

INSTITUTO SUPERIOR DE ENGENHARIA DO PORTO
MESTRADO EM ENGENHARIA QUÍMICA
RAMO TECNOLOGIAS DE PROTECÇÃO AMBIENTAL



Seleção do melhor descolorante para a eliminação da cor residual num efluente têxtil

PAULA CRISTINA PAIVA MELRO
PORTO
DEZEMBRO 2009

*“Há três métodos para ganhar sabedoria:
Primeiro, por reflexão, que é o mais nobre;
Segundo, por imitação, que é o mais fácil;
Terceiro, por experiência, que é o mais amargo.”*

Confúcio, filósofo chinês (551 a.C. - 479 a.C.)

AGRADECIMENTOS

Desejo agradecer, em primeiro lugar à Professora Cristina Morais, pela disponibilidade e forma como sempre me ajudou no decorrer do trabalho, além de toda a literatura fornecida.

Agradeço ao Engenheiro Luís Quelhas da Quimitécnica S.A, pela forma como me orientou e do modo como me recebeu, proporcionando as melhores condições na realização da parte experimental do trabalho.

Também ao Laboratório de Tecnologias do ISEP, às Engenheiras Ana Carneiro, Paula Capeto e Magda Guimarães, quero agradecer todo o apoio que me foi prestado.

À Engenheira Ana pela orientação prestada inicialmente no enquadramento do trabalho relativamente ao tingimento têxtil.

Por fim, agradeço aos meus pais, às minhas irmãs e ao Daniel que, cada um à sua maneira foram ajudas verdadeiramente valiosíssimas.

RESUMO

A indústria têxtil consome quantidades consideráveis de água durante os processos de tingimento e acabamento. Os corantes são usados extensivamente e os efluentes descarregados no rio ou enviados para tratamento são altamente contaminados. A visibilidade de cor nos cursos de água pode provocar, para além do mau aspecto visual, forte interferência nos processos fotossintéticos naturais.

Assim, com este trabalho pretendeu-se seleccionar o descolorante mais eficaz na eliminação da cor de efluentes têxteis reais pela metodologia *jar-test*.

Foram usados neste estudo os efluentes reais de três empresas têxteis (A, B e C) e um outro, que se tratava de uma mistura de um efluente industrial têxtil com esgoto doméstico. As recolhas das amostras foram efectuadas ao longo de doze semanas nas respectivas empresas e na Estação de Tratamento de Águas Residuais (ETAR) onde a referida mistura de efluentes era tratada. Os descolorantes que foram testados são 9 produtos da Quimitécnica de entre os quais, o Superfloc C 592 e o Optifloc 340 em solução com PAX 18, BWD 01 e o Sinorfloc DSM, da ETAR foi usado um descolorante denominado por produto X. Nas empresas os descolorantes designados por produto F e produto X, foram comparados com os da Quimitécnica.

Numa primeira fase, iniciaram-se os ensaios de coagulação/floculação com o efluente recolhido na ETAR. Os ensaios foram realizados com os descolorantes da Quimitécnica e, após análise do seu comportamento perante o efluente real, compararam-se os resultados com os obtidos nos ensaios realizados com o descolorante usado actualmente na ETAR (produto X). Os melhores resultados foram obtidos com o descolorante 340/18/55, na 10ª semana, com uma percentagem de remoção de sólidos suspensos totais (SST) de 96%, de 91% na carência química de oxigénio (CQO) e de 87% na cor. Relativamente ao tratamento e deposição das lamas, este descolorante apresentou um custo total associado de 28.892,46 € enquanto que com o produto X o custo foi de 32.471,68 €.

No que diz respeito ao efluente da empresa A, dos descolorantes testados (produto F, X, R, 340/18/10, 340/18/25, 92/18/50, 340/18/55, BWD 01, 340 e Sinor Floc), aquele que conduziu aos melhores resultados foi também o 340/18/55. Apesar de não ter atingido uma grande percentagem de remoção de SST, (19%), foi possível alcançar boas percentagens de remoção nos outros parâmetros (82% para cor e CQO). O índice volumétrico de lamas, IVL, obtido (23 ml/l) foi superior ao dos outros descolorantes, indiciando a sua maior capacidade de remoção.

No que diz respeito à empresa B, o seu efluente apresentou grandes dificuldades de descoloração, não sendo possível apontar apenas um dos descolorantes com melhor desempenho. Assim considera-se que os produtos possíveis de remover a cor ao efluente desta empresa seriam o produto F e os descolorantes 340/18/55 e 340/18/25.

Relativamente ao efluente da empresa C, e uma vez que as condições de amostragem não permitiram obter uma amostra representativa, os resultados obtidos não foram considerados.

Além dos parâmetros já referidos e que determinaram a selecção dos descolorantes dos diferentes efluentes, analisaram-se ainda outros, nos clarificados após os ensaios de coagulação/floculação, e nos efluentes brutos. Determinou-se o pH, CQO, condutividade, SST, sólidos suspensos voláteis (SSV), alcalinidade, cor, fósforo, azoto Kjeldhal e IVL.

Comprovou-se que o efluente da ETAR é mais fácil de se descolorar, conseguindo-se melhores percentagens de remoção dos parâmetros analisados do que com os efluentes das empresas. Isto acontece porque o efluente da ETAR não é apenas efluente têxtil. O facto de ser também composto com efluente doméstico faz com que o pH do efluente final seja mais baixo, tornando-se mais fácil a remoção dos parâmetros devido à gama de trabalho do descolorante.

Por fim, verifica-se que em nenhum dos ensaios ao longo do trabalho experimental foi possível atingir as condições ideais pretendidas: a dose mínima de descolorante, um IVL baixo e um clarificado muito bom apresentando, portanto, um valor de cor baixo e um teor de CQO também baixo.

Palavras-chave: coagulação/floculação; descoloração; jar-test; efluente têxtil.

ABSTRACT

The textile industry consumes considerable amounts of water during the processes of dyeing and finishing. The dyes are extensively used and the effluent discharged into the river or sent to treatment are highly contaminated. The visibility of color in waterways can cause, in addition to poor visual appearance, strong interference in the natural photosynthetic processes.

Thus, this work intended to select the bleaching more effective in removing color from real textile effluents by jar-test method.

Were used in this study, the real wastewater of three textile companies (A, B and C) and another that it was a mixture of a textile effluent with sewage. The collection of samples were carried out over twelve weeks in the respective companies and Station of Wastewater Treatment Plant (WWTP) where that mixture of sewage was treated. The bleachers that were tested are 9 products of Quimitécnica, among which, Superfloc C-592 and Optifloc 340 in solution with PAX 18, BWD 01 and Sinorfloc DSM, the WWTP was used by a bleaching called product X. at the companies the bleaching used call product F and X.

Initially, we studied the tests for coagulation / flocculation with the effluent collected from the WWTP. The tests were performed with bleaching of Quimitécnica and, after analyzing its behavior before the real effluent, compared the results with those obtained in tests with the currently used in the WWTP (product X). The best results were obtained with the bleaching 340/18/55, at 10th week, with a percentage removal of total suspended solids (TSS) of 96%, 91% in chemical oxygen demand (COD) and 87% in color. For the treatment and disposal of sludge, this bleaching showed a total cost of € 28,892.46, while with the product X the total cost was € 32,471.68.

With regard to the effluent of company A, the bleachings tested (product F, X, R, 340/18/10, 340/18/25, 92/18/50, 340/18/55, BWD 01, 340 and Sinor Floc), that one which led to better results was also the 340/18/55. Despite not reaching a large percentage of TSS removal, (19%) was achieved good rates of removal in the other parameters (82% for color and COD). The sludge volume index, SVI, obtained (23 ml/l) was higher than that of other bleaching, indicating its greater capacity to remove.

With regard to company B, its effluent presented major difficulties of clearing, it was not possible to identify only one of the best performing bleaching. Thus it is considered that the possible products to remove the color of the effluent of this company would be the product F, 340/18/55 and 340/18/25.

For the effluent from Company C, and since the conditions of sampling didn't produce a representative sample, the results were not considered.

Besides the parameters mentioned above and that determined the selection of the different bleaching effluents were analyzed further in the clarified, after the tests of coagulation/ flocculation, and in the raw sewage. Determinations of pH, COD, conductivity, TSS, volatile suspended solids (VSS), alkalinity, color, phosphorus, nitrogen Kjeldhal and SVI.

It was proved that the effluent from the WWTP is easier to discolor, achieving the better removal percentages of the parameters analyzed than the effluent of companies. This is because the WWTP effluent isn't only textile effluent. The fact that it is also composed of municipal sewage causes the pH of the final effluent to be lower, making it easier to remove the parameters of the breadth of work of bleach.

Finally, it appears that none of the tests throughout the experimental work attain the desired ideal conditions: the minimum dose of bleach, a low SVI and a good clarified which means a low color value and a content of COD also low.

Key words: coagulation / flocculation; discoloration; jar-test; textil effluent

1. Índice

RESUMO.....	v
ABSTRACT	vii
1. INTRODUÇÃO.....	1
1.1 Objectivos	2
1.2 Caracterização do sector	2
1.2.1. A indústria têxtil em Portugal.....	3
1.2.2. Processo produtivo do sector têxtil.....	4
2. ESTADO ACTUAL DE CONHECIMENTOS	7
2.1. Problema ecológico.....	7
2.2. Alternativas Tecnológicas	8
3. CORANTES.....	11
3.1. Classificação dos Corantes.....	11
4. COAGULAÇÃO/ FLOCULAÇÃO	13
4.1. Considerações Gerais.....	13
4.2. Matéria coloidal.....	14
4.3. Coagulantes/floculantes.....	16
4.4. Mecanismo da Coagulação/Floculação	17
5. DESCRIÇÃO EXPERIMENTAL.....	19
5.1. Locais de amostragem.....	19
5.1.1. ETAR.....	19
5.1.2. Empresa A.....	20
5.1.3. Empresa B.....	21
5.1.4. Empresa C	22
5.1.5. Calendarização das amostragens	22
5.2. Materiais e métodos.....	23
5.2.1. Materiais.....	23
5.2.2. Métodos	23
6. RESULTADOS E DISCUSSÃO	25
6.1. ETAR	26
6.1.1. 4ª Semana.....	26
6.1.2. 5ª Semana.....	28
6.1.3. 9ª Semana.....	30
6.1.4. 10ª Semana.....	33
6.2. Empresa A	36
6.2.1. 8ª Semana.....	36
6.2.2. 11ª Semana.....	38
6.3. Empresa B	42
6.3.1. 6ª Semana.....	42

6.3.2.	10ª Semana.....	45
6.3.3.	12ª Semana.....	47
7.	ANÁLISE ESTRATÉGICA E ECONÓMICA.....	51
8.	CONCLUSÕES.....	57
	PROPOSTAS DE TRABALHO FUTURO	59
	BIBLIOGRAFIA.....	61
	ANEXO I – Tipos de Corantes.....	67
	ANEXO II- Descolorantes.....	71
	ANEXO III – <i>Jar-test</i>	75
	ANEXO IV - Métodos de análise e equipamento.....	77
	IV.1 – Métodos de análise.....	77
	IV.2 – Equipamento.....	80
	ANEXO V – Resultados experimentais e calculados.....	81
	V.1 – ETAR.....	81
	V.2 – Empresa A.....	86
	V.3 – Empresa B.....	87
	ANEXO VI – Cálculos relativos à Análise Estratégica e Económica	89
	ANEXO VII – Fichas de segurança	93

Índice de Figuras

Figura 1.1 – Distribuição por distrito das empresas existentes em Portugal Continental	3
Figura 1.2 – Operações genéricas da Indústria têxtil	4
Figura 1.3 – Distribuição percentual dos resíduos sólidos por subsector da indústria têxtil	6
Figura 1.4 – Distribuição percentual dos efluentes líquidos por subsector da indústria têxtil	6
Figura 4.1– Representação esquemática de um micélio de hidróxido férrico	14
Figura 4.2 – Mecanismo de coagulação e floculação	18
Figura 5.1– Vista aérea da ETAR	19
Figura 5.2 – Pormenor de um tamisador com fibras têxteis e tanque de homogeneização	21
Figura 5.3 – Tamisador (a), Tanque de homogeneização e tubo de descarga na empresa B (b).....	21
Figura 5.4 – <i>Flow-sheet</i> evidenciando as diferentes etapas do procedimento experimental.....	24
Figura 6.1 – Nível de clarificação do efluente para os diferentes descolorantes utilizados e respectivas doses (ETAR, 4ª semana)	26
Figura 6.2 - Aspecto do efluente bruto e clarificados (ETAR, 4ª Semana)	27
Figura 6.3 – IVL para os clarificados em função dos descolorantes (ETAR, 4ª semana).....	27
Figura 6.4 – Valor de CQO obtido em função dos descolorantes utilizados (ETAR, 4ª semana).....	28
Figura 6.5 – Valor da cor obtida em função dos descolorantes utilizados (ETAR, 4ª semana).....	28
Figura 6.6 - Nível de clarificação do efluente para os diferentes tipos de descolorantes utilizados e respectivas doses (ETAR, 5ª semana)	29
Figura 6.7 – Aspecto do efluente bruto e clarificados (ETAR, 5ª semana).....	29
Figura 6.8 – IVL para os clarificados em função dos descolorantes (ETAR, 5ª semana).....	29
Figura 6.9 – Valor de CQO obtido em função dos descolorantes utilizados (ETAR, 5ª semana).....	30
Figura 6.10 - Valor da cor obtida em função dos descolorantes utilizados (ETAR, 5ª semana).....	30
Figura 6.11 - Nível de clarificação do efluente para os diferentes tipos de descolorantes utilizados e respectivas doses (ETAR, 9ª semana)	31
Figura 6.12 – Aspecto do efluente bruto e clarificados (ETAR, 9ª semana).....	31
Figura 6.13 – IVL para os clarificados em função dos descolorantes (ETAR, 9ª semana).....	32
Figura 6.14 – Valor de CQO obtido em função dos descolorantes utilizados (ETAR, 9ª semana).....	32
Figura 6.15 – Valor da cor obtido em função dos descolorantes utilizados (ETAR, 9ª semana).....	32
Figura 6.16 – Nível de clarificação do efluente para os diferentes tipos de descolorantes utilizados e respectivas doses (ETAR, 10ª semana)	33
Figura 6.17 – Aspecto do efluente bruto e clarificados (ETAR, 10ª semana).....	33
Figura 6.18 – IVL para os clarificados em função dos descolorantes (ETAR, 10ª semana).....	34
Figura 6.19 – Valor de CQO obtido em função dos descolorantes utilizados (ETAR, 10ª semana).....	34
Figura 6.20 – Valor da cor obtido em função dos descolorantes utilizados (ETAR, 10ª semana).....	34
Figura 6.21 – Percentagens de remoção da cor, CQO e SST na ETAR, na 4ª, 5ª, 9ª e 10ª semana	35
Figura 6.22 – Nível de clarificação do efluente para os diferentes tipos de descolorantes utilizados e respectivas doses (empresa A, 8ª semana)	37
Figura 6.23 – Aspecto do efluente bruto e clarificados (empresa A, 8ª semana)	37
Figura 6.24 - IVL para os clarificados em função dos descolorantes (empresa A, 8ª semana).....	37
Figura 6.25 – Valor de CQO obtido em função dos descolorantes utilizados (empresa A, 8ª semana)	38
Figura 6.26 – Valor da cor obtida em função dos descolorantes utilizados (empresa A, 8ª semana)	38
Figura 6.27 – Nível de clarificação do efluente para os diferentes tipos de descolorantes utilizados e respectivas doses (empresa A, 11ª semana)	39
Figura 6.28 – Nível de clarificação do efluente para o descolorante 340/18/55 a 200 ppm com diferentes pH's de solução (empresa A, 11ª semana)	39
Figura 6.29 – Aspecto do efluente bruto e clarificados (empresa A, 11ª semana)	40
Figura 6.30 – IVL para os clarificados em função dos descolorantes (empresa A, 11ª semana).....	40
Figura 6.31 – Valor de CQO obtido em função dos descolorantes utilizados (empresa A, 11ª semana).....	40
Figura 6.32 – Valor da cor obtida em função dos descolorantes utilizados (empresa A, 11ª semana)	40
Figura 6.33 – Percentagem de remoção obtida nas diferentes semanas referentes à cor, CQO, SST e SSV na empresa A	41
Figura 6.34 – Aspecto do efluente do tubo (1) e do tanque de homogeneização (2) (empresa B, 6ª semana)	43
Figura 6.35 – Nível de clarificação do efluente do tanque de homogeneização para os diferentes tipos de descolorantes utilizados e respectivas doses (empresa B, 6ª semana)	44
Figura 6.36 – IVL para os clarificados em função dos descolorantes (Empresa B, 6ª semana).....	44
Figura 6.37 – Valor de CQO obtido em função dos descolorantes utilizados (empresa B, 6ª semana)	45

Figura 6.38 – Valor de cor obtido em função dos descolorantes utilizados (empresa B, 6ª semana)	45
Figura 6.39 – Nível de clarificação do efluente para os diferentes tipos de descolorantes utilizados e respectivas doses (empresa B, 10ª semana)	46
Figura 6.40 – Aspecto do efluente bruto e clarificado (empresa B, 10ª semana)	46
Figura 6.41 – Nível de clarificação do efluente para os diferentes tipos de descolorantes utilizados e respectivas doses (empresa A, 12ª semana)	47
Figura 6.42 – Aspecto do efluente bruto e clarificados (empresa B, 12ª semana)	48
Figura 6.43 – IVL para os clarificados em função dos descolorantes (empresa B, 12ª semana)	48
Figura 6.44 – Valor de CQO obtido em função dos descolorantes utilizados (empresa B, 12ª semana)	48
Figura 6.45 – Valor da cor obtida em função dos descolorantes utilizados (empresa B, 12ª semana)	48
Figura 6.46 - Percentagem de remoção obtida nas diferentes semanas referentes à cor, CQO e SST na empresa B	49
Figura I.1- Fórmula orgânica do corante Vermelho Congo.....	68
Figura I.2 – Estrutura molecular do corante ácido violeta.....	69
Figura III.1 – Aparelho para ensaios de coagulação/floculação	76

Índice de Tabelas

Tabela 1.1 – Estimativas de resíduos sólidos e efluentes líquidos gerados anualmente no sector têxtil	5
Tabela 2.1- Grau de fixação e perdas no efluente para diferentes combinações de corantes/fibras	8
Tabela 2.2 – Trabalhos realizados na descoloração de efluentes têxteis utilizando diferentes técnicas.....	10
Tabela 3.1 – Tipos de corantes e destinos do mesmo	12
Tabela 4.1 – Índice de floculação de Willcomb.....	15
Tabela 5.1 – Calendarização semanal de recolha das amostras	22
Tabela 6.1 – Características do efluente bruto do tubo e do tanque de homogeneização (empresa B, 6ª semana)	43
Tabela 7.1 – Análise SWOT	51
Tabela 7.2 – Análise estrutural de PORTER	52
Tabela 7.3 – Preço dos descolorantes	53
Tabela 7.4 – Custo de descolorante gasto mensalmente.....	54
Tabela 7.5 – Custo de polímero usado nas lamas	54
Tabela 7.6 – Custo da deposição das lamas.....	55
Tabela 7.7 – Custo global do tratamento e deposição das lamas	55
Tabela V.1– Resultados calculados de SST e SSV e respectivas % de remoção	81
Tabela V.2 – Índice Volumétrico de lamas	82
Tabela V.3 – Valores da CQO e respectiva % de remoção.....	82
Tabela V.4 – Azoto de Kjeldhal e respectiva % de remoção	83
Tabela V.5 – Valores referentes à cor e respectiva % de remoção.....	83
Tabela V.6 – Valores de fósforo reactivo e respectiva % de remoção	83
Tabela V.7 – Valores da alcalinidade à fenolftaleína, total e respectiva % de remoção.....	84
Tabela V.8 – Valores dos parâmetros analisados na ETAR, 4ª semana.....	85
Tabela V.9 – Valores dos parâmetros analisados na ETAR, 5ª semana.....	85
Tabela V.10 – Valores dos parâmetros analisados na ETAR, 9ª semana.....	85
Tabela V.11 – Valores dos parâmetros analisados na ETAR, 10ª semana.....	86
Tabela V.12 – Valores dos parâmetros analisados na empresa A, 8ª semana	86
Tabela V.13 - Valores dos parâmetros analisados na empresa A, 11ª semana.....	87
Tabela V.14 – Valores dos parâmetros analisados na empresa B, 6ª semana	87
Tabela V.15 - Valores dos parâmetros analisados na empresa B, 10ª semana.....	88
Tabela V.16 - Valores dos parâmetros analisados na empresa B, 12ª semana.....	88
Tabela VI.1 – Variação mensal da quantidade da cal e da quantidade de lamas produzidas.....	91

NOMENCLATURA

AP -	Alcalinidade à Fenolftaleína	$\text{mg}_{\text{CaCO}_3}/\text{l}$
AT -	Alcalinidade Total	$\text{mg}_{\text{CaCO}_3}/\text{l}$
© -	Consumo de polímero das lamas	$\text{Kg}/\text{ton}_{\text{ lama seca}}$
Cal -	Quantidade de cal/ton lama seca	$\text{Kg}/\text{ton}_{\text{ lama seca}}$
Cd -	Custo de descolorante	€
Cmpl -	Custo mensal do polímero gasto nas lamas	€
Cor -	Cor	un Pt-Co
Cond	Condutividade	$\mu\text{S}/\text{cm}$
CQO -	Carência Química de Oxigénio	$\text{mg}_{\text{O}_2}/\text{l}$
Ct -	Custo do transporte das lamas	€/ viagem
d -	Densidade das lamas	Ton/m^3
Dd -	Dose de descolorante	ppm
Dgm -	Descolorante gasto mensalmente	kg
ζ -	Custo da Cal	€
%H -	Percentagem de humidade	%
IVL -	Índice Volumétrico de Lamas	ml/l
m_1 -	Massa do filtro	g
m_2 -	Massa do filtro com resíduo seco	g
m_3 -	Massa do filtro com resíduo seco calcinado	g
MS	Matéria Seca	kg
N -	Normalidade do ácido	mg/l
NTK -	Azoto de Kjeldhal	mg/l
P -	Fósforo total	mg/l
Pd -	Preço do descolorante	€/kg
Pc -	Preço da Cal	€/kg
Pgl -	Polímero gasto nas lamas	kg
Pp -	Preço do polímero das lamas	€/kg
Q -	Caudal mensal	m^3
SST -	Sólidos Suspensos Totais	mg/l
SSV -	Sólidos Suspensos Voláteis	mg/l
V -	Volume da toma da amostra	ml
Va -	Volume de ácido gasto	ml
Vb -	Volume de titulante gasto no branco	ml

VI -	Volume de lamas	m ³
Vta -	Volume de titulante gasto na amostra	ml

LISTA DE SIGLAS

ETAD -	Ecological and Toxicological Association of the Dyestuff Manufacturing Industry
ETAR -	Estação de Tratamento de Águas Residuais
INE -	Instituto Nacional de Estatística
INETI -	Instituto Nacional de Engenharia e Tecnologia Industrial
VLE -	Valor Limite de Emissão
DL -	Decreto-lei
HCl-	Ácido Clorídrico
H ₂ SO ₄ -	Ácido Sulfúrico

1. INTRODUÇÃO

A preservação do meio ambiente constitui cada vez mais uma preocupação a nível mundial e um desafio para a maioria das indústrias, sendo cada vez mais complexo quando se alia a economia ao ambiente. Assim, a legislação sobre substâncias tóxicas em efluentes industriais tem-se vindo a tornar cada vez mais rigorosa [1,2].

Devido ao aumento populacional e ao desenvolvimento de uma sociedade cada vez mais consumista, tem ocorrido um consumo cada vez maior de produtos de primeira necessidade. Por isso, nas últimas décadas, as questões de natureza ambiental relacionadas com a actividade produtiva têm tido uma atenção redobrada. Entre estas destaca-se o sector têxtil, responsável pela produção de tecidos e roupas, que origina um volume bastante elevado de resíduos poluidores. Esta indústria encontra-se estreitamente ligada à indústria dos corantes, uma vez que é a sua maior consumidora, existindo mais de 1 000 000 de tipos de corantes acessíveis no mercado, com mais de 7×10^5 toneladas produzidas anualmente [3,4].

Segundo o Instituto Nacional de Engenharia e Tecnologia Industrial (INETI), o sector têxtil é um dos principais sectores industriais do país e é responsável por 20% da produção industrial nacional, sendo responsável por uma grande carga de poluição. Avaliam-se em 80730 t/ano os resíduos de fibras e em 9 500 t/ano as lamas de Estação de Tratamento de Águas Residuais (ETAR) (18 454 t/ano quando todos os efluente líquidos forem tratados) [1].

Por conseguinte, a remoção da cor de efluentes têxteis tem sido alvo de grande atenção nos últimos anos, não apenas pela sua toxicidade mas também devido à sua visibilidade nos cursos de água.

A tecnologia moderna do tingimento consiste em várias etapas que são escolhidas de acordo com: a natureza da fibra têxtil, características estruturais, classificação e disponibilidade do corante para a aplicação, propriedades de fixação compatíveis com o destino do material a ser tingido, considerações económicas e muitas outras [5].

1.1 Objectivos

O principal objectivo do presente trabalho é a selecção do descolorante mais eficaz na eliminação da cor, carência química de oxigénio (CQO) e sólidos suspensos totais (SST) em efluentes têxteis, particularmente provocada pelo uso de corantes na fase do tingimento.

Os descolorantes da Quimitécnica serão testados em efluentes têxteis e num efluente doméstico misturado com efluente têxtil, na qual serão comparados com os descolorantes usados nas diferentes empresas.

Com isto, procura-se encontrar uma solução menos onerosa, na qual se obtenha, além da descoloração pretendida, o menor volume de lamas com o mínimo gasto possível de coagulante.

1.2 Caracterização do sector

No sector têxtil existe o processamento de diversos tipos de matérias-primas que podem ser de origem natural como é o caso do algodão, lã, seda, linho, ou podem ser fabricadas a partir da celulose regenerada, como é o caso da viscose e do acetato, ou podem ser totalmente de origem sintética como é o caso do poliéster e da poliamida.

Como produto final procede-se ao fabrico de vestuário, têxtil lar (tal como roupa de cama, cobertores, atoalhados, etc), têxteis técnicos (telas para pneus, lonas, etc), etc [1].

