



## **Indústria dos Curtumes: Impacto Ambiental**

**SARA DANIELA SILVA SANTOS**

novembro de 2020



# INDÚSTRIA DOS CURTUMES: IMPACTO AMBIENTAL

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

**Sara Daniela Silva Santos**

**22/10/2020**

Orientação:

Engenheira Sofia Dias (Dias Ruivo Lda)

Doutora Leonilde Cristina Morais (ISEP)

Doutor António Alfredo Crispim Ribeiro (ISEP)



## AGRADECIMENTOS

Em primeiro lugar, agradeço ao Instituto Superior de Engenharia do Porto, ao departamento de Engenharia Química e aos meus excelentíssimos professores que me acompanharam durante estes cinco anos, nunca me falhando.

Aos meus orientadores Doutora Leonilde Morais e Doutor António Crispim, obrigada pelo vosso acompanhamento particularmente nos tempos complicados durante a pandemia mundial do Covid-19.

Agradeço também à empresa Dias Ruivo Lda por nunca me terem cortado as asas, tendo me dado liberdade para ter uma dissertação tão versátil como a que apresento. Em especial, à minha orientadora Engenheira Sofia Dias, ao Sr. Jorge, Sr. Alcides, Sr. Fernando e à Engenheira Yelda.

Aos meus pais, que sem eles não seria eu formada em Engenharia Química. Obrigada pela ajuda e paciência que sempre tiveram comigo.

À minha irmã que sempre foi uma inspiração para mim e uma fonte de motivação nos bons e maus momentos.

Por fim agradeço ao Álvaro e aos meus melhores amigos, que me proporcionaram momentos inesquecíveis durante este percurso académico.



## RESUMO

A presente dissertação dividiu-se em três objetivos principais. O primeiro objetivo consistiu em avaliar o funcionamento da estação de tratamento de águas residuais (ETAR) da empresa Dias Ruivo Lda e estudar e propor alterações ao funcionamento de forma a respeitar valores limite de emissão (VLE) exigidos pelo regulamento interno das condições de afluência de águas residuais às infraestruturas da SIMDOURO. Para esse efeito, recolheram-se amostras de efluente bruto e tratado e determinou-se o teor em sólidos suspensos totais (SST), carência química de oxigénio (CQO), carência biológica de oxigénio (CBO<sub>5</sub>), teor de crómio, teor de azoto Kjeldhal total (NKJ) e pH. Durante o estudo, a ETAR apresentou eficiências de remoção, para os parâmetros referidos, de 91 %, 63 %, 29%, 98% e 26 %, respetivamente. Os parâmetros CQO, crómio e NKJ apresentaram resultados acima dos VLE com valores médios de 1261,0 mg O<sub>2</sub>/L, 3,14 mg Cr/L e 142,8 mg NKJ/L, respetivamente. Realizaram-se ensaios experimentais, em *batch*, de adsorção em carvão ativado e obtiveram-se eficiências de remoção na CQO de 73 %, 42 % no teor de crómio e 39 % no teor de azoto total, demonstrando ser uma tecnologia eficiente para o cumprimento dos VLE exigidos.

O segundo objetivo pretendeu avaliar a aplicabilidade de um processo de recurtume compacto de forma a reduzir o impacto ambiental, sem comprometer a qualidade do couro produzido. O processo compacto consegue reduzir o consumo de água em 78 %, o consumo de energia elétrica em 51 %, o de energia térmica em 77 % e gera efluentes líquidos com menor carga poluente por kg de pele tratada. Porém, o couro obtido apresenta, em média, menor resistência à tração e alongamento, menor resistência ao rasgamento por extremidade única e dupla e menor resistência à tração na superfície, quando comparado com o couro obtido pelo processo tradicional. Quanto à solidez à luz artificial, os resultados foram semelhantes.

O terceiro objetivo da dissertação consistiu em avaliar a eficiência energética da Dias Ruivo Lda no ano de 2019, utilizando os indicadores de consumo específico de energia (CEE) e intensidade carbónica (IC). Em 2019, a Dias Ruivo Lda apresentou um consumo energético igual a 166 tep/ano não se tratando de uma instalação consumidora intensiva de energia, com CEE de 1,69 kgep/ft<sup>2</sup> e IC de 19 730 kg CO<sub>2e</sub>/tep.

**Palavras chave:** Indústria de Curtumes, Impacto Ambiental, Tratamento de águas residuais, Carvão ativado, Processo de recurtume compacto, Eficiência energética



## ABSTRACT

The presente dissertation was divided into three main objectives. The first objective was to evaluate the operation of the wastewater treatment plant (WWTP) of the company Dias Ruivo Lda and to study and propose changes to the operation in order to respect the emission limit values (ELV) required by the internal regulation of the conditions for the inflow of waste water to SIMDOURO's infrastructures. For this purpose, samples of raw and treated effluent were taken and the parameters of total suspended solids content (SST), chemical oxygen deficiency (COD), biological oxygen deficiency (BOD5), chromium content, total Kjeldhal nitrogen content (NKJ) and pH were determined. During the study, the WWTP showed removal efficiencies for polluting load equal to 91 %, 63 %, 29 %, 98 %, 26 %, respectively. The parameters COD, chromium and NKJ showed results above the ELV with average values equal to 1261,0 mg O<sub>2</sub>/L, 3,14 mg Cr/L and 142,8 mg NKJ/L, respectively. Experimental batch adsorption tests were carried out using activated carbon and removal efficiencies were obtained in the COD of 73%, 42% in the chromium content and 39% in the total nitrogen content, proving to be an efficient technology to accomplish required ELVs.

The second objective was to evaluate the applicability of a compact retanning process in order to reduce the environmental impact, without compromising the quality of the leather. The compact process manages to reduce water consumption by 78 %, electricity consumption by 51 %, thermal energy by 77 % and generates liquid effluents with less polluting load per kg of skin. However, the obtained leather has less tensile strength and elongation, less tear strength using single and double edge tear and less resistance to traction on the surface. As for light fastness, the results were similar.

