



Indústria de curtumes: otimização da ETAR e projeto de painéis fotovoltaicos

PEDRO NUNO DA FONSECA ALVES

Novembro de 2021



**DIAS
RUIVO**

Desde 1936

isep Instituto Superior de
Engenharia do Porto

Indústria de curtumes: otimização da ETAR e projeto de painéis fotovoltaicos

Dissertação submetida como requisito parcial para a obtenção do grau de
Mestre em Engenharia Química

Pedro Nuno da Fonseca Alves

01/11/2021

Orientação:

Doutora Leonilde Cristina Morais (ISEP)

Engenheira Sofia Dias (Dias Ruivo Lda)

Agradecimentos

Começo por agradecer ao Instituto Superior de Engenharia do Porto, ao departamento de Engenharia Química e aos seus docentes que me acompanharam durante este percurso.

Agradeço à Dias Ruivo Lda pela oportunidade da realização deste estágio curricular. À Engenharia Sofia Dias pelo acompanhamento e confiança que depositou em mim ao longo do trabalho. Ao Sr. Alcides e ao Sr. Fernando. Um agradecimento também a todos os funcionários em especial ao Sr. Alcides, ao Sr. Fernando.

À minha orientadora Doutora Leonilde Morais pelo acompanhamento durante esta dissertação. À Eng. Marília, Eng. Magda e D. Lurdes pela utilização e ajuda na utilização do Laboratório de Tecnologia.

A toda a minha família, em especial aos meus pais pelo esforço que fizeram e pelo apoio e paciência que sempre tiveram comigo.

Por fim agradeço à minha namorada e a todos os meus amigos que me ajudaram e acompanharam durante esta etapa.

Resumo

A presente dissertação dividiu-se em dois objetivos: avaliação do funcionamento da estação de tratamento de águas residuais (ETAR) da Dias Ruivo Lda, no que diz respeito ao cumprimento dos valores limite de emissão (VLE) exigidos pela SIMDOURO e o estudo da implementação de painéis fotovoltaicos para a mesma empresa.

Atualmente, a racionalização dos consumos e o tratamento das águas residuais é fundamental para não comprometer a biodiversidade e a saúde pública. Assim, numa fase inicial da dissertação avaliou-se o funcionamento da ETAR da empresa Dias Ruivo Lda. Durante o tratamento observou-se a evolução dos parâmetros: pH, teor de azoto de Kjeldhal total (NKJ), carência química de oxigénio (CQO), carência bioquímica de oxigénio (CBO₅), sólidos suspensos totais (SST), teor de sulfuretos e teor de crómio.

No período em estudo, de fevereiro de 2021 a julho de 2021, a ETAR apresentou eficiências de 49% na remoção de azoto de Kjeldahl, 47% na remoção da CBO₅, 53% na remoção da CQO, 92% na remoção de crómio e 97% na remoção de SST. Os parâmetros teor de crómio, CQO, CBO₅ e sulfuretos, no final do tratamento, apresentaram valores superiores aos VLE, tomando valores médios finais de 4,4 mg Cr/L, 1321 mg O₂/L, 488 mg O₂/L e 30 mg S²⁻/L, respetivamente. No sentido de melhorar a eficiência no tratamento, permitindo alcançar resultados legalmente aceitáveis, sugeriu-se a implementação de quatro chuveiros no sistema de recirculação do efluente, um sistema de pás giratórias no tanque de homogeneização e um aumento do volume do tanque de sedimentação.

Adicionalmente estudou-se a aplicação de um tratamento de oxidação avançada ao efluente final da ETAR da empresa Dias Ruivo Lda, nomeadamente a oxidação química usando o reagente de *Fenton*, com o objetivo de fazer respeitar os valores limite de descarga impostos à empresa.

Os ensaios experimentais que conduziram aos melhores resultados foram realizados nas condições operatórias correspondentes a pH inicial 5, temperatura de 20 °C, concentração de peróxido de hidrogénio equivalente à concentração estequiométrica e razão (Fe²⁺: H₂O₂) = 1:3. Os resultados foram satisfatórios: a CQO obtida foi de 203 mg O₂/L, correspondendo a uma percentagem de remoção de 92%. Comparou-se os resultados obtidos após reagente de *Fenton* com os da fase final de tratamento da ETAR,

observando-se que o tratamento atual possui capacidade de remoção de CQO de 16%, ou seja, inferior ao verificado com reagente de *Fenton*.

Como segundo objetivo da dissertação, e tendo em conta o impacto dos problemas ambientais causados pelo aumento da atividade económica e industrial, avaliou-se a possibilidade da implementação de painéis fotovoltaicos no parque de matérias-primas da Dias Ruivo Lda.

Para a instalação do projeto será necessário um investimento inicial 61.920 €, correspondente a 210 painéis solares com um custo unitário de 250 €; três inversores, associando-se um custo unitário de 1.500 €; cabos e estruturas auxiliares que perfazem um custo total de 3.000 € e mão de obra de 1.920 €.

Relativamente aos indicadores económicos, o valor atualizado líquido corresponde a 218.969 €; a taxa interna de rentabilidade de 20% e período de recuperação de investimento de 5 anos, concluindo-se assim que o projeto em estudo possui interesse económico, sendo viável a sua implementação.

Palavras-chave: Curtumes; ETAR; Matéria orgânica; Reagente *Fenton*; Painéis fotovoltaicos

Abstract

This dissertation was divided into two objectives: evaluation of the wastewater's treatment plant operation (WWTP) by Dias Ruivo Lda, regarding the emission limit values (FLV) required by SIMDOURO and the study of photovoltaic panels implementation for the same company.

Currently, the rationalization of consumption and the treatment of wastewater is essential in order not to compromise biodiversity and public health. Thus, at an early stage of the dissertation, the company's WWTP operation was evaluated.

During the treatment, the evolution of pH, Kjeldhal nitrogen content (NKJ), chemical oxygen demand (COD), biochemical oxygen demand (BOD₅), total suspended solids (TSS), sulphide content and chromium content was observed.

During the study period, the WWTP showed efficiencies of 49% in Kjeldahl nitrogen removal, 47% in BOD₅ removal, 53% in COD removal, 92% in chromium removal and 97% in TSS removal. The parameters of chromium content, COD, BOD₅ and sulphides, at the end of the treatment, presented values higher than the ELVs, taking final mean values of 4.4 mg Cr/L, 1321 mg O₂/L, 488 mg O₂/L and 30 mg S²⁻/L, respectively. In order to improve treatment efficiency, allowing legally acceptable results to be achieved, it was suggested to implement four showers in the effluent recirculation system, a system of rotating blades in the homogenization tank and an increase in the volume of the sedimentation tank.

Additionally, the application of an advanced oxidation treatment to the final effluent of the WWTP of Dias Ruivo Lda was studied, namely chemical oxidation using Fenton's reagent, with the objective of enforcing the discharge limit values imposed on the company.

The experimental tests that led to the best results were carried out under operating conditions corresponding to an initial pH value of 5, temperature of 20 °C, hydrogen peroxide concentration equivalent to the stoichiometric concentration and ratio (Fe²⁺: H₂O₂) = 1:3. The results were satisfactory: the COD obtained was 203 mg O₂/L, corresponding to a removal percentage of 92%. The results obtained after Fenton's reagent were compared with those of the final treatment phase of the WWTP, noting that

the current treatment has a COD removal capacity of 16%, that is, lower than that verified with Fenton's reagent.

As the second objective of the dissertation, and taking into account the impact of environmental problems caused by the increase in economic and industrial activity, the possibility of implementing photovoltaic panels in the raw materials park of Dias Ruivo Lda was evaluated.

For the installation of the project an initial investment of €61,920 was required, corresponding to 210 solar panels with a unit cost of €250; three inverters, at a unit cost of €1,500; cables and auxiliary structures for a total cost of €3,000 and labor costs of €1,920.

Regarding economic indicators, the net updated value corresponded to €218,969; the internal rate of return of 20% and the investment payback period of 5 years, thus concluding that the project under study is of economic interest, making its implementation viable.

Keywords: Tanneries; WWTP; Organic matter; *Fenton* Reagent; Photovoltaic panels.

Nomenclatura

CBO₅ – Carência bioquímica de oxigênio

CEA – Centro de Estudos de Água

CF – Cash-flow

CI - Carbono inorgânico

CIETI – Centro de inovação em Engenharia e Tecnologia Industrial

COT – Carbono orgânico total

CQO – Carência química de oxigênio

CT - Carbono total

ETA – Estação de tratamento de águas

ETAR- Estação de tratamento de águas residuais

NKT – Azoto Kjeldahl

ORP - Potencial de Oxidação-Redução

PRI – Período de recuperação de investimento

SDF – Sólidos dissolvidos fixos

SDT – Sólidos dissolvidos totais

SDV – Sólidos dissolvidos voláteis

SFT – Sólidos fixos totais

SSF – Sólidos suspensos fixos

SST – Sólidos suspensos totais

SSV – Sólidos suspensos voláteis

ST – Sólidos totais

SVT – Sólidos voláteis totais

TIR – Taxa interna de rentabilidade

VAL – Valor atualizado líquido

VLE – Valor limite de emissão

Índice

1.	Introdução.....	1
1.1	Enquadramento	1
1.2	Objetivos.....	2
1.3	Apresentação da empresa Dias Ruivo Lda	2
1.4	Estrutura da dissertação	2
2.	Indústria dos curtumes.....	5
2.1	Produção do couro	6
2.1.1	Processo Produtivo da Dias Ruivo	7
3.	Águas residuais.....	11
3.1	Características das águas residuais	12
3.1.1	Características físicas	12
3.1.2	Características químicas	14
3.1.3	Características biológicas	16
3.2	Água Residuais da indústria de curtumes	16
3.3	Tratamento de água residuais	17
3.4	ETAR em estudo.....	19
4.	Metodologia - ETAR.....	25
5.	ETAR - Resultados e discussão.....	27
5.1	Propostas de otimização e trabalhos futuros.....	35
5.1.1	Tratamentos Físico-Químicos	35
5.1.2	Tratamentos Biológicos.....	37
5.1.3	Tratamento avançado de oxidação – Reagente de <i>Fenton</i>	38
6.	Painéis Fotovoltaicos.....	47
6.1	História fotovoltaica	47
6.2	Sistema Fotovoltaico.....	48
6.3	Indicadores económicos.....	50
6.3.1	VAL (Valor atualizado líquido)	50
6.3.2	PRI (Período de recuperação do Investimento).....	51
6.3.3	TIR (Taxa interna de Rentabilidade).....	51
7.	Projeto de instalação.....	53
7.1	Avaliação económica.....	54
	Conclusões.....	57

Bibliografia.....	59
Anexo A – Exemplo de registo de caudalímetros.....	63
Anexo B – Exemplo do registo das descargas dos fulões	64
Anexo C – Procedimentos experimentais.....	65
C.1 – Azoto.....	65
C.2 – SST.....	65
C.3 – CQO	66
C.4 – CBO ₅	66
C.5 – TOC	67
Anexo D - Resultados	68
Anexo E - Energia consumida.....	74
Anexo F - Mapas Financeiros	77

Índice de Figuras

Figura 1.1 – Produtos da Dias Ruivo Lda.	2
Figura 2.1 - Destinos dos produtos da Indústrias de Curtumes.	5
Figura 2.2 - Balanço global da produção de couro.....	6
Figura 2.3 - Fases da produção de couro.....	6
Figura 2.4 - Peles em estado wet-blue a) e wet-white b)	7
Figura 2.5 - Produto acabado	9
Figura 3.1 - Ciclo urbano da água.	11
Figura 3.2 - Metodologia de obtenção das diversas frações de sólidos.....	13
Figura 3.3 - Eficiência dos tratamentos de águas residuais.....	17
Figura 3.4 - Esquema da ETAR da Dias Ruivo Lda	19
Figura 3.5 - Tanque de homogeneização.....	20
Figura 3.6 - Adições de floculante e coagulante.	21
Figura 3.7 - Tanque de sedimentação.....	22
Figura 3.8 - Leitos percoladores.	23
Figura 3.9 - Leitos percoladores com fitorremediação.....	23
Figura 3.10 – Adição final de floculante e água oxigenada.	24
Figura 5.1 – Resultados obtido para o teor de SST.	28
Figura 5.2 - Resultados obtidos para o teor de Azoto.	29
Figura 5.3 – Resultados obtidos na determinação de crómio.....	30
Figura 5.4 – Resultados obtidos para o teor de Sulfuretos.....	31
Figura 5.5 - Resultados obtidos para a CBO ₅	32
Figura 5.6 - Resultados obtidos para a CQO.....	32
Figura 5.7 – Rácio de CBO ₅ /CQO.....	33
Figura 5.8 – CQO após o tanque 5.	34
Figura 5.9 - a) sistema atual de agitação; b) sistema de agitação proposto.	35
Figura 5.10 - Sistema de lamas ativadas.....	37
Figura 5.11 - Esquema da instalação do ensaio com Reagente de Fenton.	41
Figura 5.12 - Coloração do efluente: a) inicial b) após a adição de peróxido de hidrogénio c) no final da reação	42
Figura 5.13 - Evolução da temperatura no decorrer dos ensaios de Fenton.....	43
Figura 5.14 - Evolução do pH no decorrer dos ensaios de Fenton.....	43
Figura 5.15 -Valores de CQO e percentagens de remoção obtidas nos ensaios de Fenton e no tratamento utilizado	44
Figura 5.16 -Valores de COT e percentagens de remoção obtidas nos ensaios de Fenton e no tratamento utilizado	45
Figura 6.1 - Satélite Vanguard 1 montado no topo do foguete lançador.....	48
Figura 6.2 – Sistema fotovoltaico ligado à rede.	49
Figura 7.1 – Localização da instalação do sistema fotovoltaico	53

Índice de Tabelas

Tabela 3.1 - Valores típicos de parâmetros avaliados em efluentes de curtumes com processos convencionais, por tonelada de pele bovin	16
Tabela 3.2 - VLE presentes na Portaria nº 512/92 de 22 de junho	24
Tabela 5.1 – Valores obtidos nas análises semanais	27
Tabela 5.2 – Comparação dos parâmetros analisados com os VLE da licença.....	34
Tabela 5.3 – Dimensões típicas dos decantadores primários	36
Tabela 5.4 - Condições operatórias dos ensaios	41
Tabela A.1 – Exemplo do mês de abril do Registo dos caudalímetros no mês de abril. 63	
Tabela B.1 - Exemplo da escala de descargas na semana de 5 a 10 de abril.....	64
Tabela C.1 – Volumes de amostras utilizados no procedimento da CBO ₅	66
Tabela D.1 – Resultados do dia 31 de março	68
Tabela D.2 – Resultados do dia 7 de abril	68
Tabela D.3 – Resultados do dia 14 de abril	68
Tabela D.4 – Resultados do dia 21 de abril	69
Tabela D.5 – Resultados do dia 28 de abril	69
Tabela D.6 – Resultados do dia 11 de maio	69
Tabela D.7 – Resultados do dia 17 de maio	70
Tabela D.8 – Resultados do dia 5 julho	70
Tabela D.9 -Resultados do dia 20 julho	70
Tabela D.10 – Resultados dos ensaios de Fenton.....	70
Tabela D.11 - Percentagem Remoção de CQO e TOC nos ensaios de Fenton e no tratamento utilizado	70
Tabela D.12 - pH e Temperatura no decorrer dos ensaios com Reagente de Fenton.....	71
Tabela E.1 – Energia consumida na Dias Ruivo	74
Tabela E.2 – Horários das diferentes tarifas	74
Tabela E.3 – Energia poupada pelos painéis	75
Tabela E.4 – Custo anual de energia antes da implementação do projeto.....	75
Tabela E.5 - Custo anual de energia após a implementação do projeto	76
Tabela F.1 – Mapa financeiro dos 9 primeiros anos do projeto	77
Tabela F.2 - Mapa financeiro do ano 10 ao ano 19 após implementação do projeto	78
Tabela F.3 - Mapa financeiro do ano 20 ao ano 21 após implementação do projeto	78

1. Introdução

A indústria de curtumes é uma das atividades mais antigas da humanidade, sendo que ao longo dos tempos esta atividade evoluiu de forma a corresponder às necessidades das populações. Atualmente a indústria de curtumes constitui um dos sectores produtivos com maiores impactes ambientais devido, essencialmente, aos resíduos gerados, nomeadamente pela elevada quantidade de efluente líquido constituído por substâncias não biodegradáveis e nocivas para os ecossistemas. Deste modo, e com a evolução da indústria, a proteção ambiental é um tema cada vez mais importante sendo este um assunto complexo e pertinente, tido em conta no desenvolvimento das atividades industriais e devidamente enquadrado legalmente.

Desta forma e de modo a diminuir os impactes ambientais da Dias Ruivo Lda esta dissertação dividiu-se em dois objetivos: avaliação do funcionamento da estação de tratamento de águas residuais (ETAR) e verificação se os parâmetros analisados cumprem os Valores Limite de Emissão (VLE) exigidos pela SIMDOURO e o estudo da implementação de painéis fotovoltaicos para a mesma empresa.

1.1 Enquadramento

A presente dissertação surge no âmbito da unidade curricular de Dissertação/Estágio do Mestrado em Engenharia Química do Instituto Superior de Engenharia do Porto. Esta realizou-se em ambiente empresarial, na empresa Dias Ruivo Lda, iniciando-se a 8 de março de 2021, com término a 15 de outubro de 2021.

A parte experimental deste trabalho decorreu nos laboratórios do Departamento de Engenharia Química do Instituto Superior de Engenharia do Porto, 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 experimental foi condicionada.

1.2 Objetivos

O presente trabalho tem como tema “Indústria de curtumes: otimização da ETAR e projeto de painéis fotovoltaicos”, possuindo como principais objetivos a avaliação e caracterização do funcionamento da estação de tratamento de águas residuais, da empresa Dias Ruivo Lda e o estudo de medidas de otimização do processo, de forma que seja possível respeitar os valores de emissão de descarga impostos à empresa. Paralelamente, na área da energia, pretende-se realizar o estudo da implementação de um sistema de painéis fotovoltaicos na empresa.

1.3 Apresentação da empresa Dias Ruivo Lda

A Dias Ruivo – Curtumes e Produtos Industriais Lda, sediada em Avintes, Vila Nova de Gaia, foi fundada em 1936 e dedica-se ao recurtume e acabamento do couro a partir do estado *wet-blue* e *wet-white*, e ao acabamento de couro a partir do estado *crust*, tendo como destino a indústria do calçado, marroquinaria e estofos de mobiliário. Na Figura 1.1 encontram-se alguns exemplos dos seus produtos.



Figura 1.1 – Produtos da Dias Ruivo Lda [1].

Para além da inovação e qualidade, a Dias Ruivo Lda foca-se na sustentabilidade através do cumprimento da legislação em vigor das emissões gasosas e líquidas [1].

1.4 Estrutura da dissertação

A presente dissertação divide-se em 8 capítulos que permitem uma melhor compreensão do trabalho desenvolvido. No primeiro capítulo, Introdução, contém o enquadramento do projeto, os principais objetivos e a apresentação da empresa onde se realizou a dissertação.

O segundo capítulo, Indústria dos Curtumes, trata-se de uma descrição da indústria dos curtumes e do processo produtivo da Dias Ruivo Lda.

O capítulo 3, Águas Residuais, expõe-se a descrição das águas residuais e os contaminantes associados. Realiza-se uma caracterização geral da água proveniente da indústria de curtumes e a descrição da ETAR da Dias Ruivo Lda.

No quarto capítulo, Metodologia - ETAR, salientam-se as metodologias utilizadas no tratamento das águas residuais. Os Resultados e Discussão relativos à ETAR apresentam-se no capítulo 5, referindo-se ao trabalho realizado ao longo da dissertação e a respetiva discussão dos resultados obtidos.

O capítulo 6, Painéis Fotovoltaicos, evidencia-se o estado de arte e a sua evolução, contextualizando-os com o seu modo de operação. No capítulo 7, exhibe-se os resultados obtidos para a instalação de painéis solares na Dias Ruivo Lda.

No capítulo 8, Conclusões, sintetizam-se as conclusões da presente dissertação.

2. Indústria dos curtumes

A produção do couro é das atividades mais antigas da Humanidade, sendo realizada desde os tempos primórdios onde os Homens abatiam os animais e davam uso à pele dos mesmos. Ao longo dos anos, a produção de couro adaptou-se passando a ser realizada a nível industrial, estando relacionada com diversos artigos tais como: calçado, marroquinaria (malas e acessórios) e estofos de automóveis. Na Figura 2.1 encontram-se os dados relativos à finalidade da produção de couro na União Europeia no ano de 2019.

