00	25,9	3,29	167,6	00:24:00	24,5	3,35	160,1
00:05:00	25,7	3,29	168,3	00:25:00	24,6	3,35	160,9

Tabela B.1. Valores obtidos na monitorização do ensaio 5 (condições operatórias $T \approx 24\text{ }^{\circ}\text{C}$ e $\text{pH} = 3,50$) (continuação).

Tempo (min)	T ($^{\circ}\text{C}$)	pH	ORP (mV)	Tempo (min)	T ($^{\circ}\text{C}$)	pH	ORP (mV)
00:06:00	25,6	3,29	167,3	00:26:00	24,6	3,36	161,1
00:07:00	25,6	3,30	165,3	00:27:00	24,6	3,36	162,7
00:08:00	25,4	3,30	165,1	00:28:00	24,6	3,36	159,6
00:09:00	25,2	3,30	164,1	00:29:00	24,4	3,36	159,9
00:10:00	25,2	3,31	166,4	00:30:00	24,4	3,37	160,1
00:11:00	25,1	3,31	164,7	00:40:00	24,4	3,39	159,2
00:12:00	25,1	3,31	163,7	00:50:00	24,2	3,42	159,2
00:13:00	24,9	3,32	163,7	01:00:00	24,30	3,44	159,1
00:14:00	24,8	3,32	163,3	01:10:00	24,2	3,47	158,6
00:15:00	24,8	3,33	162,9	01:20:00	24,2	3,49	159,1
00:16:00	24,8	3,33	160,9	01:30:00	24,2	3,51	160,7
00:17:00	24,8	3,33	162,3	01:40:00	24,2	3,52	160,7
00:18:00	24,8	3,33	161,6	01:50:00	24,2	3,55	164,6
00:19:00	24,7	3,34	161,9	02:00:00	24,2	3,56	164,6

Tabela B.2. Valores obtidos na monitorização do ensaio 8 (condições operatórias $T \approx 24\text{ }^{\circ}\text{C}$ e $\text{pH} = 3,50$).

Tempo (min)	T ($^{\circ}\text{C}$)	pH	ORP (mV)	Tempo (min)	T ($^{\circ}\text{C}$)	pH	ORP (mV)
00:00:00	24,3	3,50	191,4	00:20:00	24,8	3,00	175,0
00:01:00	26,6	3,31	191,6	00:21:00	24,8	3,00	175,3
00:02:00	26,3	3,30	190,8	00:22:00	24,7	3,00	175,1
00:03:00	26,2	3,30	190,7	00:23:00	24,6	3,00	175,1
00:04:00	26,0	3,30	190,4	00:24:00	24,6	3,00	175,2
00:05:00	25,8	3,30	190,0	00:25:00	24,6	3,01	175,3
00:06:00	25,7	3,31	189,6	00:26:00	24,6	3,01	174,4
00:07:00	25,6	3,31	188,5	00:27:00	24,6	3,01	174,2
00:08:00	25,3	3,31	188,5	00:28:00	24,6	3,01	174,4
00:09:00	25,3	3,32	188,5	00:29:00	24,5	3,01	174,6
00:10:00	25,2	3,32	188,4	00:30:00	24,5	3,01	174,6
00:11:00	25,1	3,32	188,3	00:40:00	24,3	3,02	175,5
00:12:00	25,0	3,33	188,4	00:50:00	24,3	3,03	176,9
00:13:00	24,9	3,33	188,1	01:00:00	24,3	3,04	177,2
00:14:00	24,9	3,33	188,4	01:10:00	24,3	3,04	177,7
00:15:00	24,8	3,33	188,1	01:20:00	24,3	3,04	178,3
00:16:00	24,8	3,34	188,0	01:30:00	24,3	3,04	178,8
00:17:00	24,7	3,34	187,3	01:40:00	24,3	3,03	178,2
00:18:00	24,7	3,35	188,2	01:50:00	24,3	3,03	178,3
00:19:00	24,7	3,35	188,0	02:00:00	24,3	3,55	185,4

B.2. Ensaio para a razão ($\text{Fe}^{2+}:\text{H}_2\text{O}_2$) = 1:3 à $T \approx 24\text{ }^\circ\text{C}$ e $\text{pH} = 3,50$

Nas tabelas B.3 e B.4 apresentam-se os valores de temperatura, pH e ORP obtidos durante os ensaios 6 e 7.