The third objective of the dissertation was to assess the energy efficiency of Dias Ruivo Lda in 2019 using the specific energy consumption (SEC) and carbon intensity (CI) indicators. In 2019, Dias Ruivo Lda presented an energy consumption equal to 166 tep/year, not being an energy-intensive installation, with SEC of 1.69 kgep/ft<sup>2</sup> and CI of 19 730 kg CO<sub>2</sub>/tep.

**Keywords:** Tannery Industry, Environmental Impact, Wastewater Treatment, Activated Carbon, Compact retanning process, Energy Efficiency



## ÍNDICE

1. Introdução.....	1
1.1. Enquadramento .....	1
1.2. Objetivos.....	1
1.3. Apresentação da empresa Dias Ruivo Lda .....	2
1.4. Estrutura da dissertação .....	3
2. Indústria dos Curtumes.....	5
2.1. Produção do couro .....	6
2.1.1. Ribeira .....	6
2.1.2. Curtume .....	7
2.1.3. Recurtume.....	7
2.1.4. Acabamento .....	8
2.2. Impacto ambiental da indústria dos curtumes.....	8
2.3. Processo produtivo da Dias Ruivo Lda.....	9
3. Avaliação e otimização da ETAR da Dias Ruivo Lda .....	15
3.1. Tratamento de águas residuais .....	15
3.1.1. Águas residuais.....	16
3.1.2. Carga poluente das águas residuais .....	16
3.1.3. Níveis de tratamento de águas residuais.....	18
3.1.4. Águas residuais típicas da indústria dos curtumes .....	19
3.2. Descrição da ETAR em estudo .....	20
3.2.1. Tratamento preliminar .....	22
3.2.2. Tratamento primário .....	23
3.2.3. Tratamento secundário .....	24
3.2.4. Tratamento de lamas.....	26
3.2.5. Motivação para o estudo.....	26
3.3. Avaliação do funcionamento da ETAR .....	27

3.3.1.	Caraterização do efluente .....	27
3.3.2.	Eficiência de remoção da carga poluente .....	28
3.3.3.	Cumprimento dos VLE.....	30
3.4.	Propostas de otimização da ETAR .....	32
3.4.1.	Processos de membranas .....	32
3.4.2.	Adsorção em carvão ativado.....	35
3.4.3.	Sugestões de otimização .....	39
4.	Avaliação da implementação de um processo de recurtume compacto .....	41
4.1.	Receitas .....	41
4.2.	Impacto Ambiental .....	42
4.3.	Qualidade do <i>Crust</i> .....	44
4.3.1.	Resistência à tração e alongamento .....	45
4.3.2.	Resistência ao rasgamento.....	46
4.3.3.	Extensão e resistência à tração na superfície.....	48
4.3.4.	Solidez à luz artificial .....	49
5.	Avaliação da eficiência energética da empresa em 2019 .....	51
5.1.	Eficiência energética industrial.....	51
5.1.1.	Panorama energético nacional.....	51
5.1.2.	Indicadores de eficiência energética.....	52
5.2.	Eficiência energética da Dias Ruivo Lda em 2019.....	53
6.	Conclusões e sugestões de trabalhos futuros.....	59
	Bibliografia.....	61
	Anexos.....	65
	Anexo A – Resultados relativos à caraterização do efluente.....	65
	Anexo B – Resultados relativos ao estudo da adsorção por carvão ativado.....	81
	Anexo C – Resultados do processo Crust Normal vs Compacto .....	83
	Anexo D – Dados relativos ao consumo energético da empresa.....	91





## ÍNDICE DE FIGURAS

Figura 1.1 - Produtos da empresa Dias Ruivo Lda .....	2
Figura 2.1 – Diversificação do mercado nacional do couro em 1990 e 2018.....	5
Figura 2.2 – Esquema geral da produção de couro.....	6
Figura 2.3 – Pele em estado <i>wet-blue</i> .....	7
Figura 2.4 – Pele em estado <i>crust</i> .....	8
Figura 2.5 – Fluxos principais no curtimento a crómio de uma tonelada de pele bovina....	9
Figura 2.6 - Processo produtivo mais usual na Dias Ruivo Lda e principais resíduos e efluentes produzidos .....	10
Figura 2.7 – Fulão .....	12
Figura 2.8 – Secador de vazio .....	12
Figura 2.9 – Sistema de pintura .....	13
Figura 3.1 – Ciclo urbano da água .....	15
Figura 3.2 – Esquema da ETAR da Dias Ruivo Lda .....	21
Figura 3.3 – Peças de enchimento utilizadas nos leitos percoladores.....	26
Figura 3.4 – Análise sensorial visual às amostras de efluente bruto, homogeneizado e tratado recolhidas de 18/02/2020 a 09/03/2020.....	30
Figura 3.5 – Intervalos de aplicação dos processos de membranas.....	33
Figura 3.6 – Representação da adsorção em carvão ativado .....	36
Figura 3.7 – Eficiência de remoção da CQO a tempos de contacto de 24 h e 48 h e a diferentes quantidades de carvão ativado.....	37
Figura 3.8 - Eficiência de remoção de crómio a tempos de contacto de 24 h e 48 h e a diferentes quantidades de carvão ativado .....	37

Figura 3.9 – Eficiência de remoção de Azoto Total a tempos de contacto de 24 h e 48 h e a diferentes quantidades de carvão ativado .....	38
Figura 4.1 – Partes do couro .....	44
Figura 5.1 – Análise mensal do consumo energético em 2019 .....	53
Figura 5.2 – Variação do consumo energético e da produção no ano de 2019 .....	54
Figura 5.3 – Consumo energético mensal em função da produção no ano de 2019 .....	55
Figura 5.4 – Consumo de energia específico ao longo de 2019 .....	56
Figura 5.5 – Intensidade carbónica da Dias Ruivo Lda ao longo de 2019.....	56