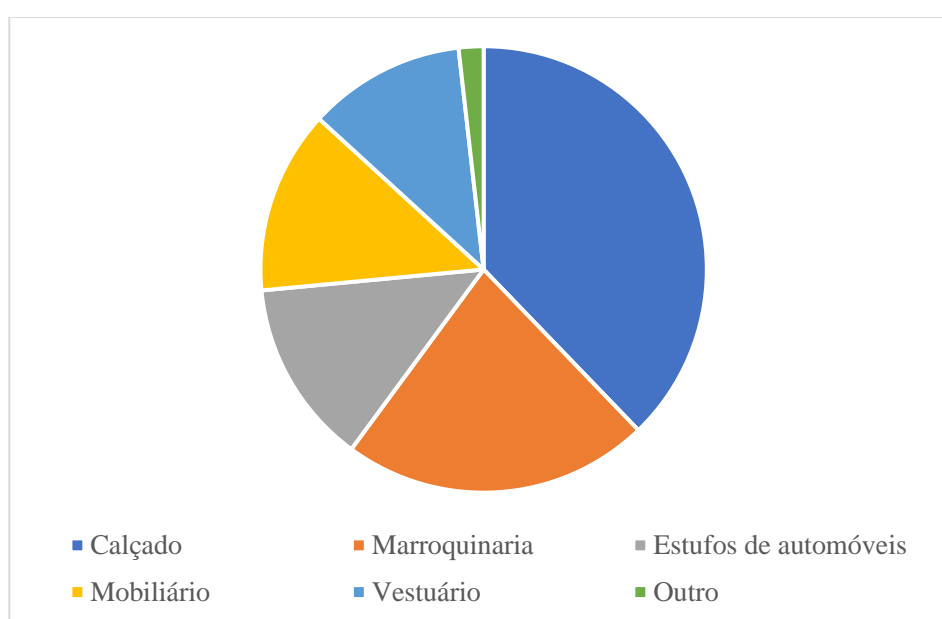


Figura 2.1 - Destinos dos produtos da Indústria de Curtumes [2].

De modo a simplificar os balanços globais da produção de couro, a Figura 2.2 apresenta as principais entradas e saídas no curtimento a crómio de uma tonelada de pele bovina salgada.

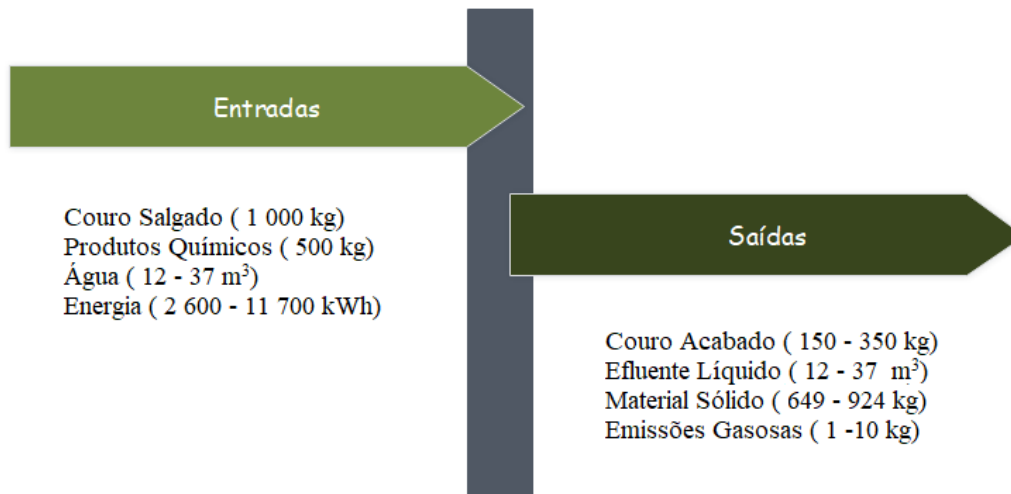


Figura 2.2 - Balanço global da produção de couro [3] [4].

2.1 Produção do couro

A pele, matéria-prima da indústria dos curtumes, logo após o matadouro passa por uma fase de conservação através da salga e secagem, que tem como objetivo a redução da sua humidade e impedir o crescimento de microrganismo. Em seguida as peles conservadas são transportadas para a indústria de curtumes [5]. Na Figura 2.3 apresenta-se as fases de tratamento das peles até ao produto final.



Figura 2.3 - Fases da produção de couro.

A primeira fase de tratamento, **ribeira**, pretende hidratar e limpar as peles dividindo-se no molho, caleiro e descama. Estas três etapas pretendem facilitar a penetração de produtos nos processos seguintes [6]. O molho e o caleiro são realizados em fulões (espécie de tambor rotativo), em meio aquoso, onde se pretende eliminar a sujidade, o

sangue, a matéria proteica e pêlos [7]. A descarna é uma operação mecânica onde são removidos os tecidos adiposos da pele e a matéria subcutânea por ação de um rolo de lâminas [6].

De seguida segue-se a fase de **curtimento** que se divide na desencalagem, purga, piquelagem, curtume e escorrimento. O curtume é a fase onde se estabiliza as peles instáveis em couro de forma irreversível, em fulões e em meio aquoso. As peles no final do curtume devem apresentar resistência à putrefação, resistência mecânica, estabilidade dimensional com a variação da temperatura e resistência à hidrólise. Estas características obtêm-se pelo estabelecimento de ligações transversais entre as cadeias proteicas, efetuadas através dos agentes de curtume. Estes podem ser de origem mineral ou orgânico. O curtume mineral mais utilizado é o crómio, sendo que as peles no final possuem uma cor azulada designando-se por *wet-blue*. Os agentes de curtume orgânico são, normalmente, mistura de aldeídos e taninos naturais e/ou sintéticos e, neste caso, o produto final designa-se por *wet-white* [7]. Na Figura 2.4 apresenta-se as peles em estado *wet-blue* e *wet-white*, a) e b), respetivamente.



Figura 2.4 - Peles em estado *wet-blue* a) e *wet-white* b) [8].

De salientar que a Dias Ruivo não realiza as fases do processo de tratamento descritas, recebendo assim, nas suas instalações, as peles no estado *wet-blue* ou *wet-white*, de acordo com o produto final desejado.

2.1.1 Processo Produtivo da Dias Ruivo

Recebidas as peles (*wet-blue* ou *wet-white*) realiza-se um escorrimento através de uma prensa de rolos, de modo a retirar a água em excesso e facilitar o processo de rebaixamento [9]. Para finalizar a fase de curtimento efetua-se uma divisão e rebaixamento onde se ajusta a espessura da pele para o valor pretendido [7].

A seguir à curtimenta segue-se a fase de **recurtume/tinturaria** composta pela neutralização, recurtume, tingimento, engorduramento e secagem. Esta operação, efetua-se em fulões, Figura 2.5, e realizam-se em 5 ou mais banhos.

Inicialmente, procede-se a uma lavagem das peles com ácido fórmico e um detergente, de forma a limpar e eliminar os sais presentes nas peles. Em seguida, o banho é despejado e inicia-se o segundo banho, destinado à neutralização, utilizando-se bicarbonato de sódio e formiato de sódio onde se pretende eliminar os ácidos livres contidos na pele e ajustar pH, garantindo uma adequada ação dos produtos de recurtume, tingimento e engorduramento. Após a lavagem, terceiro banho, inicia-se o quarto banho.

O processo de recurtume é um processo idêntico ao do curtume podendo ter os vários agentes de curtume como o curtume mineral ou orgânico [7]. De salientar que o agente de recurtume é, obrigatoriamente, igual ao agente utilizado no curtume. Neste banho ocorre o tingimento e o engorduramento: adicionam-se os corantes e reagentes para o favorecimento da penetração dos mesmos como o amoníaco, e as gorduras e óleos para melhorar a textura da pele; o extrato de tara e mimosa são também adicionados para melhorar o toque e evitar a formação de Cr^{6+} e, por último adiciona-se o ácido fórmico para a fixação dos corantes e gorduras à pele. Neste banho garante-se a separação e lubrificação das fibras para que possam deslizar facilmente umas em relação as outras e que as peles ao secar não fiquem endurecidas [7]. Os quatro banhos são realizados a temperaturas entre 35 e 40 °C. Despeja-se novamente o banho, e termina-se este processo com a última lavagem, apenas com água e com ácido fórmico, à temperatura ambiente. Nesta fase, geram-se grandes quantidades de efluentes líquidos com cor escura, pH ácido e com elevado teor de sólidos, matéria orgânica, crómio e azoto.

Depois de todas as fases anteriores serem realizadas em meio aquoso é necessária uma secagem das peles para a etapa posterior de acabamento [6]. Inicialmente na **secagem** as peles são transferidas para uma prensa de rolos onde são alisadas e se remove parte da sua humidade. A secagem da pele continua a vácuo, em ambiente de pressão reduzida que permite a evaporação a temperaturas baixas. Por fim, a secagem do couro é feita numa estufa para eliminar a humidade restante.

Por último, realiza-se o **acabamento** que é constituído por cinco operações sequenciais: amaciamento, aparação, lixagem e prensagem. Estas operações concedem à pele as suas propriedades finais de acordo com o produto pretendido [9]. O amaciamento

é conseguido pelo batimento mecânico, seguindo-se a lixagem onde se confere um efeito especial à superfície do couro e se minimizam e/ou eliminam alguns defeitos, melhorando a apresentação do couro. Após a lixagem e aparação, segue-se a pintura que pode ser realizada por pulverização ou por rolo.

Em função do tipo de artigo pretendido pelo cliente, a operação de prensagem pode ser facultativa conferindo ao couro padrões ou gravações, tal como apresentado na Figura 2.5.

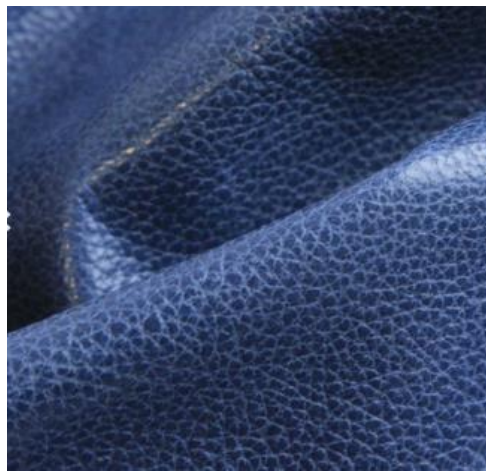


Figura 2.5 - Produto acabado [1].

Como forma de tratamento das águas residuais da indústria de curtumes, de modo a não interferirem nos ecossistemas e na biodiversidade, recorre-se a uma ETAR, sendo fundamental avaliar a sua eficiência.

3. Águas residuais

A água é um recurso limitado e essencial, sendo um elemento fundamental para a sobrevivência dos ecossistemas e no desenvolvimento da população, a nível doméstico, industrial e de produção de energia. Neste contexto, a racionalização dos consumos e o tratamento das águas residuais, antes da sua reutilização ou do seu retorno ao meio ambiente, é fundamental, não comprometendo a biodiversidade e a saúde pública. De modo a compreender a origem da água, na Figura 3.1 expõe-se o ciclo urbano da água.



Figura 3.1 - Ciclo urbano da água [10].

Dependendo da origem das águas residuais estas possuem diferentes composições, o que origina a constante necessidade das ETAR se adaptarem a diferentes operações e processos de tratamento. Tendo em conta a origem das águas residuais, o Decreto-Lei nº 152/97 de 19 de junho, classifica-as em 3 categorias:

- **Águas residuais domésticas** - as águas residuais de serviços e de instalações residenciais, essencialmente, provenientes do metabolismo humano e de atividades domésticas;
- **Águas residuais industriais** - as águas residuais provenientes de qualquer tipo de atividade que não se classificam como águas residuais domésticas ou águas pluviais;
- **Águas residuais urbanas** - as águas residuais domésticas ou a mistura destas com águas residuais industriais e/ou pluviais.

3.1 Características das águas residuais

Dada a importância da água, a análise da presença de substâncias ou impurezas, de origem orgânica ou inorgânica, permite compreender e caracterizar as águas residuais. As características das águas residuais dividem-se em 3 categorias distintas: aspetos físicos, biológicos e químicos.

3.1.1 Características físicas

As características físicas abordadas são os Sólidos Totais, Temperatura, Cor e Turvação.

Os **Sólidos Totais, ST**, presentes nas águas residuais são uma das suas características físicas mais importantes e compreendem as substâncias orgânicas e inorgânicas presentes em solução e em suspensão. Classificam-se em 3 grupos [11]:

- Sólidos suspensos ou dissolvidos: dependendo se são ou não filtráveis, respetivamente, num filtro de tamanho nominal de poro de 0,45 a 2 μm ;
- Sólidos fixos ou voláteis: sendo os sólidos fixos definidos como o resíduo da ignição e os voláteis como a massa perdida após ignição;
- Sólidos suspensos: os que sedimentam ao fim de 1h.

Na Figura 3.2 esquematiza-se a metodologia de obtenção das diversas frações de sólidos, contidos numa amostra de água residual.

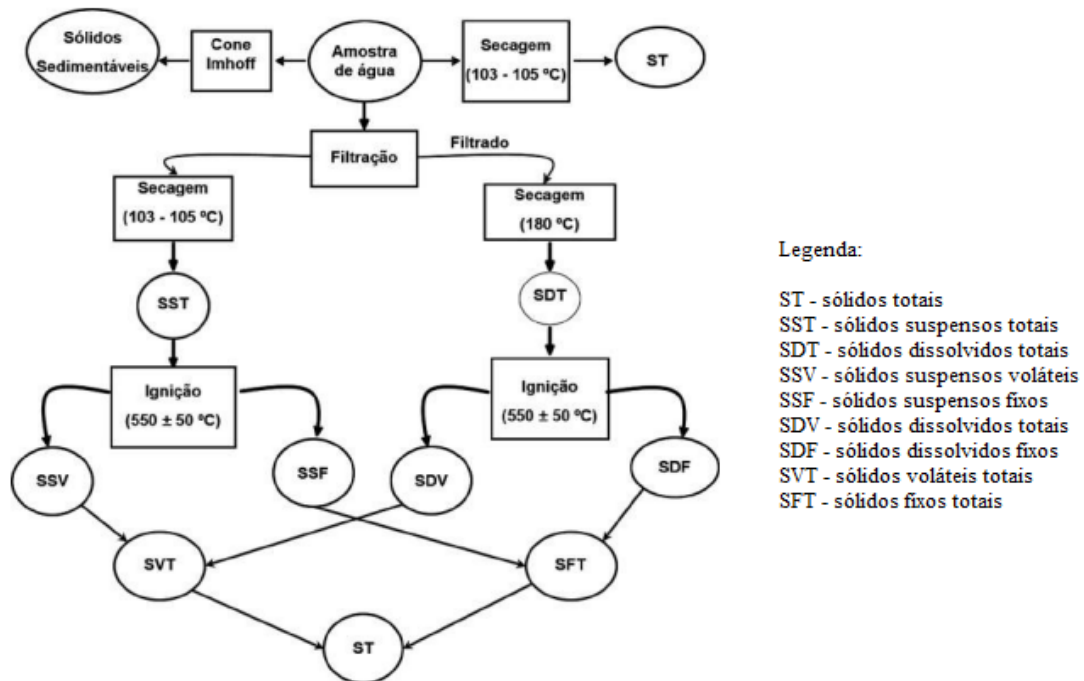


Figura 3.2 - Metodologia de obtenção das diversas frações de sólidos [12].

A **temperatura** é uma característica importante, pois afeta outras características da água, como influencia a velocidade dos processos bioquímicos. O aumento da temperatura das águas residuais provoca [12]:

- a diminuição do valor de características físicas da água – densidade, viscosidade e tensão superficial;
- o aumento da solubilidade de solutos sólidos e líquidos;
- a diminuição da solubilidade de solutos gasosos;
- a aceleração dos processos bioquímicos como a decomposição da matéria orgânica, multiplicação e/ou morte de microrganismos e o aumento da toxicidade de produtos químicos, como os fenóis, os cianetos e o xileno.

A **cor** é uma característica visual utilizada na avaliação da água residual. Uma água limpa que não apresenta cor é transparente [13]. No entanto a cor da água pode ser afetada por substâncias inorgânicas, substâncias orgânicas e pelo lançamento de descargas industriais [12].

Relativamente à **turvação** esta relaciona-se com a dificuldade da luz atravessar a solução. Quanto maior esta dificuldade mais turva será a solução, fator que se relaciona com a presença de partículas em suspensão de dimensões reduzidas [12].

3.1.2 Características químicas

As águas residuais na sua composição possuem diversas substâncias. Devido à diversidade destas substâncias a sua caracterização química baseia-se no agrupamento dos compostos por semelhança de características, assim sua classificação baseia-se em matéria inorgânica e matéria orgânica.

3.1.2.1 Matéria Inorgânica

Relativamente à matéria orgânica é abordado o pH, teor de enxofre azoto e metais pesados.

O **pH** avalia a concentração de iões H^+ na água, indicando o seu carácter ácido, neutro ou básico. Nos efluentes líquidos, o pH é um parâmetro importante dada a sua influência no desenvolvimento de vida aquática. Afeta também muitas reações importantes no tratamento de águas residuais já que para uma concentração adversa de hidrogénio é difícil o tratamento por meios biológicos [13].

De forma a avaliar a tratabilidade e a poluição de águas residuais por processo biológico e dado a sua importância na síntese de proteínas, recorre-se à determinação do **teor de azoto** [13]. Os nitratos são a forma mais oxidada de azoto presente nas águas residuais [12]. Os parâmetros de avaliação do teor azoto são, no caso das formas inorgânicas, os iões NO_2^- , NO_3^- e NH_4^+ e o azoto orgânico (N-org) no caso das formas orgânicas. Utiliza-se a determinação do azoto *Kjeldahl* total ($NKT = N\text{-org} + N\text{-}NH_4^+$), parâmetro que constitui uma aproximação do azoto total (N-tot), pois não inclui o $N\text{-}NO_3^-$ e o $N\text{-}NO_2^-$ [12].

O **enxofre** encontra-se nas águas sob as seguintes formas inorgânicas: sulfatos (SO_4^{2-}) que são reduzidos, sucessivamente, por via anaeróbia a tiosulfatos ($S_2O_3^{2-}$), sulfitos (SO_3^{2-}) e sulfuretos (S^{2-}). A presença de sulfuretos na água torna-a escura e provoca cheiros por exalação de sulfureto de hidrogénio, sendo um ácido tóxico e corrosivo [12].

A presença de **metais pesados** nas águas residuais tem origem maioritariamente a nível industrial [12]. É importante realizar um rastreio da quantidade de metais presentes nas águas residuais como o níquel (Ni), manganês (Mn), chumbo (Pb), crómio (Cr), zinco (Zn), cobre (Cu), ferro (Fe). A presença excessiva destes metais interfere na qualidade das águas devido à sua toxicidade [13].

Devido à indústria de curtumes utilizar curtimentas a crómio, é de extrema importância o estado em que este se encontra: crómio trivalente (Cr^{3+}) ou crómio hexavalente (Cr^{6+}). Apesar de o crómio trivalente ser considerado importante para os seres vivos, sofrendo uma oxidação, converte-se a crómio hexavalente tornando-se altamente tóxico, sendo crucial a aplicação de processos físico-químicos para a redução do Cr^{6+} a Cr^{3+} .

3.1.2.2 Matéria Orgânica

Compostos orgânicos são compostos que possuem carbono, hidrogénio, e oxigénio e em determinados casos azoto. A maioria dos compostos biodegradáveis presentes nas águas residuais são proteínas (40 a 60%), carbo-hidratos (25 a 50%), óleos e gorduras (cerca de 10%) [13].

Para a quantificação da matéria orgânica presente na água utilizam-se os seguintes parâmetros: CBO_5 (Carência Bioquímica de Oxigénio), CQO (Carência Química de Oxigénio) e o COT (Carbono Orgânico Total).

CBO define-se como a quantidade de oxigénio utilizado na oxidação bioquímica da matéria orgânica de uma água, durante um tempo determinado, normalmente 5 dias (CBO_5), a uma dada temperatura [13]. A CBO é uma avaliação indireta da matéria orgânica biodegradável presente na água, uma vez que avalia o consumo de oxigénio que é proporcional à quantidade de matéria orgânica oxidada bioquimicamente [12].

A **CQO** é um parâmetro de avaliação da matéria orgânica que relaciona o oxigénio necessário para a oxidação química dessa matéria orgânica com o dicromato de potássio ($\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$) [12] [13].

O **COT** permite obter o carbono orgânico total através da oxidação da matéria orgânica, no entanto, a sua determinação em águas residuais é pouco habitual [12].

A avaliação da **biodegradabilidade** da matéria orgânica é obtida da seguinte forma:

- CBO_5/CQO elevada (superior a 0,5), a fração biodegradável é alta, sendo um bom indicador para aplicação do tratamento biológico;
- CBO_5/CQO intermédia (entre 0,3 e 0,5), a fração biodegradável é considerável, devendo ser efetuados estudos para determinar se é viável a aplicação de tratamentos biológicos;

- CBO₅/CQO reduzida (inferior a 0,3), a fração não biodegradável é muito elevada, possível indicação para aplicação de tratamentos físicos-químicos. [14]

3.1.3 Características biológicas

As águas residuais contêm microrganismos em enorme quantidade, alguns dos quais patogénicos. Os microrganismos nas águas residuais são agentes da oxidação bioquímica dos poluentes orgânicos biodegradáveis tendo assim um papel importante nos processos de degradação biológica nas águas residuais. Assim, e essencialmente para águas residuais domésticas, uma caracterização microbiológica das águas residuais é relevante para a determinação do seu grau de contaminação por microrganismos patogénicos [12].

3.2 Água Residuais da indústria de curtumes

De acordo com o processo utilizado, podem existir variações nas quantidades e composições dos efluentes gerados. Na Tabela 3.1 apresenta-se valores médios dos parâmetros avaliados em efluentes de curtumes (processos convencionais) por tonelada de pele bovina.

Tabela 3.1 - Valores típicos de parâmetros avaliados em efluentes de curtumes com processos convencionais, por tonelada de pele bovina [3].