1.2.1. A indústria têxtil em Portugal

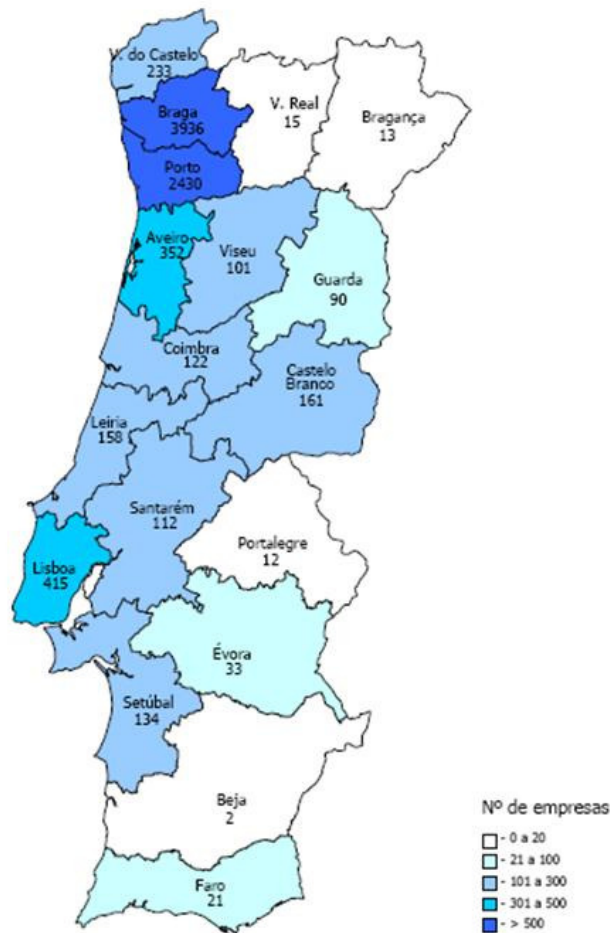


Figura 1.1 – Distribuição por distrito das empresas existentes em Portugal Continental
(Fonte: Ministério do Trabalho e da Solidariedade; 1997)

Tal como se pode observar pela Figura 1.1, o distrito de Braga e Porto detêm o maior número de empresas têxteis, seguido dos distritos de Lisboa e Aveiro.

No que respeita ao tipo de matéria prima processada, a zona de Castelo Branco e Guarda especializou-se na lã, enquanto que as regiões do Ave e do Cávado trabalham na sua maior parte no algodão. Quer no caso da lã, quer no caso do algodão, é cada vez maior a incorporação de fibras sintéticas como o poliéster, a poliamida e o acrílico, bem como de fibras artificiais como a celulose regenerada.

Embora dados fornecidos pelo INE (Instituto Nacional de Estatística) de 1997, indiquem a existência de 16 693 empresas têxteis, segundo o Ministério do Trabalho e da Solidariedade, e relativamente ao mesmo ano de 1997, estariam em actividade apenas 8 411 empresas, valor que se aproxima mais da realidade, apesar de ainda se encontrar em excesso [1].

1.2.2. Processo produtivo do sector têxtil

O processo produtivo têxtil é constituído, basicamente, por quatro etapas de processamento: produção de fio, produção de tecido, ultimação e confecção. A fase na qual há a produção dos resíduos líquidos é na ultimação; esta é a etapa mais complexa e a que envolve os mais diferenciados processos. Nesta etapa procede-se à preparação para o tingimento, ao tingimento, à estamparia, aos acabamentos químicos e aos acabamentos mecânicos.

Dependendo do tipo de matéria-prima, cada uma tem um processo específico para o seu tratamento, ou seja, o algodão tem fases que a lã e as fibras sintéticas e artificiais não têm. As várias operações podem observar-se genericamente na Figura 1.2.

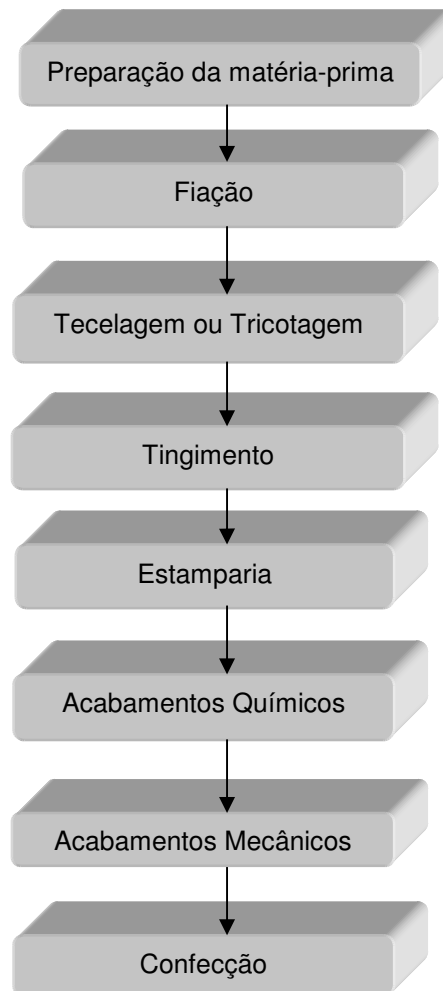


Figura 1.2 – Operações genéricas da Indústria têxtil

As cargas poluidoras variam de acordo com o processo produtivo e podem ser avaliadas em termos de Carência Química de Oxigénio (CQO). A maior carga será proveniente da etapa de tingimento, onde grande parte dos corantes não se fixa às fibras do tecido, contribuindo assim para as altas cargas poluidoras dos resíduos têxteis.

Na Tabela 1.1 apresentam-se as estimativas de resíduos sólidos e líquidos gerados anualmente em cada um dos subsectores [1].

Tabela 1.1 – Estimativa de resíduos sólidos e líquidos gerados anualmente no sector têxtil [1]

Subsector	Matéria prima processada (t/ano)		Resíduos Sólidos (t/ano)	Efluentes Líquidos ($10^3 \times m^3/\text{ano}$)	Lamas (t/ano)	Rendimento de utilização da matéria prima (%)	Outros resíduos ¹ (t/ano)	Óleos ² (m^3/ano)
Lã	Rama	24 904	1 206	700	7 000	67 ³	52 290	257
	Fio	20 070	1 088	3 914	235	95		
	Tecido e Malha	17 634	112	2	0,14	99		
Algodão	Rama	167 147	41 450	-	-	75		
	Fio	200 672	6 097	40	0,1	97		
	Tecido e Malha	215 776	1 940	36 228	10 621	99		
Fibras sintéticas e artificiais		84 700	2 560	4 979	498	97		
Confecção		207 200	26 277	1 901	100	87	59 706	249
TOTAL			80 730	47 764	18 454 ⁴		111 996	506

As Figura 1.3 e Figura 1.4 ilustram, respectivamente, as distribuições percentuais dos resíduos sólidos e águas residuais gerados por subsector da indústria têxtil [1].

¹ Os quantitativos de outros resíduos englobam: papel e cartão, plástico, metais, embalagens compósitas, sucatas e cinzas.

² Os quantitativos de óleos apresentados englobam: óleos de motores, de transmissão e de lubrificação.

³ 92% para rama de lã limpa e 50% para rama de lã suja.

⁴ Esta é a quantidade de lamas que seria gerada, caso a globalidade dos efluentes líquidos fosse tratada. No ano de 1998, apenas foram tratados cerca de 51%, dando origem a 9 500 t/ano de lamas.

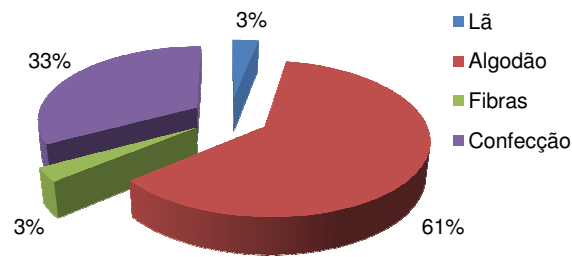


Figura 1.3 – Distribuição percentual dos resíduos sólidos por subsector da indústria têxtil [1]

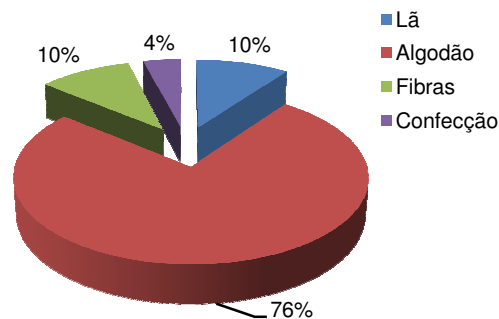


Figura 1.4 – Distribuição percentual dos efluentes líquidos por subsector da indústria têxtil [1]

Dos resíduos sólidos gerados, 94% são originados nos subsectores do algodão e da confecção, sendo o primeiro, responsável por quase o dobro da quantidade gerada pelo subsector da confecção.

No caso das águas residuais, o subsector do algodão também sobressai fortemente. Isoladamente, gera mais de 70% da totalidade dos efluentes líquidos da indústria têxtil. Os subsectores das fibras sintéticas e artificiais e da confecção são responsáveis por 10%, cada. Em conjunto, estes três subsectores totalizam 96% dos efluentes gerados [1].

2. ESTADO ACTUAL DE CONHECIMENTOS

2.1. Problema ecológico

Os resíduos sólidos do sector têxtil, de um modo geral, não são considerados perigosos (segundo um estudo realizado pela TCNINVESTE em 1997). No entanto, não existem aterros apropriados e algumas Câmaras Municipais não aceitam estes resíduos devido a problemas que existem na sua deposição. Das 80 730 t/ano de resíduos de fibras, estima-se que 54 453 t/ano são resíduos de lã, algodão e fibras sintéticas ou artificiais e 26 277 t/ano são resultantes da confecção. Segundo o INETI, a reciclagem dos restos de fio e tecidos noutras aplicações não constitui uma alternativa suficiente para o seu escoamento e identificou-se que existe uma capacidade global de reciclagem deste tipo de resíduos de cerca de 28 000 t/ano [1].

Relativamente aos resíduos líquidos o problema é mais complexo uma vez que o destino final de qualquer efluente líquido é o encaminhamento para uma linha de água.

As características dos efluentes têxteis são muito variáveis (ácidos ou alcalinos, CBO elevada e variável, corantes, produtos químicos, redutores ou oxidantes, óleos e gorduras) dependendo da etapa e do tipo de fabricação. Por exemplo, os efluentes do processo de branqueamento e da preparação de fibras possuem elevada alcalinidade e matéria em suspensão [1, 6, 7]. Os inconvenientes gerados pela descarga dos efluentes têxteis estão frequentemente relacionados com a cor remanescente, podendo causar danos à qualidade da água captada, embora, em certas circunstâncias, a cor nos cursos de água poderá ser mais uma questão de estética do que propriamente um perigo de toxicidade [5, 8]. Há poucas evidências de que os corantes encontrados nos cursos de água sejam tóxicos para os peixes e outras formas de vida. No entanto, a percepção pública da qualidade da água está extremamente influenciada pela cor, tendo o olho humano a capacidade de detectar 1 ppm de cor [9, 10]. Outros dados sugerem que cores fortes podem reduzir a penetração da luz, reduzindo significativamente o crescimento das plantas, com a diminuição da fotossíntese devido à absorvância da luz solar que entra na água [4]. É, portanto, consensual, que a presença de cor nos cursos de água se torna inestético, desagradável e normalmente está associada com contaminação [9,11].

A presença de cor nos efluentes de tinturarias sempre foi um problema difícil de resolver, que, com a exigência de roupas cada vez melhores, mais coloridas, com elevado grau de fixação em relação à luz, resistentes à lavagem e transpiração, leva a que a sua

remoção seja mais difícil. Os corantes podem ser detectados em cursos de água acima de 1,56 mg/dm³, apesar de concentrações tão baixas como 0,005 mg/dm³ serem visíveis em águas limpas do rio [12].

Esta problemática da cor nos efluentes intensificou-se particularmente a partir do momento em que se iniciou o tingimento de fibras celulósicas (mais de 50% da fibra consumida pela indústria têxtil em todo o mundo é algodão) usando corantes reactivos, devido à sua baixa fixação às fibras celulósicas.

Na Tabela 2.1 pode ver-se que 50% dos corantes reactivos usados podem ser perdidos no efluente, sendo os que têm maior perda, por outro lado, os corantes básicos são os que se perdem menos no efluente, tendo um valor máximo de 5%.

Tabela 2.1- Grau de fixação e perdas no efluente para diferentes combinações de corantes/fibras [13]

Classe dos corantes	Fibra	Grau de fixação (%)	Perda no efluente (%)
Ácidos	Poliamida	80-95	5-20
Básicos	Acrílico	95-100	0-5
Directos	Celulose	70-95	5-30
Dispersos	Poliéster	90-100	0-10
Reactivos	Celulose	50-90	10-50
Sulfurosos	Celulose	60-90	10-40
Cuba	Celulose	80-95	5-20
Complexos metálicos	Lã	90-98	2-10

2.2. Alternativas Tecnológicas

Os problemas relacionados com os efluentes provenientes do tingimento têm preocupado os industriais bem como os cientistas nas últimas décadas. Legislação cada vez mais apertada torna necessário a procura de tecnologias de tratamento cada vez mais económicas e eficazes para a minimização deste impacto. A legislação em vigor em Portugal referente às normas de descarga de águas residuais, tanto na água como no solo, estão referidas no Decreto-Lei (DL) n.º 236/98 de 1 de Agosto. Neste diploma estão definidos os Valores Limite de Emissão (VLE) para a descarga das águas residuais.

Em termos de descarga em linha de água do efluente tratado, está no âmbito estipulado pelo DL n.º 152/97 de 9 de Junho, relativo ao tratamento de águas residuais urbanas na qual aprova uma lista de identificação de zonas sensíveis, posteriormente rectificado pelo DL n.º 348/98 de 9 de Novembro e pelo DL n.º 149/2004 de 22 de Junho [13].

Muitos trabalhos têm sido sucessivamente desenvolvidos com a finalidade da remoção da cor. Na sua maior parte, estes estudos incidem em efluentes simulados, obtendo-se deste modo eficácias relevantes com as várias tecnologias aplicadas. Quando se passa para efluentes reais há uma diminuição dessa eficácia uma vez que o número de variáveis da matriz aumenta abruptamente, não sendo possível o controlo das mesmas.

Algumas das técnicas utilizadas para o tratamento deste tipo de efluentes são:

- coagulação e/ou floculação, conjugado com processos de filtração e espessamento de lamas;
- tecnologia de membranas, como a osmose inversa, a nanofiltração ou diálise;
- uso de adsorventes como o carvão activado granular, sílica ou argilas;
- tecnologias de oxidação química, incluindo o uso do reagente de Fenton com peróxido de hidrogénio (H_2O_2), uso de radiação UV, processos avançados de oxidação (UV/peróxido, UV/ozono, peróxido/ozono, peróxido, ozono ou oxidantes baseados em compostos de cloro);
- digestão anaeróbia, recorrendo a diferentes tipos de bactérias;
- oxidação bioquímica.

Alguns autores têm vindo a realizar vários estudos nesta área. Na Tabela 2.2 estão referenciados alguns exemplos de trabalhos realizados por diferentes autores.

Devido à natureza do efluente a ser tratado, é pouco provável que apenas uma tecnologia permita o total tratamento do efluente, possibilitando que a maior parte da água obtida seja reutilizada. Estudos recentes propõem o uso de combinações de processos para a obtenção de resultados mais eficientes no tratamento de efluentes [14,15].

2- Estado Actual de Conhecimentos

Tabela 2.2 – Trabalhos realizados na descoloração de efluentes têxteis utilizando diferentes técnicas

Autor	Técnica	Bibliografia
Duk Jong, <i>et al</i> , 2005	Um processo de coagulação e floculação foi aplicado para o tratamento de um efluente com elevada concentração de corantes reactivos. Um floculante sintético foi aplicado, sob condições ácidas a um coagulante inorgânico no efluente da tinturaria. O floculante foi testado em quatro tipos de corantes reactivos (efluente simulado) e num real proveniente de uma indústria local de tinturaria.	[16]
Alinsafi, 2006	A fotocatalise com dióxido de titânio foi aplicado a soluções de corantes reactivos puros, tal como a efluentes têxteis, contendo os mesmos corantes, sob radiação solar e UV. Nas soluções sob radiação UV a % de descoloração foi mais elevada do que as soluções sob radiação solar.	[17]
Sureyya Meriç, 2003	Usando o processo de oxidação de Fenton foi removido o corante Reactive Black 5 (RB5) de um efluente simulado. A remoção da cor andou por volta dos 99% e a quantidade necessária de H ₂ O ₂ pareceu estar relacionada com o valor da CQO inicial da amostra. A toxicidade foi removida completamente para cada uma das concentrações de RB5 em condições óptimas de remoção.	[18]
D. Georgiou, 2003	Uma técnica de digestão anaeróbica foi aplicada a soluções aquosas de corantes reactivos e efluentes têxteis de algodão com o objectivo da eliminação da cor. Foi utilizado um reactor batch anaeróbio com jacto de água aclimatizado e bactérias consumidoras de acetato, provenientes de um digestor anaeróbio de um efluente municipal.	[8]
J. Lee <i>et al</i> , 2006	Testaram os processos de coagulação-floculação e adsorção, independentes e acoplados e concluíram que os resultados obtidos com os processos combinados foram mais eficientes com uma remoção de 99,9% dos corantes estudados.	[19]
S. Papic <i>et al</i> 2004	Combinaram os processos de coagulação-floculação e adsorção, em que obtiveram remoção de 99,9% para os corantes reactivos analisados e remoções superiores a 90% para carbono orgânico total e CQO.	[20]

3. CORANTES

A tecnologia moderna de tingimento consiste numa série de etapas que são escolhidas de acordo com a natureza da fibra têxtil, características estruturais, classificação, disponibilidade do corante para a aplicação, propriedades de fixação compatíveis com o destino do material a ser tingido, considerações económicas e muitas outras [5].

As operações que constituem a fase do tingimento consistem na montagem, a fixação e o tratamento final. A fixação do corante à fibra é feita através de reacções químicas, da simples solubilização do corante, ou de derivados gerados. De seguida são feitas sucessivas lavagens para eliminar o excesso de corantes e produtos químicos presentes no material a tingir, seja ele rama, fio, tecido, malha ou produto acabado [1,5].

Os corantes são caracterizados por dois grupos principais: um grupo cromóforo que é responsável pela cor, e por um grupo funcional que permite a fixação nas fibras do tecido [21].

3.1. Classificação dos Corantes

Um corante é toda a substância que adicionada a outra altera a cor desta. São solúveis ou dispersáveis em água, tendo afinidade com as fibras de modo a promover a cor nestas [22].

Os corantes podem ser classificados de acordo com a sua estrutura química ou conforme as suas propriedades e aplicações. Alguns exemplos de corantes classificados de acordo com a estrutura química são enumerados de seguida:

- Azóicos, azínicos, acrínicos, antraquinónicos, de difenilmetano, de indaminas e indofenóis, indigóides, indigosóis, ftalocianina, nitrados, nitrosados, oxazínicos, reactivos, sulfurados, polimetínicos, triarilmetano, xanténicos triazínicos [23].

Uma classificação deste tipo é muito complexa para ser utilizada correntemente, por isso, a classificação mais usada é baseada nas propriedades e aplicações dividindo-se em:

- Corantes solúveis em água
 - Aniónicos: directos, ácidos, de mordente, metalizados, reactivos, etc.
 - Catiónicos ou básicos.
- Corantes insolúveis na água: de cuba, sulfurados, azóicos, plastossolúveis, etc.
- Corantes para gorduras e vernizes [23].

As diferentes categorias em que são divididos os corantes em termos das propriedades e aplicações são apresentadas no anexo I.

Na Tabela 3.1 apresenta-se em resumo os diferentes tipos de corantes utilizados na indústria têxtil e respectivas fibras que tingem.

Tabela 3.1 – Tipos de corantes e destinos do mesmo

Tipos de corantes	Principal destino do corante
Ácidos	Couro, fibras sintéticas (nylon) e fibras naturais de lã e papel.
Azóicos	Fibras naturais de algodão e fibras sintéticas de poliéster.
De cuba	Fibras naturais de algodão.
Directos	Fibras naturais de algodão, fibras artificiais de viscose, couro e papel.
Dispersos	Fibras sintéticas (poliéster, nylon) e fibras artificiais de acetato e viscose.
Reactivos	Fibras naturais de algodão e lã, fibras artificiais de viscose, couro e papel.
Sulfurosos	Fibras naturais de algodão.

Tal como já foi referido, a cor do efluente têxtil é um dos grandes problemas desta indústria. Estima-se que 15% da produção mundial de corantes é perdida para o meio ambiente durante a síntese, processamento ou sua aplicação. Contudo a principal perda corresponde à incompleta fixação dos corantes durante a etapa de tingimento das fibras têxteis. De todos os corantes utilizados cerca de 30% são referentes a corantes reactivos, onde grande parte deles são transformados em resíduos devido ao seu baixo grau de fixação em fibras celulósicas, quando comparado com os outros corantes, e baixa remoção destes corantes em tratamentos biológicos [29].

A aplicação de corantes têxteis à base de enxofre, do tipo disperso e outros com elevada insolubilidade, apesar de produzirem efluentes que podem ser removidos mais facilmente, envolvem, muitas vezes substâncias secundárias que demonstram elevados problemas ambientais devido à sua toxicidade.

A Ecological and Toxicological Association of the Dyestuff Manufacturing Industry (ETAD), uma associação internacional fundada em 1974 com o objectivo de minimizar os possíveis danos ao homem e ao meio ambiente, tem levado a cabo grandes esforços na fiscalização da produção de corantes sintéticos. Para isto, a ETAD divulga artigos periódicos identificando os potenciais riscos causados por corantes específicos e seus intermediários.

Os riscos toxicológicos e ecológicos dos corantes são avaliados envolvendo o grau de estrutura, solubilidade, possíveis interações e avaliação da relação risco/custo/benefício [5].

4. COAGULAÇÃO/ FLOCULAÇÃO

No presente capítulo pretende-se dar uma visão global e simultaneamente simplificada do processo de coagulação/ floculação, uma vez que foi este o processo de tratamento que se utilizou no estudo realizado.

4.1. Considerações Gerais

As partículas contidas na água podem estar presentes em suspensão ou dissolvidas. Os sólidos dissolvidos podem ser a dureza (sais de cálcio e magnésio), o ferro e o manganês não oxidados. As partículas em suspensão podem ser grosseiras, capazes de flutuar ou decantar facilmente quando a água está em repouso, ou então coloidais, apresentando-se na forma de óxidos e hidróxidos de alguns metais como o ferro e manganês, argila, bactérias, óleos e gorduras.

As partículas coloidais de dimensões entre 0,001 a 1 μm , não sendo portanto visíveis a olho nu, encontram-se estabilizadas por uma série de cargas eléctricas superficiais do mesmo sinal que geram entre si repulsão electrostática. Uma vez que este fenómeno impede o choque entre as partículas, não existe tendência natural para que as partículas formem agregados de maiores dimensões designados por flocos [6,7].

A **coagulação** é, por definição, a desestabilização dos colóides por neutralização das forças que os separam; pode conseguir-se por adição de coagulantes químicos e por aplicação de energia de mistura, ou seja, tem por objectivo agregar as partículas que se encontram em suspensão e algumas que se encontram dissolvidas, em partículas maiores que possam ser removidas por decantação ou filtração.

À agregação das partículas desestabilizadas, que, ao encontrarem-se em contacto umas com as outras dão lugar à formação de flocos capazes de serem retidos numa fase posterior do tratamento de água, dá-se o nome de **floculação** [24].

Utilizam-se dois processos para estabelecer o valor óptimo de pH e da dosagem de coagulante.

- *Jar-test* – em que se varia o pH e a dosagem de coagulante para atingir as condições óptimas de operação;
- Controlo do potencial zeta – proposto por Riddick, no qual se adiciona coagulante até se atingir um potencial zeta de zero.

4.2. Matéria coloidal

As partículas de tamanho superior a 10 μm são visíveis a olho nu e consideram-se sólidos sedimentáveis. No intervalo de 10 a 100 μm são considerados turvação e abaixo de 10 μm são considerados colóides.

Os colóides dividem-se em duas categorias distintas conforme a sua afinidade com a água:

- Hidrofóbicos (que repelem a água) – o caso da maior parte das argilas naturais que não possuem estabilidade na presença de electrólitos, coagulando facilmente;
- Hidrofílicos (com grande afinidade para a água) – o caso de produtos orgânicos corados que podem reagir quimicamente com o coagulante utilizado no processo de tratamento, a água absorvida retarda a floculação.

Têm-se postulado diversas teorias para descrever o fenómeno da repulsão entre as partículas coloidais.

A partícula coloidal é constituída por um núcleo central insolúvel. Esta superfície adsorve os iões do meio envolvente, criando uma superfície carregada electricamente. Assim, esta carga eléctrica atrairá iões de carga oposta que formará a camada de adsorção fixa. Os restantes iões de carga oposta aos adsorvidos na superfície ocuparão uma camada difusa. À união das duas camadas chama-se camada dupla como se pode ver pela Figura 4.1 que representa um micélio de hidróxido férrico [25].

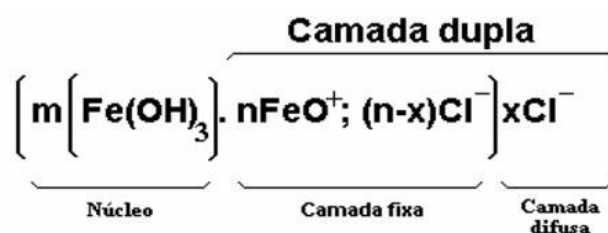


Figura 4.1– Representação esquemática de um micélio de hidróxido férrico

À diferença de potencial existente entre o núcleo e a camada dupla do colóide e o seio da solução fora da influência da partícula dá-se o nome de potencial zeta (ζ), está relacionado com a espessura da dupla camada, medindo o potencial de uma partícula em movimento livre num líquido. O conhecimento do potencial zeta é de grande importância nos processos de clarificação da água pois quanto maior for o seu valor absoluto, maior será a

carga superficial da partícula. A adição de coagulantes tende a diminuir o potencial zeta aumentando a probabilidade de colisões, pois fornecem as cargas de sinal contrário para atenuar ou eliminar esse potencial [25, 26].

A coagulação pode decorrer a um potencial baixo sem a necessidade de completa neutralização (ponto isoelétrico da partícula coloidal). Se for adicionado demasiado coagulante as partículas ficam carregadas com sinal contrário (ao inicial) e podem voltar a dispersar-se no líquido formando de novo uma suspensão estável. Portanto, o tratamento prévio dos colóides, tendo em vista a sua separação por precipitação implica duas etapas sequenciais:

- Desestabilização (as teorias baseiam-se na química coloidal e de superfícies);
- Transporte de núcleos microscópios para formar agregados densos (a teoria baseia-se na mecânica de fluidos) [27].

Willcomb classificou os flocos formados, por meio um índice que os caracteriza e descreve o seu comportamento ao longo do tratamento e consequente sedimentação, tal como se pode ver na Tabela 4.1 [28].

Tabela 4.1 – Índice de floculação de Willcomb [28]

Número do índice	Descrição
0	Floco coloidal. Nenhum sinal de aglutinação.
2	Floco muito pequeno, quase imperceptível ao observador.
4	Disperso. Floco bem formado e uniformemente bem distribuído. (sedimentação lenta)
6	Floco de tamanho relativamente grande. Precipitação lenta.
8	Floco que se deposita fácil e quase completamente.
10	A deposição do floco é completa.