## ÍNDICE DE TABELAS

Tabela 3.1 - Consumo de água e caracterização de águas residuais típicas da curtimenta de pele bovina .....	20
Tabela 3.2 - VLE presentes na Portaria nº 512/92 de 22 de junho e no regulamento interno das condições de afluência de águas residuais às infra-estruturas da SIMDOURO.....	27
Tabela 3.3 – Caracterização do efluente em 3 pontos distintos da ETAR e eficiência de remoção.....	29
Tabela 3.4 - Avaliação do cumprimento dos VLE .....	31
Tabela 3.5 - Aplicabilidade de tecnologias de membranas no tratamento de águas residuais .....	34
Tabela 4.1 - Consumo de água, energia e produtos químicos por kg de pele recurtida pelo processo Normal DR e Compacto.....	42
Tabela 4.2 – Carga poluente, por kg de pele recurtida, do processo Normal DR e Compacto.....	43
Tabela 4.3 - Resistência à tração e percentagem de alongamento na rutura dos <i>crusts</i> produzidos pelo processo Normal DR e Compacto.....	45
Tabela 4.4 - Resistência ao rasgamento por extremidade única dos <i>crusts</i> obtidos pelo processo Normal DR e Compacto .....	46
Tabela 4.5 - Resistência ao rasgamento por extremidade dupla dos <i>crusts</i> obtidos pelo processo Normal DR e Compacto .....	47
Tabela 4.6 – Extensão e resistência à tração na superfície dos <i>crusts</i> obtidos através do processo Compacto e Normal DR, no momento do 1º crack e rompimento total .....	48
Tabela 4.7 - Solidez à luz artificial dos <i>crusts</i> obtidos através dos processos de recurtume Normal DR e Compacto.....	49
Tabela 5.1 – Comparação da eficiência energética da Dias Ruivo Lda entre 2010 e 2019.....	57



## NOMENCLATURA

Abs – Absorvância

APIC - Associação Portuguesa dos Industriais de Curtumes

CQO - Carência química de oxigénio, expressa em mg O<sub>2</sub>/L

CBO - Carência bioquímica de oxigénio, expressa em mg O<sub>2</sub>/L

DR – Dias Ruivo Lda

ETAR – Estação de tratamento de águas residuais

FD – Fator de diluição

GN – Gás natural

GPL – Gás de petróleo liquefeito

kgpe – quilograma equivalente de petróleo

MTD – Melhores Técnicas Disponíveis

NKJ – Teor de azoto total pelo método Kjeldahl (mg N/L)

PNAEE - Plano Nacional de Acção para a Eficiência Energética

SDT - – Sólidos dissolvidos totais (mg/L)

SST – Sólidos suspensos totais (mg/L)

tep - tonelada equivalente de petróleo

VLE – Valor limite de emissão, expresso em concentração de determinado parâmetro



## 1. INTRODUÇÃO

Cada vez mais, as indústrias sentem a necessidade de implementar medidas para tornar o seu processo mais sustentável de forma a reduzir o seu impacto ambiental. As medidas mais adotadas pelas empresas dizem respeito à redução e tratamento dos resíduos e efluentes gerados na produção e à otimização da utilização das utilidades industriais, como a energia elétrica e água. Após a implementação destas medidas é necessária uma otimização contínua das mesmas, uma vez que há sempre o surgimento de métodos mais eficientes e a produção da própria empresa ao longo do tempo sofre alterações.

A presente dissertação pretende estudar o impacto ambiental da Indústria dos Curtumes, realizando-se para esse efeito um estágio curricular na empresa Dias Ruivo – Curtumes e Produtos Industriais Lda.

Neste capítulo é feito o enquadramento desta dissertação de mestrado, apresentam-se os objetivos da mesma, apresenta-se a empresa onde se realizou o estudo e por fim a forma como a dissertação está organizada.

### 1.1. ENQUADRAMENTO

A presente dissertação foi realizada no âmbito da unidade curricular de Dissertação/Estágio do Mestrado em Engenharia Química do Instituto Superior de Engenharia do Porto. O estágio curricular decorreu parcialmente na empresa Dias Ruivo Lda, nos laboratórios do Departamento de Engenharia Química do Instituto Superior de Engenharia do Porto e no Centro de Inovação em Engenharia e Tecnologia Industrial. Este estágio teve início a 17 de fevereiro de 2020 e terminou a 24 de julho do mesmo ano. Em virtude da situação de pandemia mundial de Covid-19, a parte prática da dissertação foi condicionada.

### 1.2. OBJETIVOS

O presente trabalho tem como tema “Indústria dos Curtumes: Impacto Ambiental”, e abrange três principais objetivos:

- Avaliação do funcionamento da estação de tratamento de águas residuais (ETAR) da empresa Dias Ruivo Lda e estudar medidas para otimizar o mesmo;

- Estudo da aplicabilidade de um processo de recurtume compacto, onde se avaliará o impacto ambiental do processo e a qualidade dos produtos obtidos;
- Avaliação da eficiência energética da empresa Dias Ruivo Lda em 2019.

### 1.3. APRESENTAÇÃO DA EMPRESA DIAS RUIVO LDA

A Dias Ruivo – Curtumes e Produtos Industriais Lda, situada em Avintes, Vila Nova de Gaia, dedica-se ao recurtume e acabamento do couro a partir do estado *wet-blue* e *wet-white*, e ao acabamento de couro a partir do estado *crust*, em especial de animais bovinos, com destino ao calçado, à marroquinaria e aos estofos de mobiliário.

1936 ficou marcado como o início da atividade da Dias Ruivo e, desde então, a empresa foi sempre gerida por familiares do fundador António Pereira Dias da Silva, conferindo-lhe uma cultura e raízes muito próprias. As novas gerações da família, atuais gestores da Dias Ruivo Lda, têm vindo a modernizar e melhorar o processo produtivo da empresa [1].

A Dias Ruivo Lda caracteriza-se pelo acabamento de peles com designs exóticos, únicos e criativos. Na figura 1.1 encontram-se alguns exemplos dos seus produtos.