Etapa do Processo	Água (m ³)	CQO (kg)	CBO ₅ (kg)	SST (kg)	Cr ⁺³ (kg)	S ²⁻ (kg)	NKT (kg)	SO ₄ ²⁻ (kg)	Óleos e Gorduras (kg)	SDT (kg)
Ribeira	7-25	120-160	40-60	70-120		2-9	9-14	5-20	5-8	200-300
Curtimenta	1-3	10-20	3-7	5-10	2-5		0-1	30-50	1-2	60-120
Recurtume/ Tinturaria	4-8	15-40	5-15	10-20	1-2		1-2	10-40	3-8	40-100
Acabamento	0-1	0-10	0-4	0-5						
Total	12-37	145-230	48-86	85-155	3-7	2-9	10-17	45-110	9-18	300-520

Com base na Tabela 3.1, verifica-se que os efluentes apresentam altos níveis de matéria orgânica, sólidos em suspensão e várias substâncias tóxicas (cromio e sulfuretos). Em relação à presença de nutrientes, os efluentes da indústria de curtumes são ricos em azoto. De notar que os efluentes líquidos são gerados, essencialmente, nas fases de ribeira e recurtume/tinturaria,

Na Figura 3.3 demonstra-se a eficiência dos tratamentos de águas residuais relativa a determinados agentes poluentes, nas fábricas de curtumes nos anos de 2012 e 2020.

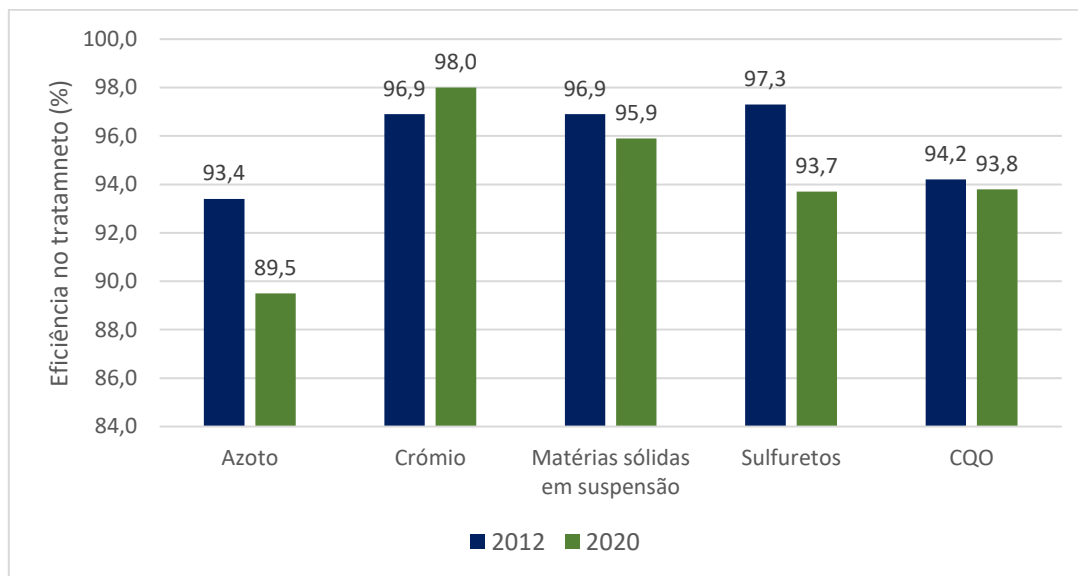


Figura 3.3 - Eficiência dos tratamentos de águas residuais [2].

De acordo com a Figura 3.3, conclui-se que atualmente o tratamento de efluentes da indústria de curtumes apresenta uma elevada eficiência (entre 89,5% e 98 %) no que diz respeito a poluentes como azoto, crómio trivalente, sólidos suspensos, sulfuretos e CQO.

Os resultados no ano de 2020 encontram-se similares ao do ano de 2012, existindo o decréscimo da eficiência de tratamento em alguns parâmetros, justificável devido a uma maior incidência da curtimenta isenta de metais, ou seja, a curtimenta vegetal. Estes processos de curtimenta isentos de metais podem provocar o aumento do nível de CQO, devido a uma maior dificuldade no tratamento de alguns componentes, podendo aumentar a sua resistência aos tratamentos [2]. Quanto à diminuição da eficiência na remoção de azoto esta pode estar relacionada com a utilização de dióxido de carbono na desencalagem em substituição de sais de amónio (processo convencional). Esta utilização de dióxido de carbono diminui o teor de azoto [3]. Assim, e se o azoto no final do tratamento possuir valores idênticos de quando se utiliza sais de amónio, esta eficiência é inferior pois o valor inicial é inferior.

3.3 Tratamento de águas residuais

Devido à variabilidade na composição das águas residuais, os tratamentos têm que ser adaptados às mesmas. Existem assim processos onde predominam as forças físicas como: a gradagem, a sedimentação, a filtração e a flotação. Para além dos processos

físicos existem processos químicos, onde os contaminantes são removidos através de reações químicas (adsorção, precipitação, coagulação, etc.) e reações biológicas (baseadas na atividade microbiana) [13].

De modo geral as operações e processos agrupam-se em 5 fases de tratamento distintas, designados por: tratamento preliminar, tratamento primário; tratamento secundário, tratamento terciário e tratamento avançado [12].

O **tratamento preliminar** possui como objetivo a eliminação dos constituintes que dificultam e/ou causam problemas nos tratamentos subsequentes [13]. Baseia-se num conjunto de operações unitárias físicas que promovem a remoção de sólidos grosseiros, areias, gorduras e, por vezes, a equalização de caudais e de carga poluente [12].

O **tratamento primário** consiste na remoção dos sólidos em suspensão e de matéria orgânica, sendo o precursor do tratamento secundário [13], recorrendo a processos como flotação ou sedimentação/decantação, podendo ser necessário uma coagulação/floculação para uma separação mais eficiente [12]. Aproximadamente 25-50% da CQO, 50-70% dos sólidos suspensos totais (SST) e 65% de óleos e gorduras são removidos nesta fase [15].

O **tratamento secundário** sucede-se ao tratamento primário e consiste na remoção da matéria orgânica e sólidos totais em suspensão que ainda não foram removidos até esta fase de tratamento. Nesta fase realizam-se processos biológicos e processos físico-químicos como a flotação e a decantação, utilizados igualmente no tratamento primário [12] [13].

As águas residuais tratadas, dependendo da sua composição ou do meio recetor, podem ser submetidas a processos adicionais: tratamento terciário e tratamento avançado.

O **tratamento terciário**, quando necessário, complementa as etapas de tratamento anteriores tendo, por exemplo, como objetivo a remoção de nutrientes (compostos de azoto e/ou de fósforo), ou a remoção de microrganismos patogénicos. O **tratamento avançado** tem como objetivo a remoção de poluentes dissolvidos presentes em concentrações residuais, como certas substâncias refratárias aos níveis de tratamento precedentes [12].

O efluente líquido gerado na fábrica, efluente bruto, é descarregado no primeiro estágio da ETAR (tanque 1). O efluente líquido percorre os tanques de 1 a 16A sendo que após este último tanque o efluente encontra-se tratado.

O sistema de recirculação do efluente (F) permite que parte do efluente tratado seja descarregado para o solo através de tubos de drenagem perfurados e a restante seja encaminhada para o tanque 1. Este sistema é operado manualmente, ou seja, o operador da ETAR regula a válvula presente no sistema, de forma a permitir, ou não, a recirculação de efluente. O operador fecha a válvula de recirculação em situações como lavagem dos tanques ou caso o nível de efluente no tanque 1 esteja elevado.

Durante o tratamento das águas residuais, ocorre a deposição de lamas em cada estágio, sendo estas encaminhadas para os tanques 17, 18 e 19 através do sistema de circulação de lamas (E). Este sistema é operado manualmente, pelo menos, uma vez por dia. A ETAR em estudo possui os níveis de tratamento: preliminar, primário e secundário.

No tratamento preliminar, o primeiro estágio de tratamento do efluente bruto, tanque 1, Figura 3.5, é responsável pela equalização/homogeneização através de dois chuveiros que realizam a recirculação do efluente, ocorrendo também arejamento. A operação de equalização e pretende normalizar as flutuações de caudais e a sua concentração com o objetivo de obter um efluente homogêneo de modo a facilitar os processos seguintes [13] [12]. As águas residuais são retidas no tanque 1 durante aproximadamente um dia; quando o caudal de efluente bruto é baixo, o efluente da ETAR já tratado é recirculado para este tanque, evitando-se, deste modo, a ausência de caudal nos equipamentos a jusante.



Figura 3.5 - Tanque de homogeneização.

Posteriormente, a sedimentação com o auxílio de coagulante e floculante, realizada nos tanques 2, 3, 4 e 5 é responsável pelo tratamento primário. A coagulação/floculação é baseada na agregação em flocos dos sólidos em suspensão, possibilitando a sua subsequente remoção por decantação, flotação ou filtração [12].

A mistura do coagulante e floculante com o efluente realiza-se no tanque de misturação munido de pás giratórias, tanque 2 apresentado na Figura 3.6. O floculante é adicionado, normalmente, a um caudal de, aproximadamente, 1 L/h e o coagulante a um caudal de, aproximadamente, 27 L/h. No tanque 3, a agitação provocada pelas pás giratórias é menor para que possa ocorrer a floculação e deposição das lamas. O controlo da dosagem destes produtos é realizado pelo operador através de um teste qualitativo: retira amostras do efluente após o tanque 3, deixa-as repousar, observando se a sedimentação dos aglomerados formados é bem-sucedida.



Figura 3.6 - Adições de floculante e coagulante.

O controlo de pH necessário para este tipo de água residual, e para que a coagulação seja eficiente, realiza-se no tanque 2 adicionando-se hidróxido de sódio a um caudal de, aproximadamente, 8-9 L/h. O operador ajusta a bomba doseadora do hidróxido de sódio consoante o pH obtido. Analogamente, no tanque 2 adiciona-se cerca de 1,8 L/h de peróxido de hidrogénio.

No tanque 5 (Figura 3.7) ocorre uma etapa de sedimentação adicional, uma vez que o sobrenadante do tanque 4 apresenta ainda, normalmente, sólidos em suspensão. Após sedimentação que ocorre nos tanques 4 e 5, o efluente não se encontra clarificado apesar da separação gravítica dos sólidos.



Figura 3.7 - Tanque de sedimentação.

As etapas de 6 a 16A responsabilizam-se pelo tratamento secundário do efluente. As etapas de 6 a 14 consistem em processos biológicos e de 15 a 16A sucedem-se operações de sedimentação com o auxílio de floculante.

No tratamento biológico, as etapas 6 a 12 apresentadas na Figura 3.8, consistem em leitos percoladores. Trata-se de reatores biológicos de biomassa fixa onde se realiza a distribuição de águas residuais provenientes do tratamento primário [16]. São constituídos por um leito de material de suporte, quimicamente inerte, designado por meio filtrante que proporciona uma área superficial elevada, onde o filme biológico e a microfauna se desenvolvem e permite que o processo aeróbio ocorra através do arejamento [17]. O efluente percola pelos materiais de suporte ocorrendo a formação de uma película denominada por filme biológico, sobre a superfície dos mesmos, onde os microrganismos se desenvolvem e transformam a matéria orgânica em biomassa através de uma oxidação bioquímica.



Figura 3.8 - Leitos percoladores.

Completando o tratamento biológico, nos tanques 13 e 14, encontram-se leitos percoladores com fitorremediação, onde o efluente passa através do solo preenchido com plantas da espécie *Stenotaphrum secundatum*, apresentado na Figura 3.9.

O processo de fitorremediação tem lugar numa zona húmida constituída por uma bacia, geralmente preenchida por um meio de enchimento natural ou artificial, colonizada com plantas macrófitas fixas ou em suspensão [18]. O processo de tratamento de águas residuais em leitos de macrófitas tem como objetivo a remoção de poluentes, essencialmente de CBO_5 , CQO, SST e azoto [16].



Figura 3.9 - Leitos percoladores com fitorremediação.

Na Figura 3.10 exhibe-se o tanque 15, local onde se adiciona cerca de 0,5 L/h de floculante e peróxido de hidrogénio, de modo a facilitar a operação de sedimentação nos tanques 16 e 16A. Após o tanque 16 A, o efluente tratado segue para o sistema F, onde

parte dele é recirculado, consoante as necessidades no tanque 1, e o restante é descarregado no solo por meio de tubos de drenagem perfurados.



Figura 3.10 – Adição final de floculante e água oxigenada.

Atualmente a Dias Ruivo apresenta licença para a descarga das águas tratadas no solo, Portaria nº 512/92 de 22 de junho. Na Tabela 3.2 encontram-se os valores limite de emissão (VLE) da respetiva licença.

Tabela 3.2 - VLE presentes na Portaria nº 512/92 de 22 de junho.

Parâmetro	VLE (Portaria nº 512/92 de 22 de junho)
	Controlo Mensal
pH	6-9
Teor de Crómio Total (mg Cr/L)	2
Teor de SST (mg SST/L)	100
Teor de Sulfuretos (mg S ²⁻ /L)	1
CBO ₅ (mg O ₂ /L)	150
	VLE (Portaria nº 512/92 de 22 de junho)
	Controlo Trimestral
CQO (mg O ₂ /L)	150
Teor de Fósforo total (mg P/L)	10

4. Metodologia - ETAR

A primeira fase consistiu no cálculo da quantidade diária de água rececionada pela ETAR, sendo obtida com base em dois caudalímetros instalados à entrada da fábrica, assumindo que toda a água usada teria como destino a ETAR. Porém, esta dedução tem um erro associado, uma vez que a água captada para a fábrica também é utilizada nos balneários e para uso doméstico, sendo que esta é descarregada na rede de esgotos.

De modo a minimizar potenciais erros, a 12 de abril instalou-se um terceiro caudalímetro, com o intuito de contabilizar a água de consumo doméstico obtendo assim, por diferença, a água que segue para a fábrica e, conseqüentemente, para a ETAR.

Numa segunda fase, analisou-se a origem da água residual que chega à ETAR de modo a verificar se provém de recurtimenta vegetal ou a crómio.

Paralelamente, realizaram-se análises semanais ao efluente da ETAR avaliando-se os parâmetros: azoto Kjeldahl (mg N/L), CBO₅ (mg O₂/L), CQO (mg O₂/L), crómio (mg Cr/L), pH, SST (mg/L) e sulfuretos (mg S²⁻/L). Inicialmente, devido às limitações da Covid-19, as análises foram realizadas pelo Centro de Estudos de Águas do ISEP. Nas semanas posteriores realizaram-se todas as análises no laboratório de Tecnologia Química do ISEP.

As amostras são recolhidas à entrada do tanque 1 (efluente bruto), no tanque 5 (efluente após tratamento primário) e à saída do tanque 16 (efluente tratado) obtendo-se uma caraterização mais detalhada das várias fases do tratamento. Selecionaram-se estes locais de recolha, dado que do tanque 1 ao tanque 5 realizam-se tratamentos físico-químicos, correspondendo, portanto ao tratamento primário, e do tanque 5 ao final do tratamento realizam-se tratamentos biológicos. Assim é possível observar a evolução em cada uma das fases do tratamento, verificando a sua eficiência.

Posteriormente, e de forma a completar o trabalho realizado, recolheram-se amostras adicionais à entrada do tanque 5, do tanque 12 e no final do tratamento, de forma a analisar detalhadamente a evolução da CQO e a degradação da matéria orgânica com recurso ao reagente de *Fenton* nestas fases de tratamento.

Numa fase final do trabalho e como forma de otimização do processo da ETAR, propôs-se e avaliou-se sugestões de melhoria direcionadas, essencialmente, à diminuição da carga orgânica do efluente.

5. ETAR - Resultados e discussão

Com base nos resultados obtido nos caudalímetros instalados à entrada da fábrica da Dias Ruivo, obteve-se um consumo de água médio diário entre 42 e 49 m³, considerando-se, portanto, que a ETAR recebe 42 a 49 m³ de água por dia. De salientar que a 12 de abril se procedeu à instalação de um terceiro caudalímetro de forma a contabilizar a quantidade de água utilizada no consumo doméstico, tendo-se verificado que, embora os valores considerados pré-instalação apresentem um erro associado, aproximadamente 3 m³, não têm uma influência significativa no volume de água que chega à ETAR. No Anexo A, encontra-se um exemplo do registo dos caudalímetros à entrada da fábrica.

Analogamente realizou-se uma escala para as descargas dos diversos fulões, dado que os fulões utilizam volumes de água distintos. Concluiu-se que as recurtimentas, efetuam-se maioritariamente a crómio, sendo a recurtimenta vegetal realizada de forma esporádica. No Anexo B encontra-se um exemplo do registo de descargas das recurtimentas.

Como referido no Capítulo 4, realizaram-se análises semanais de acordo com os procedimentos do Anexo C. Na Tabela 5.1 encontram-se os resultados obtidos nas diversas análises semanais. Os resultados semanais obtidos estão detalhados no Anexo D.

Tabela 5.1 – Valores obtidos nas análises semanais.

	Efluente Bruto	Efluente no tanque 5	Efluente tratado
pH	[3,2-3,5]	[7,2-8,1]	[7,2-8,1]
Teor de SST (mg SST/L)	[270-530]	[20-39]	[<10-32]
Teor médio de Azoto de Kjeldahl (mg N/L)	179	92	91
Teor Crómio (mg Cr/L)	[48-94]	[6-22]	[2,2-7,4]
Teor de Sulfuretos (mg S ²⁻ /L)	-	[16-36]*	
CBO ₅ médio (mg O ₂ /L)	924	528	488
CQO médio (mg O ₂ /L)	2789	1433	1321
CBO ₅ /CQO médio	0,33	0,37	0,37

*Resultados agrupados devido à escassez dos mesmos

Relativamente aos valores de **pH**, as amostras apresentam valores médios dentro dos valores esperados sendo que o pH do efluente bruto varia entre 3,2 e 3,5 devido à adição de ácido fórmico num dos banhos da recurtimenta. Devido à adição de hidróxido de sódio

nas etapas 2 e 3 este valor aumenta no tanque 5 para valores de pH entre 7,2 e 8,1, apresentando ligeiras alterações até ao final do tratamento.

O efluente à chegada à ETAR, tal como esperado, apresenta um valor elevado de **SST**, entre 270 e 530 mg/L (Figura 5.1). Devido aos tratamentos de floculação e coagulação seguidos de uma sedimentação/decantação, o teor de SST diminui consideravelmente no tanque 5, passando para valores entre 20 e 39 mg/L, tendo sido ultrapassados no dia 21 de abril de forma significativa. Contudo, o tempo de residência no tanque 4 é curto, o que não favorece a deposição dos sólidos em suspensão, podendo estes valores serem mais satisfatórios. Até ao final do tratamento, o teor de SST tem uma redução pouco significativa (apresentando um máximo de 32 mg/L). Do efluente bruto ao efluente tratado, a remoção de SST conseguida na ETAR é de 92%, valor idêntico ao da indústria de curtumes no ano de 2020, (aproximadamente 96%), apresentado na secção 3.2.

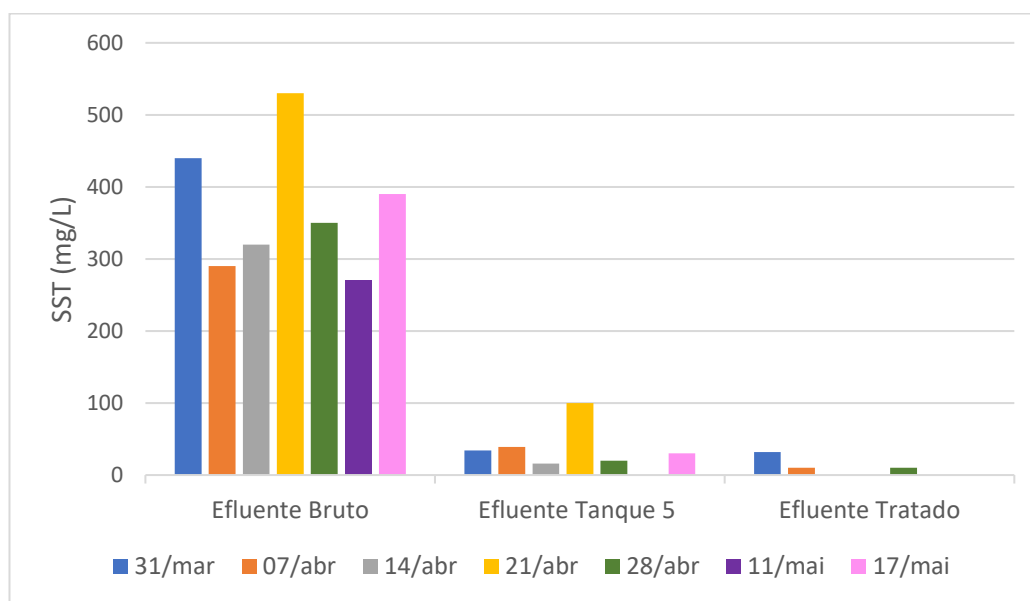


Figura 5.1 – Resultados obtido para o teor de SST.

De notar que devido ao equipamento de medição valores de SST inferiores a 10 mg/L não são quantificáveis, ou seja, a sua representação gráfica na Figura 5.1 é igual a zero. Assim, como o VLE para os SST é 100 mg/L, este parâmetro encontra-se controlado.

Relativamente ao **teor de azoto de Kjeldahl**, apresentado na Figura 5.2, embora não exista limite de descarga, estes valores são inferiores ao máximo de 1700 mg/L, valor obtido após conversão da Tabela 2.1. Realizou-se a média dos valores de modo a observar

a variação do teor de azoto ao longo do tratamento. A concentração de azoto, como se verifica pelo valor médio apresenta um decréscimo de 179 mg N/L para 92 mg N/L, do início do tratamento até ao tanque 5, respetivamente, e finalizando o processo com um valor idêntico ao obtido no tanque 5, com um valor médio de 91 mg N/L.