A baixas temperaturas o floco forma-se lentamente e em partículas finas. A uma temperatura moderada forma-se mais rápido e de forma satisfatória [28].

O crescimento dos flocos durante a aglomeração das partículas coloidais ocorre basicamente em dois estágios, conhecidos como floculação pericinetica e ortocinetica.

A **floculação pericinetica** ocorre quando a colisão entre as partículas se deve ao seu movimento aleatório browniano. O tempo que as partículas levam a crescer até que não se faça sentir mais o movimento browniano depende da frequência das colisões. A

oportunidade para colisão das partículas proporcionada a cada uma sozinha, é proporcional à concentração das partículas, assim, a floculação pericinetica é mais rápida em suspensões concentradas do que em diluídas.

O tempo levado para completar a fase da floculação pericinetica é menor do que um minuto. Esta floculação é resultante apenas da adição de químicos.

A **floculação ortocinetica** é conseguida pela adição de químicos e por introdução de energia (agitação) no meio. O grau de floculação depende da natureza da partícula, do tamanho e concentração, e gradiente de velocidade com a água.

Têm sido estudados vários modelos matemáticos acerca dos efeitos de alguns destes factores. Sabe-se que alguns dos parâmetros não podem, na prática, ser quantificados e algumas suposições são idealistas.

Um dos modelos, assume que se duas partículas estão suficientemente juntas, elas colidem e formam uma partícula maior. Com isto, foi definido uma zona de influência das partículas em que, quando as duas partículas colidem dentro dessa zona de influência ficam aglomeradas [29].

4.3. Coagulantes/floculantes

Para a escolha de um coagulante há que ter em conta para além do custo específico, a sua eficácia na remoção da cor, turvação e concentração de compostos orgânicos.

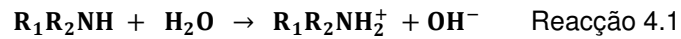
O sulfato de alumínio, aluminato de sódio, cloreto férrico, sulfato férrico e sulfato ferroso são alguns dos coagulantes inorgânicos mais utilizados e têm a enorme vantagem de actuar simultaneamente como coagulantes e floculantes. Em solução, estes agentes formam espécies complexas hidratadas e carregadas positivamente ($\text{Fe}(\text{H}_2\text{O})_6^{3+}$ e $\text{Al}(\text{H}_2\text{O})_6^{3+}$). No entanto, têm o inconveniente de serem muito sensíveis a variações do pH da solução. Se este não se encontra no intervalo adequado a clarificação é pouco efectiva e pode solubilizar o ferro ou o alumínio originando eventuais problemas no processo. O mais utilizado é o sulfato de alumínio embora tenha o inconveniente de, as lamas obtidas conterem hidróxido de alumínio, podendo gerar inconvenientes na sua deposição.

A utilização de polímeros orgânicos sintéticos na desestabilização dos colóides está muito difundida. Estes são designados por polielectrólitos, ou seja, são polímeros que contêm grupos ionizáveis como por exemplo grupos carboxil, amino e sulfónico. Conforme o grupo ionizável existem polielectrólitos aniónicos, catiónicos, e anfotéricos como é o caso das proteínas; os não iónicos são polímeros sem grupos ionizáveis.

A capacidade que um polímero tem para funcionar como floculante depende da sua tendência para se ligar à superfície da partícula coloidal, sendo por isso polielectrólitos específicos. As ligações poderão efectuar-se entre os grupos funcionais do polímero e

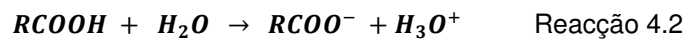
pontos específicos do colóide, tornando-se importante o peso molecular e o grau de ramificação do polímero. Todavia, as características da solução também são importantes como por exemplo o pH que poderá afectar a carga do polielectrólito e a alcalinidade [25].

Os polielectrólitos catiónicos são vulgarmente poliaminas que se hidrolizam.



Uma vez que a hidrólise produz hidróxido, a pH elevado o equilíbrio desloca-se para a esquerda e o polímero torna-se não iónico.

Os polímeros aniónicos incorporam na sua estrutura grupos carboxilo que se hionizam em água.



A um pH baixo o equilíbrio é deslocado para a esquerda e transforma o polímero aniónico em não iónico. Por isso, normalmente, usam-se polímeros catiónicos a pH baixo e os aniónicos a pH elevado [27].

A escolha de um coagulante orgânico ou inorgânico e a dose óptima só podem ser realizadas experimentalmente. As teorias de desestabilização de colóides não estão suficientemente desenvolvidas para permitir tal selecção sem o recurso a ensaios laboratoriais.

4.4. Mecanismo da Coagulação/Floculação

O mecanismo pelo qual os coagulantes orgânicos sintéticos removem a cor dos efluentes residuais é descrito em termos da teoria de atracção electrostática entre as cargas opostas dissolvidas no efluente e as moléculas de polímero. Os corantes reactivos possuem uma carga residual negativa na sua forma hidrolisada. Os polímeros são grupos carregados positivamente, que fornecem as cargas contrárias para a interacção de modo a ocorrer a precipitação.

A produção quase instantânea de partículas coloridas muito pequenas, que têm um crescimento lento até sensivelmente aos 2 mm de diâmetro, denomina-se de precipitação. Estas partículas, uma vez desenvolvidas têm pouca força e são logo quebradas quando se encontram perante alguma perturbação significativa.

Para a maior parte dos processos de separação sólido/líquido as partículas maiores têm que ter energia e força suficientes para subsistir às condições adversas do meio

envolvente. Este aumento da energia ao floco pode ser dada para precipitar aglomerados que, com agitação adequada e o uso de floculantes produz flocos estáveis até aproximadamente os 4 mm de diâmetro. A Figura 4.2 refere-se a este processo [14].

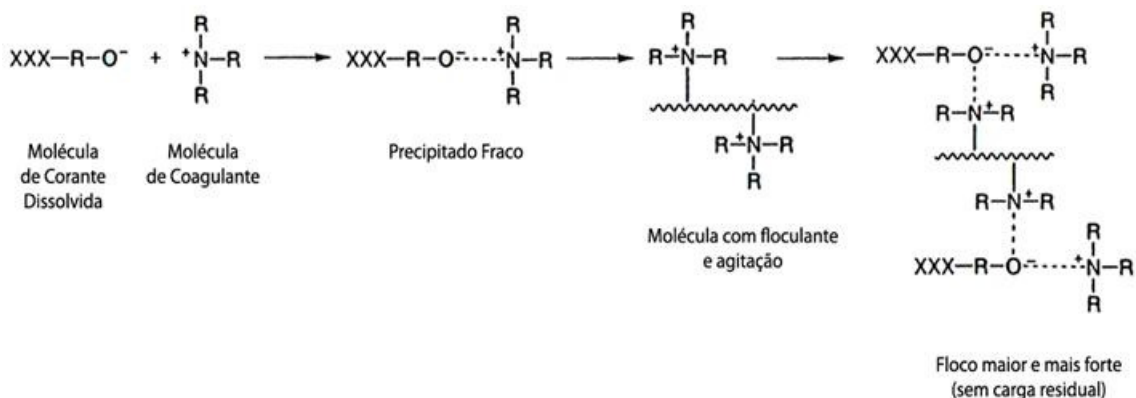


Figura 4.2 – Mecanismo de coagulação e floculação associado a partículas de corantes reactivos [14]

Os ensaios do tipo *Jar-test* são ensaios à escala reduzida na qual se reproduzem as condições segundo as quais é levado a cabo o tratamento físico-químico de águas residuais. A sua conveniência reside no facto de permitir testar métodos de tratamento passíveis de utilização prática, de um modo simples, expedito e pouco dispendioso [14].

Estes ensaios estão directamente relacionados com os mecanismos de coagulação e floculação; a sua aplicação pretende determinar os valores mais adequados para os parâmetros que influenciam directamente aqueles fenómenos.

Assim, procura-se definir por via experimental:

- O tipo de coagulante;
- Os tempos de coagulação e floculação indispensáveis à obtenção de flocos com elevada massa específica e a duração da sedimentação para uma separação sólido-líquido eficaz e completa.
- A gama de pH e as concentrações de coagulante que maximizam a remoção da carga poluente, com a minimização da quantidade de lamas;

5. DESCRIÇÃO EXPERIMENTAL

5.1. Locais de amostragem

Para a realização do trabalho foi necessário proceder à recolha de efluentes para se investigar a capacidade de remoção da cor dos diferentes produtos descolorantes face a este tipo de efluentes. Os efluentes foram recolhidos numa ETAR e em três empresas têxteis (A, B e C), que em seguida se passam a descrever.

5.1.1. ETAR

A **ETAR** situa-se na zona de Barcelos e recebe efluente industrial têxtil e efluente doméstico. Na Figura 5.1 apresenta-se uma vista aérea da ETAR [30].



Figura 5.1– Vista aérea da ETAR

O afluente bruto dá entrada na ETAR e distribui-se por dois canais equipados com tamisadores para a retenção de resíduos de maiores dimensões, e um terceiro com uma grade de limpeza manual. Segue para dois desarenadores-desengorduradores rectangulares para a remoção das areias e gorduras, equipados com sistemas de insuflação de ar permitindo a separação de gorduras, com raspadores de fundo e de superfície para a remoção dos sólidos sobrenadantes e dos sólidos sedimentados (é neste local que é recolhido o efluente para posterior ensaio). Na zona de saída deste tanque é aplicado um descolorante.

As águas residuais passam depois para um tanque de homogeneização, equipado com 5 arejadores, no qual é efectuada a regularização dos caudais e a equalização das cargas.

O efluente é depois repartido por duas linhas de tratamento físico-químico no qual é adicionado novamente coagulante/floculante numa câmara de mistura rápida, passando depois para uma de mistura lenta.

À saída do tratamento físico-químico as águas são distribuídas por dois decantadores primários, com raspadores de fundo e de superfície. Em seguida segue, graviticamente, para dois leitos percoladores com enchimento em plástico para suporte do biofilme responsável pelo tratamento biológico.

Por fim, o efluente dos leitos percoladores é, maioritariamente, transferido para os decantadores secundários e posteriormente descarregado no rio Cávado, enquanto o restante é recirculado para a caixa repartidora de caudais.

As lamas formadas, provenientes dos decantadores primários e secundários, são tratadas em conjunto com as lamas biológicas. São bombeadas para um espessador gravítico, desidratadas em filtros de banda ou em centrífuga e por último são estabilizadas com cal viva, para depois serem depositadas em aterro ou encaminhadas para valorização agrícola.

A recolha do efluente para realização dos ensaios e análise é feita na zona de saída do tanque desengordurador-desarenador, antes da adição do descolorante.

5.1.2. Empresa A

A **empresa A**, situada no concelho de Guimarães, produz atoalhados, por isso o tingimento é, na sua maior parte, em algodão, usando quase exclusivamente corantes reactivos (informação dada pela empresa). Relativamente ao tratamento do efluente, esta empresa não usa qualquer tipo de descolorante, fazendo apenas o acerto do pH e o controlo do caudal para ser enviado para a ETAR mais próxima.

O efluente é enviado por um tubo para uma zona com um tamisador, na qual se procede à remoção de sólidos em suspensão (resíduos de fibras) que se encontrem na água de tingimento. A água residual passa depois para um tanque de homogeneização que também recebe as águas de lavagem, sendo neste tanque que se procede ao acerto do pH. A amostragem é realizada à saída deste tanque.

A Figura 5.2 representa o tamisador em funcionamento e o tanque de homogeneização para o qual o efluente é enviado.



Figura 5.2 – Pormenor de um tamisador com fibras têxteis e tanque de homogeneização

5.1.3. Empresa B

A **empresa B**, situada no concelho de Barcelos, exerce a sua actividade de enobrecimento de malhas, actuando na preparação, tingimento e acabamento. O efluente é encaminhado para a ETAR no terreno industrial, é tratado e tem como destino final o rio Cávado.

Inicialmente, procedeu-se à recolha do efluente no tubo que vinha directamente da fábrica, mas como a amostra dependia do que estivesse a ser descarregado no momento da amostragem não se considerou uma amostra representativa (Figura 5.3.b). Assim, o outro local possível na recolha da amostra para a realização dos ensaios foi no tanque de homogeneização. No tanque de homogeneização é feita a adição de descolorante e apesar de na amostra recolhida existir alguma formação de lamas, ainda tinha muita cor, por isso considerou-se este ponto de amostragem válido.



(a)



(b)

Figura 5.3 – Tamisador (a), Tanque de homogeneização e tubo de descarga na empresa B (b)

5.1.4. Empresa C

A **empresa C**, situada no concelho de Barcelos, centra a sua actividade no tingimento, acabamento e confecção.

O efluente da empresa é tratado na ETAR existente no terreno industrial, sendo depois descarregado para o rio Cávado. O efluente do tingimento e das lavagens é enviado para um tanque de homogeneização após passagem por um tamisador, assegurando deste modo a retenção dos resíduos de fibra. Em seguida é enviado para o tanque de homogeneização por um canal de Parshall. Neste tanque realiza-se a recirculação de lamas e é adicionado o descolorante.

Os dois possíveis locais para a amostragem situam-se a montante do canal de Parshall ou no tanque de homogeneização.

A recolha do efluente directamente do canal de Parshall origina uma amostra pouco representativa, pois dependia do que estivesse a ser descarregado nesse momento. Quando o efluente se recolhia do tanque de homogeneização, devido à injeção de descolorante e à recirculação das lamas, o efluente já se encontrava clarificado.

Assim, e após se efectuarem análises ao efluente em ambos os locais, excluiu-se esta empresa pois, tal como referido anteriormente, as condições de amostragem não eram representativas.

5.1.5. Calendarização das amostragens

A recolha das amostras foram feitas em semanas alternadas de modo a que se conseguisse obter diferentes condições climáticas e assim testar a eficácia do descolorante nas diferentes condições que os efluentes se encontravam.

Na Tabela 5.1 apresenta-se um diagrama com a recolha semanal das amostras nas diferentes empresas, ao longo das 12 semanas de trabalho experimental.

Tabela 5.1 – Calendarização semanal de recolha das amostras

	Semana											
	1 ^a	2 ^a	3 ^a	4 ^a	5 ^a	6 ^a	7 ^a	8 ^a	9 ^a	10 ^a	11 ^a	12 ^a
ETAR	■	■		■	■				■	■		
A								■			■	
B						■				■		■
C			■				■					

5.2. Materiais e métodos

Nos ensaios de coagulação/floculação realizados utilizaram-se diferentes polímeros que, indistintamente de serem coagulantes ou floculantes, serão denominados por descolorantes.

5.2.1. Materiais

Para a realização dos ensaios foram utilizadas várias amostras de efluentes que foram recolhidas nas empresas A, B e C e na ETAR, nos locais supracitados.

Com as amostras de efluente recolhidas testaram-se diferentes descolorantes e doses dos descolorantes. Os descolorantes da Quimitécnica utilizados foram: uma solução de Superfloc C 592 com Pax 18⁵, uma solução de Optifloc 340 com Pax 18⁶, Lubro floc Eco, Optifloc PD 420⁷, 325 e 140, Superfloc C-502, BWD 01 e o Sinor Floc DSM. Os descolorantes de outras empresas serão denominadas por produto X, F e T. As doses testadas situaram-se entre 50 e 300 ppm.

As informações relativas aos descolorantes utilizados podem ser consultadas no anexo II.

5.2.2. Métodos

Relativamente ao efluente recolhido na ETAR, comparou-se o produto X (usado actualmente na ETAR) com os descolorantes da Quimitécnica.

No que diz respeito à empresa A, que actualmente não está a efectuar qualquer tipo de tratamento ao seu efluente, comparou-se o produto F e X com os descolorantes da Quimitécnica.

Com as amostras de efluente da empresa B, e, apesar desta utilizar o produto T, a comparação foi feita entre o produto F e os descolorantes da Quimitécnica, visto que não se conhecia a concentração da solução de descolorante T utilizada.

Por fim, relativamente à empresa C, que faz tratamento com o produto F, comparou-se o desempenho deste produto com os da Quimitécnica, no que diz respeito ao tratamento do seu efluente.

Os ensaios foram efectuados segundo a metodologia *Jar-test*, referida no anexo III.

⁵ Simplificadamente representado por 92/18/25 que significa que a solução contém 25% de PAX 18 e 75% de C-592, 92/18/10 e 92/18/50, dependente da quantidade de PAX 18 adicionada;

⁶ Simplificadamente representado por 340/18/5 que significa que a solução contém 5% de PAX 18 e 95% de optifloc 340, 340/18/10, 340/18/55 e 340/18/25, dependente da quantidade de PAX 18 adicionada;

⁷ Referenciado apenas pelo número no decorrer do relatório.

Na Figura 5.4 pode-se observar as diferentes etapas do procedimento experimental.

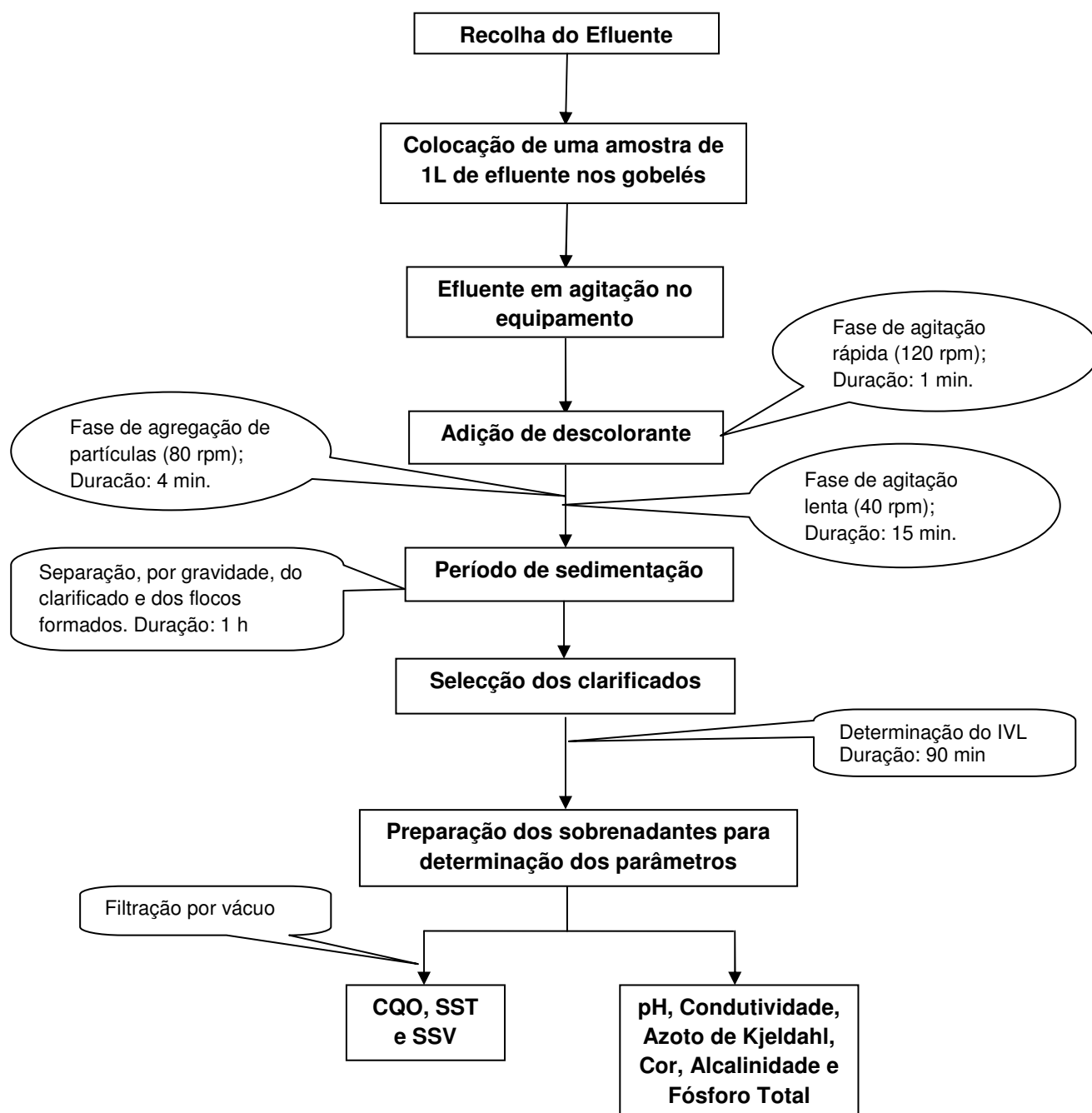


Figura 5.4 – Flow-sheet evidenciando as diferentes etapas do procedimento experimental

Após os ensaios de coagulação/floculação foram analisados vários parâmetros no efluente bruto e no clarificado obtido tais como: pH, condutividade, temperatura, CQO, cor, sólidos suspensos totais (SST), sólidos suspensos voláteis (SSV), índice volumétrico de lamas (IVL), Azoto de Kjeldahl (NTK), fósforo (P) e alcalinidade total (AT).

Os métodos analíticos utilizados na determinação dos parâmetros referidos estão descritos no anexo IV.

6. RESULTADOS E DISCUSSÃO

No presente capítulo procede-se à análise e discussão dos resultados obtidos nos ensaios de coagulação/floculação. Os resultados estarão divididos por empresas e dentro destas por semanas.

Os resultados são apresentados da seguinte forma: é evidenciado o nível de clarificação obtido com os descolorantes testados na respectiva semana; posteriormente, é comparado o aspecto do efluente bruto com os clarificados que obtiveram melhor nível de clarificação; de seguida compara-se o Índice Volumétrico de Lamas (IVL's) dos efluentes melhores clarificados (ao fim de 90 min); por fim, os valores de CQO e de cor dos diferentes clarificados são analisados em função dos descolorantes. Os restantes parâmetros analisados bem como os exemplos de cálculo encontram-se tabelados no anexo V.

A organização dos resultados desta forma tem como principal objectivo facilitar a sua interpretação, de modo a que se chegue à conclusão de qual(is) o(s) ensaio(s) que permite(m) obter uma melhor clarificação, um menor valor de CQO e de cor e a menor produção de lamas.

A quantidade de lamas formadas nas ETAR's é, grande parte das vezes, a questão mais pertinente, pois quanto maior for a quantidade de lamas formadas, maior é a quantidade de lamas a tratar e por conseguinte maior será o custo para a sua remoção, quer sejam enviadas para valorização agrícola, compostagem ou aterro. A situação ideal será conseguir-se atingir os objectivos (bom clarificado e baixo valor dos diferentes parâmetros referidos) usando a menor quantidade de descolorante possível, pois isso trará benefícios económicos para as empresas que têm de efectuar o tratamento dos seus efluentes.

Na análise do nível de clarificação do efluente foi utilizada uma escala de 0 a 10, em que o valor 0 corresponde à não ocorrência de clarificação e 10 a muito boa clarificação.

A percentagem de remoção da CQO, da cor e dos SST é apresentada no final das semanas, de modo a que se consiga fazer uma análise global dos descolorantes utilizados naquela empresa.

Os valores dos parâmetros obtidos são comparados com os VLE referidos no DL n.º 236/98 de 1 de Agosto. É de referir que o tratamento efectuado se enquadra nos *pré-tratamentos* e, desse modo, alguns dos parâmetros analisados não se encontram abaixo do VLE, mas poderão vir a ser reduzidos num tratamento posterior.

6.1. ETAR

Os resultados das análises realizadas na 1^a e 2^a semana com efluente recolhido na ETAR não serão apresentados visto que, estas duas semanas serviram para aprendizagem e ensaio da técnica realizada (metodologia *Jar-test*). Portanto, apenas serão apresentados resultados relativos a este efluente de amostras recolhidas na 4^a, 5^a, 9^a e 10^a semanas, tal como se pode ver na Tabela 5.1.

6.1.1. 4^a Semana

O efluente recolhido nesta semana apresentava uma cor castanha/esverdeada bastante carregada e muito baça. A cor no efluente bruto não é visível quando se procede à diluição de 1:20. O valor do pH é de 8,70 e a condutividade é de 2 810 $\mu\text{S}/\text{cm}$.

Nestes ensaios foram utilizados os descolorantes 92/18/25, 340/18/5, 92/18/50, 420, 325, 340 e 140 da Quimitécnica que tinham como termo de comparação o descolorante usado na ETAR (produto X).

Os resultados quanto ao nível de clarificação obtida são apresentados na Figura 6.1.

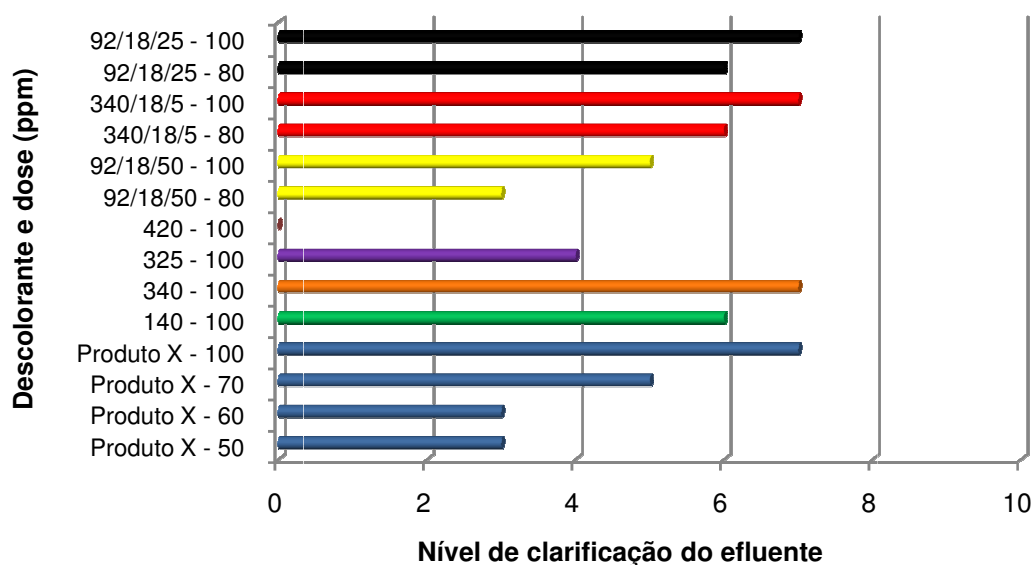


Figura 6.1 – Nível de clarificação do efluente para os diferentes descolorantes utilizados e respectivas doses (ETAR, 4^a semana)

Para a caracterização do efluente tratado foram utilizadas as amostras com um nível de clarificação do efluente igual a 7, correspondendo a boa clarificação. O aspecto do efluente bruto e dos clarificados obtidos são representados na Figura 6.2.