Figura 1.1 - Produtos da empresa Dias Ruivo Lda [1]

A empresa aposta fortemente na investigação e desenvolvimento, tanto para criação de novos artigos como para a otimização de processos e recursos, recorrendo a um laboratório de testes físicos e químicos que também garante a qualidade e fiabilidade dos seus produtos.

Para além da inovação e qualidade, a Dias Ruivo Lda também tem como pilar a sustentabilidade, preocupando-se sempre com a gestão dos resíduos gerados, com o cumprimento da legislação vigente das suas emissões gasosas e líquidas, e com o desenvolvimento de novas soluções mais amigas do ambiente de forma a promover o uso racional dos recursos [1].

#### 1.4. ESTRUTURA DA DISSERTAÇÃO

O presente trabalho divide-se em seis capítulos que permitem uma melhor compreensão do trabalho desenvolvido. No primeiro capítulo, denominado de Introdução, pretende-se dar um breve enquadramento da dissertação, apresentação dos objetivos, caracterização da empresa onde se realizou o estágio curricular e explicação de como a dissertação está organizada.

No segundo capítulo, Indústria dos Curtumes, trata-se de uma breve descrição da indústria dos curtumes, seu processo produtivo e impacto ambiental, e por fim a descrição do processo produtivo mais usual da empresa Dias Ruivo Lda.

O terceiro capítulo, denominado Avaliação e otimização do funcionamento da ETAR da empresa Dias Ruivo Lda, destina-se à descrição e avaliação do funcionamento da ETAR e sugestões de otimização, com uma breve descrição teórica sobre tratamento de águas residuais.

O quarto capítulo, Avaliação da implementação do processo de recurtume compacto, avalia a viabilidade da implementação de um processo de recurtume compacto em termos de impacto ambiental e qualidade de produto.

O quinto capítulo, Avaliação da eficiência energética da empresa Dias Ruivo Lda em 2019, apresenta uma breve introdução sobre a eficiência energética industrial e também a avaliação da eficiência energética da Dias Ruivo Lda no ano de 2019.

No sexto capítulo, Conclusões e Sugestões de trabalhos futuros, apresentam-se as conclusões deste trabalho e ainda algumas sugestões para trabalhos futuros.



## 2. INDÚSTRIA DOS CURTUMES

De forma a melhor enquadrar o objetivo do trabalho, apresenta-se agora uma breve introdução da indústria dos curtumes, produção de couro e o seu impacto ambiental, seguindo-se o processo produtivo da Dias Ruivo Lda.

A produção de couro já existe desde os tempos primórdios, onde os Homens abatiam os animais e davam uso à pele dos mesmos. Atualmente, a transformação de pele animal em couro, material imputrescível, é realizada em ambiente industrial.

A Indústria dos Curtumes faz parte da Indústria Transformadora e caracteriza-se por ser essencialmente uma indústria que produz materiais de consumo final, mas que também serve de matéria-prima para outros setores, tais como o Têxtil, o Vestuário, o Calçado, entre outros, existindo uma forte dependência entre estes setores. Em 2012, Portugal contava com setenta empresas destinadas à curtimenta e acabamento de peles, sendo que mais de 70 % se localiza em Alcanena, Santarém [2].

Entre 1990 e 2018, o mercado do couro nacional verificou um aumento na diversidade de clientes. O setor nacional de calçado continua a ser o principal destino da produção com uma importância bastante significativa de 48 %, embora já mais distante dos 90 % da década de 1990. Na figura 2.1, encontra-se a diversificação dos mercados do couro.

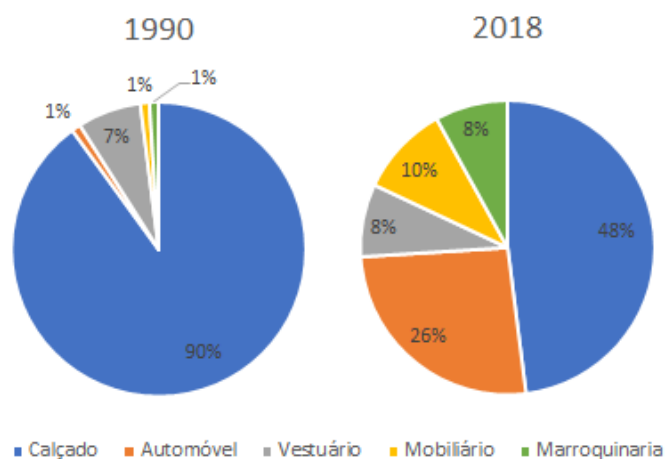


Figura 2.1 - Diversificação do mercado nacional do couro em 1990 e 2018 [Adaptado da APIC]

## 2.1. PRODUÇÃO DO COURO

A pele, matéria-prima da indústria dos curtumes, mal chega do matadouro passa por diversas fases até se tornar em couro. A primeira fase trata-se de uma conservação temporária como a salga e a secagem, que tem como objetivo reduzir a humidade das peles e impedir o crescimento de microrganismos. Esta etapa é realizada antes de ser comercializada e transportada para as indústrias de curtumes, de forma a evitar a putrefação da matéria-prima.

Já na indústria de curtumes, o seu processo (figura 2.2) divide-se, geralmente, em quatro fases principais.