É notório que no efluente bruto existem dois valores discrepantes dos restantes, 350 e 290 mg N/L. No entanto, no tanque 5 ambos os valores retomam os valores comuns, ou seja, apesar de valores iniciais elevados os tratamentos realizados até ao tanque 5 conseguem efetuar a remoção de azoto para valores idênticos aos restantes. No dia 11 de maio não se realizou recolha no tanque 5. Assim, relativamente ao teor de azoto a ETAR apresenta uma remoção de 49%, resultado bastante inferior aos 90% apresentados pela indústria de curtumes. Apesar da remoção baixa, o teor de azoto encontra-se controlado.

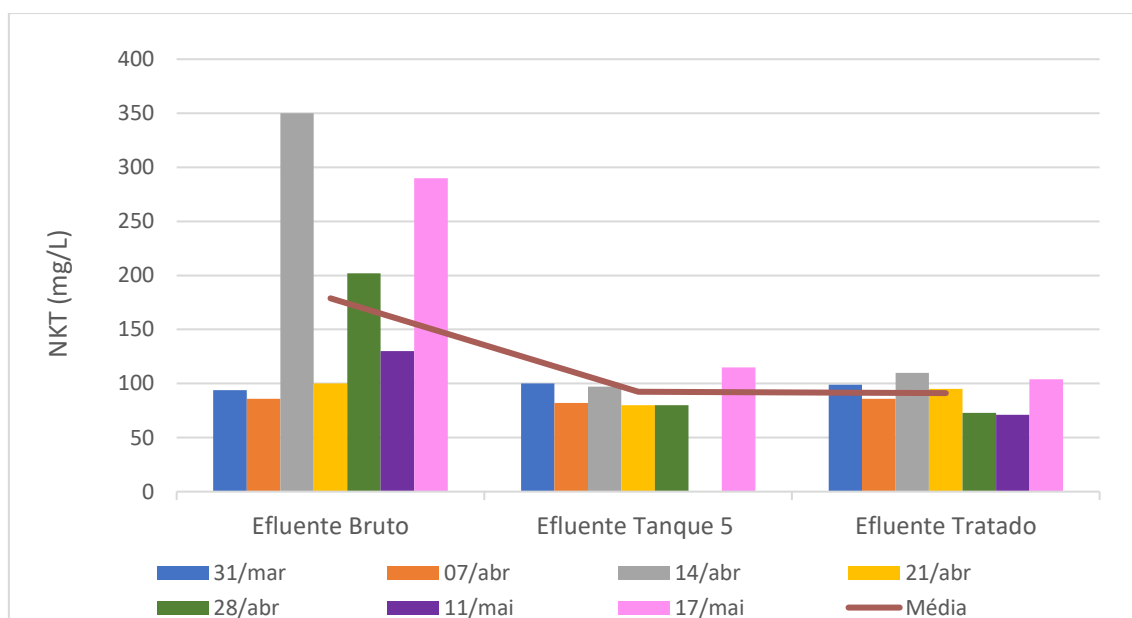


Figura 5.2 - Resultados obtidos para o teor de Azoto.

Relativamente à determinação de **crómio** e de **sulfuretos** as análises as realizaram-se nas primeiras quatro semanas do estágio pelo CEA devido às restrições à COVID-19. Posteriormente, as análises realizaram-se no Laboratório de Tecnologia do ISEP, contudo devido à limitação dos equipamentos não foi possível a determinação de crómio e sulfuretos.

Os resultados obtidos em relação ao **teor de crómio**, apresentados na Figura 4.3, demonstram que no efluente bruto existe uma concentração elevada, entre 48 e 94 mg Cr/L, justificável devido ao tipo de recurtimenta. Após o tratamento de coagulação e floculação

a concentração de crómio diminuiu acentuadamente no tanque 5, tal como era de esperar, para valores entre 6 e 22 mg Cr/L. Do tanque 5 até ao final do tratamento a concentração de crómio sofre um decréscimo ligeiro com valores entre 2,2 e 7,4 mg Cr/L. De salientar que a amostra retirada do tanque 1 no dia 31 de março, apresentava um valor baixo de concentração à entrada da ETAR sofrendo um aumento para o tanque 5, tal facto não era expectável podendo ter existido uma recolha não conforme. Apesar de sofrer uma quebra acentuada com uma eficiência total de remoção de 92%, a concentração de crómio à saída apresenta um valor superior ao permitido para descargas, de 2 mg Cr/L.

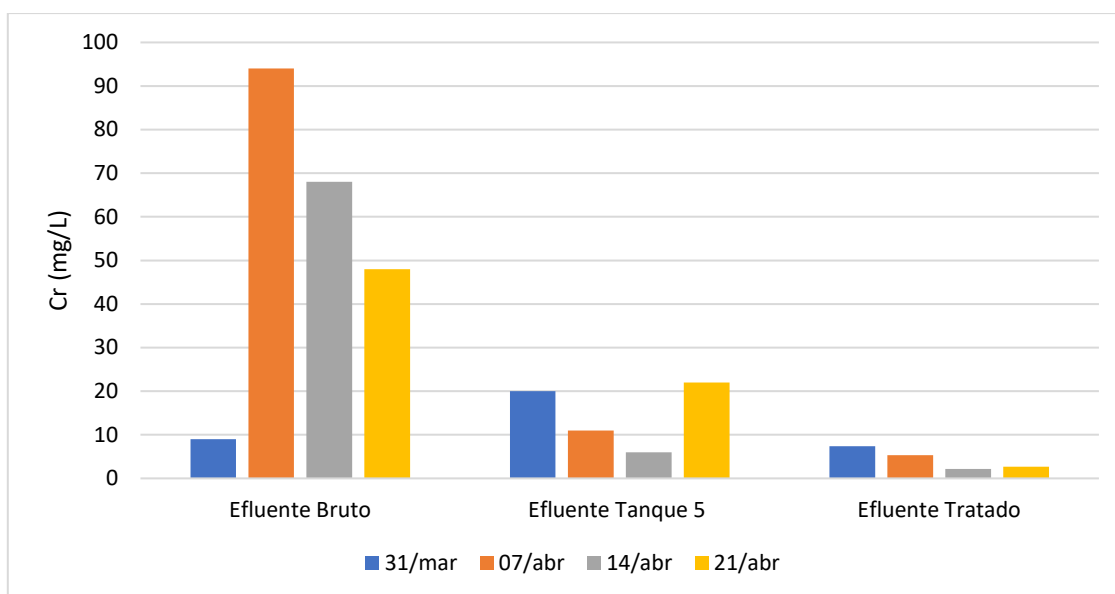


Figura 5.3 – Resultados obtidos na determinação de crómio.

Relativamente ao **teor de sulfuretos**, apresentam-se os resultados na Figura 5.4, tendo-se observado uma subida acentuada do tanque 1 para o tanque 5. De referir que o recipiente de recolha de amostra para a análise de sulfuretos contém conservantes que permitem a determinação dos sulfuretos. Ou seja, caso ocorra o desperdício de conservantes o teor de sulfuretos será inferior ao real, tal como se verifica no efluente bruto nos dias 31 de março e 7 de abril devido ao elevado caudal nas recolhas referidas.

Deste modo, os teores de sulfuretos maiores no efluente no tanque 5 e no efluente tratado que variam entre 16 e 36 mg S²⁻/L, são característicos da água residual, o que se reflete no odor libertado pela formação de sulfuretos, perceptível na ETAR. Assim, o valor obtido da concentração de sulfuretos é superior relativamente ao permitido para descarga de 1 mg S²⁻/L.

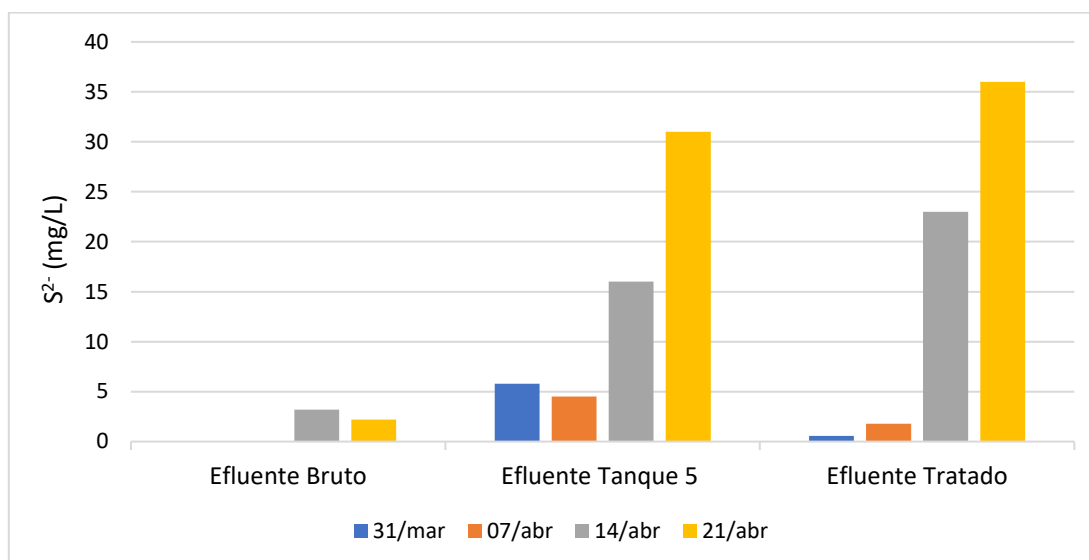


Figura 5.4 – Resultados obtidos para o teor de Sulfuretos.

A formação de sulfuretos relaciona-se diretamente com a quantidade e qualidade da matéria orgânica dado que para concentrações de matéria orgânica elevadas tem associado uma formação de sulfuretos também elevada [12]. Devido a este fator é expectável valores elevados de carga orgânica.

A variação da CBO₅ e da CQO ao longo do tratamento apresentam resultados idênticos, como se observa nas figuras 5.5 e 5.6. Ambos os aspetos após os tratamentos físico-químicos, ou seja, do efluente bruto até ao tanque 5, sofrem uma descida nos seus valores médios, a CBO₅ de 924 mg O₂/L a 528 mg O₂/L e a CQO de 2789 mg O₂/L a 1433 mg O₂/L. Salienta-se que no dia 17 de maio realizou-se uma descarga vegetal intercalada com descargas de crómio. Assim, apesar dos valores da CQO e CBO₅ sofrerem um ligeiro aumento, não se verifica desvios significativos comparando com as descargas correspondentes a recurtimentas de crómio.

Após o tanque 5, em que predominam tratamentos biológicos na ETAR era de esperar que os valores de CBO₅ e CQO diminuíssem, o que não se verificou: embora ocorram pequenas variações, os valores mantêm-se constantes, acabando o tratamento com um valor médio de CBO₅ e CQO de 488 mg O₂/L e 1321 mg O₂/L, respetivamente, valores acima do limite de descarga. Assim, a CBO₅ e a CQO apresentam uma percentagem de remoção de 47% e 53%, respetivamente, sendo que o valor de remoção de CQO é bastante inferior ao encontrado na bibliografia, de aproximadamente 94% [2].

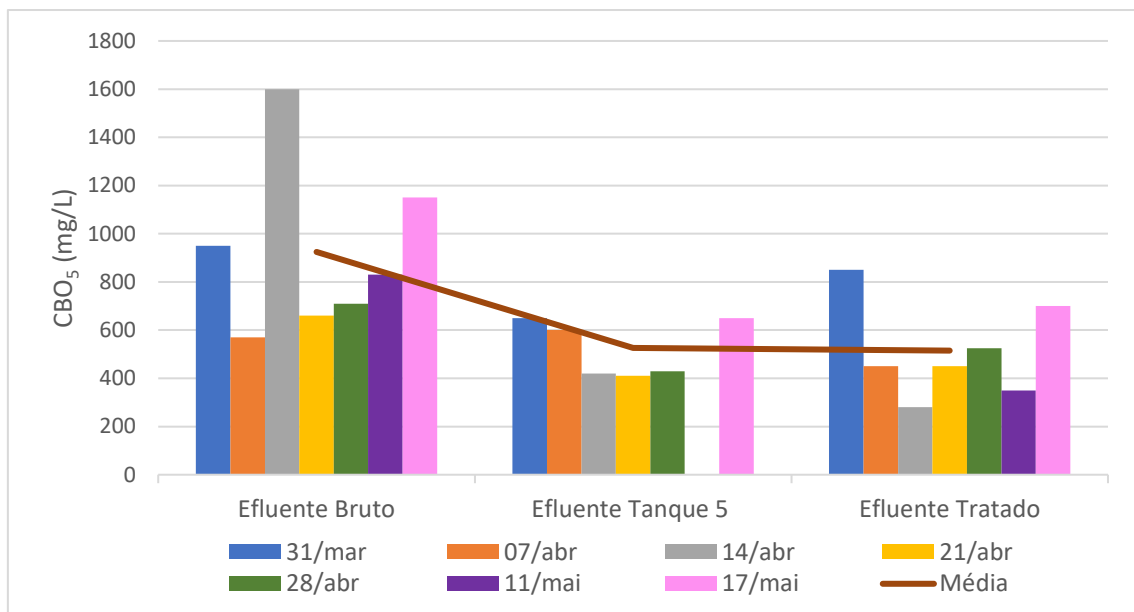


Figura 5.5 - Resultados obtidos para a CBO₅.

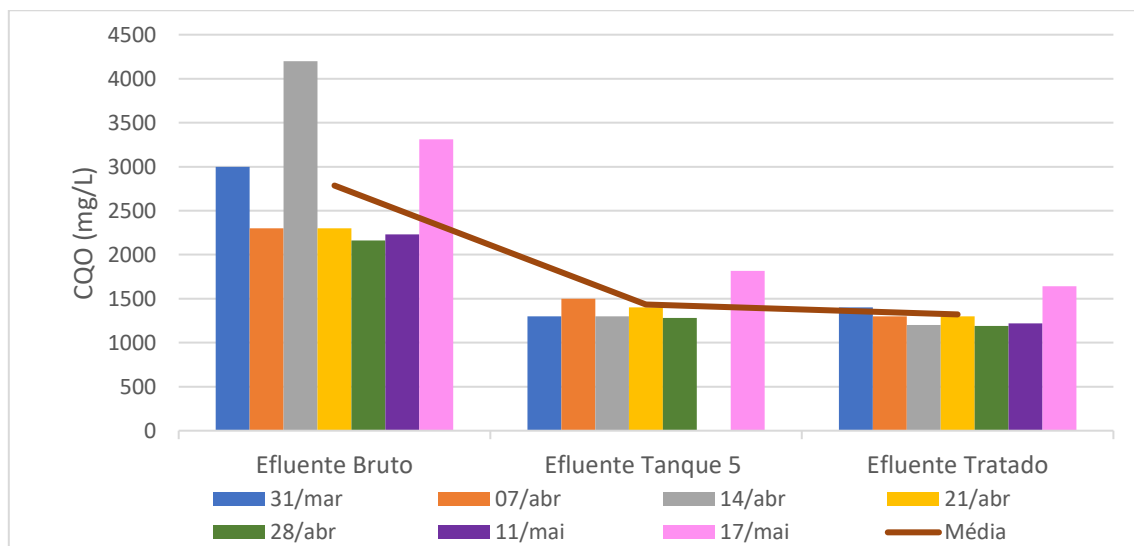


Figura 5.6 - Resultados obtidos para a CQO.

Relativamente ao rácio CBO₅/CQO, resultados apresentados na Figura 5.7 os valores médios variam de 0,33 a 0,37. Ou seja, os valores encontram-se no intervalo de 0,3 a 0,5 onde a fração biodegradável é considerável sendo recomendado a utilização de tratamentos biológicos. Três dos valores obtidos são inferiores a 0,3, não sendo favorável a aplicação de tratamentos biológicos recomendando-se a aplicação de tratamentos físico químicos.

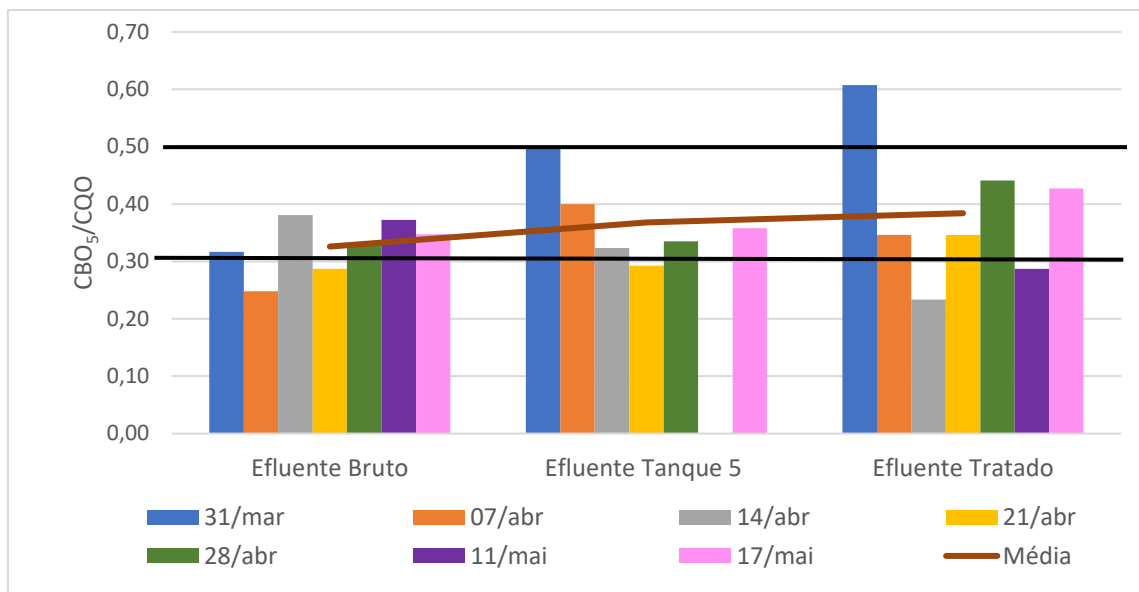


Figura 5.7 – Rácio de CBO₅/CQO.

Dado que não se evidenciam melhorias nos parâmetros entre o tanque 5 e o efluente tratado realizaram-se recolhas nos dias 5 e 20 de julho. A recolha efetuou-se antes do tanque 5, tanque 12 (depois dos leitos percoladores), e no final do tratamento (após o tanque 12 onde se adiciona peróxido de hidrogénio).

Na Figura 5.8 apresenta-se os resultados obtidos para a CQO nas duas recolhas, não verificando melhorias neste parâmetro entre o tanque 5 e o tanque 12, 1670 mg O₂/L e 1610 mg O₂/L, respetivamente.

Após a adição do peróxido de hidrogénio, verifica-se a diminuição da CQO para 1340 mg O₂/L, valor que, no entanto, não cumpre o VLE. Deste modo conclui-se, novamente, que o tratamento biológico não possui a eficiência pretendida, sendo que as diferenças observadas entre os valores do tanque 5 e do final do tratamento devem-se à adição final de peróxido de hidrogénio. Apesar de realizadas somente duas recolhas estas são representativas da realidade, dado que ao longo do trabalho na ETAR e com base nos resultados obtidos verificou-se que não existem melhorias dos parâmetros nos tratamentos biológicos.

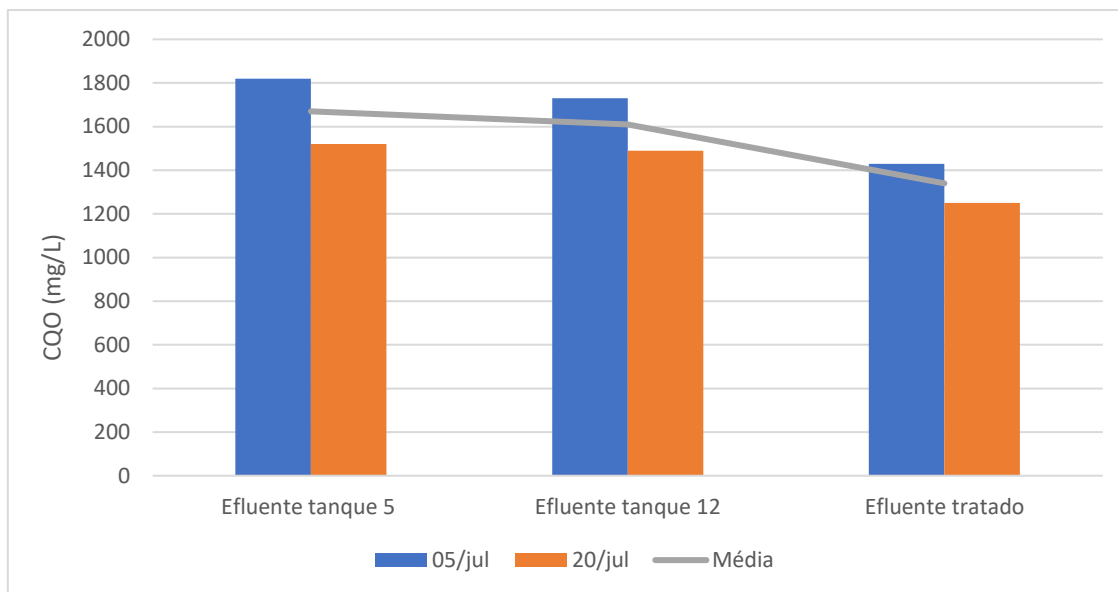


Figura 5.8 – CQO após o tanque 5.

Para a amostra de 5 de julho avaliou-se a **CBO₅**, tendo-se verificado uma tendência idêntica à CQO, com valores semelhantes para o tanque 5 e tanque 12 (645 mg O₂/L e 627 mg O₂/L, respetivamente). Contudo, com a adição de peróxido de hidrogénio, verifica-se um decréscimo da CBO₅ entre o efluente do tanque 5 e do tanque 12, tal como com a CQO, concluindo o tratamento com um valor de CBO₅ de 550 mg O₂/L.