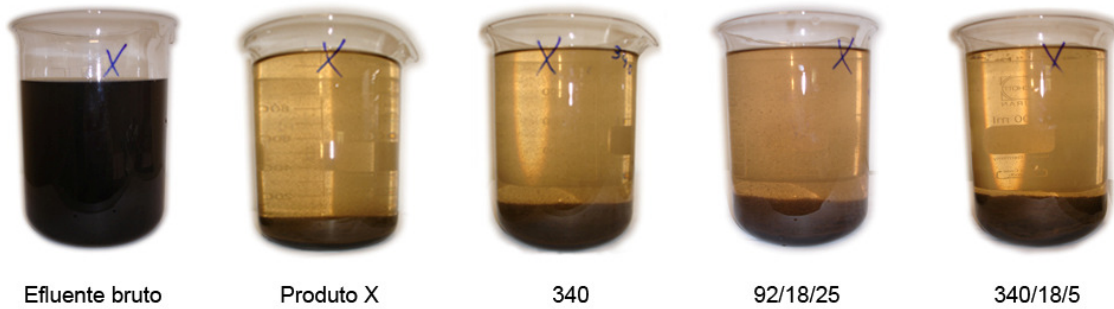


Figura 6.2 - Aspecto do efluente bruto e clarificados (ETAR, 4ª Semana)

O melhor clarificado obtido corresponde ao ensaio em que se usou o descolorante 340, tal como indica a Figura 6.5.

Relativamente ao IVL, obteve-se um valor mínimo de 4 ml/l com o descolorante 340, como se pode observar pela Figura 6.3. No que se refere à CQO, e analisando a Figura 6.4, verifica-se que o ensaio em que se conseguiu atingir um menor valor, foi aquele em que se usou o descolorante 92/18/25, obtendo-se nesse ensaio um IVL de 23 ml/l, correspondendo ao maior volume de lamas (Figura 6.3).

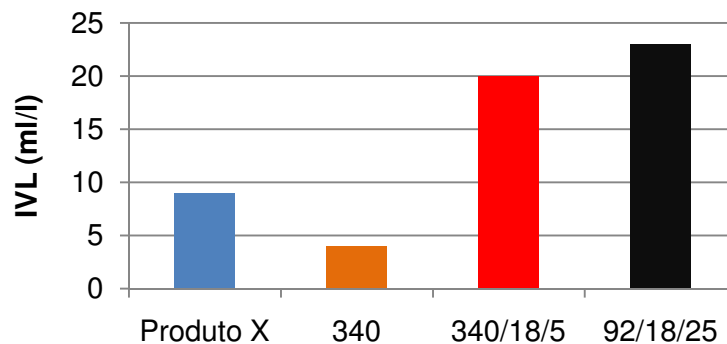


Figura 6.3 – IVL para os clarificados em função dos descolorantes (ETAR, 4ª semana)

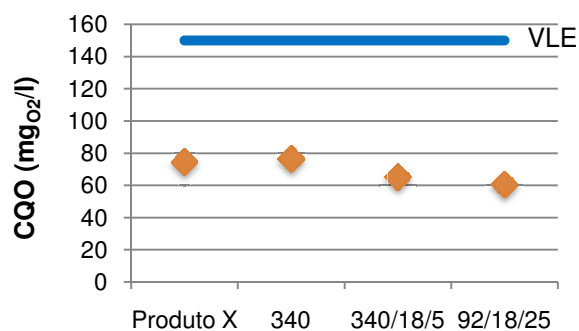


Figura 6.4 – Valor de CQO obtido em função dos descolorantes utilizados (ETAR, 4ª semana)

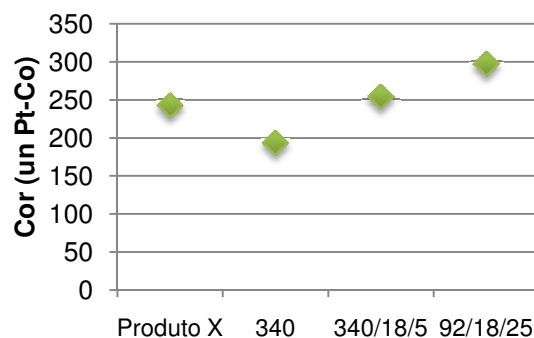


Figura 6.5 – Valor da cor obtida em função dos descolorantes utilizados (ETAR, 4ª semana)

Quanto à cor (Figura 6.5) verificou-se o inverso do que se obteve para a CQO, o menor valor obtido foi no ensaio em que se utilizou o descolorante 340. Pela análise conjunta das diferentes figuras, verifica-se que, nem sempre é fácil reunir as condições ótimas referidas anteriormente (menor dose de descolorante, melhor clarificação, menor volume de lamas e melhor remoção).

Com as características do efluente nesta semana, o descolorante com melhor comportamento na sua globalidade, foi o ensaio com o descolorante 340, pois obteve um IVL baixo (4 ml/l), CQO de 76 mg_{O2}/l e cor com um valor de 193 un Pt-Co.

6.1.2. 5ª Semana

O efluente recolhido nesta semana apresenta uma cor violeta com uma pequena tonalidade cinzenta, bastante carregado mas não muito baça. A cor deixa de ser visível quando se procede à diluição de 1:20, o pH é 9,80 e a condutividade de 3 130 μS/cm.

Foram testados seis descolorantes; BWD 01, Lubrofloc Eco, Sinor floc DSM, 92/18/25, 340/18/5 e o produto X, cujos resultados, em termos de clarificação obtida, são apresentados na Figura 6.6.

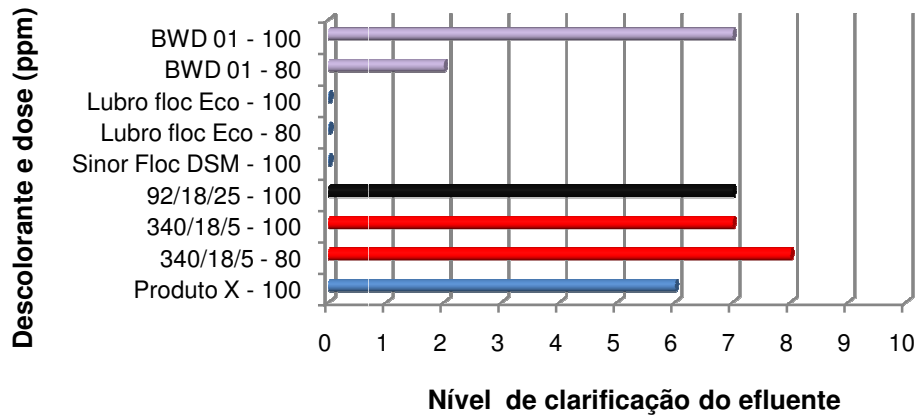


Figura 6.6 - Nível de clarificação do efluente para os diferentes tipos de decolorantes utilizados e respectivas doses (ETAR, 5ª semana)

Na caracterização do efluente tratado foram utilizadas as amostras indicadas na Figura 6.6 com um nível de clarificação de 6, 7 e 8. O aspecto do efluente bruto e dos clarificados obtidos é representado na Figura 6.7:

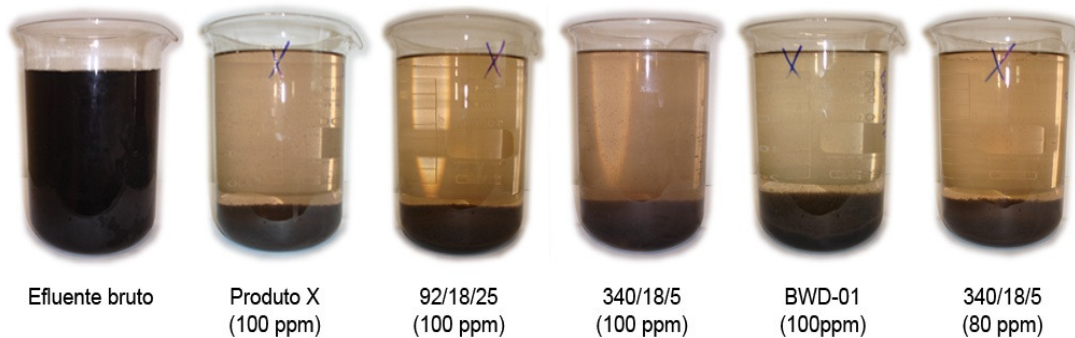


Figura 6.7 – Aspecto do efluente bruto e clarificados (ETAR, 5ª semana)

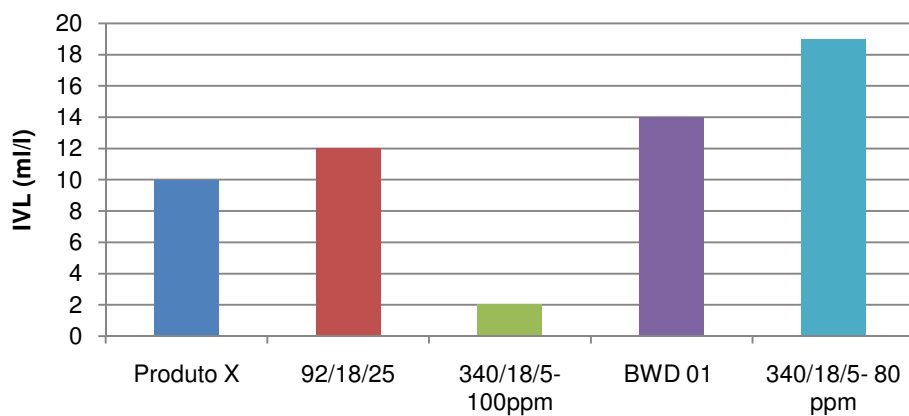


Figura 6.8 – IVL para os clarificados em função dos decolorantes (ETAR, 5ª semana)

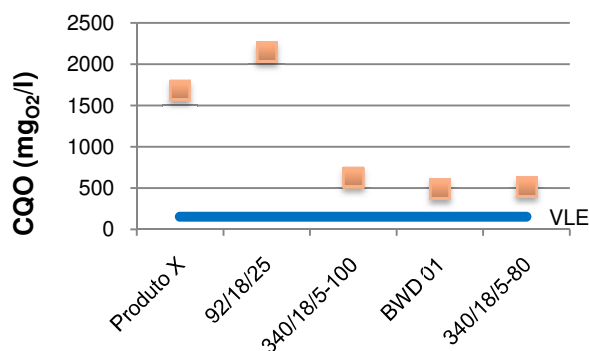


Figura 6.9 – Valor de CQO obtido em função dos descolorantes utilizados (ETAR, 5ª semana)

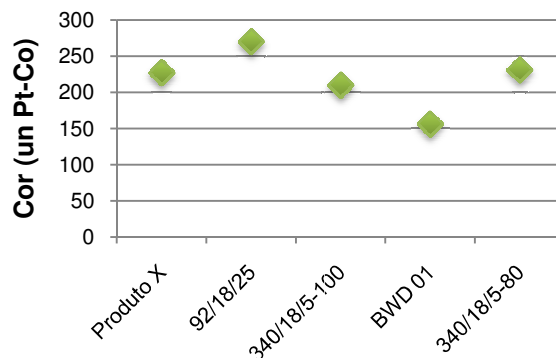


Figura 6.10 - Valor da cor obtida em função dos descolorantes utilizados (ETAR, 5ª semana)

Analisando globalmente as figuras anteriores verifica-se que o descolorante BWD 01 foi o que conduziu a melhores resultados nesta semana, ao nível de CQO e da cor (Figura 6.9 e Figura 6.10), mas por outro lado, levou à formação de grande quantidade de lamas quando comparado com os restantes descolorantes (Figura 6.8).

Comparando com as condições ideais já referidas, o BWD 01 apenas conseguiu que a remoção da cor e da CQO fossem as melhores, porque em termos de formação de lamas esta foi bastante elevada.

O valor de CQO do efluente usado neste ensaio apresentava-se bastante elevado (12 130 mgO₂/l), não se encontrando qualquer explicação para o sucedido. É por esta razão que nenhum dos efluentes clarificados conseguiu um valor de CQO inferior ao VLE, o que significa que não poderia ser despejado no meio hídrico sem passar por outro tipo de tratamento.

O descolorante 340/18/5 é um produto composto por 95% de 340 e 5% de PAX 18 e, apesar dos resultados obtidos serem bastante satisfatórios, não se irá testar novamente esta solução descolorante, uma vez que o 340 possui uma viscosidade bastante elevada o que faz que com o passar do tempo a mistura com o PAX 18 fique muito viscosa, deixando de escorrer, tornando complicado e bastante dispendioso ser implementado numa ETAR.

6.1.3. 9ª Semana

O efluente apresenta uma cor violeta/acinzentada, não muito carregada. A cor não é visível quando se procede à diluição de 1:20. O valor de pH é de 9,18 e a condutividade é de 3 143 µS/cm.

Foram testados quatro descolorantes: BWD 01, 92/18/25, 340/18/10 e o produto X. Os resultados obtidos com estes produtos, relativamente ao nível de clarificação obtido, podem ver-se na Figura 6.11.

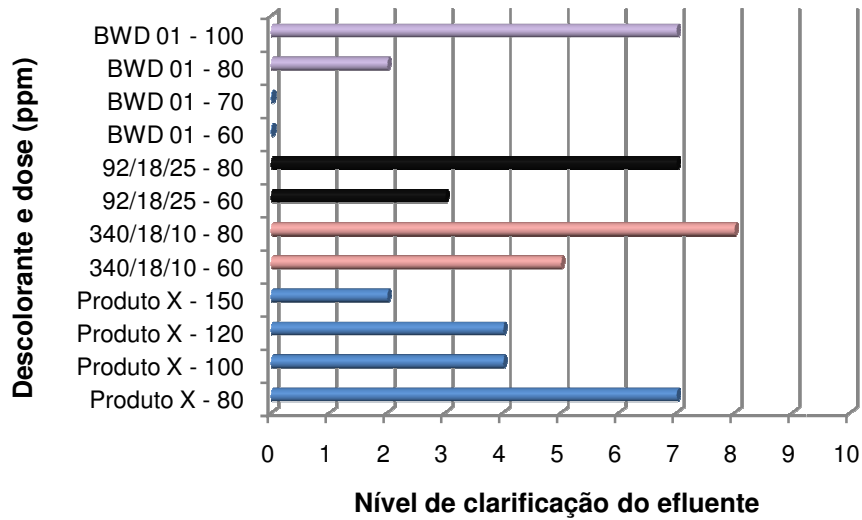


Figura 6.11 - Nível de clarificação do efluente para os diferentes tipos de descolorantes utilizados e respectivas doses (ETAR, 9ª semana)

Para a caracterização do efluente tratado foram utilizadas as amostras da Figura 6.11 com nível de clarificação igual a 7 e 8 (boa clarificação) com a exceção do BWD 01, que, apesar de ter conseguido um bom clarificado conduziu a uma excessiva formação de lamas.



Figura 6.12 – Aspecto do efluente bruto e clarificados (ETAR, 9ª semana)

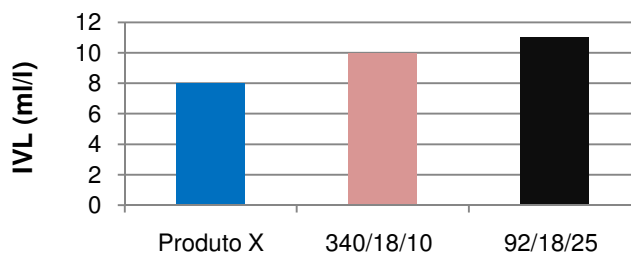


Figura 6.13 – IVL para os clarificados em função dos descolorantes (ETAR, 9ª semana)

Nesta semana, os melhores clarificados obtidos foram referentes a ensaios em que a dose de descolorante utilizada foi de 80 ppm, como se pode ver na Figura 6.11.

Relativamente ao IVL (Figura 6.13) o clarificado com menor valor foi o que se usou o descolorante produto X com um volume de lamas de 8 ml/l. Os clarificados apresentados na Figura 6.12 são muito semelhantes, mas quando se analisa a Figura 6.15 verifica-se que o ensaio realizado com o descolorante 340/18/10 é o que dá origem ao melhor clarificado.

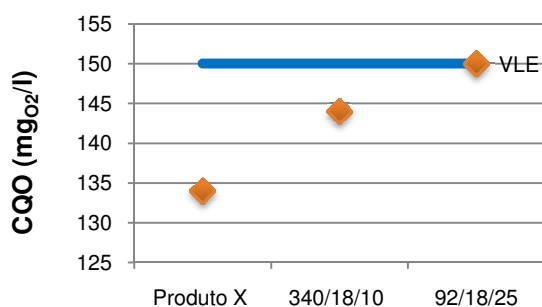


Figura 6.14 – Valor de CQO obtido em função dos descolorantes utilizados (ETAR, 9ª semana)

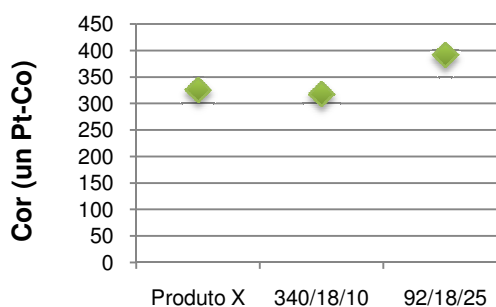


Figura 6.15 – Valor da cor obtido em função dos descolorantes utilizados (ETAR, 9ª semana)

Pela análise da Figura 6.14 e Figura 6.15 observa-se que o ensaio realizado com o descolorante produto X foi o que permitiu obter um valor de CQO mais baixo, comparativamente com os outros dois ensaios, não aconteceu o mesmo com a cor, pois o melhor resultado foi com o descolorante 340/18/10, não sendo no entanto diferenças bastante significativas.

Uma vez mais, não se consegue atingir as condições consideradas ótimas apenas para um descolorante. Com a utilização destes descolorantes já era possível, nesta etapa, o efluente ser descarregado no meio hídrico.

Assim, verifica-se que o descolorante com melhor comportamento nesta semana foi o produto X devido ao menor IVL e menor valor de CQO, porque relativamente à cor as diferenças entre os diferentes ensaios não são significativas.

6.1.4. 10ª Semana

O efluente apresenta uma cor cinzenta bastante escura e um forte odor. A cor não é visível quando se procede à diluição de 1:20. O pH é de 8,78 e a condutividade de 2 868 $\mu\text{S}/\text{cm}$.

Foram testados cinco descolorantes: 340, BWD 01, Superfloc C 502, 340/18/55 e o produto X. No que diz respeito ao nível de clarificação obtido os resultados são apresentados na Figura 6.16.

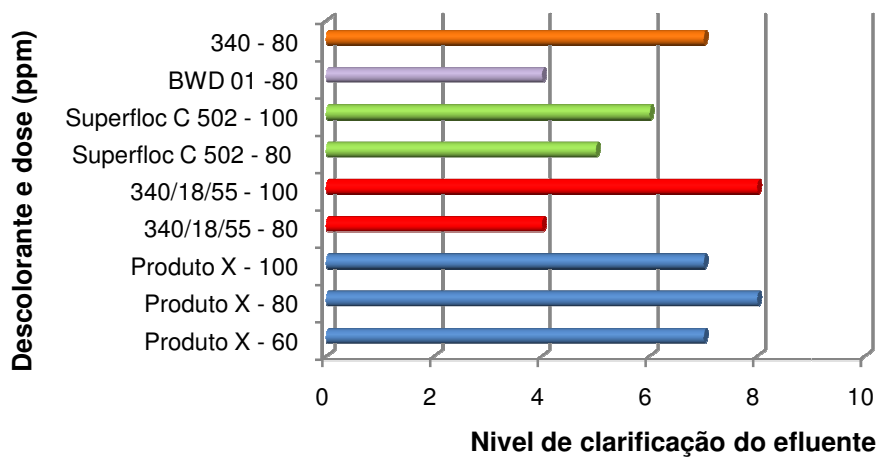


Figura 6.16 – Nível de clarificação do efluente para os diferentes tipos de descolorantes utilizados e respectivas doses (ETAR, 10ª semana)

Para a caracterização do efluente tratado foram utilizados os clarificados dos ensaios em que se obteve um nível de clarificado igual a 8. O efluente bruto e os clarificados estão representados na Figura 6.17.

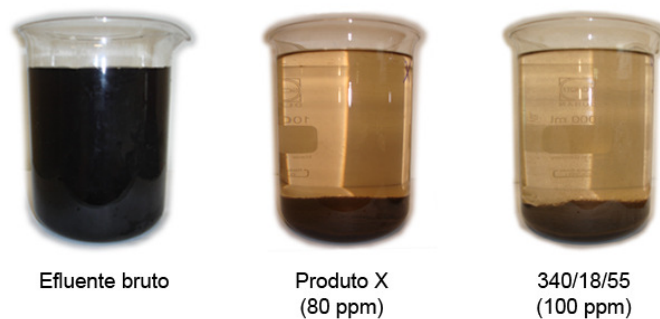


Figura 6.17 – Aspecto do efluente bruto e clarificados (ETAR, 10ª semana)

Na classificação do nível de clarificação foi difícil definir com qual das doses do produto X se obteve o melhor clarificado, mas ao longo do tempo, e com o decorrer da sedimentação, a dose de 80 ppm originou um melhor clarificado devido à total sedimentação dos flocos. Quando se compara o clarificado obtido com o descolorante produto X com o obtido com o 340/18/55, verifica-se que com o descolorante 340/18/55 se consegue um melhor clarificado (Figura 6.20).

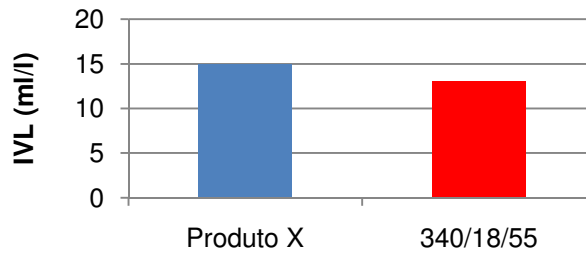


Figura 6.18 – IVL para os clarificados em função dos descolorantes (ETAR, 10ª semana)

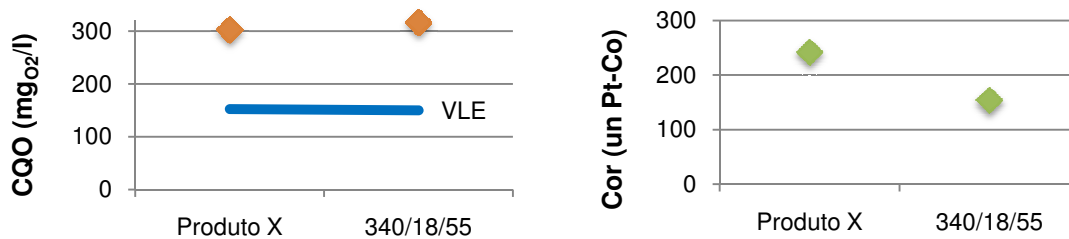


Figura 6.19 – Valor de CQO obtido em função dos descolorantes utilizados (ETAR, 10ª semana)

Figura 6.20 – Valor da cor obtido em função dos descolorantes utilizados (ETAR, 10ª semana)

Analisando a Figura 6.18, verifica-se que com o 340/18/55 obtém-se menor quantidade de lamas (13 ml/l), apesar da diferença não ser muito significativa.

Relativamente à CQO, e observando a Figura 6.19, em nenhum dos ensaios se poderia descarregar este efluente no meio hídrico apenas com este tratamento visto que após o tratamento o valor da CQO encontra-se acima do VLE.

As características dos efluentes recolhidos nas diferentes semanas não se mantiveram constantes. O pH, apesar de ser sempre alcalino variou de 8,70 (4ª semana) até 9,80 (na 5ª semana), sofrendo também bastante variação de semana para semana a CQO, cor e SST. Os restantes parâmetros não sofreram alterações muito significativas, tal como se pode analisar no anexo V.

Analisando a Figura 6.21, verifica-se que, dentro da gama de valores testados, as doses ótimas de descolorantes para este tipo de efluente, situam-se entre 80 e 100 ppm. Na 4ª e na 5ª semana obtiveram-se percentagens de remoção elevadas com o descolorante 340/18/5, mas devido à grande viscosidade do produto chegou-se à conclusão que não seria viável a sua utilização numa situação real. Daí que, na 9ª e na 10ª semana se utilizaram o 340/18/10 e o 340/18/55 respectivamente, não sendo tão viscosos como o 340/18/5.

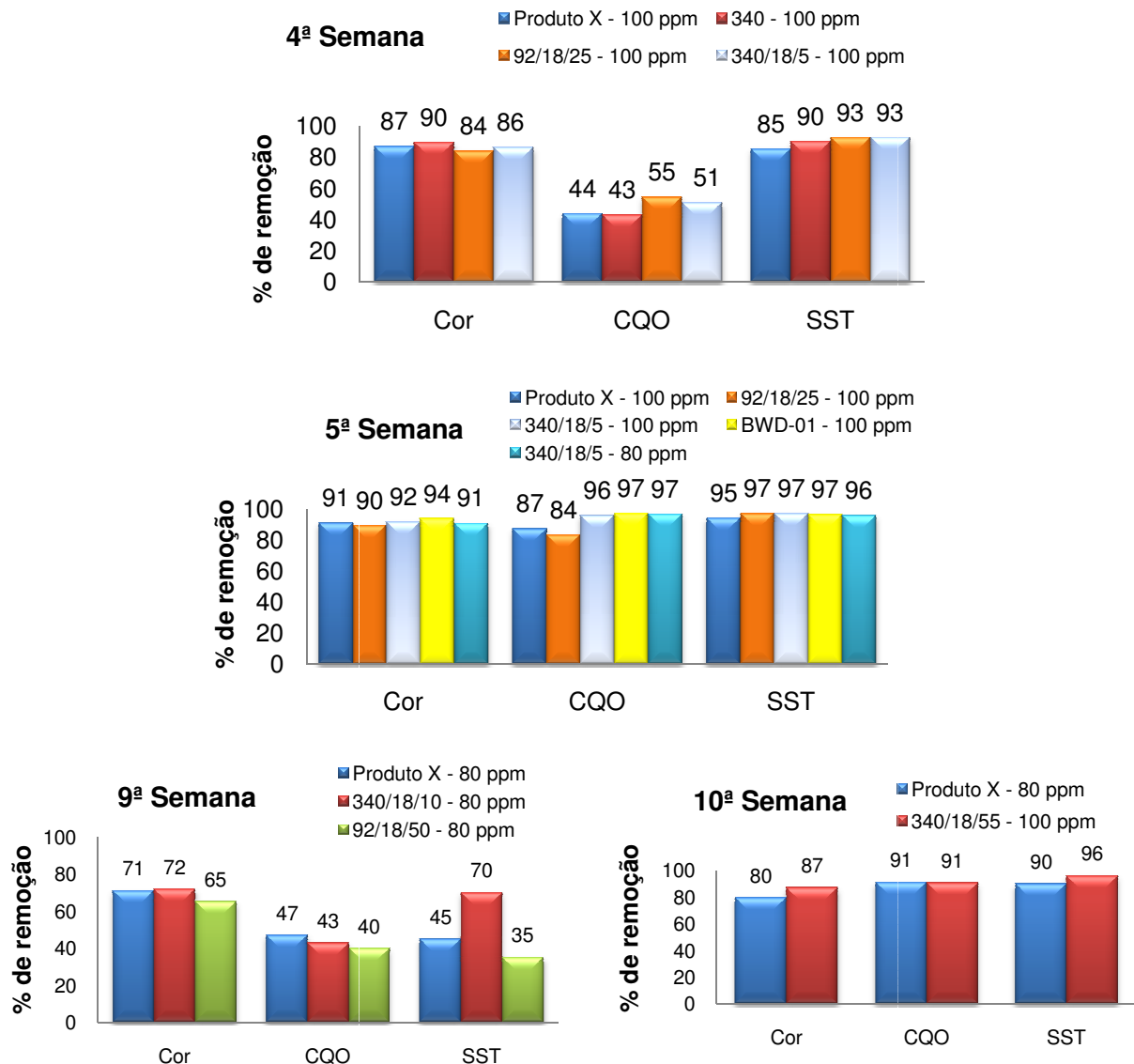


Figura 6.21 – Percentagens de remoção da cor, CQO e SST na ETAR, na 4ª, 5ª, 9ª e 10ª semana

A percentagem de remoção da cor varia entre os 65-94% sendo que a melhor remoção foi a do ensaio com o descolorante BWD 01 analisado na 5ª semana, nas semanas subsequentes foi desprezado (devido à quantidade excessiva de lamas produzida). Na 9ª e

10ª semana o 340/18/10 e 340/18/55 foram os descolorantes que originaram percentagens de remoção mais elevadas.