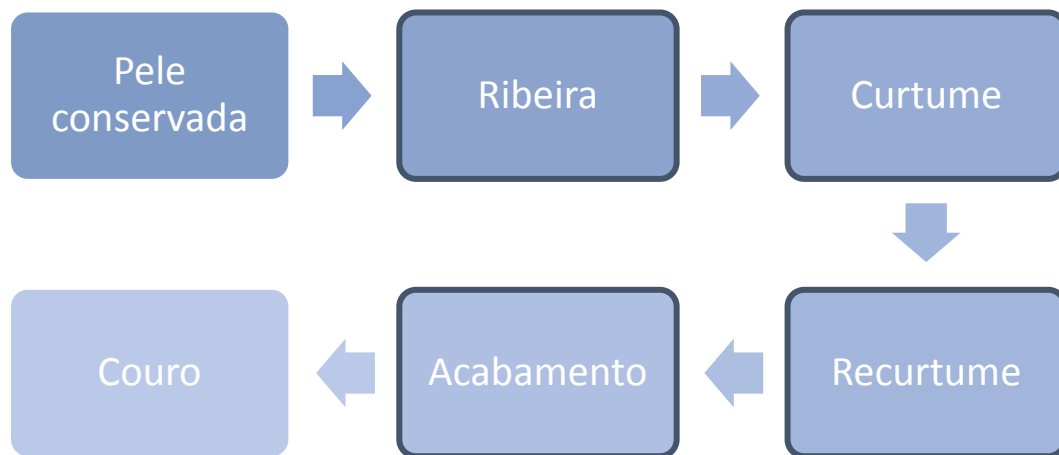


Figura 2.2 - Esquema geral da produção de couro

### 2.1.1. RIBEIRA

Na Ribeira, o principal objetivo é preparar a pele para a fase seguinte (Curtume), sendo esta submetida a diversos processos químicos e físico-mecânicos. Esta fase destina-se à limpeza e hidratação das peles.

Nos processos químicos dá-se a limpeza da pele e a remoção do pelo do animal, através de sucessivos banhos utilizando água e produtos químicos em tambores rotativos, designados fulões. Nos fulões realizam-se as etapas de molho, caleiro, desencalagem e purga, piquelagem e lavagens [3].

Seguem-se as etapas de descarne e divisão em tripa que dizem respeito aos processos físico-mecânicos. Destinam-se à eliminação do tecido subcutâneo e adiposo e

à divisão da pele em duas partes distintas: a superior chamada flor da pele, e mais valorizada, e a parte inferior chamado crute. [3].

---

### 2.1.2. CURTUME

As peles, após a Ribeiro, são sujeitas a novos processos físico-químicos e mecânicos com o objetivo de tornar a pele um material termicamente estável e resistente à putrefação. Para o efeito, utilizam-se vários agentes químicos para reagir com o colagénio da pele, estabelecendo ligações transversais entre as cadeias proteicas e tornando então a pele em couro [3].

O curtume mineral é o tipo de curtume mais utilizado e produzido. Este tipo de curtume requer sais de crómio, obtendo-se um produto final com cor azulada (figura 2.3) designado de *wet-blue*. No caso de curtume orgânico, isento de crómio, obtém-se o *wet-white*, onde o agente de curtume é uma mistura de aldeídos e taninos naturais e/ou sintéticos.



Figura 2.3 - Pele em estado *wet-blue* [4]

---

### 2.1.3. RECURTUME

A etapa de recurtume, também conhecida como tinturaria, divide-se numa fase húmida e numa fase seca.

A pele já curtida inicialmente é submetida a processos mecânicos, como o rebaixamento e a divisão. Estes processos destinam-se à regulação da espessura da pele de acordo com a pretendida para o produto final.

A fase húmida do processo de recurtume é realizada em fulões e compreende as seguintes etapas: neutralização, recurtume, tingimento e engorduramento. Esta fase tem como principais objetivos não só dar a textura e cor pretendida, como também conferir características ao couro como resistência e maciez.

Por último, na fase seca, segue-se o alisamento e a secagem do couro, obtendo-se o *crust*, também conhecido como couro semiacabado (figura 2.4).



Figura 2.4 - Pele em estado *crust* [5]

---

#### 2.1.4. ACABAMENTO

Até à fase *crust*, trabalha-se a estrutura da pele conferindo-lhe estabilidade térmica e resistência físico-mecânica, além de características como cor, maciez, toque, entre outras, de acordo com o artigo de couro pretendido. O acabamento corresponde à fase final do fabrico, tendo como objetivos fundamentais a proteção da superfície do couro, a melhoria da sua classificação e apresentação, conferindo-lhe propriedades tais como: resistência ao calor, à água, à luz, à fricção, às flexões, entre outras, e características de aspeto/estética como brilho, tato, cor, entre outras [6]. Para tal, o *crust* é submetido a uma série de operações mecânicas e aplicação de composições superficiais de forma a conferir as características pretendidas. Algumas das operações mecânicas são lixagem e prensagem.

## 2.2. IMPACTO AMBIENTAL DA INDÚSTRIA DOS CURTUMES

A produção de couro é um processo que para além de apresentar grandes consumos de água e de energia, gera também uma grande quantidade de resíduos sólidos

e de efluentes líquidos e gasosos. Para um processo mais sustentável e por isso mais “limpo”, pode-se adotar medidas para o uso racional de água e energia, otimização do processo produtivo, minimização da geração dos resíduos e proceder-se ao tratamento dos resíduos e efluentes antes de estes entrarem em contacto com o meio ambiente.

Na figura 2.5 apresenta-se um esquema básico dos fluxos principais de um processo de curtume, com faixas de valores e quantidades médias das principais entradas e saídas do processo produtivo convencional para couro bovino salgado, utilizando crómio como agente de curtume, até ao produto final.