Resumidamente, na Tabela 5.2 expõe-se a comparação entre os resultados obtidos e os VLE.

Tabela 5.2 – Comparação dos parâmetros analisados com os VLE da licença.

Parâmetro	Resultados do efluente tratado	VLE (Portaria nº 512/92 de 22 de junho)	Comparação com os VLE da licença
pH	[7,2-8,1]	[6,0-9,0]	Controlado
Teor de SST (mg SST/L)	[<10-32]	100	Controlado
Teor médio de Azoto Kjeldahl (mg N/L)	91	-	Controlado
Teor de Cr (mg Cr/L)	[2,2-7,4]	2	Superior ao permitido
Teor de Sulfuretos (mg S ²⁻ /L)	[16-36]	1	Superior ao permitido
CBO ₅ médio (mg O ₂ /L)	488	150	Superior ao permitido
CQO médio (mg O ₂ /L)	1321	150	Superior ao permitido
CBO ₅ /CQO médio	0,37	-	-

Com base na Tabela 5.1 conclui-se a necessidade de otimização do processo físico-químico, uma vez que a concentração de crómio é superior ao permitido. Devido aos processos biológicos na ETAR não reduzirem a carga orgânica para os valores pretendidos, sugere-se a implementação de um novo processo biológico juntamente com um tratamento avançado.

5.1 Propostas de otimização e trabalhos futuros

Um dos principais objetivos da dissertação consistiu na elaboração de propostas de otimização direcionadas à ETAR e sugestões de trabalhos futuros. As propostas direcionam-se para os três tipos de tratamentos: físico-químico, biológico e avançado.

5.1.1 Tratamentos Físico-Químicos

Relativamente aos tratamentos físico-químicos, no tanque 1 propõe-se a otimização do sistema de homogeneização, uma vez que os chuveiros atuais são insuficientes para o efluente ser totalmente homogeneizado. Ao sistema de homogeneização existente propõe-se a adição de quatro chuveiros e um sistema de pás giratórias. Deste modo, a água do fundo do tanque será agitada impedindo a sua estagnação e a anaerobiose nas partes laterais do tanque, o que se verifica atualmente. A Figura 5.9 apresenta a disposição atual dos chuveiros e a disposição sugerida, no entanto esta proposta necessita de um estudo posterior para averiguar a sua viabilidade

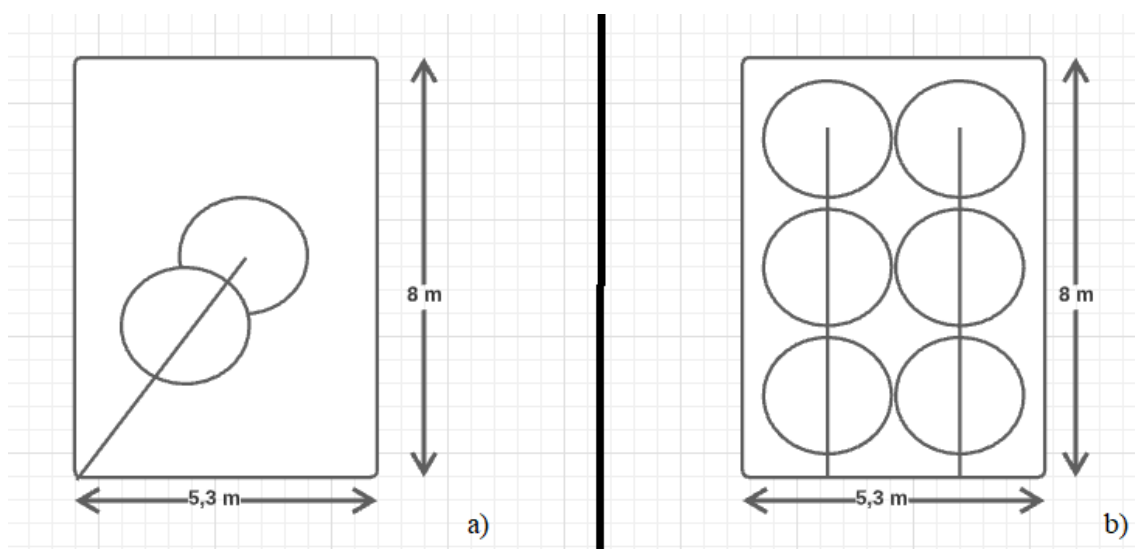


Figura 5.9 - a) sistema atual de agitação; b) sistema de agitação proposto.

Após a implementação, caso de verifique odores desagradáveis, que evidenciem condições anaeróbias, deve-se realizar um arejamento no tanque 1 [19].

Inicialmente, ponderou-se que este tanque não possui volume suficiente para um tempo de retenção que permitisse a homogeneização, mas de acordo com os valores na bibliografia, o tempo de retenção de 1 dia é suficiente [12].

Juntamente, sugere-se um redimensionamento do tanque 4 seguido de um tratamento biológico nos tanques seguintes, ou seja, neste tanque ocorreria a decantação primária.

As lamas produzidas na decantação denominam-se por lamas primárias, estas contêm uma quantidade elevada de matéria orgânica e acumulam parte dos metais presentes nas águas residuais, sob a forma de precipitados. Na decantação primária removem-se estas lamas, através de processos de sedimentação. Com a remoção das lamas do tanque 4, a concentração de crómio diminuiu, de modo a cumprir o VLE.

Com base na literatura e de modo a obter uma sedimentação mais eficaz, o tempo de retenção do tanque de sedimentação deve constar entre 1,5 e 2,5 horas, sendo que atualmente este tanque apresenta um tempo de retenção diminuto de 0,5 horas, sendo necessário proceder ao aumento das suas dimensões. Contudo e com base nos valores recomendados na Tabela 5.3, não é possível satisfazer os requisitos, dada a falta de espaço nesta zona da ETAR [20].

Tabela 5.3 – Dimensões típicas dos decantadores primários [21]

Tipo de decantador	Intervalo	Valor recomendado
Retangular		
Comprimento (m)	10 – 100	25 – 60
Razão comprimento/largura	1,0 – 7,5	4
Razão comprimento/altura	4,2 – 25	7 -18
Altura (m)	2,5 – 50	3,5
Largura (m)	3 – 24	6 – 10
Declive do fundo (%)	1	1
Circular		
Diâmetro (m)	3 - 60	10 – 40
Altura (m)	3 - 6	4
Declive do fundo (%)	8	8

De acordo com as limitações existentes e realizando o aproveitamento total do espaço disponível, sugere-se aumentar 0,7 metros à largura e 0,2 metros à altura do tanque.

5.1.2 Tratamentos Biológicos

Com base nos resultados descritos no Capítulo 5, o tratamento biológico apresenta os resultados menos satisfatórios. Como proposta de melhoria, sugere-se a implementação de um reator biológico no tanque 5, retirando os leitos percoladores deste tanque. Paralelamente, sugere-se a união dos tanques 6, 7 e 8 realizando-se nesta fase a decantação secundária, originando um tratamento de lamas ativadas, como esquematizado na Figura 5.10.

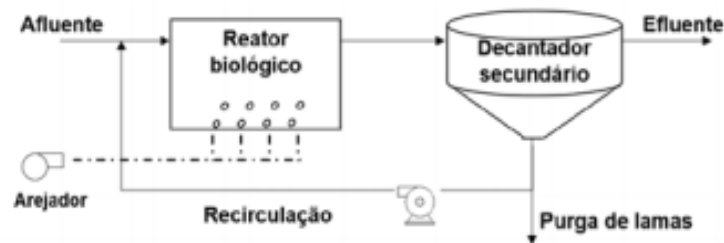


Figura 5.10 - Sistema de lamas ativadas [16].

O **tratamento de lamas ativadas** baseia-se na manutenção de elevada concentração de uma cultura mista num reator arejado, com o objetivo de oxidar a matéria orgânica dissolvida e em suspensão por ação de flocos [22]. Permitindo, assim, a estabilização dos poluentes orgânicos mais facilmente biodegradáveis quantificados pela CBO_5 [16].

O sistema de lamas ativadas é constituído por: um ou mais reatores, designados por tanques de arejamento; lamas ativadas; sistema de arejamento para manutenção do processo aeróbio; tanque de sedimentação e um sistema de recirculação de lamas [23].

O arejamento no tanque 5 e a união dos tanques 6, 7 e 8 converte-o num decantador secundário, de modo a aproveitar as instalações existentes e a reduzir os custos associados, origina um sistema de lamas ativadas, sendo necessário desenvolver trabalho futuro para averiguar a viabilidade do projeto.

Em colaboração com a empresa Liberaqua, foi apresentada uma proposta de um reator biológico externo ao tratamento existente, realizando um desvio da água do tanque

5 para o reator biológico, retornando ao tanque 6, seguindo o tratamento existente atualmente na empresa.

Posterior ao tratamento de lamas ativadas sugere-se a replantação dos leitos de macrófitas no tanque 12 a 16.

5.1.3 Tratamento avançado de oxidação – Reagente de *Fenton*

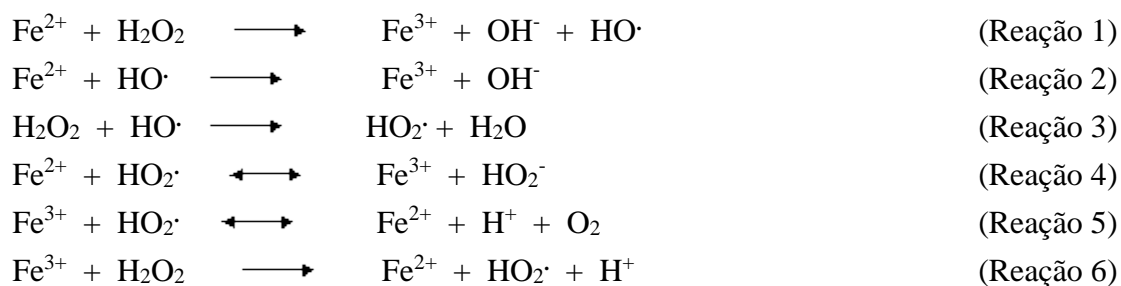
Além das propostas de melhoria efetuadas, e de forma a reduzir a carga orgânica, testou-se em laboratório a utilização do reagente de *Fenton* como alternativa ao tratamento final com peróxido de hidrogénio.

O reagente de *Fenton* consiste num tratamento oxidativo avançado utilizado na degradação da matéria orgânica, CBO₅, CQO e COT, para a diminuição da toxicidade e a remoção de cor e do odor.

Em 1876, H.J.H. Fenton observou as propriedades oxidantes de uma solução de peróxido de hidrogénio e ferro solúvel, não sendo necessário para a oxidação da matéria orgânica altas pressões e temperaturas [24].

5.1.3.1 Mecanismo da Reação de *Fenton*

O mecanismo de geração catalítica de radicais hidroxilo está descrito nas seguintes reações:



As reações ocorrem do seguinte modo [25]:

- com o excesso de iões Fe^{2+} ocorrem preferencialmente as reações (1) e (2);
- com o excedente de H_2O_2 em meio ácido ocorrem as reações (1), (3) e (4), sendo as reações (5) e (6) desprezáveis;

- com concentrações semelhantes de Fe^{2+} e H_2O_2 ocorrem as reações (1), (2), (3) e (4).

O mecanismo de oxidação de *Fenton* advém da reatividade dos radicais hidroxilo, gerados em meio ácido pela decomposição catalítica do peróxido de hidrogénio, na presença de ferro. Assim, na presença do ião ferroso, o peróxido de hidrogénio dissocia-se em OH^- e o radical hidroxilo $\text{HO}\bullet$, que por sua vez, reage com a matéria orgânica [26].

Em relação à cinética da reação, fatores como a temperatura, matéria orgânica e as concentrações de peróxido de hidrogénio e de ferro influenciam a velocidade de reação. No entanto, a reação global com o reagente de *Fenton* é considerada de primeira ordem em relação à concentração de substrato orgânico no efluente [27].

5.1.3.2 Fatores condicionantes da reação de *Fenton*

Existem diversos fatores que influenciam a reação com o reagente de *Fenton* entre eles: o pH inicial do efluente; temperatura e a concentração de peróxido de hidrogénio e ferro.

O **pH** ótimo para ocorrer a oxidação situa-se entre 3 e 5 [28]. Para pH básicos a eficiência da reação deve-se à transição dos iões Fe^{2+} hidratados para espécies coloidais férricas, que decompõem cataliticamente o peróxido de hidrogénio em oxigénio e água sem formação de radicais hidroxilo. Contrariamente, um pH superior a 5 favorece a decomposição do peróxido de hidrogénio em água, provocando um decréscimo na quantidade de oxigénio em solução e, conseqüentemente, a CQO não sofre um decréscimo como seria de esperar [29].

Relativamente à influência da **temperatura** na velocidade de reação, esta aumenta com o aumento da temperatura para valores entre 5 °C e 20 °C, sendo assim uma reação exotérmica. No entanto, o aumento da temperatura apresenta duas conseqüências opostas: o aumento de energia cinética e, conseqüentemente o incremento na velocidade da reação; e acelera a decomposição do peróxido de hidrogénio, diminuindo a quantidade disponível para a reação [30].

Na ausência de **ferro** não existe evidência de formação de radicais hidroxilo, sendo que com o aumento da concentração de Fe(II) obtém-se maiores remoções de CQO. De

acordo com o tipo de água residual a tratar, existe uma gama ótima de catalisador a utilizar [30].

A diminuição do carbono orgânico dissolvido relaciona-se com a quantidade de **peróxido de hidrogénio** adicionada, isto é, com o aumento da quantidade de peróxido de hidrogénio adicionado pode ocorrer uma diminuição do carbono orgânico dissolvido. A oxidação começa, instantaneamente, após a adição do peróxido de hidrogénio, sendo que inicialmente se dá a uma velocidade maior tendo tendência a abrandar à medida que o reagente é consumido. Quanto maior a quantidade de H_2O_2 adicionada, mais rápida a degradação, até um determinado limite (conversão máxima) [31].

Na adição de peróxido de hidrogénio existe uma mudança de coloração na água residual, que normalmente escurece após esta adição, clarificando à medida que se dá a reação.

5.1.3.3 Métodos de monitorização da reação de *Fenton*

Um dos métodos utilizados para a monitorização da reação é a medição do COT: uma maior oxidação conduz a um menor valor de COT. Outro método utilizado consiste na monitorização do potencial de oxidação-redução (ORP) usando um elétrodo de ORP, uma vez que o consumo de radicais hidroxilo se traduz numa diminuição do valor de ORP. Assim, quando a velocidade de reação é máxima, o valor de ORP atinge o valor mínimo, voltando a subir se a adição de peróxido não for interrompida. O melhor método de monitorização será uma combinação dos dois métodos apresentados.

5.1.3.4 Metodologia – Reagente de *Fenton*

No início de cada ensaio ajusta-se o pH pretendido usando uma solução de ácido clorídrico. Posteriormente, realiza-se a adição de sulfato de ferro pentahidratado seguido da adição de peróxido de hidrogénio, de acordo com as condições operatórias pretendidas. Caso ocorra a formação de espuma durante a reação adiciona-se uma a duas gotas de antiespumante. O esquema do equipamento apresenta-se na Figura 5.11. Apesar da instalação do elétrodo de ORP, este apresentava limitações pelo que a sua utilização foi afetada.

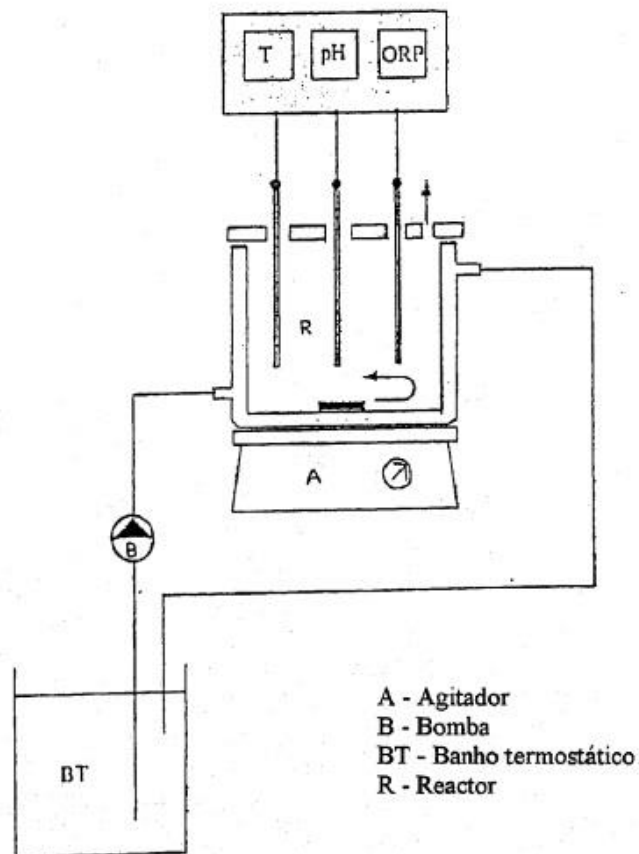


Figura 5.11 - Esquema da instalação do ensaio com Reagente de *Fenton* [27].

As condições de cada ensaio definem-se previamente, entre elas temperatura, pH inicial e a razão $[Fe^{2+}: H_2O_2]$ em peso. A temperatura selecionada em todos os ensaios foi 20 °C. As diferentes condições de cada ensaio apresentam-se na Tabela 5.4, sendo o peróxido de hidrogénio adicionado na concentração estequiométrica. O tempo de reação escolhido foi duas horas e o tempo de sedimentação de um dia.

Tabela 5.4 - Condições operatórias dos ensaios

Ensaio	Condições do ensaio	
	pH inicial	razão $[Fe^{2+}: H_2O_2]$
1	5	1/3
2	7	1/3
3	3	1/3
4	5	1/5
5	3	1/5

Realizando a recolha do efluente no tanque 12 e no final do tratamento é possível comparar o tratamento existente (adição de peróxido de hidrogénio) e o tratamento com o reagente de *Fenton*.

5.1.3.5 Resultados e discussão – Reagente de *Fenton*

Durante a reação observou-se a mudança de cor no efluente, adquirindo uma cor acastanhada com a da adição do peróxido de hidrogénio e com o decorrer da reação o efluente clarificou-se tal como se observa na Figura 5.12.

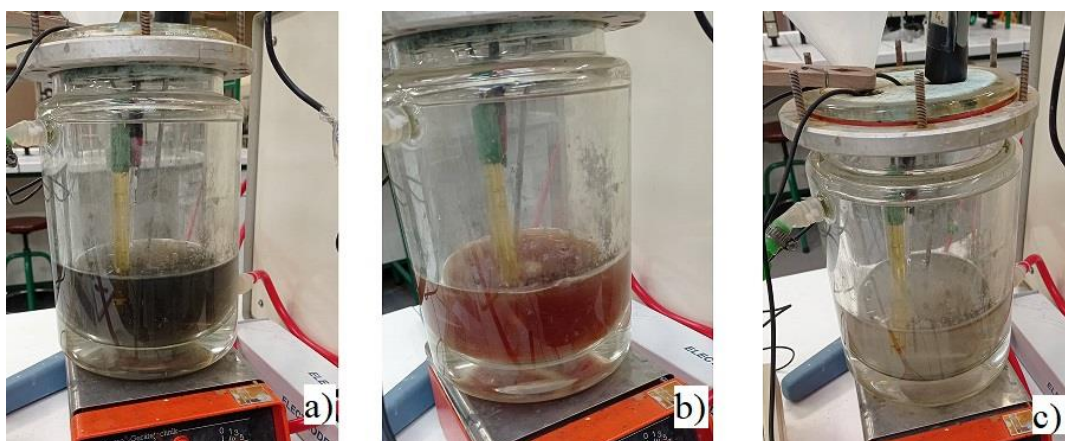


Figura 5.12 - Coloração do efluente: a) inicial b) após a adição de peróxido de hidrogénio c) no final da reação

Através da Figura 5.13 observou-se o aumento da temperatura quando adicionado peróxido de hidrogénio, aos 7 minutos de todos os ensaios, uma vez que a reação é exotérmica. No entanto verificou-se que o ensaio 1 apresenta um aumento mais significativo da temperatura, uma oxidação superior e, conseqüente, uma maior remoção de matéria orgânica. Após atingir a temperatura máxima esta apresentou uma tendência decrescente até estabilizar.