Relativamente à CQO, a sua remoção varia entre 40% e 97%. Os ensaios com remoção mais elevada, na sua globalidade, foram aqueles em que se usou o descolorante produto X e a mistura de 340 com PAX 18.

Em relação aos SST, o valor da percentagem de remoção varia entre 35% e 97%. Tal como nos outros parâmetros a semana com maior percentagem de remoção foi a 5ª semana, embora na 10ª semana se tenha atingido uma percentagem de remoção de 96% com o descolorante 340/18/55.

Assim, após vários ensaios com os diferentes descolorantes conclui-se que, apesar do efluente da ETAR ter características bastante distintas, os descolorantes com 340 apresentaram melhor comportamento, tendo-se alcançado melhor percentagem de remoção com o 340/18/55 após a exclusão do descolorante 340/18/5. Este ensaio realizou-se na 10ª semana, onde a percentagem de remoção da cor foi de 87%, da CQO de 91% e de SST de 96%, a quantidade de lamas formadas neste ensaio foi de 13ml/l.

6.2. Empresa A

No que diz respeito à empresa A, que actualmente não está a efectuar qualquer tipo de tratamento ao seu efluente, comparou-se o desempenho dos produtos F, X, R e alguns descolorantes da Quimitécnica.

As amostras foram recolhidas na 8ª e 11ª semana, como foi referido na Tabela 5.1.

6.2.1. 8ª Semana

O efluente recolhido nesta semana apresenta uma cor castanha bastante carregada e muito baça. A cor ainda é visível quando se procede à diluição de 1:20 não sendo possível, por isso, despejar o efluente no meio hídrico. O valor de pH inicial é de 8,62 e a condutividade de 6 400 $\mu\text{S}/\text{cm}$.

Foram testados seis descolorantes (produto X, F, R, 340/18/10, 340/18/25 e 92/18/50) cujos resultados, em termos de clarificação final, são apresentados na Figura 6.22.

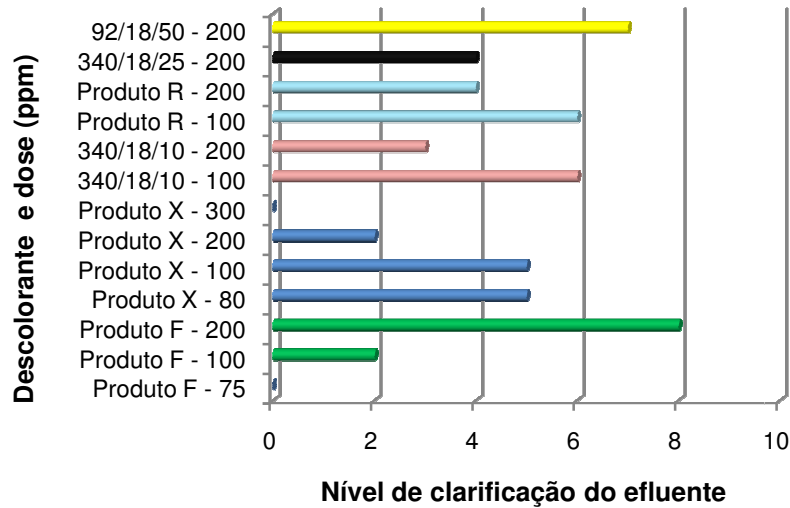


Figura 6.22 – Nível de clarificação do efluente para os diferentes tipos de descolorantes utilizados e respectivas doses (empresa A, 8ª semana)

Para a caracterização do efluente tratado foram utilizados os clarificados com nível de clarificação entre 6 e 8, com exceção do produto R, uma vez que originou uma quantidade de lamas excessivamente elevada. O aspecto do efluente bruto e dos clarificados obtidos podem ser observados na Figura 6.23.

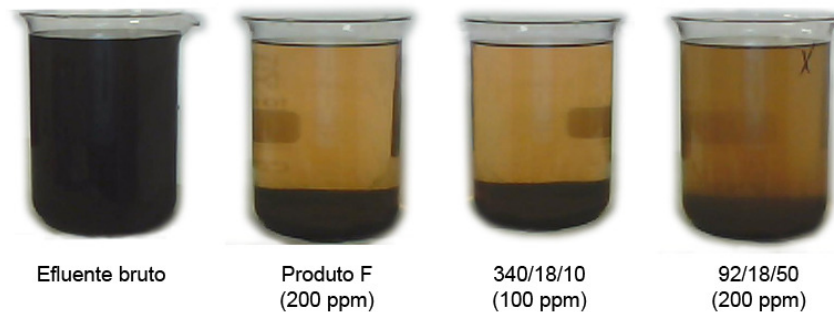


Figura 6.23 – Aspecto do efluente bruto e clarificados (empresa A, 8ª semana)

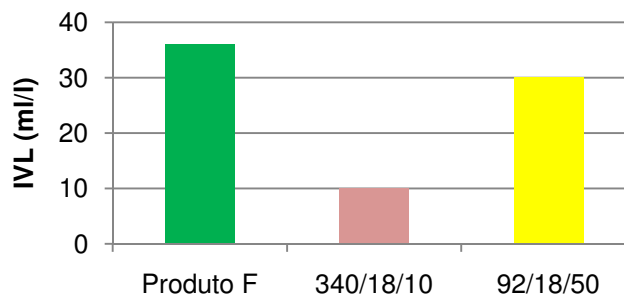


Figura 6.24 - IVL para os clarificados em função dos descolorantes (empresa A, 8ª semana)

Analisando a Figura 6.23 e 6.24, verifica-se que o melhor clarificado e também o maior IVL são obtidos quando é usado o produto F. Comparando o desempenho dos dois produtos da Quimitécnica, o descolorante 340/18/10 e o 92/18/50, verifica-se que este último, apesar de produzir maior volume de lamas (situação já esperada devido à grande quantidade de PAX 18 na mistura), originou um melhor clarificado e um menor valor de CQO e de cor.

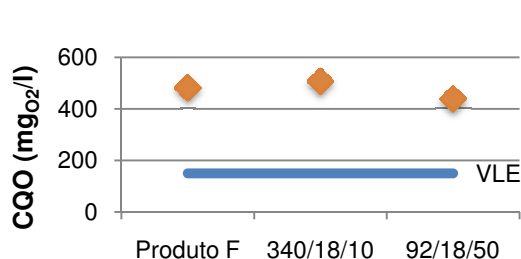


Figura 6.25 – Valor de CQO obtido em função dos descolorantes utilizados (empresa A, 8ª semana)

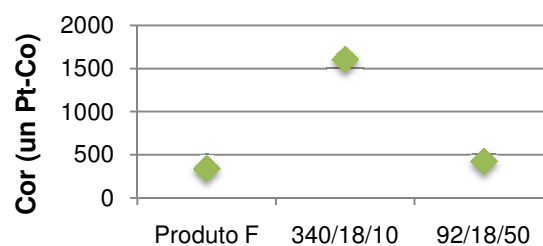


Figura 6.26 – Valor da cor obtida em função dos descolorantes utilizados (empresa A, 8ª semana)

Relativamente à Figura 6.25, nenhum dos descolorantes se distingue em relação aos outros. O valor de CQO obtido para qualquer deles é cerca de 500 mgO₂/l, não sendo, portanto possível descarregar este efluente no meio hídrico sem proceder a um tratamento subsequente.

Analisando a Figura 6.26, verifica-se que em relação à cor, o ensaio em que se usou o descolorante produto F, obteve um valor de cor inferior em relação aos ensaios realizados com os descolorantes 340/18/10 e o 92/18/50.

Considera-se que o descolorante com melhor comportamento foi no ensaio em que se usou o 92/18/50 pois obteve melhor resultado em termos de CQO e cor, relativamente ao 340/18/10.

6.2.2. 11ª Semana

O efluente recolhido nesta semana apresenta uma cor laranja bastante carregada e pouco baça. Quando se procede à diluição de 1:20 possui ainda cor residual. O pH do efluente bruto é de 9,48 e a condutividade de 6 650 µS/cm.

Foram testados quatro descolorantes (340/18/55, BWD 01, 340 e Sinor Floc) em diferentes doses (75, 100, 150, 200 e 300 ppm) em alguns dos ensaios. Uma vez que este

efluente apresentou difícil clarificação, realizaram-se alguns ensaios com variação do pH, no intuito de atingir um melhor clarificado. Também se utilizaram diferentes ácidos para verificar se haveria alguma diferença na clarificação.

Os resultados que se obtiveram estão apresentados nas Figuras 6.27 e 6.28.

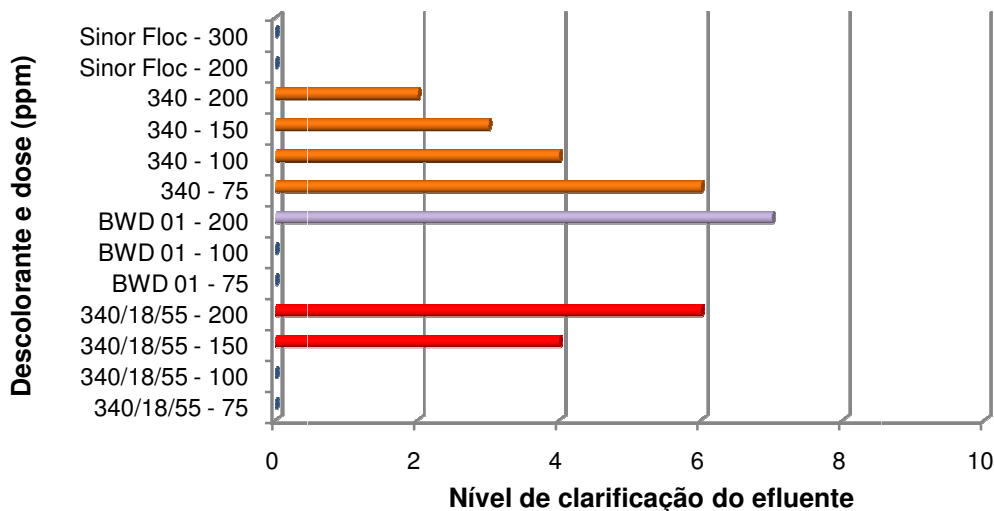


Figura 6.27 – Nível de clarificação do efluente para os diferentes tipos de descolorantes utilizados e respectivas doses (empresa A, 11^a semana)

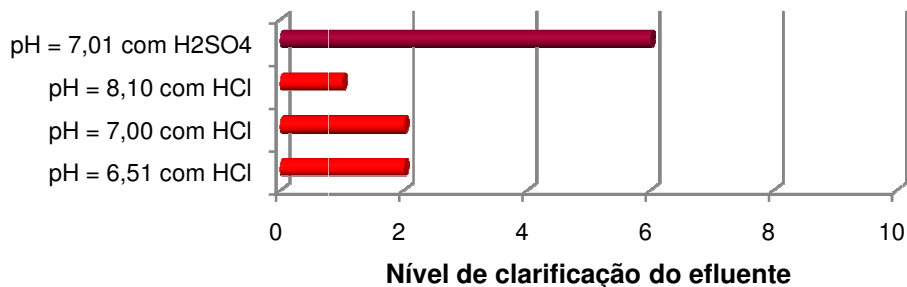


Figura 6.28 – Nível de clarificação do efluente para o descolorante 340/18/55 a 200 ppm com diferentes pH's de solução (empresa A, 11^a semana)

Dos ensaios realizados (Figura 6.27), os clarificados seleccionados para análise dos parâmetros foram os que se realizaram com o descolorante 340/18/55 com 200 ppm e o descolorante 340 com 75 ppm. No ensaio com BWD 01 a 200 ppm, apesar de se obter um nível de clarificação bastante bom, tal como se pode observar na Figura 6.27, houve formação de uma quantidade de lamas muito elevada. No ensaio em que houve correcção do pH com o ácido sulfúrico, também ocorreu uma grande formação de lamas e obteve-se um índice de clarificação de nível 6, como se pode ver na Figura 6.28.

Nos ensaios com diminuição do pH, (na Figura 6.28 o pH apresentado é antes da adição do descolorante), verificaram-se diferenças bastante significativas. Quando se utiliza

o HCl não se consegue obter bons resultados na clarificação do efluente pois a formação de lamas é muito diminuta. Quando se utiliza o H_2SO_4 já se consegue um nível de clarificação bastante satisfatório, aliado a uma produção de lamas muito elevada. A quase inexistente formação de lamas quando se utiliza o HCl, poderá dever-se à elevada quantidade de cloretos existente no efluente têxtil.

Na Figura 6.29 apresenta-se o aspecto do efluente bruto e dos clarificados após tratamento com os descolorantes 340/18/55 e 340.



Figura 6.29 – Aspecto do efluente bruto e clarificados (empresa A, 11ª semana)

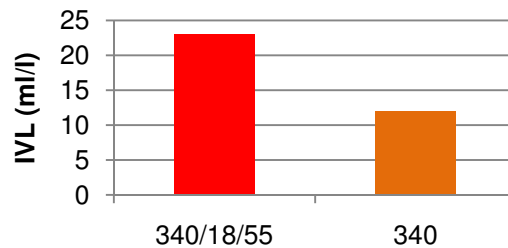


Figura 6.30 – IVL para os clarificados em função dos descolorantes (empresa A, 11ª semana)

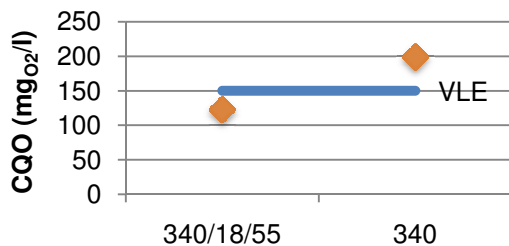


Figura 6.31 – Valor de CQO obtido em função dos descolorantes utilizados (empresa A, 11ª semana)

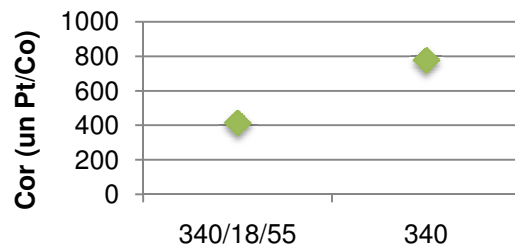


Figura 6.32 – Valor da cor obtida em função dos descolorantes utilizados (empresa A, 11ª semana)

Nas Figuras 6.30, 6.31 e 6.32 pode-se ver os resultados obtidos em termos de IVL, CQO e cor.

Com o descolorante 340/18/55 obteve-se um valor de CQO abaixo do VLE e menor do que o obtido com o 340. Em relação à cor, o descolorante 340/18/55 originou um melhor clarificado do que o 340. Quanto ao IVL, a menor quantidade de lamas obtida, numa quantidade aceitável (12 ml/l), foi conseguida com o descolorante 340 enquanto com o 340/18/55 obteve-se um IVL de 23 ml/l.

As doses de descolorantes utilizadas foram bastante distintas uma da outra: com o 340 apenas se usou 75 ppm enquanto que com o 340/18/55 usou-se 200 ppm. Devido à dose de descolorante adicionada e ao IVL, não se reuniram todas as condições ideais com o descolorante 340/18/55, mas, apesar disto considera-se que o descolorante com melhor comportamento neste efluente foi o 340/18/55.

Na Figura 6.33 apresenta-se o resumo dos resultados obtidos após tratamento, do efluente da empresa A, recolhido na 8^a e 11^a semana.

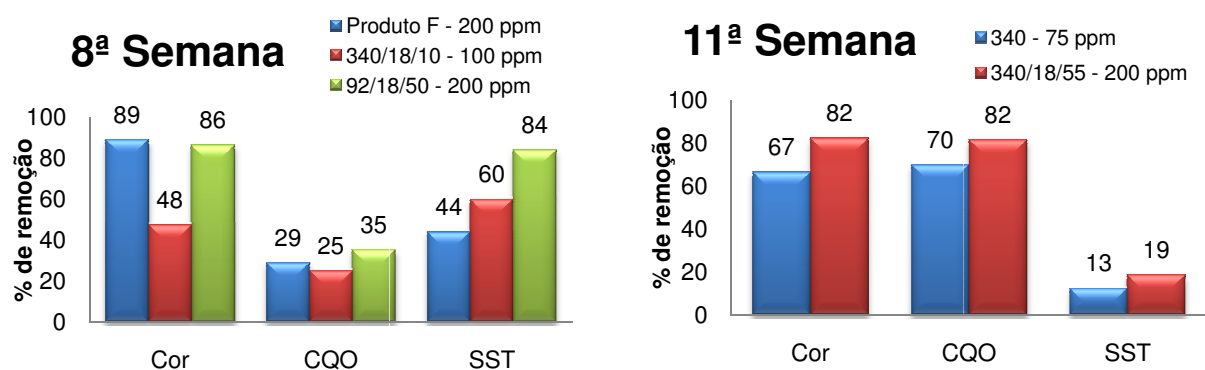


Figura 6.33 – Percentagem de remoção obtida nas diferentes semanas referentes à cor, CQO, SST e SSV na empresa A

O efluente analisado nestas duas semanas era de difícil remoção pois, ao longo de todo o trabalho foi o único efluente bruto que após a diluição de 1:20 ainda apresentava cor.

Na empresa A as doses de descolorantes ideais situam-se entre 75 e 200 ppm. Como se pode verificar pela análise destas 2 semanas, e sabendo que apenas se trata de um efluente têxtil, verifica-se que este tem uma variação de características bastante significativa, começando pelo pH que numa semana se encontra nos 8,64 passando para os 9,49 noutra, acontecendo o mesmo com a cor e azoto de Kjeldhal, tal como se pode ver no anexo V, nas Tabelas V.12 e V.13. Na condutividade não se verifica uma grande diferença pois como será de esperar os sais dissolvidos serão aproximadamente os mesmos, o valor andou à volta dos 6 500 $\mu\text{S}/\text{cm}$.

Analisando a Figura 6.33, verifica-se que na 8^a semana em termos de percentagem de remoção o descolorante 92/18/50 conduziu a melhores resultados em todos os

parâmetros à excepção da cor, sendo portanto o descolorante com melhor comportamento para este efluente.

Na 11ª semana (Figura 6.33) o descolorante 340/18/55, com a dose de 200 ppm, foi o que se conseguiu melhor percentagem de remoção (82% para a cor e CQO e 19% nos SST).

O descolorante com melhor desempenho foi o 340/18/55. Apesar de não ter conseguido uma grande percentagem de remoção de SST conseguiu obter boas percentagens na remoção da CQO e da cor.

Comparando as duas semanas em termos de CQO do efluente bruto, o valor obtido foi de 677 mg_{O2}/l e 662 mg/l, na 8ª e 11ª semana, respectivamente, que, quando se analisam os clarificados obtidos verifica-se que o uso do descolorante 340/18/55 tem maior percentagem de remoção do que o 92/18/50, repetindo-se os melhores resultados em termos de IVL para o 340/18/55. Com isto, o descolorante com melhor comportamento para o efluente da empresa A é o 340/18/55.

6.3. Empresa B

No tratamento do efluente da empresa B compararam-se os descolorantes da Quimitécnica com o produto F.

As amostras foram recolhidas na 6ª, 10ª, e 12ª semana, como foi referido na Tabela 5.1.

6.3.1. 6ª Semana

Foram recolhidas duas amostras: efluente descarregado directamente do tubo e o efluente do tanque de homogeneização. O efluente do tubo apresenta uma cor acinzentada, bastante carregada e transparente, de difícil remoção. Quando se procede à diluição de 1:20 a cor não é visível.

Em relação ao efluente do tanque, este possui um tom esverdeado com alguma quantidade de lamas, bastante mais opaco do que o do tubo, não sendo também visível cor na diluição de 1:20. O aspecto do efluente do tubo e do tanque de homogeneização está representado na Figura 6.34.

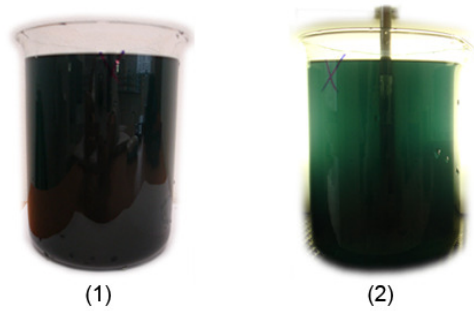


Figura 6.34 – Aspecto do efluente do tubo (1) e do tanque de homogeneização (2) (empresa B, 6ª semana)

Analisando a Tabela 6.1 verifica-se que os dois efluentes têm características bastante distintas, não só pelo seu aspecto visual mas também em termos de parâmetros analíticos. Verifica-se que o efluente descarregado no tubo é mais alcalino, com maior condutividade e com um valor de CQO bastante mais elevado do que o efluente do tanque de homogeneização.

Por outro lado, e como seria de esperar, uma vez que o efluente do tanque já tem alguma quantidade de lamas, o teor de SST e SSV é maior do que o do efluente do tubo. O valor da cor e da CQO é a maior diferença entre estes dois efluentes. Enquanto o efluente do tubo tem um valor de CQO de 18 292 $\text{mg}_{\text{O}_2}/\text{l}$, o do tanque apresenta um valor de 808 $\text{mg}_{\text{O}_2}/\text{l}$, facto que se deve à menor quantidade de oxigénio necessário à oxidação da matéria orgânica e inorgânica presente no tanque de homogeneização. Em termos de cor ocorre o inverso, ou seja, os valores obtidos são 2 255 un Pt-Co e 6 467 un Pt-Co para o efluente do tubo e do tanque, respectivamente devido a uma maior quantidade de iões metálicos, húmus, plâncton, matéria vegetal e compostos corados das diferentes descargas ao longo do dia.

Tabela 6.1 – Características do efluente bruto do tubo e do tanque de homogeneização (empresa B, 6ª semana)

Parâmetros	Efluente Tubo	Efluente Tanque
pH	10,48	8,15
T (°C)	25,70	24,40
Cond ($\mu\text{S}/\text{cm}$)	4 417	3 798
SST (mg/l)	90	560
SSV (mg/l)	135	560
CQO ($\text{mg}_{\text{O}_2}/\text{l}$)	18 292	808
AT ($\text{mg CaCO}_3/\text{l}$)	399	409
Cor (un Pt-Co)	2 255	6 467
P (mg/l)	22	32
NTK (mg/l)	27	66

Os descolorantes utilizados nos ensaios, com o efluente do tubo foram: produto F e produto X, 340/18/15, 92/18/25, Sinor Floc DSM, Lubrofloc Eco, 340, 420 e o C 592, numa quantidade de 200 ppm. Não se obtiveram resultados satisfatórios com nenhum destes descolorantes, visto que, os que clarificaram o efluente produziram grande quantidade de lamas. As doses de 40, 60, 50, 80 e 120 ppm também foram testadas para o produto F, mas sem qualquer formação de lamas nem clarificação.

Nos ensaios realizados com o efluente do tanque de homogeneização usaram-se como descolorantes o produto R, o produto X, o produto F, 340 e BWD 01.

Na Figura 6.35 apresentam-se os resultados obtidos, em termos de clarificação, usando o efluente referido.

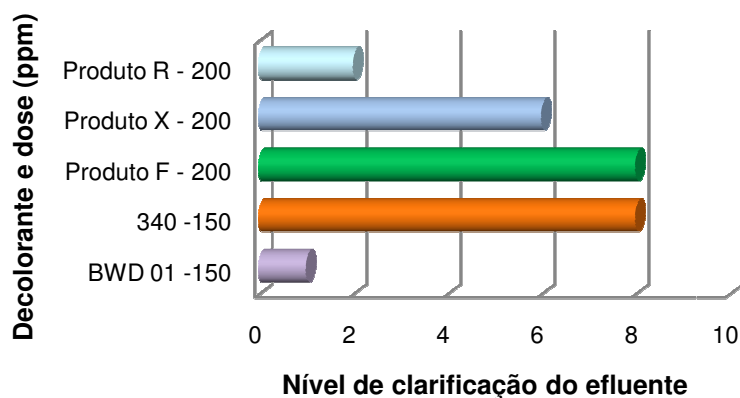


Figura 6.35 – Nível de clarificação do efluente do tanque de homogeneização para os diferentes tipos de descolorantes utilizados e respectivas doses (empresa B, 6ª semana)

Os clarificados que se utilizaram para a determinação dos parâmetros pretendidos foram os que obtiveram nível de clarificação igual a 8, que como se pode observar na Figura 6.35, se tratam dos clarificados dos ensaios em que se utilizou o produto F e o descolorante 340.

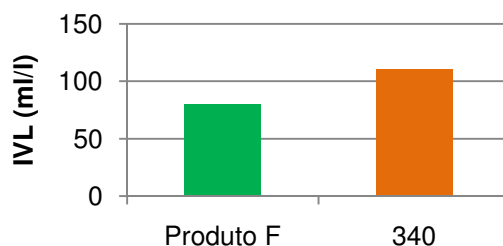


Figura 6.36 – IVL para os clarificados em função dos descolorantes (Empresa B, 6ª semana)

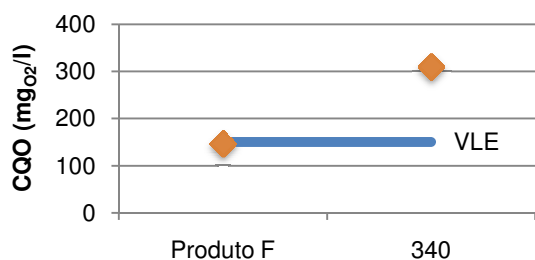


Figura 6.37 – Valor de CQO obtido em função dos descolorantes utilizados (empresa B, 6ª semana)

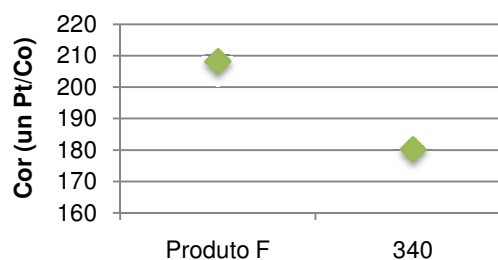


Figura 6.38 – Valor de cor obtido em função dos descolorantes utilizados (empresa B, 6ª semana)

A Figura 6.36 e a Figura 6.37 permitem verificar que no ensaio em que se usou o produto F se obteve um menor IVL e menor valor de CQO. Relativamente à cor, analisando a Figura 6.38, constata-se que não acontece o mesmo, uma vez que no ensaio em que se usou o descolorante 340 foi o que se obteve um clarificado com menor valor de cor.