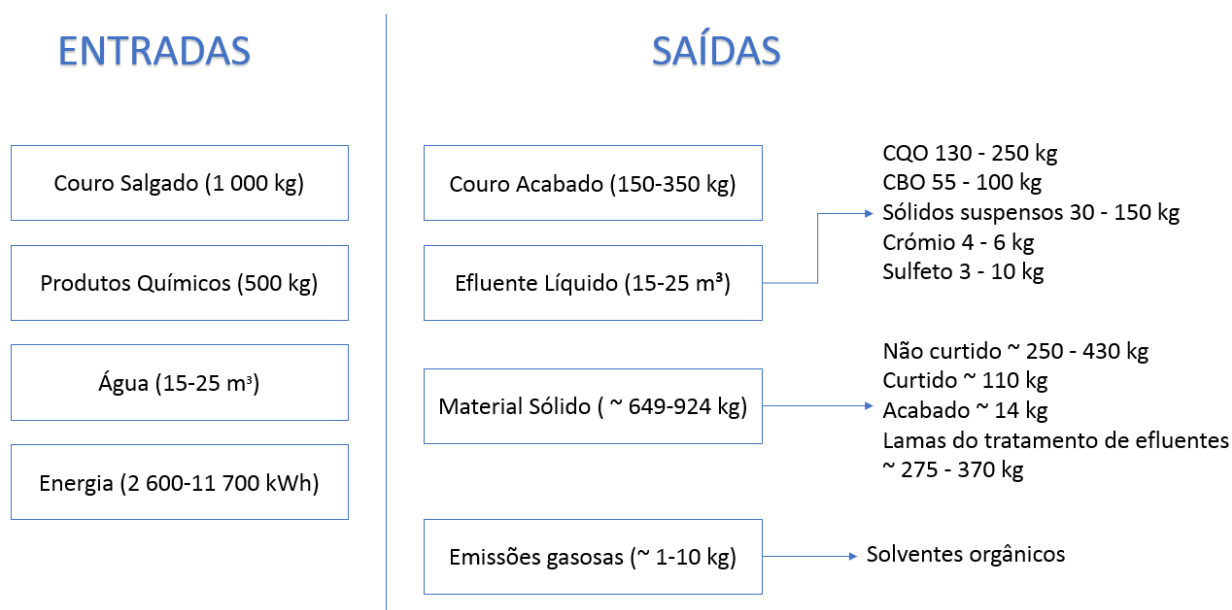


Figura 2.5 - Fluxos principais no curtimento a crómio de uma tonelada de pele bovina salgada [3]

### 2.3. PROCESSO PRODUTIVO DA DIAS RUIVO LDA

A empresa Dias Ruivo Lda trabalha maioritariamente com peles no estado *wet-blue* e numa minoria com peles *wet-white* e *crust*. Na figura 2.6, encontra-se o processo produtivo mais usual da Dias Ruivo, ou seja, o tratamento do couro em estado *wet-blue*, assim como os principais resíduos e efluentes gerados.

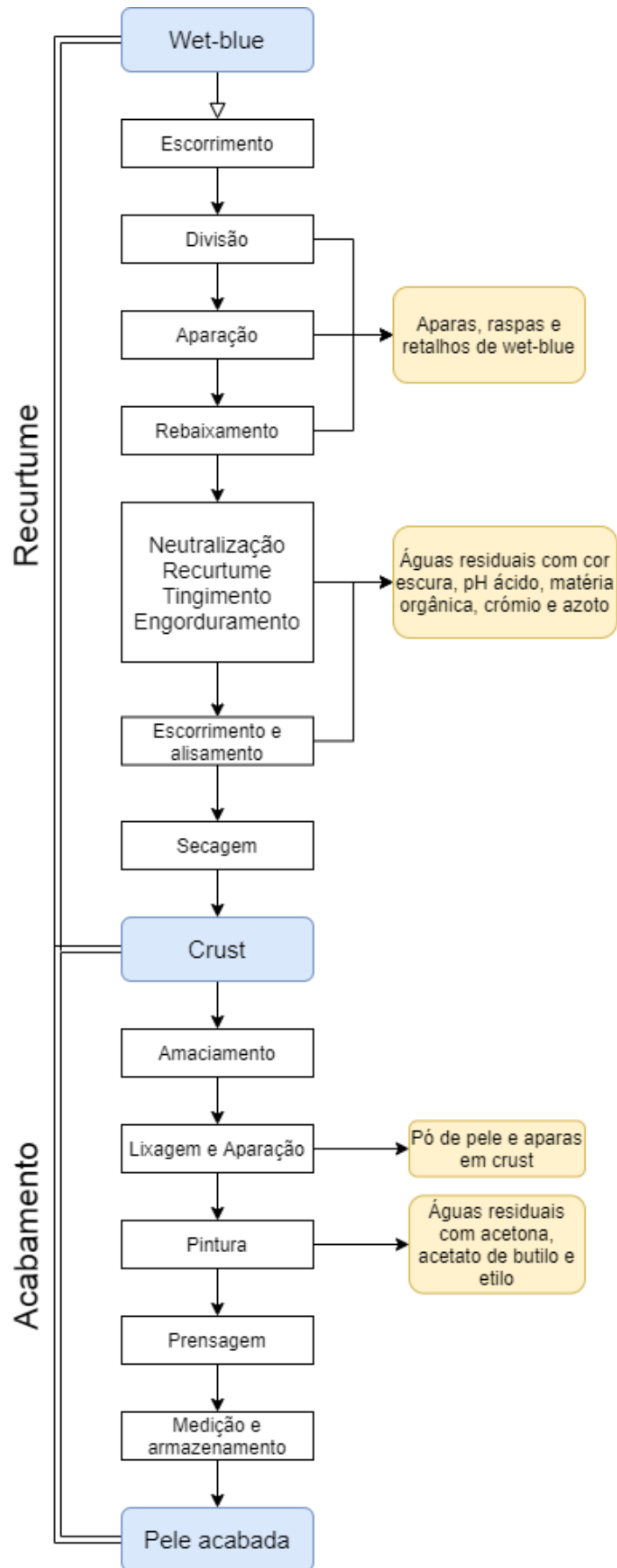


Figura 2.6 - Processo produtivo mais usual na Dias Ruivo Lda e principais resíduos e efluentes produzidos

As peles no estado *wet-blue* são submetidas ao escorrimento mecânico, através de uma prensa de rolos, para reduzir a humidade.

As fases que se seguem (divisão, aparação e rebaixamento) destinam-se à regulação da espessura da pele e à remoção dos excessos. Na divisão, realizada numa divisora, a pele é dividida pela espessura em duas folhas. Na aparação, realizada manualmente, removem-se os excessos da pele defeituosos. Por último, no rebaixamento acerta-se e uniformiza-se a espessura ao valor requerido pelo cliente com ajuda de um rolo de lâminas. Nestas três etapas geram-se essencialmente retalhos, aparas e rasps de pele *wet-blue*.