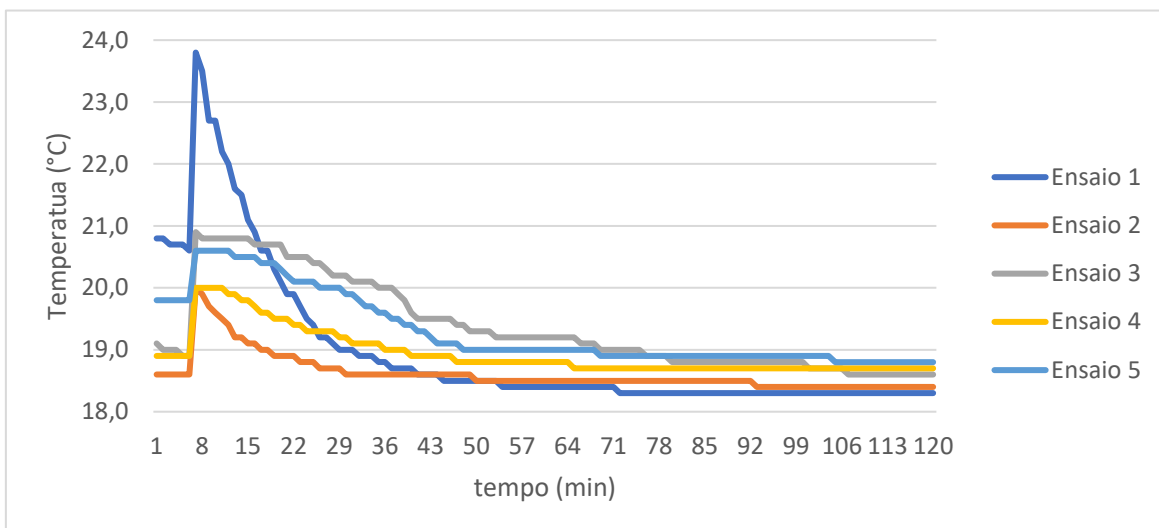


Figura 5.13 - Evolução da temperatura no decorrer dos ensaios de Fenton

Na Figura 5.14 apresentam-se os resultados relativos ao pH, não se tendo verificando alteração aquando da adição do sulfato de ferro pentahidratado. Após a adição de peróxido de hidrogénio, o valor de pH diminuiu significativamente em todos os ensaios. O pH ao longo da reação continuou a diminuir dependendo da concentração de sulfato ferroso, devido à fragmentação do substrato orgânico em ácidos orgânicos.

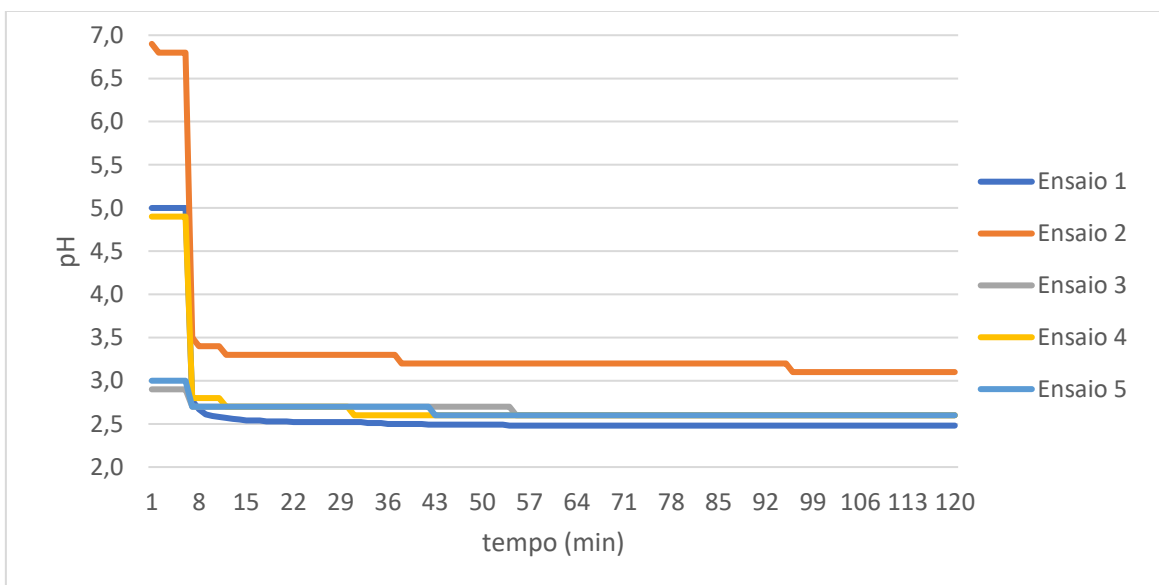


Figura 5.14 - Evolução do pH no decorrer dos ensaios de *Fenton*

Depois de realizados os ensaios analisou-se a CQO e o COT comparando-os com a amostra recolhida no final do tratamento da ETAR, tendo como referência o efluente retirado no tanque 12.

Comparando resultado dos ensaios realizados com o reagente de *Fenton* com o do efluente tratado na ETAR, constata-se uma diferença significativa na remoção da CQO. A percentagem de remoção da CQO para o tratamento utilizado na ETAR foi de 16%, enquanto que, para o ensaio com o reagente de *Fenton* que conduziu ao pior resultado, foi de 70%, como representado na Figura 5.15.

Analisando os resultados dos ensaios com o reagente de *Fenton*, é notório que os ensaios 2 e 4 apresentam a menor remoção de CQO, 72% e 70%, respetivamente, correspondendo a valores de CQO de 420 e 440 mg O₂/L. No segundo ensaio era de esperar uma remoção inferior visto, que se utilizou um pH=7, situando-se fora do pH ideal para a utilização de reagente de *Fenton*, não se realizando mais ensaios para este pH. No ensaio 4 as condições não foram as mais favoráveis para a remoção da CQO neste efluente; contrariamente, o ensaio 1 apresentou uma maior redução de CQO, cerca de 86% de remoção correspondente a 203 mg O₂/L.

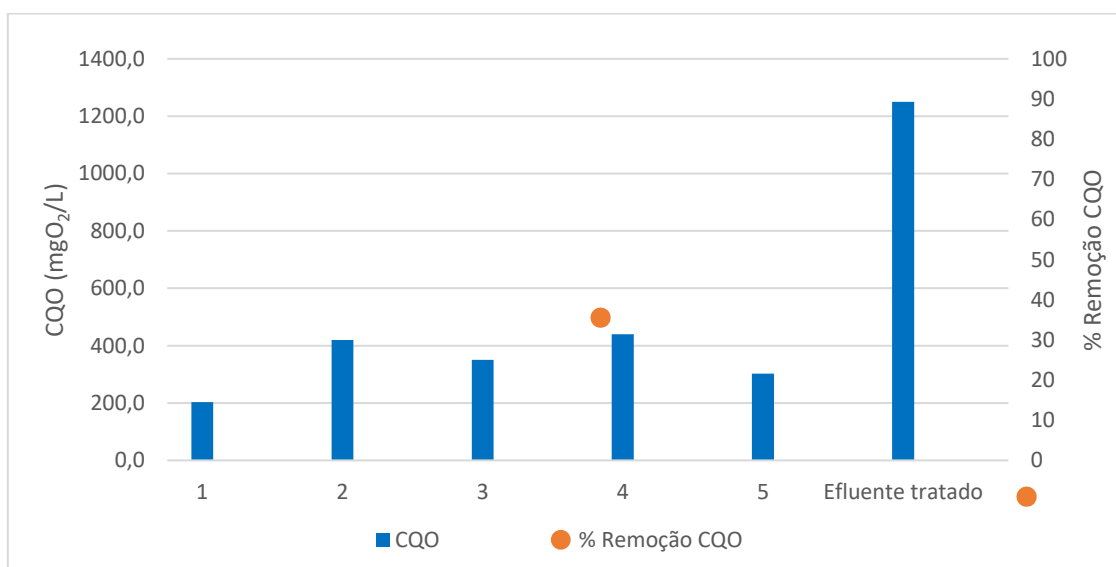


Figura 5.15 -Valores de CQO e percentagens de remoção obtidas nos ensaios de *Fenton* e no tratamento utilizado

Relativamente ao COT, e analisando a Figura 5.16, observou-se, novamente, que os ensaios com o reagente de *Fenton* apresentaram resultados mais satisfatórios (remoções de COT superiores a 69%) comparativamente com o efluente tratado na ETAR (65 % de remoção de COT). Tal como na CQO o ensaio 2 apresentou os resultados menos satisfatórios, ou seja, a oxidação da matéria orgânica nestas condições foi menos eficaz. Mais uma vez o ensaio 1 apresenta os resultados mais satisfatórios, tendo um valor de COT de 129 mg/L que corresponde a uma remoção de 79%.

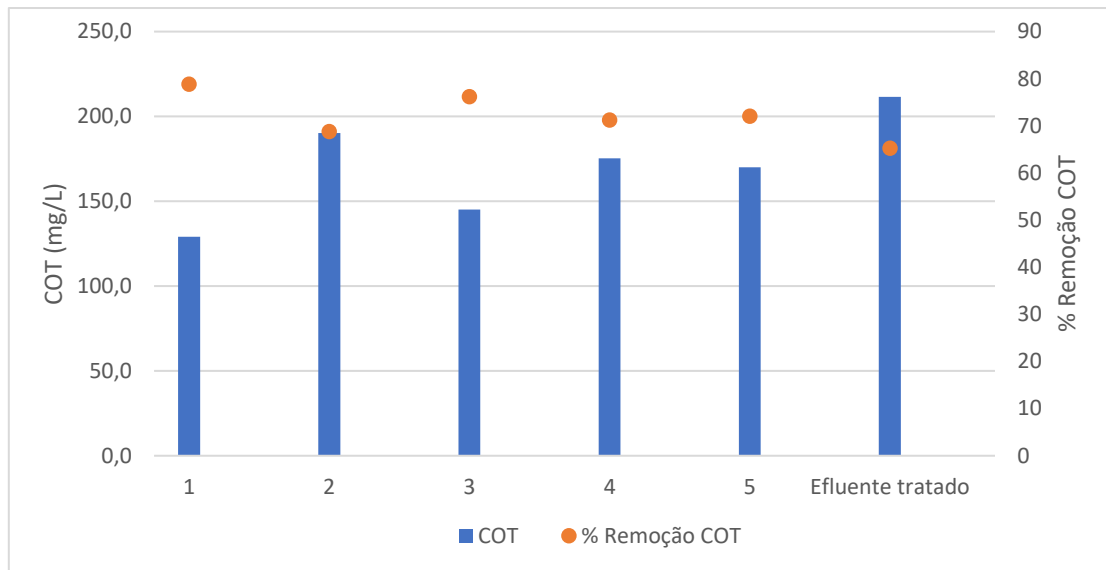


Figura 5.16 -Valores de COT e percentagens de remoção obtidas nos ensaios de *Fenton* e no tratamento utilizado

Deste modo, conclui-se que o ensaio 1 ($\text{pH}=5$ e razão $[\text{Fe}^{2+}:\text{H}_2\text{O}_2] = 1/3$) apresentou os resultados mais satisfatórios, apesar do valor da CQO (203 mg O_2/L) ser superior ao valor do VLE trimestral (150 mg O_2/L).

6. Paineis Fotovoltaicos

O impacto dos problemas ambientais causados pelo aumento da atividade económica e industrial nos últimos anos potenciou a consciencialização mundial para a utilização da energia verde, surgindo, neste contexto, a energia solar como a principal alternativa.

6.1 História fotovoltaica

Em 1939 o físico Edmund Becquerel observou o efeito fotovoltaico pela primeira vez ao mergulhar placas metálicas, prata ou platina, verificando a diferença de potencial gerada quando expostas à luz. No final da década de 1880, W. G. Adams e R. E. Day, através das propriedades fotocondutoras do selénio desenvolveram o primeiro dispositivo sólido de produção de eletricidade por exposição à luz. Em 1905, Albert Einstein publicou o estudo realizado acerca do efeito fotoelétrico, abordando técnicas de purificação e dopagem associadas ao desenvolvimento do transistor de silício, através da introdução de impurezas em cristais de silício, de modo a controlar as suas propriedades elétricas [32].

A primeira célula fotovoltaica foi construída em 1953 por Calvin Fuller, responsável pelo desenvolvimento do processo de dopagem de uma barra de silício com arsénio e, depois, com boro, que o tornava condutor. [33]. Em 1953 Fuller, químico dos Bells Labs produziu uma barra de silício dopado com arsénio e depois com boro, que o tornava condutor, sendo as cargas móveis positivas (e por isso é chamado silício do “tipo p”). Seguindo as instruções de Fuller, o físico Gerald Pearson, mergulhou a barra de silício dopado num banho quente de lítio criando, na superfície da barra, uma zona com excesso de eletrões livres, portadores com carga negativa (e por isso chamado silício do “tipo n”) [32]. Ao caracterizar eletricamente a amostra, Pearson descobriu que esta exibia um comportamento fotovoltaico e partilhou a descoberta com Daryl Chapin, que procurava uma alternativa às baterias elétricas que sustentavam as redes telefónicas remotas. Assim as primeiras células fotovoltaicas exibiam eficiências recorde de cerca de 6% [33]. Chapin, Fuller e Pearson, em 1955, realizaram a primeira aplicação das células solares, no estado da Geórgia, para alimentar uma rede telefónica local [32].

Apesar dos benefícios associados, o custo das células solares era extremamente elevado, sendo economicamente rentável para aplicações peculiares, como por exemplo,

para a produção de eletricidade no espaço [32]. No final da década de 1950, Hoffman Electronics alcançou 9% de eficiência nas células fotoelétricas, sendo lançada, também, a sonda “Vanguard I”, apresentada na Figura 6.1, o primeiro satélite alimentado a energia solar.



Figura 6.1 - Satélite Vanguard 1 montado no topo do foguete lançador [34].

Depois do sucesso do satélite, o programa espacial norte-americano adotou as células solares como fonte de energia dos seus satélites [32]. A Hoffman Electronics continuou a melhorar a eficiência das células solares fotoelétricas, tendo alcançado, em 1960, 14% de eficiência [33].

O desenvolvimento tecnológico fotovoltaico foi contínuo e, em 1998, atingiu-se a eficiência recorde de 24,7%, com células em silício monocristalino e em 2005 foi alcançada uma eficiência superior a 20% para células em silício multicristalino [35].

6.2 Sistema Fotovoltaico

A energia fotovoltaica tem uma elevada fiabilidade, custo de operação baixo e a sua eficiência ronda os 15% aliada ainda à sua preocupação ambiental.

Os sistemas fotovoltaicos podem ser divididos em 3 categorias:

- Sistemas ligados à rede (*Grid connection*);
- Sistemas híbridos (*Hybrid System*);
- Sistemas isolados ou autónomos (*Stand Alone*).

A opção por qualquer uma das configurações, acima citada, dependerá da aplicação do sistema e da disponibilidade dos recursos energéticos. Cada configuração poderá ser de complexidade variável e fazer uso de diferentes números de componentes e fontes

geradoras. O sistema escolhido para a implementação na Dias Ruivo é um sistema fotovoltaico ligado à rede.

Os **sistemas fotovoltaicos ligados à rede**, representado na Figura 6.2, entregam toda a energia que a radiação solar lhes permite produzir à rede, sendo constituído por células fotovoltaicas (painéis) e inversores.

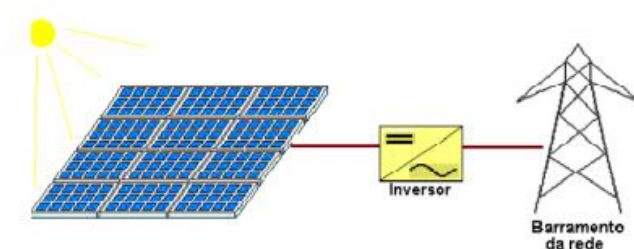


Figura 6.2 – Sistema fotovoltaico ligado à rede.

As células fotovoltaicas são constituídas por silício, material semicondutor, mas o qual por si só não conseguiria produzir energia. Para a produção de energia é necessário criar uma diferença de potencial através da dopagem do silício criando duas camadas na célula: a camada tipo p e a camada tipo n, que possuem, respetivamente, um excesso de cargas positivas e um excesso de cargas negativas.

Para criar a região tipo p é utilizado normalmente o boro que forma quatro ligações covalentes com quatro átomos vizinhos de silício, mas como só possui três eletrões na banda de valência, existe uma ligação apenas com um eletrão. A ausência deste eletrão é considerada uma lacuna, a qual se comporta como uma carga positiva. O fósforo é o material usado para criar a região n. O funcionamento é o oposto criado com o átomo de boro uma vez um átomo de fósforo tem cinco eletrões na sua banda de valência, pelo que cria quatro ligações covalentes com os átomos de silício e deixa um eletrão livre [35].

Quando as duas regiões estão em contacto os eletrões livres da camada n preenchem as lacunas da camada p. Assim a camada n que cede eletrões fica positiva e a camada p que recebe eletrões fica negativamente carregada. Essas cargas dão origem ao campo elétrico permanente que dificulta a passagem de mais eletrões do substrato n para o substrato tipo p criando assim a junção pn [36].

Assim, quando um fóton da luz solar, incidente na junção pn, transmite energia a um elétron da camada p, este move-se para a banda de condução e cria o par elétron-lacuna. O campo elétrico existente força o deslocamento desse elétron para a camada n, não permitindo o seu retorno e, simultaneamente, repele a lacuna para o extremo oposto da camada p. Criada a condição de circulação de corrente elétrica no interior do material semiconductor dopado, a colocação de contactos elétricos nas duas extremidades do material permite à tensão elétrica existente entre elas originar corrente elétrica [36].

Os inversores convertem a energia elétrica produzida em corrente contínua pelo painel fotovoltaico em corrente alternada monofásica ou trifásica com características de frequência e tensão adequadas para a sua ligação à rede [37].

6.3 Indicadores económicos

Para um projeto de instalação é necessário realizar a sua viabilidade económica sendo para isso utilizados diversos indicadores tais como o VAL (Valor atualizado líquido), PRI (Período de recuperação de investimento) e a TIR (Taxa interna de rentabilidade).

6.3.1 VAL (Valor atualizado líquido)

O VAL é o valor num determinado momento de um projeto, calculado a partir dos fluxos de caixa futuros. Trata-se, primeiramente, de uma avaliação de todos os cash flows envolvidos no projeto, positivos e negativos. Como os fluxos de caixa não ocorrem ao mesmo tempo, existindo variações a nível temporal é necessário a utilização da Taxa de Atualização. Se o VAL valor for positivo, então o projeto é rentável, se for negativo, o projeto não demonstra ser capaz de gerar dinheiro suficiente. O cálculo do VAL segue a equação 1:

$$VAL = \sum_{i=0}^n \frac{CF_i}{(1+t)^i} - I \quad (\text{Equação 1})$$

Em que:

t – Taxa de atualização;

I – Investimento Inicial;

n – Número de anos avaliados;

CF_i – Cash flow no ano i.

6.3.2 PRI (Período de recuperação do Investimento)

O PRI representa o tempo que um projeto demora a recuperar o capital investido através dos cash-flows gerados por esse mesmo investimento. Simplificando o PRI representa o tempo necessário para que o VAL atinja valores positivos.

$$I = \sum_{i=0}^{PRI} CF_i \quad (\text{Equação 2})$$

6.3.3 TIR (Taxa interna de Rentabilidade)

A TIR é um indicador usado para medir a rentabilidade de projetos de investimento. Quanto mais elevada é a TIR, maior a rentabilidade do projeto. O valor da TIR é determinado a partir da fórmula de cálculo do valor atual líquido, igualando o VAL a zero e resolvendo a equação em função da taxa de desconto, encontra-se o valor da TIR. Esta expressão determina a taxa de rentabilidade mínima para tornar um projeto viável.

$$0 = \sum_{i=0}^n \frac{CF_i}{(1+TIR)^i} - I \quad (\text{Equação 3})$$

7. Projeto de instalação

Para a realização do projeto energético, inicialmente analisou-se as faturas de energia da Dias Ruivo Lda, diferenciando os consumos nos diferentes meses e nas diferentes tarifas (cheias, pontas, vazias e super vazio), apresentadas no Anexo E.

Com base nas faturas calcularam-se as potências médias nos meses de verão em horas de cheias (4 horas diárias) e pontas (10 horas diárias), perfazendo um valor de 83,85 e 75,58 kW, respetivamente. Foram calculadas nestas horas visto que é o período em que existe luz solar, sendo a potência mínima necessária de 83,85 kW.

Para a instalação foram considerados painéis de 400 W, sendo necessário um total de 210 painéis correspondente a 84 kW. A proposta de instalação direciona-se no parque de matérias-primas da Dias Ruivo, uma área de cerca de 360 m², onde se irá construir uma cobertura que poderá ser aproveitada para a instalação de painéis solares, apresentada na Figura 7.1.



Figura 7.1 – Localização da instalação do sistema fotovoltaico

Com recurso ao simulador da união europeia, EU SCIENCE HUB - The European Commission's science and knowledge service, e de modo a determinar a potência poupada, selecionou-se o local sugerido para a instalação dos painéis, para uma cobertura de 84 kW e uma eficiência de 14%, dado ser a eficiência média dos painéis atuais no mercado. Estipulou-se uma inclinação dos painéis solares de 35° com base na latitude e na orientação a sul [38].

A luz solar existe durante o período de cheias e pontas, correspondendo nos meses de Inverno, de outubro a março, uma fração de pontas e cheias de 0,23 e 0,77, respetivamente, e nos meses de Verão, entre abril e setembro, a fração de pontas e cheias

de 0,29 e 0,71, respetivamente. Com estas frações determinou-se a energia poupada nos horários de pontas e cheias mensalmente, representadas no Anexo E, perfazendo uma poupança energética em pontas de 30.790 kWh e em cheias de 86.442 kWh.

De forma a possibilitar uma comparação pré e pós instalação do sistema fotovoltaico calculou-se o custo energético para os dois casos, utilizando uma tarifa imposta para pontas de 0,124850 €/kWh, para cheias de 0,101000 €/kWh, para vazio normal de 0,059275 €/kWh e super vazio de 0,053750 €/kWh.

O custo energético atual, pré implementação dos painéis, corresponde a um custo anual de 47.958 €. Após a instalação dos painéis o custo anual é de 35.384 €, existindo uma poupança anual de 12.574 €. De salientar que os custos em vazio e super vazio não sofrem alterações, visto que não existe aproveitamento solar nestes períodos. Os resultados apresentam-se no Anexo E.