O descolorante com melhor comportamento nesta semana foi o ensaio em que se usou o produto F, porque, termos de quantidade de lamas e de CQO foi o ensaio com melhor comportamento, em termos de cor não aconteceu o mesmo mas, uma vez que esta não é visível quando se dilui na razão de 1:20 não é problemático. Assim sendo, as condições ideais, mais uma vez não se verificaram devido ao maior teor de cor e à dose de descolorante.

6.3.2. 10ª Semana

O efluente recolhido do tanque não possui cor residual quando é diluído na razão 1:20, o pH é de 9,73 e a condutividade de 5 160 μ S/cm. Foram testados 4 descolorantes (produto F, 340/18/25, 340 e o 92/18/10) em diferentes doses.

Os ensaios realizados com o produto F foram excluídos porque não se obteve nenhum clarificado com as doses de 100, 150, 200 e 250 ppm.

Devido à dificuldade de clarificação deste efluente, procedeu-se à diminuição do pH, utilizando HCl para esse efeito.

Na Figura 6.39 apresenta-se o nível de clarificação obtido nos diferentes ensaios, após a adição dos descolorantes já referidos. O descolorante 340/18/25 foi o que conduziu ao melhor clarificado, fazendo-se, por isso, apenas neste clarificado a determinação dos parâmetros pretendidos.

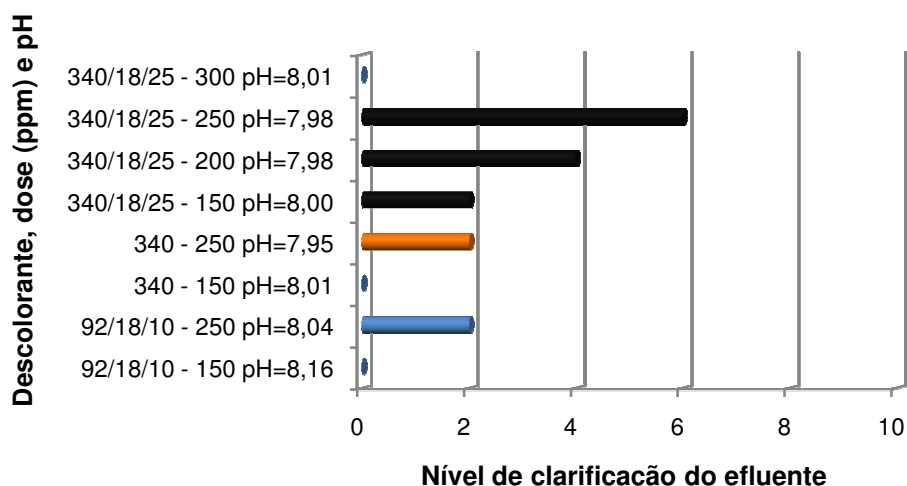


Figura 6.39 – Nível de clarificação do efluente para os diferentes tipos de descolorantes utilizados e respectivas doses (empresa B, 10^a semana)

Na Figura 6.40 pode-se observar o aspecto do efluente bruto e do clarificado que, embora tendo sido o melhor clarificado obtido, apresenta um nível de clarificação insatisfatório, devido à grande dificuldade de clarificação este efluente.

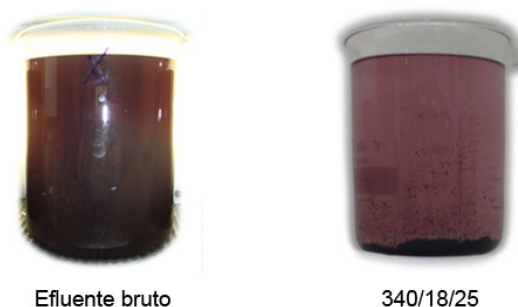


Figura 6.40 – Aspecto do efluente bruto e clarificado (empresa B, 10^a semana)

O IVL obtido neste ensaio foi de 15 ml/l, resultado bastante inferior quando comparado com o do ensaio realizado com o efluente desta empresa recolhido na 6^a semana (cerca de 80 ml/l).

Os parâmetros que sofreram maior alteração foram a cor e a CQO. No efluente bruto a cor tinha um valor de 2 113 un Pt-Co ficando com 850 un Pt-Co no efluente clarificado. Em relação à CQO esta diminuiu quase para metade do inicial, ficando com um valor de 340 mg_{O₂}/l analisando a Tabela V.15, no anexo V.

6.3.3. 12ª Semana

O efluente apresenta uma cor azul esverdeada muito carregada, cristalina, não possuindo cor residual na diluição de 1:20. O valor de pH do efluente bruto é de 9,58 e a condutividade de $4\,711\mu\text{S}/\text{cm}$.

Foram testados quatro descolorantes (produto F, 340, 340/18/25 e 340/18/55) variando as concentrações entre 75 e 300 ppm. Na Figura 6.41 apresenta-se o nível de clarificação obtido nos diferentes ensaios.

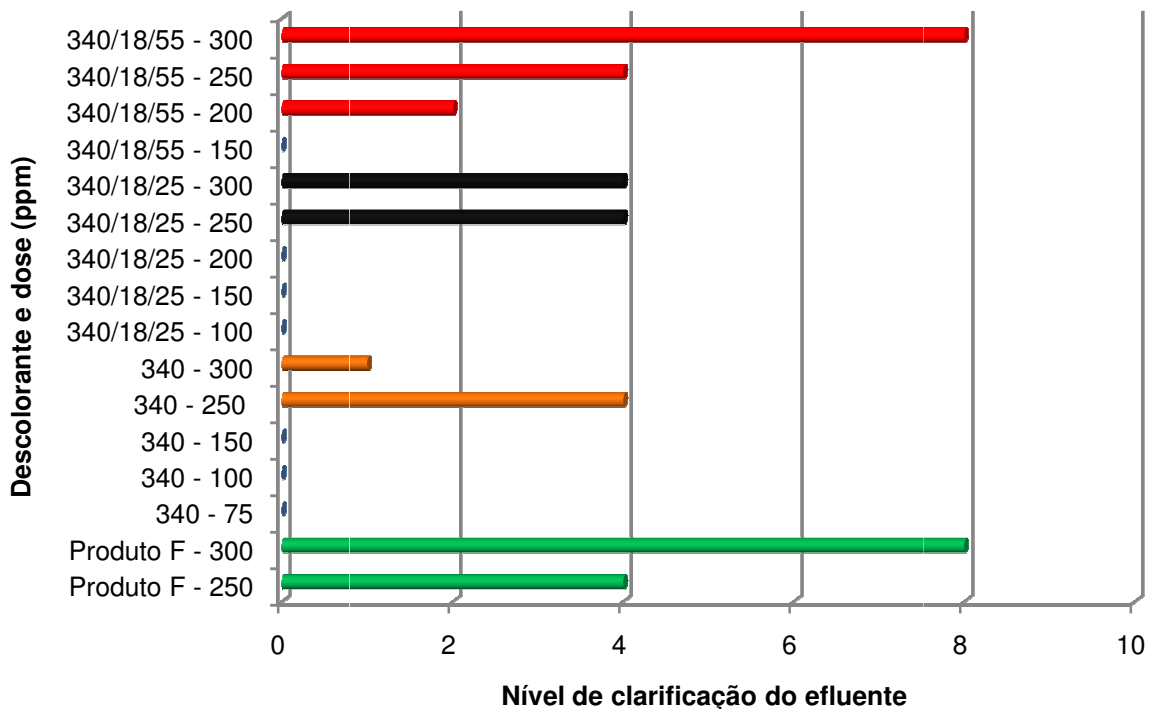


Figura 6.41 – Nível de clarificação do efluente para os diferentes tipos de descolorantes utilizados e respectivas doses (empresa A, 12ª semana)

Os descolorantes que conseguiram clarificar o efluente foram o produto F e o 340/18/55, utilizando em ambos os casos 300 ppm, e obtendo um nível de clarificação de 8 (Figura 6.41), o que já pode considerar-se um bom clarificado.

O aspecto do efluente bruto e dos melhores clarificados obtidos podem ser observados na Figura 6.42.

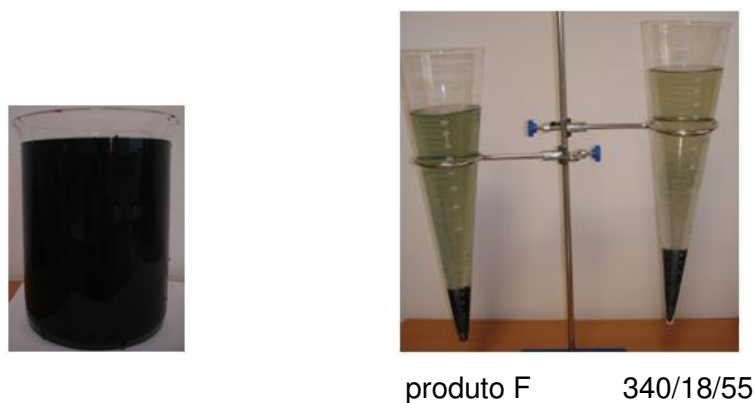


Figura 6.42 – Aspecto do efluente bruto e clarificados (empresa B, 12ª semana)

Verifica-se pela Figura 6.43 que com o produto F se obtém um menor IVL (30 ml/l).

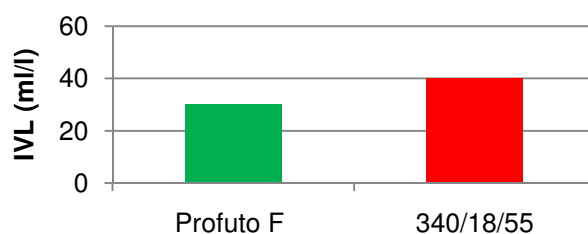


Figura 6.43 – IVL para os clarificados em função dos descolorantes (empresa B, 12ª semana)

Em termos de CQO, e analisando a Figura 6.44, constata-se que com a adição do descolorante 340/18/55 se obtém uma CQO menor do que com o produto F, acontecendo o mesmo, embora de forma mais pronunciada, relativamente à cor, como se pode observar na Figura 6.45. Assim sendo, e uma vez que o 340/18/55 apresenta melhor clarificado e um menor valor de CQO, considera-se este o descolorante com melhor comportamento apesar de ter formado uma quantidade de lamas um pouco maior.

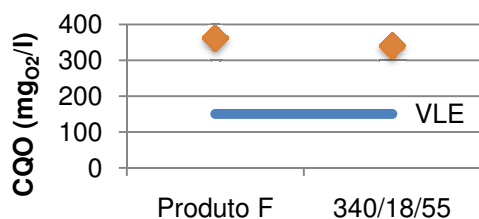


Figura 6.44 – Valor de CQO obtido em função dos descolorantes utilizados (empresa B, 12ª semana)

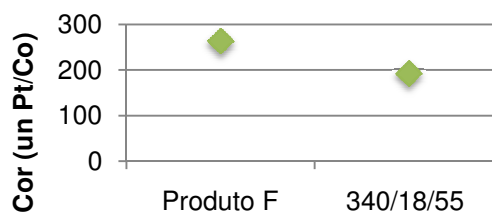


Figura 6.45 – Valor da cor obtida em função dos descolorantes utilizados (empresa B, 12ª semana)

A Figura 6.46 permite visualizar de uma forma global os melhores resultados alcançados na descoloração do efluente da empresa B.

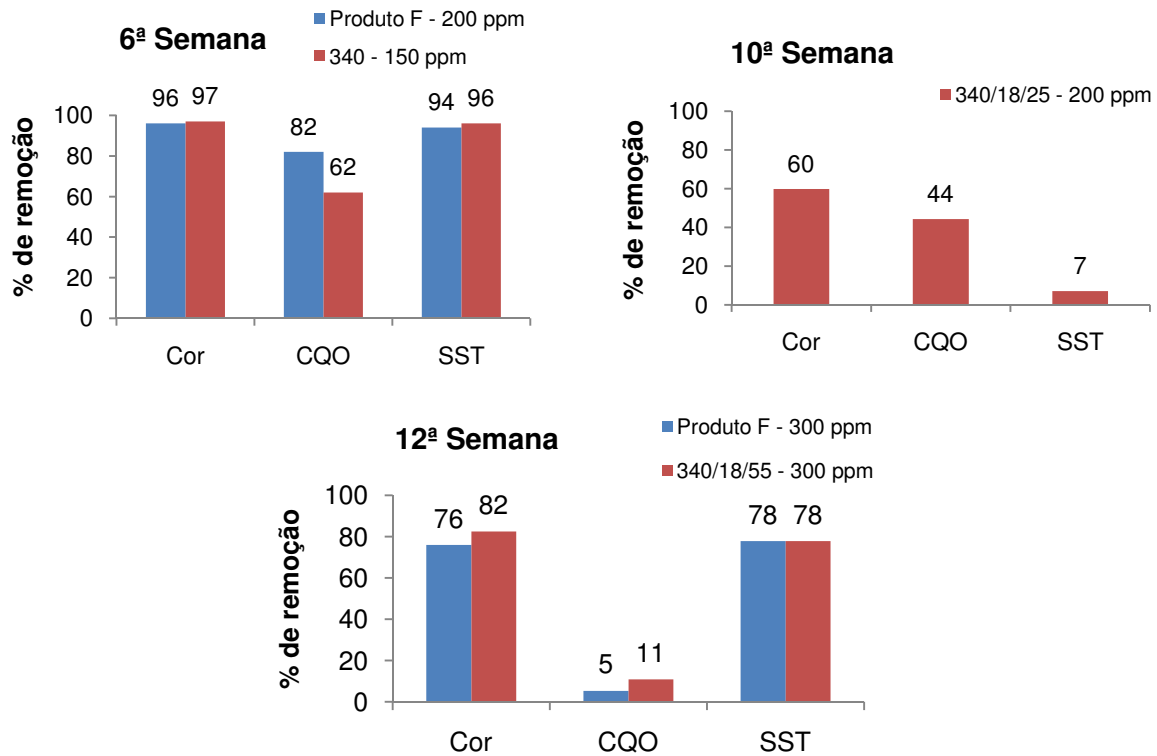


Figura 6.46 - Percentagem de remoção obtida nas diferentes semanas referentes à cor, CQO e SST na empresa B

Analisando a Figura 6.46, na 6ª semana o produto F foi o descolorante com melhores resultados em termos de percentagem de remoção de CQO (82%), obtiveram-se percentagens de remoção de cor e SST menores do que com o 340 (97% para a cor e 96% para os SST), que, devido ao facto da diferença não ser bastante significativa entre eles e uma vez que em relação à CQO essa diferença é bastante pronunciada, o ensaio com este descolorante teve melhores resultados nesta semana. Na 10ª semana não foi possível comparar descolorantes porque apenas o 340/18/25 conseguiu clarificar o efluente. As percentagens de remoção foram bastante baixas, conseguindo-se remover 60% da cor e 44% da CQO, permanecendo também muitos sólidos em suspensão. Para tentar ultrapassar o problema da dificuldade de clarificação baixou-se o pH, mas mesmo assim não se conseguiu clarificar o efluente.

Na 12ª semana, examinando a Figura 6.46, o pior resultado foi em termos de CQO, pois com nenhum dos descolorantes se conseguiu ultrapassar a percentagem de remoção

de 11%. Em termos de cor, o descolorante 340/18/55 conseguiu uma percentagem de remoção de 82%, melhor do que com o produto F, nos SST a percentagem de remoção foi igual para os dois ensaios.

Em nenhum dos ensaios se conseguiu obter as condições ideais em que se pretendia a dose mínima de descolorante, um menor IVL, um clarificado muito bom e um teor de CQO e cor baixos.

Tal como se foi verificando ao longo das semanas os parâmetros do efluente desta empresa são de difícil remoção, deste modo não é possível apontar apenas um dos descolorantes com melhor comportamento para o efluente desta empresa. Era necessário proceder a mais ensaios de clarificação deste efluente, assim, considera-se que os descolorantes possíveis para descolorar o efluente desta empresa seriam: produto F, 340/18/25 e o 340/18/55.

7. ANÁLISE ESTRATÉGICA E ECONÓMICA

Para alcançar sucesso num projecto é essencial estabelecer objectivos. No caso da Quimitécnica este objectivo consiste na colocação no mercado de um descolorante atractivo para as empresas e economicamente viável.

A aquisição de um descolorante por um cliente só é realizada após ensaios industriais com o efluente da empresa e com estudos técnicos, daí a importância de organizar um conjunto de informações preliminares de modo a que verifique a existência ou não de uma oportunidade de negócio.

Após o estabelecimento dos principais objectivos é útil fazer uma análise SWOT para se determinar onde deverão ser aplicados esforços de modo a atingir o resultado desejado [31].

A análise SWOT que se apresenta na Tabela 7.1 é elaborada relativamente à empresa que vende os descolorantes e baseia-se no seguinte:

Tabela 7.1 – Análise SWOT

Forças	<ul style="list-style-type: none"> • Produto de qualidade; • Baixo preço; • Pouca produção de lamas; • Grande disponibilidade local.
Fraquezas	<ul style="list-style-type: none"> • Produto novo num mercado competitivo; • Utilização numa gama de pH controlada.
Oportunidades	<ul style="list-style-type: none"> • Mercado emergente; • Necessidade de tratamento das águas pelo processo de coagulação/floculação (sendo o mais económico).
Ameaças	<ul style="list-style-type: none"> • Ameaça dos concorrentes; • Tratamento dos efluentes por outros processos (tecnologias de membranas, oxidação química, tratamento biológico).

Na análise estrutural de PORTER faz-se um estudo para se obter um melhor conhecimento dos concorrentes, do poder de compra dos fornecedores e dos clientes no sector de actividade.

A análise estrutural de PORTER é apresentada na Tabela 7.2.

Tabela 7.2 – Análise estrutural de PORTER

Forças (Ameaças)	Descrição
Potenciais concorrentes	A dimensão do mercado é elevada, os potenciais concorrentes são as empresas que vendem descolorantes.
Poder dos clientes	O poder é elevado já que os clientes pretendem a melhor qualidade, o menor preço e menor resíduo.
Poder dos fornecedores	O poder é relativamente baixo devido à grande concorrência existente.
Produtos substitutos	Tecnologias de membranas, oxidação química, tratamento biológico, descolorantes com diferentes constituições.
Rivalidade do sector	A rivalidade do sector é elevada, diferentes empresas com os mesmos constituintes base com algumas alterações de modo a tornar mais eficiente a descoloração.

A realização de um estudo económico e financeiro possibilita a análise da viabilidade de um negócio, baseia-se num processo de previsão assente em pressupostos com o objectivo de estimar os efeitos resultantes da implementação do plano de negócios.

As tabelas anteriores (Tabela 7.1 e 7.2) consistem numa análise inicial ao estudo económico e financeiro, sendo de notar que apenas se referiu à venda dos descolorantes.

Para a realização desta análise económica não se irá considerar a empresa que vende os descolorantes e os lucros a ela associados, mas considerar-se-à os custos da empresa que compra os descolorantes.

Devido à grande quantidade de resultados e ao facto de se ter analisado quatro locais distintos, apenas se terão em conta os resultados referentes à ETAR, obtidos na 9ª e na 10ª semanas.

Os custos inerentes à exploração da ETAR são inúmeros, existindo os custos de água, custos da electricidade, das análises que têm que ser realizadas mensalmente ao efluente bruto e tratado, jardinagem e limpeza, serviços de desobstrução quando necessários, custos de manutenção, custos de pessoal e outros custos mensais.

Com o intuito de simplificar os cálculos, a fim de se conseguir uma melhor percepção da variação dos custos do tratamento físico-químico e das lamas, considera-se que todos os custos referidos anteriormente são custos fixos, assim sendo, não serão referidos daqui em diante.

Para uma melhor percepção dos custos estes serão divididos em quatro partes distintas:

- Custo do tratamento Físico-químico;
- Custo do tratamento das lamas;
- Custo da deposição das lamas em aterro;
- Custo total.

Os cálculos relativos à análise estratégica e económica encontram-se no anexo VI.

- **Custo do tratamento físico-químico:**

O custo do tratamento físico-químico consistirá no gasto com os diferentes descolorantes, usando a dose de descolorante utilizada em cada ensaio. Todos os custos apresentados serão mensais, excepto os preços dos descolorantes.

O caudal de efluente tratado mensalmente é de 85 000 m³. O preço dos descolorantes por quilograma está apresentado na Tabela 7.3.

Tabela 7.3 – Preço dos descolorantes

Descolorante	Preço (€/kg)⁸
Produto X	1,10
340/18/10	1,70
340/18/55	0,85
92/18/25	1,80

Na Tabela 7.4 apresenta-se o gasto mensal com cada descolorante.

⁸ Os preços dos descolorantes foram fornecidos pela Quimitécnica

Tabela 7.4 – Custo de descolorante gasto mensalmente

	9ª Semana			10ª Semana	
	Produto X	340/18/10	92/18/25	Produto X	340/18/55
Dose de descolorante (ppm)	80	80	80	80	100
Descolorante gasto por mês (kg)	6 800	6 800	6 800	6 800	8 500
Custo do descolorante (€)	7.480,00	11.560,00	12.240,00	7.480,00	7.225,00

- **Custo do tratamento das lamas:**

O tratamento das lamas é também uma componente importante no tratamento de um efluente. A legislação aplicada às lamas é referida no DL n.º 276/2009 de 2 de Outubro, em que se estabelece o regime de utilização de lamas de depuração em solos agrícolas, de forma a evitar efeitos nocivos para o homem, para a água, para os solos, para a vegetação e para os animais, o DL n.º 183/2009 de 10 de Agosto estabelece o regime jurídico de deposição de resíduos em aterro [13].

Na Tabela 7.5 apresenta-se o custo do polímero usado no tratamento das lamas.

Tabela 7.5 – Custo de polímero usado nas lamas

	9ª Semana			10ª Semana	
	Produto X	340/18/10	92/18/25	Produto X	340/18/55
IVL (ml/l)	8	10	11	15	13
Volume de lamas produzidas (m³)	680	850	935	1275	1105
Quantidade de lamas (ton)	544	680	748	1020	884
Matéria seca (kg)	136000	170000	187000	255000	221000
Polímero gasto nas lamas (kg)	476	595	654	892,5	773,5
Custo polímero das lamas (€)	1.428,00	1.785,00	1.963,50	2.677,50	2.320,50

- **Custo da deposição das lamas em aterro**

O custo da deposição das lamas em aterro engloba os seguintes itens:

- Aluguer do contentor de lamas = 60,00 €/mês
- Custo da deposição em aterro = 80,00 €/ton
- Custo do transporte = 65,00 €/ viagem

O custo total da deposição das lamas em aterro pode ver-se na Tabela 7.6.

Tabela 7.6 – Custo da deposição das lamas

	9ª Semana			10ª Semana	
	Produto X	340/18/10	92/18/25	Produto X	340/18/55
Deposição das lamas em aterro (€)	10.880,00 €	13.600,00 €	14.960,00 €	20.400,00 €	17.680,00 €
N.º de Camiões para o transporte das lamas (viagens)	14	17	19	26	22
Custo do transporte (€)	884,00 €	1105,00 €	1215,50 €	1657,50 €	1436,50 €
Custo total da deposição das lamas (€)	11.824,00 €	14.765,00 €	16.235,50 €	22.117,50 €	19.176,50 €

- **Custo Total**

O custo global do tratamento e deposição das lamas é a soma dos custos anteriores, nas diferentes semanas (Tabela 7.7).

Tabela 7.7 – Custo global do tratamento e deposição das lamas

	9ª Semana			10ª Semana	
	Produto X	340/18/10	92/18/25	Produto X	340/18/55
Custo do descolorante (€/mês)	7.480,00	11.560,00	12.240,00	7.480,00	7.225,00
Custo polímero lamas (€)	1.428,00	1.785,00	1.963,50	2.677,50	2.320,50
Custo Cal viva (€)	104,90	131,12	144,23	196,68	170,46
Custo total da deposição das lamas (€)	11.824,00	14.765,00	16.235,50	22.117,50	19.176,50
Custo global do tratamento e deposição das lamas (€)	20.836,90	28.241,12	30.583,23	32.471,68	28.892,46

Tal como se pode observar pela Tabela 7.7, na 9ª e na 10ª semana, utilizando os diferentes descolorantes chega-se a diferentes custos globais de tratamento.

Na 9ª semana o mais económico refere-se ao ensaio em que se utilizaria o produto X, valor este que se deve ao facto de:

- ter um preço inferior aos outros dois descolorantes testados na mesma semana;
- ter obtido uma menor quantidade de lamas, diminuindo portanto o custo total da deposição das lamas, que somando todos os custos perfaz um valor de 20.836,90€.

Comparando o produto X com o descolorante 340/18/10 consegue-se uma poupança de 7 404,22 € e comparando com o 92/18/25 a poupança obtida é de 9 746,33 €.

Nesta semana verifica-se que em termos de percentagens de remoção o ensaio em que se usou o descolorante 340/18/10 foi o que obteve melhores resultados, não se verificando o mesmo em termos de custo de tratamento, uma vez que o tratamento obtido com o descolorante produto X originou menor custo.

Relativamente aos descolorantes utilizados na 10^a semana verificou-se que o ensaio com o descolorante 340/18/55 foi o que obteve melhores percentagens de remoção, ocorrendo o mesmo com o custo do tratamento e deposição das lamas. Assim, pode-se salientar que a melhor solução para a ETAR seria o descolorante 340/18/55 pois permitiu obter menor quantidade de lamas, contribuindo para um menor valor em todas as etapas subsequentes à formação das lamas, resultando numa poupança de 3 572,22 € em relação aos custos obtidos com o descolorante produto X.

8. CONCLUSÕES

O principal objectivo deste trabalho incidiu na selecção do descolorante mais eficaz na eliminação da cor residual de efluentes têxteis provocada pelo uso de corantes na fase do tingimento sendo eliminada a cor residual pela metodologia *Jar-test*, através dos ensaios de coagulação/ floculação.

A remoção da cor dos efluentes têxteis tem cada vez mais importância na sociedade. A cor associada às descargas deste tipo de efluente nos rios origina vários inconvenientes como: problemas estéticos devido à cor remanescente e redução da penetração da luz, reduzindo significativamente o crescimento das plantas.