Em seguida, segue-se a fase húmida de Recurtume que é realizada em fulões (figura 2.7). Normalmente realiza-se em cinco ou mais banhos. Primeiramente é feita uma lavagem das peles com ácido fórmico e um detergente, de forma a limpar e eliminar os sais presentes nas peles. Em seguida, o banho é despejado e inicia-se o segundo banho que é destinado à neutralização e recurtume das peles, em que se utilizam neutralizantes como bicarbonato de sódio e formiato de sódio, complexos de crómio sintético e resinas sintéticas para conferir propriedades essenciais à pele. Após a lavagem, terceiro banho, inicia-se o quarto banho. Neste banho adicionam-se os corantes e reagentes para o favorecimento da penetração dos mesmos como o amoníaco. Adicionam-se também gorduras e óleos, extrato de tara e mimosa para melhorar o toque e evitar a formação de  $\text{Cr}^{6+}$  e por último, adiciona-se o ácido fórmico para a fixação dos corantes e gorduras à pele. Os quatro banhos são realizados a temperaturas entre 35 e 40 °C, podendo atingir em alguns casos 60 °C. Despeja-se novamente o banho, e termina-se este processo com a última lavagem, apenas com água e com ácido fórmico, à temperatura ambiente. Nesta fase, geram-se grandes quantidades de efluentes líquidos com cor escura, pH ácido e com elevado teor de sólidos, matéria orgânica, teor de crómio e azoto.



Figura 2.7 - Fulão [7]

Acabada a fase húmida, as peles são transferidas para uma prensa de rolos onde se alisa e se remove parte da humidade da pele.

A secagem da pele continua a vácuo (figura 2.8), em ambiente de pressão reduzida que permite a evaporação a temperaturas baixas. Por fim, a secagem do couro é feita numa estufa para eliminar ainda mais humidade.

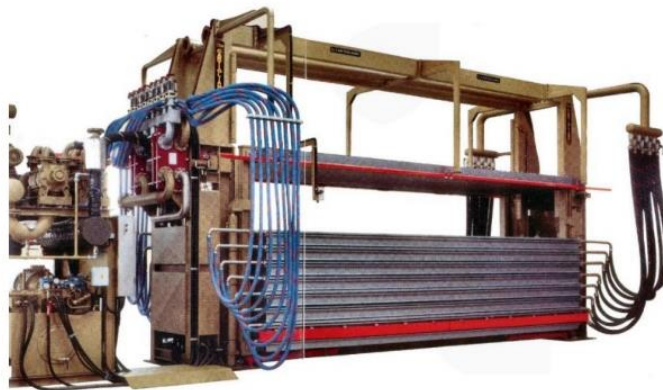


Figura 2.8 – Secador de vácuo [7]

Obtém-se o couro em estado *crust* e inicia-se a fase de acabamento com uma primeira operação mecânica, o amaciamento. O amaciamento é conseguido pelo batimento mecânico da pele com o objetivo de a tornar mais macia por massagem das fibras da pele.

Segue-se a lixagem onde, por ação mecânica da lixa sobre a superfície da pele, se confere um efeito especial à superfície do couro e se minimizam e/ou eliminam alguns

defeitos melhorando a apresentação do couro. Nesta fase, o *crust* sofre novo aparamento antes de passar às etapas seguintes.

Após a lixagem e aparação, segue-se a pintura. Esta pode ser realizada por pulverização (figura 2.9) ou por rolo.



Figura 2.9 – Sistema de pintura por pulverização [7]

Em função do tipo de artigo encomendado pelo cliente, pode haver ou não a operação de prensagem. Esta operação pode ser por pratos ou por rolo (contínua), conferindo ao couro padrões ou gravações.

O couro está concluído, segue-se a sua medição e armazenamento para ser entregue aos clientes.



### 3. AVALIAÇÃO E OTIMIZAÇÃO DA ETAR DA DIAS RUIVO LDA

Este capítulo dedica-se ao estudo realizado na ETAR da empresa Dias Ruivo, estudo esse que tem como objetivo a avaliação e otimização do funcionamento da mesma. O primeiro subcapítulo destina-se à descrição da ETAR, dos seus processos e operações. O segundo subcapítulo destina-se à caracterização do efluente, avaliação da eficiência de remoção da carga poluente do mesmo e avaliação do cumprimento dos valores limite de emissão, VLE. O terceiro e último subcapítulo, destina-se à procura de soluções para otimizar o funcionamento da ETAR em estudo.

Procede-se a uma introdução do tratamento de águas residuais de forma a enquadrar este objetivo.

#### 3.1. TRATAMENTO DE ÁGUAS RESIDUAIS

A água é um recurso limitado e essencial para o funcionamento e desenvolvimento da população, seja para uso doméstico, industrial e de produção de energia. É então, de extrema importância o tratamento das águas residuais antes da sua reutilização ou do seu retorno ao meio ambiente. Na figura 3.1 encontra-se o ciclo urbano da água mais comum:



Figura 3.1 - Ciclo urbano da água [8]

As estações de tratamento de águas residuais devem assegurar a reposição de água nos meios hídricos sem comprometer a saúde pública e os ecossistemas, protegendo a natureza e a biodiversidade.

---

### 3.1.1. ÁGUAS RESIDUAIS

As ETARs podem receber águas residuais com diferentes composições, o que implica a aplicação de diferentes operações e processos de tratamento consoante o tipo de águas residuais a tratar. Segundo as definições do Decreto-Lei nº 152/97 de 19 de junho, existem 3 tipos de águas residuais tendo em conta a sua origem:

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

---

### 3.1.2. CARGA POLUENTE DAS ÁGUAS RESIDUAIS

A carga poluente das águas residuais varia consoante a origem da mesma. Os contaminantes com maior preocupação no tratamento de águas residuais são:

- **Sólidos suspensos**

Os sólidos não dissolvidos ou suspensos são indicadores da carga poluente e têm como principais fontes os esgotos domésticos e industriais. Estes podem levar ao desenvolvimento de depósitos de lodo e condições anaeróbias quando lançados para o meio aquático [9].