7.1 Avaliação económica

Para a instalação do projeto é necessário um investimento inicial 61.920 €, correspondente aos 210 painéis solares com um custo unitário de 250 €. Necessita-se de inversores para a conversão de energia e, dado que o sistema na Dias Ruivo é trifásico, necessitam-se de 3 inversores, um para cada fase, associando-se um custo unitário de 1.500 €. Para a instalação necessita-se de cabos e estruturas auxiliares que perfazem um custo total de 3.000 €. Para a sua instalação assumiu-se a necessidade de contratar 5 trabalhadores com o custo associado de 1.920 €.

No sentido de avaliar se o projeto é economicamente rentável terá de recuperar o investimento e gerar lucro. Para tal é necessário preceder ao cálculo dos indicadores, VAL, TIR e PRI de acordo com o Capítulo 5.3. Os resultados dos fluxos de caixa, cash flow, apresentam-se no Anexo F.

Relativamente ao VAL, utilizou-se uma taxa de atualização de 3%, valor utilizado neste setor, obtendo-se um valor de 218.969 €. Este valor sendo positivo reflete que se está perante um projeto viável.

Para o cálculo da TIR obteve-se um valor de 20%, ou seja, superior à taxa de atualização concluindo que o investimento é possível de se realizar.

Por fim, o PRI adquire um valor de 5 anos, ou seja, passados 5 anos do investimento inicial é realizado o retorno do investimento passando o VAL a possuir valores positivos.

Em suma, conclui-se que o projeto em estudo possui interesse económico, sendo viável a sua implementação.

Conclusões

No desenvolvimento da dissertação seguiram-se duas fases distintas, a primeira consistiu na avaliação e otimização do funcionamento da estação de tratamento de água residuais da empresa Dias Ruivo Lda de forma a cumprir os valores limite de emissão exigidos, e a segunda fase compreendeu a avaliação da implementação de painéis solares.

Para a avaliação do funcionamento da estação de tratamento de água residuais da empresa Dias Ruivo Lda recolheram-se amostras em diferentes etapas do tratamento, efluente bruto, efluente no tanque 5 (após tratamento físico-químico) e efluente final tratado, para observar a evolução dos parâmetros: pH, azoto de Kjeldahl, CQO, CBO₅, SST, sulfuretos e crómio. De salientar que os parâmetros analisados apresentaram melhorias significativas até ao tanque 5, após o qual não se observou uma melhoria considerável.

No período em estudo, a ETAR apresentou eficiências de 49% na remoção de azoto de Kejadahl, 47% na remoção de CBO₅, 53% na remoção de CQO, 92% na remoção de crómio e 97% na remoção de SST. Os valores de crómio, CQO, CBO₅ e sulfuretos são superiores aos valores exigidos pelo VLE, tomando valores médios finais de 4,4 mg Cr/L, 1321 mg O₂/L, 488 mg O₂/L e 30 mg S²⁻/L, respetivamente. Para complementação realizaram-se recolhas antes do tanque 5, no tanque 12 e no final do tratamento para análise da CQO e CBO₅ e COT. Nestas amostras observou-se que os tratamentos biológicos não têm a eficácia desejada sendo que valores médios de CQO no tanque 5, tanque 12 e no final do tratamento foram de 1670 mg O₂/L, 1610 mg O₂/L e 1340 mg O₂/L, respetivamente. A CBO₅ apresentou valores de 645 mg O₂/L, 627 mg O₂/L e 550 mg O₂/L. Assim propôs-se um novo tratamento biológico juntamente com uma melhor homogeneização no tanque 1, que conduzissem a valores mais satisfatórios nos parâmetros em questão.

Em laboratório testou-se um tratamento avançado de oxidação com reagente de *Fenton* em diversas condições operatórias. O ensaio mais favorável, que permitiu alcançar valores de CQO de 203 mg O₂/L com uma percentagem de remoção de 86%, foi o realizado nas condições de temperatura igual a 20 °C, pH inicial 5, concentração estequiométrica de peróxido de hidrogénio e uma razão [Fe²⁺: H₂O₂] de 1/3. No entanto, este valor é ainda superior ao VLE exigido (150 mg O₂/L), podendo, eventualmente, ser

diminuído se aliado a um tratamento biológico, o que tornaria a opção viável. Sugeriu-se, paralelamente, a implementação de quatro chuveiros e um sistema de pás giratórias no tanque de homogeneização e um aumento do volume do tanque 4.

Numa segunda fase avaliou-se a possibilidade de implementação de painéis solares no parque de matérias-primas da Dias Ruivo Lda. Para a concretização do projeto será necessário um investimento inicial 61.920 €, correspondente: a 210 painéis solares com um custo unitário de 250 €; 3 inversores, associando-se um custo unitário de 1.500 €; cabos e estruturas auxiliares que perfazem um custo total de 3.000 € e mão de obra de 1.920 €.

Relativamente aos indicadores económicos, o valor atualizado líquido corresponde a 218.969 €; a taxa interna de rentabilidade de 20% e período de recuperação de investimento de 5 anos concluindo-se que o projeto em estudo possui interesse económico, sendo viável a sua implementação.

Bibliografia

- [1] Dias Ruivo Lda, [Online]. Disponível: <https://www.diasruivo.com/pt>. [Acedido em 26 03 2021].
- [2] Cotange, “Relatório Social e Ambiental - A indústria de curtumes Europeia,” 2020.
- [3] AUSTRALIA, CTIC, “Boas práticas para o setor de curtumes,” 2015.
- [4] Santos, S. (2020) *Indústria dos curtumes: Impacto ambiental*, Tese de Mestrado em Engenharia Química, Instituto Superior de Engenharia do Porto.
- [5] CETESB – Companhia Ambiental do Estado de São Paulo, “Guia Técnico Ambiental - 2ª. Edição (Revisada e atualizada, a partir da 1ª Edição publicada em 2005),” São Paulo, 2015.
- [6] Curtumes Aveneda, Lda, Disponível: <https://www.aveneda.com/index.php/pt/fabrico>. [Acedido em 11 03 2021].
- [7] Ribeiro, A. "A Indústria de Curtumes", Apontamentos da unidade curricular de Seminário, 2019.
- [8] Mapel&c., [Online]. Disponível: <https://www.mapelec.it/en/wet-blue-wet-whiteleather/>. [Acedido em 26 03 2021].
- [9] Morais, L.(2005) *Avaliação da tratabilidade de efluentes da indústria de curtumes por oxidação química e biológica*, Tese de Doutoramento em Engenharia Química, Faculdade de Engenharia da Universidade do Porto.
- [10] Águas de Portugal, [Online]. Disponível: <https://www.adp.pt/pt/atividade/o-quefazemos/o-ciclo-urbano-da-agua/?id=28>. [Acedido em 28 03 2021].
- [11] A. W. APHA, *Standard Methods for the Examination of Water*, Washington DC, USA: American Public Health , 2005.
- [12] Monte,H., Barreiros, A., Santos, M e Albuquerque, A. *Tratamento de Águas Residuais - Operações e Processos de Tratamento Físico e Químico*.
- [13] Tchobanoglous, G. e Burton, F. *Wastewater Engineering – Treatment, Disposal and Reuse*, McGraw-Hill, Inc, 1991.
- [14] Sperling, M. *Wastewater Characteristics, Treatment and Disposal*, Vol I, IWA Publishing, 2007.
- [15] Barroso F (2012), *Avaliação do desempenho de uma ETAR de lamas ativadas*, Tese de Mestrado Biologia e gestão da Qualidade da Água, Faculdade de Ciências da Universidade do Porto.

- [16] Monte, H., Santos, M. e Barreiros, A. *Tratamento de águas residuais - Processos de tratamento biológico*.
- [17] Gray, N. *Water Technology - An introduction for environmental scientists and engineers*. 2ª, Dublin: Elsevier Science & Technology Books, 2005.
- [18] Kadlec, R., Knight, R., Vymazal, J., Brix, H., Cooper, P e Haberl, R. *Constructed Wetlands for Pollution Control - Processes, performance, design and operation*., London: IWA Publishing, 2000.
- [19] Spellman F., *Handbook of Water & Wastewater Treatment Plant*, Lewis Publishers, 2003.
- [20] Tchobanoglous, G. et al. *Wastewater Engineering Treatment and Reuse*, 3rd ed., McGraw Hill, 2003.
- [21] Adams C. et al, *Environmental Engineer's Handbook*, 1999.
- [22] Bitton, G, *Wastewater Microbiology*. 4th edition, New Jersey: John Wiley & Sons, 2011.
- [23] Vesilind, P.A., *Wastewater treatment plant design*., IWA Publishing, 2003.
- [24] Walling C., *Fenton's Reagent revisited*. Accounts of Chemical Research.
- [25] Flaherty K. A., Huang C. P., *Continuous Flow Applications of Fenton's Reagent for the Treatment of Refractory Wastewaters*, 1997.
- [26] Bigda R. J., *Consider Fenton's chemistry for wastewater treatment*. Chemical Engineering Progress, 1995.
- [27] Guedes A. (1998), *Oxidação Química com Reagente de Fenton: Aplicação às águas de cozimento da cortiça*, Tese de Mestrado, Faculdade de Engenharia da Universidade do Porto
- [28] Rivas F. J., Beltrán F. J., Frades J., Buxeda P., *Oxidation of p-hydroxybenzoic acid by Fenton's reagent*, Water Research, 2001.
- [29] Kang S. F., Chang H.-M., *Coagulation of textile secondary effluents with Fenton's reagent*, Water Science and Technology, 1997.
- [30] Nesheiwat F. K. e Swanson A. G., *Clean contaminated sites using Fenton's reagent*, Chemical Engineering Progress, 2000.
- [31] Peres J. A. S. (2001), *Degradação de ácidos fenólicos por processos de oxidação avançados e pré-tratamento de águas ruças pelo reagente de Fenton*, Tese de Doutoramento, Universidade de Trás-os-Montes, Vila Real, 2001.

- [32] Vallera A, Brito, M. *Meio século de história fotovoltaica*, Gazeta de Física, 2006.
- [33] Thoughtco [Online] Disponível :<https://www.thoughtco.com/history-of-solar-cells-1992435> [Acedido a 29/08/2021].
- [34] Apolo11 [Online] Disponível:
“https://www.apolo11.com/noticias.php?t=Historico_satelite_Vanguard_1_esta_ha_mais_de_60_anos_no_espaco&id=20080317-100114,” [Acedido a 2/09/2021].
- [35] Castro R., *Introdução á Energia Solar Fotovoltaica*, Energias Renováveis e produção descentralizada, 2008.
- [36] Abre Y. Oliveira M e Guerra S., *Energia, economia, rotas tecnológicas.*, Universidadde Málaga. Málaga. E spa nha., 2010
- [37] Falk A., Durschner C. e Remmers KH., *Photovoltaics for Professionals: Solar Electric*, Earthscan Publications Ltd, 2007.
- [38] União Europeia [Online] Disponível
“https://re.jrc.ec.europa.eu/pvg_tools/en/#PVP,” [Online]. [Acedido a 5/09/2021]

Anexo A – Exemplo de registo de caudalímetros

Nas Tabela de A.1 encontra-se um exemplo do registo dos caudalímetros à entrada da fábrica.

Tabela A.1 – Exemplo do mês de abril do Registo dos caudalímetros no mês de abril

Data	Poço 1 (m ³)	Poço 2 (m ³)	Caudalímetro novo	Caudal médio diário da fábrica (m ³ /dia)
01/abr/2021	52	32		84
02/ abr /2021	0	0		0
03/ abr /2021				
04/ abr /2021				
05/ abr /2021	47	0		47
06/ abr /2021	53	0		53
07/ abr /2021	22	27		49
08/ abr /2021	40	0		40
09/ abr /2021	28	20		48
10/ abr /2021	17	0		17
11/ abr /2021				
12/ abr /2021	54	0	4	50
13/ abr /2021	30	35	3	62
14/ abr /2021	32	15	3	44
15/ abr /2021	26	35	4	57
16/ abr /2021	30	10	4	36
17/ abr /2021	47		2	45
18/ abr /2021				
19/ abr /2021	32	19	3	48
20/ abr /2021	19	41	4	56
21/ abr /2021	30	15	5	40
22/ abr /2021	26	36	7	55
23/ abr /2021	25	21	4	42
24/ abr /2021	46	8	1	53
25/ abr /2021				
26/ abr /2021	20	28	4	44
27/ abr /2021	14	31	4	41
28/ abr /2021	46	109	7	148
29/ abr /2021	0	0	0	0
30/ abr /2021	20	33	3	50
Caudal mensal (m ³ /mês)	1209			
Caudal médio mensal (m ³ /dia)	47			

Anexo B – Exemplo do registo das descargas dos fulões

Nas Tabela de B.1 encontra-se um exemplo do registo de descargas das recurtimentoas.

Tabela B.1 - Exemplo da escala de descargas na semana de 5 a 10 de abril

	Segunda		Terça		Quarta		Quinta		Sexta		Sábado	
	Crómio	Vegetal	Crómio	Vegetal	Crómio	Vegetal	Crómio	Vegetal	Crómio	Vegetal	Crómio	Vegetal
Fulão 1												
Fulão 2												
Fulão 3	x				x		x					
Fulão 4	x				x				x			
Fulão 5	x						x					
Fulão 6	x						x					
Fulão 7												
Fulão 8												
Fulão 9												
Fulão 10												
Fulão 11												
Fulão 12	x											
Fulão 13												
Fulão 14												
Fulão 15												
Fulão 16												
Fulão 17	x				x							

Anexo C – Procedimentos experimentais

Nos anexos de C.1 a C.5 encontram-se os procedimentos experimentais realizados no Laboratório de Tecnologia do Instituto Superior de Engenharia do Porto.

C.1 – Azoto

O teor de azoto total foi determinado utilizando o Método Kjeldahl presente na norma *Application Note 300*. A amostra é colocada num frasco de Kjeldahl e decomposta por H₂SO₄. O azoto é então convertido a NH₄⁺. De seguida a solução é alcalinizada com NaOH onde o ião NH₄⁺ é convertido em NH₃. A solução é destilada com posterior titulação com HCl.

O cálculo do NKT é realizado com recurso à Equação 4:

$$\text{NKT} \left(\frac{\text{mg}}{\text{L}} \right) = \frac{(T-B) \cdot N \cdot 14,007 \cdot 1000}{V} \quad (\text{Equação 4})$$

Onde:

N – Concentração da solução de ácido clorídrico em normalidade (0,08365N)

T – Volume de ácido clorídrico utilizado na titulação do ensaio das amostras (mL)

B – Volume de ácido clorídrico utilizado na titulação do ensaio do branco (mL)

V – Volume de amostra utilizada no ensaio (mL)

C.2 – SST

O teor de SST calculado através da Equação 5 segue a norma Standard Methods-2450-D, onde se pesa o cadinho seco antes da filtração, seguindo-se de uma pesagem posterior à filtração.

$$\text{SST} \left(\text{mg L} \right) = \frac{(Z-W) \cdot 10^6}{V} \quad (\text{Equação 5})$$

Onde:

Z = Conjunto filtro e vidro de relógio + resíduo seco (g)

W = Conjunto filtro e vidro de relógio (g)

V = Volume da amostra (mL)

C.3 – CQO

As amostras inicialmente são oxidadas pelo dicromato de potássio em excesso e em presença de um catalisador (3,5 mL) (sulfato de prata) e sulfato de mercúrio (II) (1,5 mL). A digestão, em refluxo fechado e meio fortemente ácido sulfúrico é efetuada durante duas horas à temperatura de 150 °C num reator modelo ECO 16 da Velp Científica, seguindo-se a determinação colorimétrica do dicromato de potássio residual num espectrofotómetro Hach DR2000.

C.4– CBO₅

A determinação da carência bioquímica em oxigénio (CBO₅) realizou-se através de um teste em que se mede o oxigénio utilizado para a degradação bioquímica durante um período de incubação de 5 dias. Os microrganismos consomem o ar do espaço livre da garrafa e libertam dióxido de carbono, que reage com o KOH colocado na tampa da garrafa. O valor final de CBO₅ é proporcional ao vazio produzido e obtém-se multiplicando o valor da leitura manométrica por um fator que depende do volume de amostra analisada. Estes fatores indicados pelo fabricante apresentam-se na Tabela C.1.

Tabela C.1 – Volumes de amostras utilizados no procedimento da CBO₅

Valor esperado CBO ₅ (mg/L)	Volume de amostra (mL)	Fator
0-40	432	1
0-80	365	2
0-200	250	5
0-400	164	10
0-800	97	20
0-2000	43,5	50
0-4000	22,7	100

A CBO₅ determina-se através da seguinte Equação 6:

$$\text{CBO}_5 \left(\frac{\text{mg}}{\text{O}_2} \text{L} \right) = \frac{(X-i*Z)}{a} * Fd \quad (\text{Equação 6})$$

Onde:

X – Valor lido no oxímetro no 5º dia de amostra de efluente

Z – Valor lido no oxímetro no 5º dia de amostra branco

i – Fração de inóculo utilizada

a – Fração de amostra de efluente

Fd – fator de diluição

C.5 – COT

A amostra apropriadamente é preparada e foi analisada num analisador de COT, procedendo-se de acordo com as instruções do fabricante, calculando-se o valor de COT pela diferença entre o conteúdo em carbono total (CT) e carbono inorgânico (CI) determinados.

Anexo D - Resultados

Nas quatro semanas iniciais devido às limitações do Covid-19 as determinações analíticas dos diferentes parâmetros foram realizadas pelo Centro de Águas no Instituto Superior de Engenharia do Porto. Os resultados obtidos estão presentes das tabelas D.1 a D.4.

Tabela D.1 – Resultados do dia 31 de março

Parâmetro	Método	Efluente Bruto	Efluente Tanque 5	Efluente Tratado
Azoto de Kjeldahl (mg N/L)	CEA-PE400 (2018-01-09)	94	100	99
CBO ₅ (mg O ₂ /L)	CEA-PE033 (2018-01-10)	950	650	850
CQO (mg O ₂ /L)	SMEWW 5220 D.	3000	1300	1400
Cr (mg Cr/L)	CEA-PE017 (2018-10-10) SMEWW 3030 E.	9	20	7,4
pH	CEA-PE002 (2016-11-28)	3,2	7,2	7,7
SST (mg/L)	SMEWW 2540 D.	440	34	32
Sulfuretos (mg S ²⁻ /L)	SMEWW 4500-S2- D.	<2	5,8	0,58

Tabela D.2 – Resultados do dia 7 de abril

Parâmetro	Método	Efluente Bruto	Efluente Tanque 5	Efluente Tratado
Azoto de Kjeldahl (mg N/L)	CEA-PE400 (2018-01-09)	86	82	86
CBO ₅ (mg O ₂ /L)	CEA-PE033 (2018-01-10)	570	600	450
CQO (mg O ₂ /L)	SMEWW 5220 D.	2300	1500	1300
Cr (mg Cr /L)	CEA-PE017 (2018-10-10) SMEWW 3030 E.	94	11	5,3
pH	CEA-PE002 (2016-11-28)	3,3	7,4	7,8
SST (mg/L)	SMEWW 2540 D.	290	39	10
Sulfuretos (mg S ²⁻ /L)	SMEWW 4500-S2- D.	<1	4,5	1,8

Tabela D.3 – Resultados do dia 14 de abril

Parâmetro	Método	Efluente Bruto	Efluente Tanque 5	Efluente Tratado
Azoto de Kjeldahl (mg N/L)	CEA-PE400 (2018-01-09)	350	97	110
CBO ₅ (mg O ₂ /L)	CEA-PE033 (2018-01-10)	1600	420	280
CQO (mg O ₂ /L)	SMEWW 5220 D.	4200	1300	1200
Cr (mg Cr /L)	CEA-PE017 (2018-10-10) SMEWW 3030 E.	68	6	2,2
pH	CEA-PE002 (2016-11-28)	3,4	7,9	7,9
SST (mg/L)	SMEWW 2540 D.	320	16	<10
Sulfuretos (mg S ²⁻ /L)	SMEWW 4500-S2- D.	3,2	16	23

Tabela D.4 – Resultados do dia 21 de abril

Parâmetro	Método	Efluente Bruto	Efluente Tanque 5	Efluente Tratado
Azoto de Kjeldahl (mg N/L)	CEA-PE400 (2018-01-09)	100	80	95
CBO ₅ (mg O ₂ /L)	CEA-PE033 (2018-01-10)	660	410	450
CQO (mg O ₂ /L)	SMEWW 5220 D.	2300	1400	1300
Cr (mg Cr /L)	CEA-PE017 (2018-10-10) SMEWW 3030 E.	48	22	2,7
pH	CEA-PE002 (2016-11-28)	3,3	8,1	8
SST (mg/L)	SMEWW 2540 D.	530	100	<10
Sulfuretos (mg S ²⁻ /L)	SMEWW 4500-S2- D.	2,2	31	36

Nas semanas posteriores as análises efetuaram-se no Laboratório de Tecnologia do Instituto Superior de Engenharia do Porto.