Foram usados neste estudo os efluentes reais de três empresas têxteis (A, B e C) e um outro, que se tratava de uma mistura de um efluente industrial têxtil com esgoto doméstico. As recolhas das amostras foram efectuadas ao longo de doze semanas nas respectivas empresas e na Estação de Tratamento de Águas Residuais (ETAR) onde a referida mistura de efluentes era tratada. Os descolorantes que foram testados são 9 produtos da Quimitécnica de entre os quais, o Superfloc C 592 e o Optifloc 340 em solução com PAX 18, BWD 01 e o Sinorfloc DSM que foram comparados com os descolorantes usados nos locais de amostragem, na ETAR, com o produto X e nas empresas com os descolorantes designados por produto F e produto X.

Numa primeira fase, iniciaram-se os ensaios de coagulação/floculação com o efluente recolhido na ETAR. Os ensaios, na sua maior parte foram realizados sem acerto do pH. Apenas nos efluentes em que foi mais difícil a remoção da cor é que se procedeu ao abaixamento do pH com HCl e H₂SO₄. Evitou-se ao máximo o uso dos ácidos para que se pudesse representar de uma melhor forma o tratamento existente nas empresas. Assim, e como ao usar-se o ácido este traria um custo acrescido para as empresas não se estudou a variação do pH nos diferentes efluentes, apesar de ser um parâmetro importante na metodologia estudada.

Na ETAR, o ensaio em que se obteve melhor resultado foi o 340/18/55, na 10^a semana, com uma percentagem de remoção na cor de 87%, na CQO de 91% e nos SST de 96%.

Na 9^a e na 10^a semana fez-se a análise dos custos inerentes ao tratamento do efluente. Na 9^a semana o tratamento e a deposição das lamas obteve um valor 20.836,90 € com o descolorante produto X (melhor ensaio desta semana). Na 10^a semana, com uma dose de 100 ppm o descolorante 340/18/55 teve um custo associado de 28.892,46 € e, com o produto X, usando uma dose de 80 ppm obteve-se um custo total de 32.471,68 €.

No que diz respeito ao efluente da empresa A, dos descolorantes testados (produto F, X, R, 340/18/10, 340/18/25, 92/18/50, 340/18/55, BWD 01, 340 e Sinor Floc), aquele que conduziu aos melhores resultados foi o 340/18/55. Apesar de não ter atingido uma grande percentagem de remoção de SST, (19%), foi possível alcançar boas percentagens de remoção nos outros parâmetros (82% para cor e CQO). O índice volumétrico de lamas, IVL, obtido (23 ml/l) foi superior ao dos outros descolorantes, indiciando a sua maior capacidade de remoção.

Para a empresa B, o efluente apresentou grandes dificuldades de descoloração, não sendo possível apontar apenas um dos descolorantes com melhor desempenho, seria necessário proceder a mais ensaios de clarificação deste efluente. Assim, considera-se que os descolorantes possíveis para descolorar o efluente desta empresa seriam: produto F, 340/18/25 e o 340/18/55.

Relativamente ao efluente da empresa C, foram testados os descolorantes C-592, produto F, produto R e 340/18/55, em todos os ensaios não se conseguiram obter clarificados aceitáveis, e uma vez que as condições de amostragem não permitiram obter uma amostra representativa, os resultados obtidos não foram considerados.

Além dos parâmetros já referidos e que determinaram a selecção dos descolorantes dos diferentes efluentes, analisaram-se ainda outros, nos clarificados após os ensaios de coagulação/floculação, e nos efluentes brutos. Determinou-se o pH, CQO, condutividade, SST, sólidos suspensos voláteis (SSV), alcalinidade, cor, fósforo e azoto Kjeldhal.

Comprovou-se que o efluente da ETAR é mais fácil de se descolorar, conseguindo-se melhores percentagens de remoção dos parâmetros analisados do que com os efluentes das empresas. Isto acontece porque o efluente da ETAR não é apenas efluente têxtil. O facto de ser também composto com efluente doméstico faz com que o pH do efluente final seja mais baixo, tornando-se mais fácil a remoção dos parâmetros devido à gama de trabalho do descolorante bem como à maior quantidade de matéria orgânica presente neste tipo de efluente.

A grande dificuldade do trabalho experimental centrou-se no controlo das variáveis, ou seja, o facto do trabalho apenas ter sido realizado com efluentes reais tornou-se uma dificuldade acrescida no controlo das mesmas. As únicas variáveis possíveis de se controlar foram: as doses de descolorantes, a velocidade e tempo de agitação no ensaio *Jar-test*, todas as outras como por exemplo a concentração de corantes e as cargas poluentes não se controlaram.

Por fim, verifica-se que em nenhum dos ensaios ao longo do trabalho experimental foi possível atingir as condições ideais pretendidas: a dose mínima de descolorante, um IVL baixo e um clarificado muito bom apresentando, portanto, um valor de cor baixo e um teor de CQO também baixo.

PROPOSTAS DE TRABALHO FUTURO

Tendo como objectivo a selecção do descolorante mais eficaz na eliminação da cor de efluentes têxteis, sugerem-se alguns desenvolvimentos relativos a trabalho futuro, nomeadamente no que diz respeito ao estudo da variação dos cloretos no efluente têxtil.

Ao nível das empresas, seria curioso a realização de estudos através da ligação do ramal de saneamento à ETAR onde fazem o tratamento do efluente têxtil, para que, com a diminuição do pH do efluente se verificasse se haveria melhor tratabilidade do efluente.

Dados os resultados obtidos a nível laboratorial, será interessante prosseguir o estudo em escala piloto, ou mesmo real com o descolorante 340/18/55 pois além de ter obtido bons resultados tem um custo inferior ao usado actualmente na ETAR.

BIBLIOGRAFIA

- [1] – Figueiredo, José M, 2000. *Guia Técnico Sector Têxtil*. Lisboa : INETI. (versão PDF do documento descarregada em 16 de Março de 2009)
- [2] – Slokar, Y. M. e Le Marechal, A., Majcen, 1997. *Methods of Decoloration of Textil Wastewaters*. Slovenia : Dyes and Pigments 37: 335-356pp.
- [3] – Park, C, Lee, M, Lee, B, Kim, SW, Chase, HA, Lee, J, Kim, S, 2006. *Biodegradation and Biosorption for decolorization of synthetic dyes by *Funalia trogii**. Republic of Korea : Biochemical Engineering Journal 36 (2007) 59-65pp.
- [4] – Pearce, CI, Lloud, JR, Guthrie, JT, 2003. *The removal of colour from textil wastewater using whole bacterial cells: a review*. Leeds, UK: Dyes and Pigments 58 (2003) 179-196pp.
- [5] – Morais, LC, Freitas, OM, Gonçalves, EP, Vasconcelos, LT and Gonzalez Beça, CG., 1998. *Reactive dyes removal from wastewaters by adsorption on eucalyptus bark: variables that define the process*. Portugal : Pergamon 979 – 988pp.
- [6] – Imhoff, Karl and Klaus, 1986. *Manual de tratamento de águas residuárias*. Brasil : Editora Edgard Blucher LTDA, 22-59pp.
- [7] – Maia, MO, 1995. *Tecnologias de recuperação: Processos de clarificação*. Universidade do Minho: Recuperação de produtos de efluentes da Indústria Têxtil.
- [8] – Georgiou, D, Metallinou, C, Aivasidis, A, Voudrias, E, Gimouhopolus, K, 2003. *Decolorization of azo-reactive dyes and cotton-textil wastewater using anaerobic digestion and acetate-consuming bacteria*. Greece: Biochemical Engineering Journal 19 (2004) 75-79.
- [9] – Waters, BD, 1995. *The dye regulator's view. Colour in Dyehouse effluents*. Bradford : Society of Dyers and Colourists, 22-30pp.
- [10] - Kamilaki, A, 2000. *The removal of reactive dyes from textile effluents - a bioreactor approach employing whole bacterial cells*. UK: University of Leeds, 6-23pp.
- [11] - Zollinger, H, 2003. *Colour Chemistry*. Zurique: Suíça.
- [12] - Banat, MI, Nigam P, Singh D, Marchant R, 1996. *Microbial decolorization of textile-dye-containing effluents: a review*. Bioresource Technology : 58: 217-227pp.
- [13] – Diário da República Electrónico. “Pesquisa dos Decretos-lei”. <http://dre.pt/> (acedido em 15 de Janeiro de 2009)

Bibliografia

- [14] - Cooper, P, 1995. *Colour in dyehouse effluent*. Bradford, England : Society of Dyers and Colourists.
- [15] – Solmaz, SKA, Ustun, GE, Birgul, A, Tasdemir, Y, 2007. *Treatability studies with chemical precipitation and ion exchange for an organized industrial district (OID) effluent in Bursa, Turkey. Desalination*. 301-312.
- [16] - Joo DJ, Shin, WS, Choi, JH, Choi, SJ, Kim, MC, Han, MH, Ha, TW, Kim, YH, 2005. *Decolorization of reactive dyes using inorganic coagulantes and synthetic polymer*. South Korea : Dyes and Pigments 73 (2007) 59-64.
- [17] - Alinsafi A, Evenou, F, Abdulkarim EM, Pons, MN, Zahraa, O, Benhammou, A, Yaacoubi, A, Nejmeddine, A, 2006. *Treatment of textile industry wastewater by supported photocatalysis*. France : 74 (2007) 439-445.
- [18] - Meriç S, Kaptan D and Olmez T., 2003. *Color and COD removal from wastewater containing Reactive Black 5 using Fenton's oxidation process*. Turkey : Chemosphere 54 (2004) 435-441.
- [19] – Lee, JW, Choi, SP, Thiruvengkatachari, R, Shim, WG, Moon, H, 2006. *Evaluation of the performance of adsorption and coagulation, processes for the maximum removal of reactive dyes*. Dyes and Pigments. 196-203pp.
- [20] – Papic, S, Koprivanac, N, Bozic, AL, Metes, A, 2004. *Removal of some reactive dyes from synthetic wastewater by combined Al (III) coagulation/carbon adsorption process*. Dyes and Pigments. 291-298pp.
- [21] - Oliveira, J, 2006. *Fotodegradação de Corantes Têxteis e aplicação da quitosana como tratamento terciário neste tipo de efluentes*. Tese de Mestrado em Química, Centro de Ciências Exatas da Universidade Estadual de Maringá. 83pp.
- [22] – Wikipédia, a enciclopédia livre. "<http://pt.wikipedia.org/wiki/Tingimento>". (acedido em 6 de Junho de 2009).
- [23] – Pinto, D., 1991. *Corantes Reactivos para fibras celulósicas*. Publindústria 8-18pp.
- [24] – Degremont, 1979. *Manual Técnico del agua*, España, Cuarta Edition.
- [25] - Beleza, V., 2008. *Clarificação de Água*. Apontamentos teóricos. Porto.
- [26] – Furlan, F, 2008. *Avaliação da eficiência do processo de coagulação-floculação e adsorção no tratamento de efluentes têxteis*. Tese de Pós Graduação em Engenharia Química e Engenharia de Alimentos. Universidade Federal de Santa Catarina. 151pp
- [27] - Trindade, T, Manuel, R., 2006. *Ensaio de Tratabilidade em Águas Residuais*. Lisboa : ISEL, Setembro de 2006. (versão pdf do documento descarregada em 16 de Março de 2009)

- [28] – Costa, J, Cruz, C, Moreira, R, 2007. *Clarificação de efluente industrial da indústria de curtumes por coagulação e floculação utilizando a metodologia Jar-test*. Porto, ISEP.
- [29] – Ramalho, RS, 1983. *Tratamiento de aguas residuales*. Editorial Reverté, S.A., Canadá.
- [30] – EFACEC. A tecnologia que move o mundo.
“http://www.efacec.pt/PresentationLayer/efacec_projecto_00.aspx?area=2&idioma=4&projectoid=4”.
(Consultada em 25 de Maio de 2009).
- [31] – Lewis, JP, 1999. *Manual prático da Gestão de Projectos*. Edições CETOP, Mem Martins. 61pp.
- [32] – Guaratini, CCI, Zaroni, MVB, 1999. *Corantes Têxteis*. Araraquá, QUIMICA NOVA 23(1) (2000)
- [33] – Barnes, D, Bliss. PJ, Gould, BW, Vallentine. HR, 1981. *Water and Wastewater Engineering Systems*. London. Pitman Books Limited. 212-215pp.
- [34] – Mendes, B, Oliveira, JF, 2004. *Qualidade da água para consumo humano*. Lisboa, Lidel.
- [35] - APHA, AWWA, WEF, 2005. *Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater*. 21st Edition Washinton Dc.
- [36] - Metcalf & Eddy, 1991. *Wastewater Engineering Treatment and Disposal Reuse*, 3rd Edition, International Edition, McGRAW- HILL International Editions. 860pp.

ANEXO

ANEXO I – Tipos de Corantes

Neste anexo, os tipos de corantes estão divididos nas diferentes categorias em termos das propriedades e aplicações, são referidos também, os inconvenientes de cada tipo de corante bem como as suas vantagens.

Corantes reactivos – são caracterizados pela presença de grupos reactivos capazes de formarem ligações covalentes com grupos hidroxilo das fibras celulósicas e grupos amino. São usados principalmente na etapa do tingimento e estamparia de fibras celulósicas, reagindo quimicamente com o algodão, viscose, linho, lã e seda. Dos numerosos corantes reactivos existentes os mais utilizados são os que contêm a função azo e antraquinona como grupos cromóforos (R) e os grupos clorotriazina e sulfatoetilsulfonila como grupos reactivos ($\text{SO}_2\text{-CH}_2\text{-CH}_2\text{-OSO}_3\text{Na}$). Um exemplo de processo de tingimento do algodão com um corante reactivo é apresentado na Reacção I.2, onde são usados compostos com o centro reactivo da molécula de sulfatoetilsulfonila, cuja adição do corante à fibra requer apenas a prévia eliminação do grupo sulfato em meio alcalino (Reacção I.1) gerando o composto vinilsulfona [23].



Este grupo de corantes apresenta como características uma alta solubilidade em água e o estabelecimento de uma ligação covalente entre o corante e a fibra, cuja ligação confere maior estabilidade na cor do tecido tingido quando comparado com outro tipo de corantes. Os corantes reactivos têm alta solidez à luz e aos tratamentos húmidos, tem uma extensa gama de cores e não necessita de fixador [32]. Também são conhecidos inconvenientes na utilização destes corantes, tal como: a elevada quantidade de sal necessária ao tingimento; restrição aos tratamentos com cloro; baixa biodegradabilidade e também devido ao facto de serem as espécies corantes com maior dificuldade de remoção nos efluentes devido à elevada carga no mesmo [5,28].

Corantes directos – são corantes aniônicos solúveis em água, capazes de tingir fibras de celulose como o algodão e a viscose através de ligações de Van der Waals. São constituídos essencialmente por corantes contendo mais do que um grupo azo, ou pré transformados em complexos metálicos. Na Figura I.1 é representada a fórmula orgânica de um corante directo em que (I) representa o corante vermelho Congo, contendo tanto grupos diazo como grupos cromóforos [23].

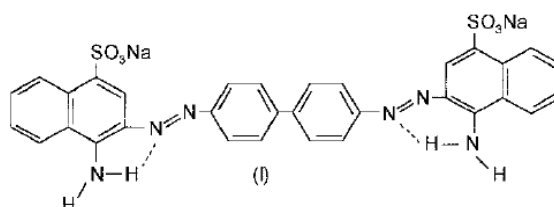


Figura I.1- Fórmula orgânica do corante Vermelho Congo

A grande vantagem desta classe de corantes é o alto grau de exaustão durante a aplicação e consequente diminuição do conteúdo do corante nos efluentes, não necessitando de fixador para as cores. Os inconvenientes são as fracas propriedades de solidez a tratamentos húmidos e uma gama de cores relativamente limitada [32].

Corantes azóicos – são caracterizados pela dupla ligação entre as moléculas de azoto presentes na estrutura molecular do corante, são compostos coloridos e insolúveis em água. Podem ser aplicados em fibras celulósicas, seda e viscose. Neste processo a fibra é impregnada com um composto solúvel em água por um agente de acoplamento (naftol) que apresenta alta afinidade com a celulose. O tingimento com este tipo de corantes permite um alto padrão de fixação, alta resistência à luz e ao tratamento húmido. Têm a desvantagem a sua difícil biodegradabilidade [30,13].

Corantes ácidos – correspondem a um grande grupo de corantes aniônicos devido à presença de grupos sulfónicos, contribuindo para a diminuição do pH do efluente. Estes grupos tornam o corante solúvel em água e têm extrema importância no método de aplicação do corante em fibras proteicas como a lã e a seda, e em fibras de poliamida. Estes corantes fornecem um alto grau de fixação e uma grande gama de coloração, a Figura I.2 representa a estrutura molecular do corante ácido violeta [36].

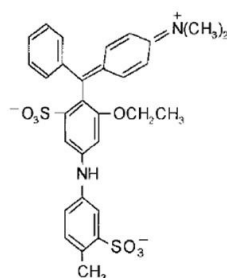
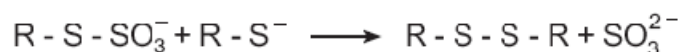
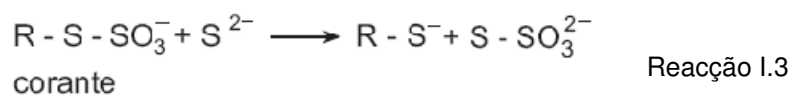


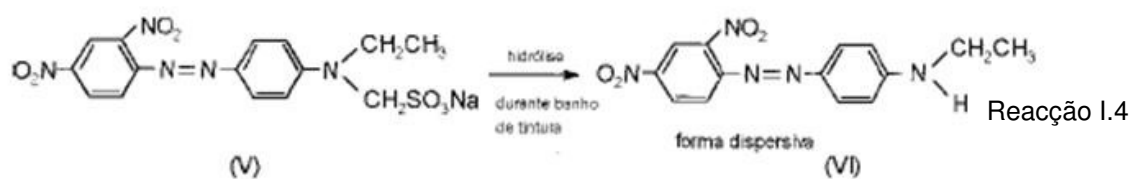
Figura I.2 – Estrutura molecular do corante ácido violeta

Corantes de cuba – É a classe de corantes que está baseada nos índigos, tioindigóides e antraquinóides. São insolúveis na água apesar de no processo de tingimento, em meio alcalino, transformarem-se num composto solúvel (leuco), que depois da oxidação pelo ar ou peróxido de hidrogénio, regenera a sua forma original do corante sobre a fibra. A maior aplicação deste tipo de corantes acontecem no tingimento do algodão, embora devido à qualidade da fixação outros tipos de corantes têm sido utilizados, como por exemplo os reactivos e directos. A grande desvantagem deste tipo de corantes está relacionada com a produção do hidrossulfito de sódio que pode causar problemas ecológicos [32].

Corantes de enxofre – são caracterizados pela presença de enxofre na molécula de corante. São insolúveis em água. Contudo, na presença de uma solução de sulfito de sódio, que actua como um agente redutor, torna-se solúvel. Têm sido utilizados principalmente no tingimento de fibras celulósicas conferindo cores como o preto, verde oliva, azul-marinho e castanho, apresentando boa fixação. No entanto, estes corantes usualmente apresentam resíduos altamente tóxicos. Na Reacção I.3 está representada a reacção de corantes de enxofre contendo o grupo tiosulfato com o ião sulfureto e subsequente formação dos corantes com pontes de dissulfeto [13].



Corantes dispersos – são uma classe de corantes insolúveis em água, e são aplicados em fibras sintéticas como o acetato, celulose, nylon, poliéster e poliácridonitrila. No tingimento o corante sofre hidrólise e a forma originalmente insolúvel é lentamente precipitada na forma dispersa sobre o acetato de celulose. Normalmente, o processo de tingimento ocorre na presença de agentes dispersantes com longas cadeias que estabilizam a suspensão do corante, facilitando o contacto deste com a fibra hidrofóbica. Na Reacção I.4 está representado o corante vermelho de lonamina (v) que, através de uma reacção de hidrólise é solubilizado temporariamente [13].



ANEXO II- Descolorantes

Neste anexo, são apresentados os descolorantes da Quimitécnica que se utilizaram no trabalho experimental. São referidas algumas características como a constituição, aplicação, viscosidade, gama de pH, etc.

- Superfloc C-592

É uma resina catiónica líquida constituída por polyDADMAC⁹, tem um peso molecular médio, e a sua densidade aparente varia entre 1,01- 1,05 g/cm³. É aplicado como descolorante na eliminação da cor de efluentes têxteis. Funciona numa gama alargada de pH (5-10) e não altera o pH do sistema, tendo ainda elevada solubilidade. É produzido pela *Kemira* e a empresa que o comercializa a Quimitécnica.

- PAX 18

Trata-se de uma solução de polihidroxicloreto de alumínio ($Al_n(OH)_mCl_{(3n-m)}$). É uma solução amarelada límpida, com cheiro insignificante, completamente solúvel em água a 20°C. Tem uma viscosidade de 30 mPa.s e densidade aparente de 1,36 g/cm³. É aplicado como coagulante no tratamento de água potável, industrial e efluentes industriais. Funciona em efluentes com pH entre 5 a 10. É comercializado por Quimitécnica.

- Optifloc PD 340

É um polímero orgânico, constituído por polyDADMAC. Tem uma viscosidade entre 5000 e 15 000 cp, com densidade relativa de 1,1 g/ml. O seu teor de sólidos varia entre 39 e 42% e funciona eficazmente a qualquer pH do efluente entre 2-10. É produzido pela *Kemira* e comercializado por Quimitécnica.

⁹ Cloreto de polidialil-dimetil de amónio

- Lubrofloc Eco

Na ficha de segurança apenas refere tratar-se de um composto polimérico de uma resina quaternária, com densidade aparente de 1,2-1,3 g/cm³ e viscosidade entre 50 a 150mPa.s. É aplicado como descolorante no tratamento de efluentes industriais.

- Optifloc PD 420

É um polímero catiónico constituído por polyDADMAC, com peso molecular alto e viscosidade inferior a 15 000 cp, o teor de sólidos é de 20% ± 1 e densidade relativa de aproximadamente 1,1 g/ml. É utilizado como coagulante primário ou como floculante no tratamento de água potável. É comercializado pela Quimitécnica e produzido pela *Kemira*.

- Optifloc PD 325

É um líquido transparente constituído por polyDADMAC, de viscosidade entre os 500 e 2 000 cp, com um peso molecular médio e teor de sólidos de 25% ± 1, cuja densidade relativa é de 1g/ml. É utilizado para tratamento de águas, produzido pela *Kemira* e comercializado por Quimitécnica.

- Optifloc PD 140

Trata-se de um polímero catiónico constituído por polyDADMAC, com peso molecular baixo, viscosidade inferior a 2 000 cp e com teor em sólidos entre 39 e 41%. É utilizado como coagulante primário ou como floculante no tratamento de águas. É comercializado pela Quimitécnica e produzido pela *Kemira*.

- Superfloc C-502

É uma solução aquosa condensada de dicianamida-formaldeído. O seu uso é recomendado como floculante.

- BWD 01

Este produto é um polímero catiónico quaternário, constituído por guanidine, ciano, polímero com cloreto de amónio e formaldeído. A densidade aparente é de 1,2 a 1,3 e o teor de sólidos é maior do que 50%. É aplicado como descolorante para o tratamento de efluentes têxteis como floculante.

- Sinor Floc DSM

É uma solução aquosa de descolorante sintético mineral, composta por uma resina de dicianamida-formaldeído, com uma viscosidade inferior a 100 cp e densidade entre 1,2-1,3 g/m³. É aplicável a qualquer tipo de efluente em que se verifique a necessidade de descoloração e também em efluentes onde se utilizem sais inorgânicos como coagulantes. É produzido pela *Conсорima* e comercializado pela Quimitécnica.

Relativamente aos descolorantes utilizados nas empresas, não foi possível adquirir as fichas técnicas dos produtos X, F e T, não havendo, por isso, informações acerca das suas características. Sabe-se apenas que o produto X é constituído por polyDADMAC com um teor em sólidos de 20%.

Em alguns ensaios misturaram-se descolorantes. Como exemplo refere-se o 92/18/25, o que significa que esta solução contém 25% de PAX 18 e 75% de C-592, ou seja, o primeiro valor corresponde ao componente orgânico, o segundo valor ao inorgânico (PAX 18) e o terceiro valor é a percentagem que o componente inorgânico apresenta na solução. O resto será do componente orgânico, quer seja o C-592 ou o optifloc PD-340, que será referido apenas como 340. No decorrer do trabalho os descolorantes optifloc e superfloc apenas são designados numericamente consoante o descolorante que esteja a ser utilizado.

Existe ainda um produto denominado de R, constituído por 70% de C-592, 20% de PAX 18 e 10% de 73, e que apenas se sabe que é uma poliamina.

ANEXO III – *Jar-test*

Os testes laboratoriais de coagulação/floculação têm o objectivo de otimizar dois componentes importantes: custo e performance. Na sua generalidade, a dose óptima será a mais baixa (leva a menor custo) produzindo a menor quantidade de flocos, com melhor remoção de cor e com propriedades na qual o efluente possa ser descarregado no meio hídrico [33].

A realização de ensaios *Jar-test* implica o uso de gobelés com um litro de amostra, com um aparelho de coagulação/floculação tipicamente com quatro ou seis agitadores. As experiências deste tipo devem ser divididas em etapas, que são posteriores à colocação do efluente nos gobelés e ao ajuste do pH até ao valor pretendido. Embora se reconheça a importante influência do pH no processo de coagulação/floculação, os ensaios foram realizados sem se proceder ao ajuste do pH porque as empresas onde foram retiradas as amostras não o faziam, e como lhes seria um custo acrescido, a maior parte das análises foram realizadas sem a adição de ácidos.

As condições de tratamento em termos de energia de agitação e tempo de mistura foram optimizadas e as soluções de coagulante foram adicionadas numa gama alargada para determinação da dose óptima. O aparelho utilizado para os ensaios de coagulação/floculação é o que é apresentado na Figura III.1.

O procedimento *Jar-test* utilizado na realização deste trabalho compreende os seguintes passos [33]:

1. Agitar uma amostra de efluente de modo a obter um líquido homogéneo e recolher amostras de 1l para um gobelé;
2. Preparar as soluções de coagulantes a 2 ou 5%, diluídas em água da rede para um volume total de, por exemplo, 100 ml;
3. Medir o pH e a condutividade da amostra (adicionar solução tampão de ácido ou base se se pretender variar o pH).
4. Colocar as diferentes amostras sob agitação (velocidade de 120 rpm) e adicionar rapidamente o coagulante, mantendo a agitação durante 1 min (esta etapa inicial de agitação rápida tem a finalidade de promover rápida dispersão e homogeneização do coagulante/floculante de modo a desestabilizar os colóides).
5. Diminuir a velocidade de agitação (mantendo em 80 rpm, durante 4 min, com a finalidade de promover a agregação das partículas destabilizadas).

6. Baixar a velocidade de agitação para 40 rpm mantendo-a durante 15 min (esta etapa de agitação lenta simula o funcionamento do floculador em que os sólidos coloidais se agregam originando flocos de dimensões consideráveis).
7. Deixar depositar os flocos formados (esta última etapa de duração mais longa corresponde à deposição dos flocos e destina-se à separação, por via gravítica, do líquido clarificado e dos flocos formados). Após a sedimentação dos flocos, analisar em termos de pH e condutividade o líquido clarificado.
8. Colocar a amostra tratada num cone de Imhoff e registar em intervalos de 5 min, a altura formada pelas lamas formadas.
9. Retirar o clarificado e, consoante o parâmetro a analisar, seguir o procedimento do método de análise e determinar os valores.