Tabela B.3. Valores obtidos na monitorização do ensaio 6 (condições operatórias $T \approx 24\text{ }^\circ\text{C}$ e $\text{pH} = 3,50$).

Tempo (min)	T (°C)	pH	ORP (mV)	Tempo (min)	T (°C)	pH	ORP (mV)
00:00:00	24,2	3,50	189,9	00:20:00	24,8	2,99	180,0
00:01:00	27,2	3,01	187,3	00:21:00	24,8	2,99	180,6
00:02:00	27	2,99	184,0	00:22:00	24,8	2,99	180,1
00:03:00	26,8	2,98	184,9	00:23:00	24,7	2,99	180,0
00:04:00	26,6	2,98	184,3	00:24:00	24,7	2,99	180,0
00:05:00	26,3	2,97	184,0	00:25:00	24,7	2,99	179,8
00:06:00	26,2	2,97	184,0	00:26:00	24,7	2,99	180,0
00:07:00	26,1	2,97	184,0	00:27:00	24,7	3,00	179,9
00:08:00	25,9	2,97	183,3	00:28:00	24,7	3,00	179,0
00:09:00	25,8	2,97	182,0	00:29:00	24,6	3,00	178,9
00:10:00	25,7	2,97	182,4	00:30:00	24,6	3,00	178,3
00:11:00	25,5	2,97	181,7	00:40:00	24,5	3,01	179,1
00:12:00	25,4	2,97	181,7	00:50:00	24,3	3,02	179,3
00:13:00	25,3	2,98	180,4	01:00:00	24,30	3,02	179,2
00:14:00	25,2	2,98	180,6	01:10:00	24,3	3,02	178,0
00:15:00	25,1	2,98	180,8	01:20:00	24,2	3,02	178,0
00:16:00	25,0	2,98	180,6	01:30:00	24,2	3,02	177,0
00:17:00	25,0	2,98	178,5	01:40:00	24,2	3,02	171,1
00:18:00	24,9	2,98	180,4	01:50:00	24,1	3,02	172,8
00:19:00	24,9	2,98	180,1	02:00:00	24,1	3,01	171,6

Tabela B.4. Valores obtidos na monitorização do ensaio 7 (condições operatórias $T \approx 24\text{ }^\circ\text{C}$ e $\text{pH} = 3,50$).

Tempo (min)	T (°C)	pH	ORP (mV)	Tempo (min)	T (°C)	pH	ORP (mV)
00:00:00	24,3	3,50	171,0	00:20:00	24,8	3,00	175,0
00:01:00	27,2	3,0	171,2	00:21:00	24,8	3,00	175,3
00:02:00	26,9	2,99	172,2	00:22:00	24,7	3,00	175,1
00:03:00	26,7	2,98	171,5	00:23:00	24,6	3,00	175,1
00:04:00	26,5	2,98	171,0	00:24:00	24,6	3,00	175,2
00:05:00	26,3	2,98	171,7	00:25:00	24,6	3,01	175,3
00:06:00	26,1	2,98	171,0	00:26:00	24,6	3,01	174,4
00:07:00	25,9	2,98	172,9	00:27:00	24,6	3,01	174,2
00:08:00	25,7	2,98	173,1	00:28:00	24,6	3,01	174,4
00:09:00	25,6	2,98	173,3	00:29:00	24,5	3,01	174,6

Tabela B.4. Valores obtidos na monitorização do ensaio 7 (condições operatórias $T \approx 24\text{ }^{\circ}\text{C}$ e $\text{pH} = 3,50$) (continuação).

00:10:00	25,5	2,98	173,3	00:30:00	24,5	3,01	174,6
00:11:00	25,4	2,98	173,3	00:40:00	24,3	3,02	175,5
00:12:00	25,3	2,99	173,3	00:50:00	24,3	3,03	176,9
00:13:00	25,2	2,99	173,0	01:00:00	24,30	3,04	177,2
00:14:00	25,1	2,99	173,8	01:10:00	24,3	3,04	177,7
00:15:00	25,1	2,99	174,0	01:20:00	24,3	3,04	178,3
00:16:00	25,1	2,99	174,1	01:30:00	24,3	3,04	178,8
00:17:00	24,9	3,00	174,5	01:40:00	24,3	3,03	178,2
00:18:00	24,8	3,00	174,3	01:50:00	24,3	3,03	178,3
00:19:00	24,8	3,00	175,0	02:00:00	24,3	3,02	178,0