Tabela D.5 – Resultados do dia 28 de abril

Parâmetro	Efluente Bruto	Efluente Tanque 5	Efluente Tratado
Azoto de Kjeldahl (mg N/L)	202	80	73
CBO ₅ (mg O ₂ /L)	710	429	525
CQO (mg O ₂ /L)	2160	1280	1190
Cr (mg/L)	-	-	-
pH	3,2	8,1	8,2
SST (mg Cr /L)	350	20	10
Sulfuretos (mg S ²⁻ /L)	-	-	-

Tabela D.6 – Resultados do dia 11 de maio

Parâmetro	Efluente Bruto	Efluente Tanque 5	Efluente Tratado
Azoto de Kjeldahl (mg N/L)	130	-	71
CBO ₅ (mg O ₂ /L)	831	-	350
CQO (mg O ₂ /L)	2230	-	1220
Cr (mg/L)	-	-	-
pH	3,5	-	8,1
SST (mg Cr /L)	270	-	<10
Sulfuretos (mg S ²⁻ /L)	-	-	-

Tabela D.7 – Resultados do dia 17 de maio

Parâmetro	Efluente Bruto	Efluente Tanque 5	Efluente Tratado
Azoto de Kjeldahl (mg N/L)	290	115	104
CBO ₅ (mg O ₂ /L)	1150	659	700
CQO (mg O ₂ /L)	3330	1815	1640
Cr (mg Cr /L)	-	-	-
pH	3,4	8,1	7,3
SST (mg/L)	390	30	<10
Sulfuretos (mg S ²⁻ /L)	-	-	-

Tabela D.8 – Resultados do dia 5 julho

Parâmetro	Efluente Tanque 5	Efluente Tanque 12	Efluente Tratado
CQO (mg O ₂ /L)	1820	1730	1430
CBO ₅ (mg O ₂ /L)	645	627	418

Tabela D.9 -Resultados do dia 20 julho

Parâmetro	Efluente Tanque 5	Efluente Tanque 12	Efluente Tratado
CQO (mg O ₂ /L)	1520	1490	1250
TOC (mg /L)	-	609,5	211,6

Tabela D.10 – Resultados dos ensaios de *Fenton*

Parâmetro	Ensaio 1	Ensaio 2	Ensaio 3	Ensaio 4	Ensaio 5
CQO (mg O ₂ /L)	203	420	350	440	302
TOC (mg/L)	129,0	190,2	145,1	175,3	170,0

Através dos resultados obtidos é calculada a percentagem de remoção de acordo com a Equação 7 estão presentes na Tabela D.11.

$$\% \text{ remoção} = \frac{\text{Valor obtido no tanque 12} - \text{Valor apos tratamento}}{\text{Valor obtido no tanque 12}} \quad (\text{Equação 7})$$

Tabela D.11 -Percentagens de remoção de CQO e TOC nos ensaios de *Fenton* e no tratamento utilizado

Parâmetro	Ensaio 1	Ensaio 2	Ensaio 3	Ensaio 4	Ensaio 5	Efluente Tratado
% remoção CQO	86	72	77	70	80	16

%remoção TOC	79	69	76	71	72	65
--------------	----	----	----	----	----	----

No decorrer dos diversos ensaios com Reagente de *Fenton* é lido o pH e Temperatura. Os resultados estão presentes nas Tabela D.12.

Tabela D.12 - pH e Temperatura no decorrer dos ensaios com Reagente de *Fenton*

tempo	Ensaio 1		Ensaio 2		Ensaio 3		Ensaio 4		Ensaio 5	
	pH	Temperatura	pH	Temperatura	pH	Temperatura	pH	Temperatura	pH	Temperatura
1	5,0	20,8	6,9	18,6	2,9	19,1	4,9	18,9	3,0	19,8
2	5,0	20,8	6,8	18,6	2,9	19,0	4,9	18,9	3,0	19,8
3	5,0	20,7	6,8	18,6	2,9	19,0	4,9	18,9	3,0	19,8
4	5,0	20,7	6,8	18,6	2,9	19,0	4,9	18,9	3,0	19,8
5	5,0	20,7	6,8	18,6	2,9	18,9	4,9	18,9	3,0	19,8
6	5,0	20,6	6,8	18,6	2,9	18,9	4,9	18,9	3,0	19,8
7	2,8	23,8	3,5	20,0	2,7	20,9	2,8	20,0	2,7	20,6
8	2,7	23,5	3,4	19,9	2,7	20,8	2,8	20,0	2,7	20,6
9	2,6	22,7	3,4	19,7	2,7	20,8	2,8	20,0	2,7	20,6
10	2,6	22,7	3,4	19,6	2,7	20,8	2,8	20,0	2,7	20,6
11	2,6	22,2	3,4	19,5	2,7	20,8	2,8	20,0	2,7	20,6
12	2,6	22,0	3,3	19,4	2,7	20,8	2,7	19,9	2,7	20,6
13	2,6	21,6	3,3	19,2	2,7	20,8	2,7	19,9	2,7	20,5
14	2,6	21,5	3,3	19,2	2,7	20,8	2,7	19,8	2,7	20,5
15	2,5	21,1	3,3	19,1	2,7	20,8	2,7	19,8	2,7	20,5
16	2,5	20,9	3,3	19,1	2,7	20,7	2,7	19,7	2,7	20,5
17	2,5	20,6	3,3	19,0	2,7	20,7	2,7	19,6	2,7	20,4
18	2,5	20,6	3,3	19,0	2,7	20,7	2,7	19,6	2,7	20,4
19	2,5	20,3	3,3	18,9	2,7	20,7	2,7	19,5	2,7	20,4
20	2,5	20,1	3,3	18,9	2,7	20,7	2,7	19,5	2,7	20,3
21	2,5	19,9	3,3	18,9	2,7	20,5	2,7	19,5	2,7	20,2
22	2,5	19,9	3,3	18,9	2,7	20,5	2,7	19,4	2,7	20,1
23	2,5	19,7	3,3	18,8	2,7	20,5	2,7	19,4	2,7	20,1
24	2,5	19,5	3,3	18,8	2,7	20,5	2,7	19,3	2,7	20,1
25	2,5	19,4	3,3	18,8	2,7	20,4	2,7	19,3	2,7	20,1
26	2,5	19,2	3,3	18,7	2,7	20,4	2,7	19,3	2,7	20,0
27	2,5	19,2	3,3	18,7	2,7	20,3	2,7	19,3	2,7	20,0
28	2,5	19,1	3,3	18,7	2,7	20,2	2,7	19,3	2,7	20,0
29	2,5	19,0	3,3	18,7	2,7	20,2	2,7	19,2	2,7	20,0
30	2,5	19,0	3,3	18,6	2,7	20,2	2,7	19,2	2,7	19,9
31	2,5	19,0	3,3	18,6	2,7	20,1	2,6	19,1	2,7	19,9
32	2,5	18,9	3,3	18,6	2,7	20,1	2,6	19,1	2,7	19,8
33	2,5	18,9	3,3	18,6	2,7	20,1	2,6	19,1	2,7	19,7
34	2,5	18,9	3,3	18,6	2,7	20,1	2,6	19,1	2,7	19,7
35	2,5	18,8	3,3	18,6	2,7	20,0	2,6	19,1	2,7	19,6
36	2,5	18,8	3,3	18,6	2,7	20,0	2,6	19,0	2,7	19,6

tempo	Ensaio 1		Ensaio 2		Ensaio 3		Ensaio 4		Ensaio 5	
	pH	Temperatura	pH	Temperatura	pH	Temperatura	pH	Temperatura	pH	Temperatura
37	2,5	18,7	3,3	18,6	2,7	20,0	2,6	19,0	2,7	19,5
38	2,5	18,7	3,2	18,6	2,7	19,9	2,6	19,0	2,7	19,5
39	2,5	18,7	3,2	18,6	2,7	19,8	2,6	19,0	2,7	19,4
40	2,5	18,7	3,2	18,6	2,7	19,6	2,6	18,9	2,7	19,4
41	2,5	18,6	3,2	18,6	2,7	19,5	2,6	18,9	2,7	19,3
42	2,5	18,6	3,2	18,6	2,7	19,5	2,6	18,9	2,7	19,3
43	2,5	18,6	3,2	18,6	2,7	19,5	2,6	18,9	2,6	19,2
44	2,5	18,6	3,2	18,6	2,7	19,5	2,6	18,9	2,6	19,1
45	2,5	18,5	3,2	18,6	2,7	19,5	2,6	18,9	2,6	19,1
46	2,5	18,5	3,2	18,6	2,7	19,5	2,6	18,9	2,6	19,1
47	2,5	18,5	3,2	18,6	2,7	19,4	2,6	18,8	2,6	19,1
48	2,5	18,5	3,2	18,6	2,7	19,4	2,6	18,8	2,6	19,0
49	2,5	18,5	3,2	18,6	2,7	19,3	2,6	18,8	2,6	19,0
50	2,5	18,5	3,2	18,5	2,7	19,3	2,6	18,8	2,6	19,0
51	2,5	18,5	3,2	18,5	2,7	19,3	2,6	18,8	2,6	19,0
52	2,5	18,5	3,2	18,5	2,7	19,3	2,6	18,8	2,6	19,0
53	2,5	18,5	3,2	18,5	2,7	19,2	2,6	18,8	2,6	19,0
54	2,5	18,4	3,2	18,5	2,7	19,2	2,6	18,8	2,6	19,0
55	2,5	18,4	3,2	18,5	2,6	19,2	2,6	18,8	2,6	19,0
56	2,5	18,4	3,2	18,5	2,6	19,2	2,6	18,8	2,6	19,0
57	2,5	18,4	3,2	18,5	2,6	19,2	2,6	18,8	2,6	19,0
58	2,5	18,4	3,2	18,5	2,6	19,2	2,6	18,8	2,6	19,0
59	2,5	18,4	3,2	18,5	2,6	19,2	2,6	18,8	2,6	19,0
60	2,5	18,4	3,2	18,5	2,6	19,2	2,6	18,8	2,6	19,0
61	2,5	18,4	3,2	18,5	2,6	19,2	2,6	18,8	2,6	19,0
62	2,5	18,4	3,2	18,5	2,6	19,2	2,6	18,8	2,6	19,0
63	2,5	18,4	3,2	18,5	2,6	19,2	2,6	18,8	2,6	19,0
64	2,5	18,4	3,2	18,5	2,6	19,2	2,6	18,8	2,6	19,0
65	2,5	18,4	3,2	18,5	2,6	19,2	2,6	18,7	2,6	19,0
66	2,5	18,4	3,2	18,5	2,6	19,1	2,6	18,7	2,6	19,0
67	2,5	18,4	3,2	18,5	2,6	19,1	2,6	18,7	2,6	19,0
68	2,5	18,4	3,2	18,5	2,6	19,1	2,6	18,7	2,6	19,0
69	2,5	18,4	3,2	18,5	2,6	19,0	2,6	18,7	2,6	18,9
70	2,5	18,4	3,2	18,5	2,6	19,0	2,6	18,7	2,6	18,9
71	2,5	18,4	3,2	18,5	2,6	19,0	2,6	18,7	2,6	18,9
72	2,5	18,3	3,2	18,5	2,6	19,0	2,6	18,7	2,6	18,9
73	2,5	18,3	3,2	18,5	2,6	19,0	2,6	18,7	2,6	18,9
74	2,5	18,3	3,2	18,5	2,6	19,0	2,6	18,7	2,6	18,9
75	2,5	18,3	3,2	18,5	2,6	19,0	2,6	18,7	2,6	18,9
76	2,5	18,3	3,2	18,5	2,6	18,9	2,6	18,7	2,6	18,9
77	2,5	18,3	3,2	18,5	2,6	18,9	2,6	18,7	2,6	18,9
78	2,5	18,3	3,2	18,5	2,6	18,9	2,6	18,7	2,6	18,9

tempo	Ensaio 1		Ensaio 2		Ensaio 3		Ensaio 4		Ensaio 5	
	pH	Temperatura	pH	Temperatura	pH	Temperatura	pH	Temperatura	pH	Temperatura
79	2,5	18,3	3,2	18,5	2,6	18,9	2,6	18,7	2,6	18,9
80	2,5	18,3	3,2	18,5	2,6	18,8	2,6	18,7	2,6	18,9
81	2,5	18,3	3,2	18,5	2,6	18,8	2,6	18,7	2,6	18,9
82	2,5	18,3	3,2	18,5	2,6	18,8	2,6	18,7	2,6	18,9
83	2,5	18,3	3,2	18,5	2,6	18,8	2,6	18,7	2,6	18,9
84	2,5	18,3	3,2	18,5	2,6	18,8	2,6	18,7	2,6	18,9
85	2,5	18,3	3,2	18,5	2,6	18,8	2,6	18,7	2,6	18,9
86	2,5	18,3	3,2	18,5	2,6	18,8	2,6	18,7	2,6	18,9
87	2,5	18,3	3,2	18,5	2,6	18,8	2,6	18,7	2,6	18,9
88	2,5	18,3	3,2	18,5	2,6	18,8	2,6	18,7	2,6	18,9
89	2,5	18,3	3,2	18,5	2,6	18,8	2,6	18,7	2,6	18,9
90	2,5	18,3	3,2	18,5	2,6	18,8	2,6	18,7	2,6	18,9
91	2,5	18,3	3,2	18,5	2,6	18,8	2,6	18,7	2,6	18,9
92	2,5	18,3	3,2	18,5	2,6	18,8	2,6	18,7	2,6	18,9
93	2,5	18,3	3,2	18,4	2,6	18,8	2,6	18,7	2,6	18,9
94	2,5	18,3	3,2	18,4	2,6	18,8	2,6	18,7	2,6	18,9
95	2,5	18,3	3,2	18,4	2,6	18,8	2,6	18,7	2,6	18,9
96	2,5	18,3	3,1	18,4	2,6	18,8	2,6	18,7	2,6	18,9
97	2,5	18,3	3,1	18,4	2,6	18,8	2,6	18,7	2,6	18,9
98	2,5	18,3	3,1	18,4	2,6	18,8	2,6	18,7	2,6	18,9
99	2,5	18,3	3,1	18,4	2,6	18,8	2,6	18,7	2,6	18,9
100	2,5	18,3	3,1	18,4	2,6	18,8	2,6	18,7	2,6	18,9
101	2,5	18,3	3,1	18,4	2,6	18,7	2,6	18,7	2,6	18,9
102	2,5	18,3	3,1	18,4	2,6	18,7	2,6	18,7	2,6	18,9
103	2,5	18,3	3,1	18,4	2,6	18,7	2,6	18,7	2,6	18,9
104	2,5	18,3	3,1	18,4	2,6	18,7	2,6	18,7	2,6	18,9
105	2,5	18,3	3,1	18,4	2,6	18,7	2,6	18,7	2,6	18,8
106	2,5	18,3	3,1	18,4	2,6	18,7	2,6	18,7	2,6	18,8
107	2,5	18,3	3,1	18,4	2,6	18,6	2,6	18,7	2,6	18,8
108	2,5	18,3	3,1	18,4	2,6	18,6	2,6	18,7	2,6	18,8
109	2,5	18,3	3,1	18,4	2,6	18,6	2,6	18,7	2,6	18,8
110	2,5	18,3	3,1	18,4	2,6	18,6	2,6	18,7	2,6	18,8
111	2,5	18,3	3,1	18,4	2,6	18,6	2,6	18,7	2,6	18,8
112	2,5	18,3	3,1	18,4	2,6	18,6	2,6	18,7	2,6	18,8
113	2,5	18,3	3,1	18,4	2,6	18,6	2,6	18,7	2,6	18,8
114	2,5	18,3	3,1	18,4	2,6	18,6	2,6	18,7	2,6	18,8
115	2,5	18,3	3,1	18,4	2,6	18,6	2,6	18,7	2,6	18,8
116	2,5	18,3	3,1	18,4	2,6	18,6	2,6	18,7	2,6	18,8
117	2,5	18,3	3,1	18,4	2,6	18,6	2,6	18,7	2,6	18,8
118	2,5	18,3	3,1	18,4	2,6	18,6	2,6	18,7	2,6	18,8
119	2,5	18,3	3,1	18,4	2,6	18,6	2,6	18,7	2,6	18,8
120	2,5	18,3	3,1	18,4	2,6	18,6	2,6	18,7	2,6	18,8

Anexo E - Energia consumida

Para a realização do projeto inicialmente foram analisadas as faturas de energia da Dias Ruivo Lda, diferenciando os consumos nos diferentes meses e nas diferentes tarifas (cheias, pontas, vazias e super vazio), Tabela E.1.

Tabela E.1 – Energia consumida na Dias Ruivo

	Energia (kwh)				
	Pontas	Cheias	Vazio Normal	Super Vazio	Total
Janeiro	11640	29036	2505	1134	44315
Fevereiro	11176	28462	2153	1313	43104
Março	12874	33286	3483	1452	51095
Abril	13207	29523	2262	1176	46168
Maiο	11259	26356	2122	949	40686
Junho	11478	25972	2040	1034	40524
Julho	8167	18543	1223	777	28710
Agosto	6349	13354	1187	801	21691
Setembro	9560	22250	1598	951	34359
Outubro	11324	27129	2248	1193	41894
Novembro	10380	25261	2354	1335	39330
Dezembro	7868	18767	2320	1177	30132

Os horários das diferentes tarifas também variam nos horários de inverno e verão de acordo com a Tabela E.2.

Tabela E.2 – Horários das diferentes tarifas

	Hora de Inverno	Hora de Verão
Pontas	09h00 às 10h30 18h00 às 20h30	10h30 às 13h00 19h30 às 21h00
Cheias	08h00 às 09h00 10h30 às 18h00 20h30 às 22h00	08h00 às 10h30 13h00 às 19h30 21h00 às 22h00
Vazio normal	00h00 às 02h00 06h00 às 08h00 22h00 às 00h00	00h00 às 02h00 06h00 às 08h00 22h00 às 00h00
Super vazio	02h00 às 06h00	02h00 às 06h00

Na Tabela E.3 encontra-se registado o valor total poupado mensalmente pelos painéis e os valores específicos poupados na pontas e cheias.

Tabela E.3 – Energia poupada pelos painéis

Mês	Energia total painéis (kWh)	Painéis Pontas (kWh)	Painéis Cheias (kWh)
Janeiro	7175	1655	5520
Fevereiro	8234	1900	6334
Março	10253	2367	7886
Abril	11043	3155	7887
Maiο	12495	3570	8925
Junho	12390	3540	8850
Julho	13512	3860	9652
Agosto	6648	1899	4749
Setembro	11920	3406	8514
Outubro	9254	2135	7118
Novembro	7202	1662	5540
Dezembro	7108	1641	5467

Nas tabelas de E.4 e E.5 encontra-se registado o consumo de energia pré e pós implementação do projeto.

Tabela E.4 – Custo anual de energia antes da implementação do projeto

	Pontas (€)	Cheias (€)	Vazio normal (€)	Super Vazio (€)	Total (€)
Janeiro	1453,25	2932,64	148,48	60,95	4595,33
Fevereiro	1395,32	2874,66	127,62	70,57	4468,18
Março	1607,32	3361,89	206,45	78,05	5253,70
Abril	1648,89	2981,82	134,08	63,21	4828,01
Maiο	1405,69	2661,96	125,78	51,01	4244,43
Junho	1433,03	2623,17	120,92	55,58	4232,70
Julho	1019,65	1872,84	72,49	41,76	3006,75
Agosto	792,67	1348,75	70,36	43,05	2254,84
Setembro	1193,57	2247,25	94,72	51,12	3586,65
Outubro	1413,80	2740,03	133,25	64,12	4351,20
Novembro	1295,94	2551,36	139,53	71,76	4058,59
Dezembro	982,32	1895,47	137,52	63,26	3078,57
			Total anual		47958,96

Tabela E.5 - Custo anual de energia após a implementação do projeto

	Pontas (€)	Cheias (€)	Vazio normal (€)	Super vazio (€)	Total (€)
Janeiro	1246,53	2375,19	148,48	60,95	3831,16
Fevereiro	1158,09	2234,94	127,62	70,57	3591,23
Março	1311,91	2565,31	206,45	78,05	4161,72
Abril	1254,97	2185,15	134,08	63,21	3637,41
Maior	959,97	1760,53	125,78	51,01	2897,29
Junho	991,06	1729,32	120,92	55,58	2896,88
Julho	537,66	898,05	72,49	41,76	1549,96
Agosto	555,55	869,18	70,36	43,05	1538,14
Setembro	768,36	1387,31	94,72	51,12	2301,51
Outubro	1147,18	2021,06	133,25	64,12	3365,62
Novembro	1088,44	1991,82	139,53	71,76	3291,55
Dezembro	777,53	1343,23	137,52	63,26	2321,54
Total anual					35384,02

Anexo F - Mapas Financeiros

Nas tabelas de F.1 a F.3 estão presentes os mapas financeiros aliados à implementação de painéis solares.

Tabela F.1 – Mapa financeiro dos 9 primeiros anos do projeto

	0	1	2	3	4	5	6	7	8	9
Investimento	61290,00									
Poupança anual		12574,94	12574,94	12574,94	12574,94	12574,94	12574,94	12574,94	12574,94	12574,94
CF	61290,00	12574,94	12574,94	12574,94	12574,94	12574,94	12574,94	12574,94	12574,94	12574,94
CF Global	-61290,00	-49345,06	-36770,12	-24195,18	-11620,25	954,69	13529,63	26104,57	38679,51	51254,45

Tabela F.2 - Mapa financeiro do ano 10 ao ano 19 após implementação do projeto

	10	11	12	13	14	15	16	17	18	19
Investimento										
Poupança anual	12574,94	12574,94	12574,94	12574,94	12574,94	12574,94	12574,94	12574,94	12574,94	12574,94
CF	12574,94	12574,94	12574,94	12574,94	12574,94	12574,94	12574,94	12574,94	12574,94	12574,94
CF Global	63829,38	76404,32	88979,26	101554,20	14129,14	126704,08	139279,01	151853,95	164428,89	177003,83

Tabela F.3 - Mapa financeiro do ano 20 ao ano 21 após implementação do projeto

	20	21	22	23	24	25
Investimento						
Poupança anual	12574,94	12574,94	12574,94	12574,94	12574,94	12574,94
CF	12574,94	12574,94	12574,94	12574,94	12574,94	12574,94
CF Global	189578,77	202153,71	214728,64	227303,58	239878,52	252453,46