Figura III.1 – Aparelho de *Jar-test* para ensaios de coagulação/floculação

ANEXO IV - Métodos de análise e equipamento

IV.1 – Métodos de análise

O valor numérico de um determinado parâmetro de qualidade de água, terá de ser calculado por métodos analíticos que a seguir se descrevem.

1. Determinação da cor

A cor de uma água é uma propriedade devida a substâncias que contém em solução ou suspensão, sejam elas orgânicas ou inorgânicas [34]. Há que distinguir a cor aparente causada pelas substâncias presentes, quer em solução quer em suspensão, e a cor real, devida apenas a substâncias solúveis presentes que se obtém através da filtração da amostra. Foi adoptado o método n.º 8025, adaptado de APHA [35].

2. Determinação da temperatura e condutividade

Para o parâmetro temperatura não pode ser atribuído um valor absoluto quanto aos seus limites numéricos, por isso definiu-se um valor médio de variação da temperatura do meio receptor [34].

A condutividade eléctrica de uma água permite avaliar de um modo geral o grau de mineralização. É a partir da relação existente entre o teor de sais minerais dissolvidos na água e a resistência que ela oferece à passagem da corrente eléctrica. Esta depende da quantidade de substâncias solubilizadas na água, da força iónica e também varia com a temperatura [34]. A condutividade foi monitorizada pelo método electrométrico e a temperatura por termometria.

3. Determinação da Carência Química de Oxigénio (CQO)

A carência química de oxigénio é definida como a quantidade de oxidante que reage com determinada amostra em condições controladas. A quantidade de oxidante necessária para oxidar a matéria orgânica e inorgânica oxidável é expressa em termos da quantidade equivalente de oxigénio. As amostras são oxidadas pelo dicromato de potássio em excesso na presença de um catalisador. A digestão ocorre em refluxo fechado e meio fortemente

ácido num termoreactor. A determinação colorimétrica do dicromato de potássio residual é feita num espectrofotómetro [35].

4. Determinação do conteúdo em sólidos suspensos

Os sólidos referem-se à matéria suspensa ou dissolvida presente nas amostras. A designação de sólidos suspensos totais corresponde à porção de sólidos que fica retida num filtro de porosidade definida. A designação de sólidos suspensos voláteis é a fracção perdida por calcinação (método 2540 APHA) [35].

4.1. Sólidos Suspensos Totais

Para a determinação de sólidos em suspensão uma toma de 25 ml de água residual foi sujeita a filtração sob vácuo usando um filtro de fibra de vidro (\varnothing 47 mm e porosidade 1,2 μm ; segundo o método 2540 o filtro deveria ter diâmetro dos poros igual ou inferior a 45 μm , mas devido à inexistência destes usaram-se os de 47 mm). O resíduo no filtro foi seco em estufa a 105°C até peso constante, durante 1h, e pesado após arrefecimento em exsicador.

O teor em sólidos suspensos totais (SST), é expresso em mg/l e determina-se do seguinte modo:

$$SST = \frac{(m_2 - m_1) \times 1000}{V} \times 1000 \quad \text{Equação IV.1}$$

Em que m_2 representa a massa do filtro com resíduo seco (g), m_1 a massa do filtro (g) e V o volume da toma de amostra (ml).

4.2. Sólidos Suspensos Voláteis

Para a determinação de sólidos voláteis, o filtro com o resíduo resultante do procedimento usado na determinação dos SST foi calcinado em mufla a 550°C até peso constante, durante 20 min, sendo posteriormente arrefecido em exsicador e pesado.

O teor em sólidos suspensos voláteis (SSV), é expresso em mg/l e determina-se do seguinte modo:

$$SSV = \frac{(m_2 - m_3) \times 1000}{V} \times 1000 \quad \text{Equação IV.2}$$

Em que m_3 representa a massa do filtro com resíduo calcinado (g).

4.3. Determinação do Índice Volumétrico de Lamas (IVL)

Para a determinação do índice volumétrico de lamas é necessário um cone de Imhoff em que se enche o cone até perfazer o litro. Com uma amostra homogênea contendo as lamas deixar repousar e determinar a percentagem de lamas depositadas de 5 em 5 minutos [35].

5. Determinação de Azoto total. Método Kjeldahl

O azoto de Kjeldhal (NTK) representa as formas mais importantes de azoto que se encontram em efluentes e inclui o conjunto das suas formas reduzidas orgânicas e amoniacais, excluindo-se os nitritos e os nitratos. A determinação do NTK foi realizada de acordo com o APHA [35], o teor de NTK é expresso em mg/l e determina-se do seguinte modo:

$$NTK = \frac{(V_{ta} - V_b) \times N \times 14,007 \times 1000}{V} \quad \text{Equação IV.3}$$

Em que V_{ta} representa o volume de titulante gasto na amostra (ml), V_b é o volume de titulante gasto no branco (ml) e N a normalidade do ácido (0,01N).

6. Determinação da alcalinidade

A alcalinidade de uma água é uma medida da sua capacidade de neutralização de ácidos e corresponde à presença de sais de ácidos fracos, bases fortes e bases fracas. É ainda um nutriente essencial para o desenvolvimento de microrganismos responsáveis pela decomposição da matéria orgânica. A alcalinidade à fenolftaleína (AP) é a neutralização de todos os hidróxidos (OH^-) e carbonatos (CO_3^{2-}) que passam a bicarbonatos (HCO_3^-), até pH de 8,3. A alcalinidade total (AT) é a transformação de todos os bicarbonatos em ácido carbónico (H_2CO_3) até pH de 4,3. Esta determinação foi realizada segundo o método 2320B.1.b [35]. A alcalinidade é expressa em $\text{mg}_{\text{CaCO}_3}/\text{l}$ e determina-se do seguinte modo:

$$AT = \frac{V_a \times N \times 50\,000}{V} \quad \text{Equação IV. 4}$$

Em que V_a é o volume de ácido gasto (ml). Para a alcalinidade à fenolftaleína simplesmente altera-se o volume de ácido gasto.

7. Determinação do Fósforo total

O fósforo é outro nutriente, tal como o azoto, essencial para o tratamento biológico de um efluente. Este está presente nos efluentes industriais e domésticos sob a forma de fosfatos provenientes dos detergentes ou como resultado da biodegradação da matéria orgânica presente. O teor em fósforo foi realizado segundo o método amino ácido [35].

IV.2 – Equipamento

Os equipamentos de análise utilizados no decorrer deste trabalho foram os seguintes:

- Aparelho para o ensaio de coagulação/floculação, *Jar-test* da ISCO;
- Condutivímetro modelo EC 300 da VWR International;
- Medidor de pH modelo 315i, marca WTW;
- Balança digital PB 1501 da Mettler Toledo;
- Balança analítica da Kern ALJ220-4, máx. 220 g, d=0,1 mg)
- Digestor de azoto de Kjeldhal, da Trade Raypa Kjeldhal
- Aparelho para destilação do azoto de Kjeldhal, da Trade Raypa DNP 1500
- Bloco de digestão para determinação da CQO da HACH
- espectrofotómetro DR 3000 da HACH
- Bomba centrífuga Neuberger P máx= 4 bar
- Estufa da MEMMERT
- Mufla Carbolite Furnace CSF-1100
- Exsiccador
- Bomba doseadora 665 Dosimat, da Metrohm Swiss

Além deste equipamento de análise, utilizou-se equipamento corrente de laboratório.

ANEXO V – Resultados experimentais e calculados

V.1 – ETAR

Relativamente aos resultados obtidos apenas serão apresentados os relativos à 4ª semana na ETAR uma vez que para as outras semanas e para as outras empresas apenas se repetem os cálculos aqui apresentados.

Tabela V.1– Resultados calculados de SST e SSV e respectivas % de remoção

Amostra	m ₁ (g)	m ₂ (g)	m ₃ (g)	SST (mg/L)	SSV (mg/L)	% de remoção	
						%SST	%SSV
Bruto	0,0838	0,0879	0,0836	205	215	--	--
Produto X	0,0830	0,0836	0,0821	30	75	85,37	65,12
340	0,0831	0,0835	0,0822	20	65	90,24	69,77
92/18/25	0,0803	0,0806	0,0793	15	65	92,68	69,77
340/18/5	0,0796	0,0799	0,0784	15	75	92,68	65,12

- Exemplo de cálculo para a determinação dos SST para o efluente bruto em que o volume da toma é de 20,00 ml, pela Equação IV.1 tem-se:

$$SST = \frac{(m_2 - m_1) \times 1000}{V} \times 1000$$

$$SST = \frac{(0,0879 - 0,0838) \times 1000}{20,00} \times 1000 = 205 \text{ mg/l}$$

- Exemplo de cálculo para determinação dos SSV no efluente bruto faz-se pela Equação IV.2:

$$SSV = \frac{(m_2 - m_3) \times 1000}{V} \times 1000$$

$$SSV = \frac{(0,0879 - 0,0836) \times 1000}{20,00} \times 1000 = 215 \text{ mg/l}$$

- Exemplo de cálculo para a % de remoção dos SST

$$\% \text{ de remoção} = \frac{SST_{bruto} - SST_{340}}{SST_{bruto}} \times 100 \quad \text{Equação IV. 5}$$

$$\% \text{ de remoção} = \frac{205,00 - 20,00}{205,00} \times 100 = 90,24 \%$$

Tabela V.2 – Índice Volumétrico de lamas

Tempo (min)	Produto X (ml/l)	340 (ml/l)	92/18/25 (ml/l)	340/18/5 (ml/l)
5	2	1,5	4	40
10	3	3	35	35
15	8	7	34	33
20	12	8	32	30
25	13	8	30	28
30	15	7,5	29	28
35	16	7,5	28	27
40	16	7,5	26	25
45	16	7	25	25
50	16	6,5	25	25
55	16	6	24	24
60	16	5,5	23	24
65	15	5	22	24
70	15	5	21	23
75	15	5	21	23
80	14	4,5	20	23
85	9	4	20	23
90	9	4	20	23

Tabela V.3 – Valores da CQO e respectiva % de remoção

	Valores (mg O ₂ /l)				Média	Diluição	CQO (mg O ₂ /l)	% de remoção
Bruto	135	133	132	132	133	1	133	-
Produto X	74	76	74	74	75	1	75	43,98
340	76	78	77	75	77	1	77	42,48
92/18/25	60	61	60	61	61	1	61	54,51
340/18/5	65	65	66	65	65	1	65	50,94

Tabela V.4 – Azoto de Kjeldhal e respectiva % de remoção

	V _a (ml)	NTK (mg /l)	% de remoção
Bruto	10,626	48,30	-
Produto X	10,080	45,24	6,33
340	9,200	40,31	16,54
92/18/25	8,986	39,11	19,03
340/18/5	9,800	43,67	9,58

- Exemplo de cálculo do azoto de Kjeldhal para o efluente bruto refere-se à Equação IV.3

$$NTK = \frac{(V_{ta} - V_b) \times N \times 14,007 \times 1000}{V}$$

$$NTK = \frac{(10,626 - 2,006) \times 0,01 \times 14,007 \times 1000}{25,00} = 48,30 \text{ mg/l}$$

Tabela V.5 – Valores referentes à cor e respectiva % de remoção

	Valores (un Pt-Co)			Média	Diluição	Cor (un Pt-Co)	% de remoção
Bruto	187	183	186	185	10	1853	-
Produto X	242	243	241	242	1	242	86,94
340	190	195	193	193	1	193	89,60
92/18/25	295	297	298	297	1	297	83,99
340/18/5	255	253	252	253	1	253	86,33

Tabela V.6 – Valores de fósforo reactivo e respectiva % de remoção

	Valores (mg PO ₄ ³⁻ /l)			Média	Diluição	P (mg PO ₄ ³⁻ /l)	% de remoção
Bruto	4,62	4,58	4,51	4,57	10	45,70	
Produto X	19,54	19,53	19,4	19,49	1	19,49	57,35
340	18,72	18,91	18,96	18,86	1	18,86	58,72
92/18/25	17,37	17,41	17,43	17,40	1	17,40	61,92
340/18/5	19,08	19,11	19,08	19,09	1	19,09	58,23

Tabela V.7 – Valores da alcalinidade à fenolftaleína, total e respectiva % de remoção

	pH _i	V _a até 8,3 (ml)	V _a até 4,3 (ml)	AT (mg _{CaCO3} /l)	AP (mg _{CaCO3} /l)	% de remoção
Bruto	8,03	-	9,640	482	-	-
Produto X	8,41	0,260	9,270	463,5	13	3,84
340	8,44	0,210	9,276	463,8	10,5	3,78
92/18/25	8,12	-	9,194	459,7	-	4,63
340/18/5	8,27	-	9,188	459,4	-	4,69

- Exemplo de cálculo da alcalinidade total para o efluente bruto está representado pela Equação IV.4:

$$AT = \frac{V_a \times N \times 50\,000}{V}$$

$$AT = \frac{9,640 \times 0,1 \times 50\,000}{100,00} = 482 \text{ mg}_{\text{CaCO}_3}/\text{l}$$

- Exemplo de cálculo da alcalinidade à fenolftaleína para o clarificado do 340

$$AP = \frac{V_a \times N \times 50\,000}{V}$$

$$AP = \frac{0,210 \times 0,1 \times 50\,000}{100,00} = 10,5 \text{ mg}_{\text{CaCO}_3}/\text{l}$$

Os resultados dos parâmetros serão apresentados com o mesmo número de casas decimais do que os VLE do Decreto-lei n.º 236/98.

Tabela V.8 – Valores dos parâmetros analisados na ETAR, 4ª semana

Parâmetros	Bruto	Produto X - 100 ppm	340 - 100 ppm	92/18/25 - 100 ppm	340/18/5 - 100ppm
pH	8,7	8,7	8,7	8,4	8,6
T (°C)	22,20	19,40	19,40	19,40	19,40
Cond (µS/cm)	2810	2732	2723	2715	2724
SST (mg/l)	205	30	20	15	15
SSV (mg/l)	215	75	65	65	75
CQO (mg _{O2} /l)	133	74	76	60	65
AT (mg CaCO ₃ /l)	482	463	464	460	459
Cor (un Pt-Co)	1853	242	193	297	253
P (mg/l)	149	6	6	6	6
NTK (mg/l)	48	45	40	39	44
IVL (ml/l) (90 min)	-	9	4	20	23

Tabela V.9 – Valores dos parâmetros analisados na ETAR, 5ª semana

Parâmetros	Efluente Bruto	Produto X 100 ppm	92/18/25 - 100 ppm	340/18/5 - 100ppm	BWD - 100ppm	340/18/5 - 80 ppm
pH	9,80	8,97	8,95	9,21	9,17	9,21
T (°C)	21,80	20,40	20,40	20,40	20,40	20,40
Cond (µS/cm)	3 130	3 061	3 038	2 862	2 846	2 937
SST (mg/l)	735	40	20	20	25	30
SSV (mg/l)	770	70	90	80	75	90
CQO (mg _{O2} /l)	12 130	1 530	1 995	475	335	362
AT (mg CaCO ₃ /l)	478	452	448	442	437	453
Cor (un Pt-Co)	2 583	227	270	210	156	231
P (mg/l)	19	5	4	5	5	5
NTK (mg/l)	61	38	36	42	45	3
IVL (ml/l) (90min)	-	10	12	2	14	19

Tabela V.10 – Valores dos parâmetros analisados na ETAR, 9ª semana

Parâmetros	Efluente Bruto	Produto X - 80 ppm	340/18/10 - 80 ppm	92/18/50 - 80ppm
pH	9,18	9,17	9,13	9,13
T (°C)	23,60	19,60	19,60	19,60
Cond (µS/cm)	3143	3136	3127	3031
SST (mg/l)	100	55	30	65
SSV (mg/l)	185	95	60	80
CQO (mg _{O2} /l)	251	134	144	150
AT (mg CaCO ₃ /l)	440	435	421	436
Cor (un Pt-Co)	1123	325	317	391
P (mg/l)	10	5	5	5
NTK (mg/l)	29	25	27	27
IVL (ml/l) (90 min)	-	8	10	11

Tabela V.11 – Valores dos parâmetros analisados na ETAR, 10ª semana

Parâmetros	Efluente Bruto	Produto X - 80 ppm	340/18/55 - 100 ppm
pH	8,78	8,77	8,58
T (°C)	24,90	19,20	19,20
Cond (µS/cm)	2 868	2 842	2 753
SST (mg/l)	505	50	20
SSV (mg/l)	585	90	70
CQO (mg _{O2} /l)	3 410	302	316
AT (mg CaCO ₃ /l)	418	389	378
Cor (un Pt-Co)	1 185	241	153
P (mg/l)	11	7	6
NTK (mg/l)	32	29	29
IVL (ml/l) (90 min)	-	15	13

V.2 – Empresa A

Tabela V.12 – Valores dos parâmetros analisados na empresa A, 8ª semana

Parâmetros	Bruto	Produto F - 200 ppm	340/18/10 - 100ppm	92/18/50 - 200 ppm
pH	8,62	8,01	8,55	8,05
T (°C)	32,10	21,40	21,40	21,40
Cond (µS/cm)	6 400	5 790	5 240	4 980
SST (mg/l)	125	70	50	20
SSV (mg/l)	160	80	105	75
CQO (mg _{O2} /l)	677	482	507	439
AT (mg CaCO ₃ /l)	581	527	566	525
Cor (un Pt-Co)	3 050	333	1 600	417
P (mg/l)	21	10	15	9
NTK (mg/l)	34	16	34	14
IVL (ml/l) (90min)	-	36	10	30

Tabela V.13 - Valores dos parâmetros analisados na empresa A, 11ª semana

Parâmetros	Bruto	340 - 75 ppm	340/18/55 - 200ppm
pH	9,49	9,48	9,22
T (°C)	35,30	23,60	23,60
Cond (µS/cm)	6 650	5 950	6 560
SST (mg/l)	80	70	65
SSV (mg/l)	100	85	70
CQO (mg _{O2} /l)	662	199	123
AT (mg CaCO ₃ /l)	550	530	520
Cor (un Pt-Co)	2 320	775	412
P (mg/l)	20	14	14
NTK (mg/l)	8	1	2
IVL (ml/l) (90min)	-	12	23

V.3 – Empresa B

Na Tabela V.14 estão representados os parâmetros analisados no efluente bruto do tubo, do tanque e respectivos clarificados do efluente proveniente do tanque.

Tabela V.14 – Valores dos parâmetros analisados na empresa B, 6ª semana

Parâmetros	Efluente Tubo	Efluente Tanque	Produto F - 200 ppm	340 - 150 ppm
pH	10,48	8,15	7,83	8,16
T (°C)	25,70	24,40	24,40	24,40
Cond (µS/cm)	4 417	3 798	3 760	3 551
SST (mg/l)	90	560	35	20
SSV (mg/l)	135	560	50	65
CQO (mg _{O2} /l)	18 292	808	145	308
AT (mg CaCO ₃ /l)	399	409	375	382
Cor (un Pt-Co)	2 255	6 467	208	180
P (mg/l)	22	32	3	4
NTK (mg/l)	27	66	15	19
IVL (ml/l) (90 min)	-	-	80	110

Tabela V.15 - Valores dos parâmetros analisados na empresa B, 10ª semana

Parâmetros	Bruto	340/18/55 - 200ppm
pH	9,73	7,64
T (°C)	23,80	21,60
Cond (µS/cm)	5 160	5 070
SST (mg/l)	75	70
SSV (mg/l)	95	90
CQO (mg _{O2} /l)	611	340
AT (mg CaCO ₃ /l)	398	264
Cor (un Pt-Co)	2 113	850
P (mg/l)	13	7
NTK (mg/l)	10	6
IVL (ml/l) (90min)	-	15

Tabela V.16 - Valores dos parâmetros analisados na empresa B, 12ª semana

Parâmetros	Bruto	Produto F 300 ppm	340/18/55 - 300ppm
pH	9,58	9,20	9,03
T (°C)	26,80	26,80	26,80
Cond (µS/cm)	4711	4245	4335
SST (mg/l)	45	10	10
SSV (mg/l)	70	60	45
CQO (mg _{O2} /l)	380	360	340
AT (mg CaCO ₃ /l)	490	397	388
Cor (un Pt-Co)	1 083	262	191
P (mg/l)	26	10	13
NTK (mg/l)	14	13	11
IVL (ml/l) (90min)	-	30	40

ANEXO VI – Cálculos relativos à Análise Estratégica e Económica

Os exemplos de cálculos apresentados serão referentes ao ensaio decorrido na ETAR, na 9ª semana com os descolorantes produto X.

- **Descolorante gasto mensalmente (Dgm) e respectivo custo (Cd):**

Dados:

- Dose de descolorante (Dd) = 80 ppm (g/m³)
- Caudal mensal de efluente tratado (Q) = 85 000 m³
- Preço do descolorante (Pd) = 1,10 €/kg

$$Dgm = \frac{Dd \times Q}{1000} \quad \text{Equação VI.6}$$

$$Dgm = \frac{80 \times 85\,000}{1000} = 6\,800 \text{ Kg}$$

$$Cd = Dgm \times Pd \quad \text{Equação VI.7}$$

$$Cd = 6800 \times 1,10 = 7\,480,00 \text{ €}$$

- **Custo do tratamento das lamas:**

Dados:

- IVL = 80 ml/l
- Densidade das lamas¹⁰ (d) = 0,8 ton/m³
- % de Humidade [36] (%H) = 75%
- Consumo de polímero das lamas (©)¹¹ = 3,5 Kg/ton lama seca
- Preço de polímero das lamas (Pp) = 3 €/kg
- Preço da cal (Pc) = 0,75 €/kg

¹⁰ Dados da ETAR

¹¹ Dados fornecidos pela Quimitécnica.

Volume de lamas (Vl) produzido:

$$Vl (m^3) = \frac{IVL \times 1000 \times Q}{1000000} \quad \text{Equação VI.8}$$

$$Vl (m^3) = \frac{8 \times 1000 \times 85000}{1000000} = 680 m^3$$

Sabendo que a densidade das lamas é de 0,8, então a quantidade de lamas será:

$$Ton \text{ lamas} = Vl \times d \quad \text{Equação VI.9}$$

$$Ton \text{ lamas} = 680 \times 0,8 = 544 Ton$$

Kg de matéria seca produzidos:

$$MS = Ton \text{ Lamas} \times 1000 \times \frac{\%H}{100} \quad \text{Equação VI.10}$$

$$MS = 544 \times 1000 \times 0,75 = 136\,000 \text{ kg}$$

Polímero gasto nas lamas (Pgl) fica:

$$Pgl = \text{©} \times MS \quad \text{Equação VI.11}$$

$$Pgl = 3,5 \times \frac{136000}{1000} = 476 \text{ kg}$$

Custo mensal do polímero gasto nas lamas:

$$Cmpl = Pgl \times Pp \quad \text{Equação VI.12}$$

$$Cmpl = 476 \times 3 = 1\,428,00 \text{ €}$$

Quantidade e custo de cal após desidratação:

Após extensa pesquisa bibliográfica não se encontraram doses ideais para serem colocadas nesta fase de tratamento, assim, com os dados mensais da outra ETAR foi possível determinar qual a quantidade de cal utilizada por tonelada de lama seca.

Tabela VI.1 – Variação mensal da quantidade da cal e da quantidade de lamas produzidas

Mês	Quantidade de Cal (kg)	Quantidade de lamas seca (Ton)
Janeiro	175	96,0
Fevereiro	120	139,2
Março	100	219,2
Abril	100	120,0
Maio	25	72,0
Junho	125	88,0
Julho	50	32,0
Agosto	25	17,6
Setembro	125	140,0
Outubro	150	43,5
TOTAL	995	967,52

Assim, a quantidade de cal por tonelada de lama desidratada é a seguinte:

$$Cal = \frac{Total\ Cal}{Total\ lama\ seca} \quad \text{Equação VI.13}$$

$$Cal = \frac{995}{967,52} = 1,03\ kg/ton\ lama\ seca$$

Consumo de cal (Ccal):

$$Ccal = \frac{MS}{1000} \times Cal \quad \text{Equação VI.14}$$

$$Ccal = \frac{136000}{1000} \times 1,03 = 139,86\ kg$$

O custo da cal será:

$$\zeta = Ccal \times Pc \quad \text{Equação VI.15}$$

$$\zeta = 139,86 \times 0,75 = 104,90\ €$$

- **Custo da deposição das lamas:**

A deposição das lamas engloba vários itens:

- Aluguer do contentor de lamas = 60,00 €
- Transporte dos contentores = 65,00 €
- Deposição em aterro = 80 €/ton

Deposição mensal das lamas em aterro:

$$D_{aterro} = \frac{MS}{1000} \times 80 \quad \text{Equação VI.16}$$

$$D_{aterro} = \frac{136000}{1000} \times 80 = 10.880 \text{ €}$$

Considerando que cada contentor transporta 10 Ton de lamas, o número de transportes ou viagens que o camião terá que realizar para a deposição em aterro é o seguinte:

$$Viagens = \frac{MS}{10\,000} = \frac{136\,000}{10\,000} = 14$$

Então, o custo do transporte (Ct) será:

$$Ct = 60 \times n.^{\circ} \text{ viagens} = 60 \times 14 = 884 \text{ €}$$

Custo total da deposição das lamas desidratadas resume-se no:

Custo de transporte = 884 €

Aluguer do contentor = 60 €

Deposição no aterro = 10.880 €

O custo total da deposição é de 11.824 euros.

ANEXO VII – Fichas de segurança

Reagente	Características da substância	Riscos	Segurança
<p>Ácido Sulfúrico (H₂SO₄)</p>	<p>-Densidade (20º) - 1,84 g/cm³ -Solubilidade em água (20ºC) – solúvel (desenvolvimento de calor) -Massa molecular – 98,08 g/mol -pH <1</p>	<p>-Corrosivo – Provoca queimaduras graves. Pode ser fatal se ingerido. Irritante para os olhos.</p>	<p>- Após inalação: exposição ao ar fresco e consultar um médico. - Após contacto com a pele lavar abundantemente com água. Limpar com algodão embebido em polietilenoglicol. -Usar bata, luvas e máscara protectora.</p>
<p>Ácido Clorídrico (HCl)</p>	<p>-Densidade específica (20º) - 1,02g/cm³ -Solubilidade em água (20ºC) – solúvel -Massa molecular- 36,46 g/mol -pH <1</p>	<p>-Corrosivo – Destrói o tecido cutâneo em toda a sua espessura em caso da pele estar intacta Pode ser fatal se ingerido. Irritante para os olhos.</p>	<p>-Mediante medidas protectoras especiais, deve-se evitar o contacto com os olhos, com a pele e com a roupa. -Não se deve inalar os vapores. Em caso de acidente consultar imediatamente um médico. -Usar bata, luvas e máscara protectora.</p>