- **Matéria Orgânica**

Esgotos industriais e domésticos apresentam elevados teores de matéria orgânica, que não sendo removida pode levar ao esgotamento de recursos naturais de oxigénio e ao desenvolvimento de condições sépticas, isto é, condições para a contaminação por microrganismos potencialmente patogénicos [10].

A matéria orgânica é determinada indiretamente pela medição da carência química de oxigénio (CQO) e pela carência bioquímica de oxigénio (CBO). Estes dois parâmetros indicam a quantidade de oxigénio necessária para a estabilização da matéria orgânica.

A CQO indica o oxigénio necessário para a oxidação química dessa matéria orgânica com dicromato de potássio ( $K_2Cr_2O_7$ ), em condições padronizadas [11].

A CBO é a quantidade de oxigénio consumida na oxidação bioquímica da matéria orgânica presente na água sob determinadas condições de temperatura e medida a diferentes tempos [11]. A  $CBO_5$  é medida ao longo de cinco dias e à temperatura de  $20^\circ C$ .

Para o mesmo efluente, os valores de CQO são geralmente mais elevados que os de CBO, pois o dicromato oxida quimicamente a matéria orgânica biodegradável e a não biodegradável. Teoricamente, numa água em que todos os compostos orgânicos são fácil e igualmente biodegradáveis, os valores de CBO e de CQO são iguais [11].

A biodegradabilidade pode ser avaliada pela razão  $CBO_5/CQO$ , onde:

- $CBO_5/CQO > 0,5$ : a fração biodegradável é elevada, deve-se aplicar um tratamento biológico;
- $CBO_5/CQO 0,3 - 0,5$ : a fração inerte ou não biodegradável é elevada, deve-se avaliar se é viável ou não a aplicação de tratamentos biológicos;
- $CBO_5/CQO < 0,3$ : a fração não biodegradável é elevada, deve-se aplicar tratamentos físicos-químicos [11].

- **Microrganismos patogénicos**

É crucial a eliminação dos microrganismos patogénicos, de forma a evitar a propagação de doenças.

- **Nutrientes inorgânicos**

Esgotos com excesso de nutrientes como o azoto e o fósforo quando lançados para o meio aquático podem levar ao desenvolvimento de espécies aquáticas indesejáveis, designado de eutrofização; já quando lançados para o solo contaminam as águas subterrâneas.

O azoto, na forma amoniacal ( $NH_3-N$ ), é tóxico para certas espécies de peixes e consome recursos naturais de oxigénio oxidando para a forma de nitrato ( $NO_3$ ). Já na forma de nitrato, contribui para a eutrofização dos meios aquáticos e é prejudicial para a saúde humana [10].

- **Metais pesados**

Tem como principal fonte os esgotos industriais e apresentam como consequências toxicidade, inibição a certos tratamentos biológicos das águas residuais e contaminação das águas subterrâneas [10].

O crómio pode ocorrer em vários estados e oxidação, sendo o crómio trivalente ( $\text{Cr}^{3+}$ ) e o crómio hexavalente ( $\text{Cr}^{6+}$ ) os mais estáveis no ambiente. Estas duas formas comportam-se de maneira bastante diferente, sendo que o trivalente é considerado um elemento essencial para o metabolismo de diferentes organismos, ao contrário do crómio hexavalente que pode exercer efeitos tóxicos em sistemas biológicos e na saúde humana, sendo que o facto deste último também ser geralmente mais solúvel não é favorável. Logo é crucial a aplicação de processos físico-químicos para a redução do  $\text{Cr}^{6+}$  a  $\text{Cr}^{3+}$  [12].

---

### 3.1.3. NÍVEIS DE TRATAMENTO DE ÁGUAS RESIDUAIS

De uma forma geral, o tratamento de água residuais pode dividir-se em quatro níveis, designados por tratamento preliminar, primário, secundário e terciário. Na escolha de um sistema de tratamento é necessário ter em conta vários fatores, como as características quantitativas e qualitativas das águas residuais, a localização do sistema e os valores limite de emissão (VLE) dos efluentes que se pretendem, em função da qualidade da água do meio recetor onde será descarregada a água residual tratada [13].

---

#### 3.1.3.1. TRATAMENTO PRELIMINAR

O tratamento preliminar destina-se à remoção de sólidos grosseiros, areias, gorduras e ainda, uma equalização de caudais e de carga poluente. Esta fase é importante para evitar problemas operacionais ou de manutenção nas fases seguintes do tratamento, como desgaste e obstrução nos equipamentos. Exemplos de operações utilizados nesta fase são: gradagem e tamisação, equalização/homogeneização, desarenação e remoção de óleos e gorduras [11].

---

#### 3.1.3.2. TRATAMENTO PRIMÁRIO

O tratamento primário consiste num conjunto de operações com o objetivo de remover uma porção de sólidos suspensos e de matéria orgânica. Esta remoção é normalmente conseguida com operações físicas de sedimentação/decantação e flotação, que podem requerer o uso de coagulantes para uma separação mais eficiente [11].

---

### 3.1.3.3. TRATAMENTO SECUNDÁRIO

A fase de tratamento secundário é essencialmente direcionada para a redução da matéria orgânica biodegradável e das partículas sólidas em suspensão que não foram removidas até esta fase.

O tratamento secundário é assegurado por operações físico-químicas, como decantação/sedimentação, e por processos biológicos (aeróbicos e/ou anaeróbicos). Exemplos de processos biológicos são: lamas ativadas, leitos percoladores, reatores de leito fixo e sistemas de lagoas como as anaeróbicas, aeróbicas e as de estabilização [9].

---

### 3.1.3.4. TRATAMENTO TERCIÁRIO

É utilizado quando uma elevada qualidade da água é requerida. Destina-se à remoção de nutrientes (nitrogénio e fósforo), de modo a proteger o meio recetor do risco de eutrofização, e à remoção de microrganismos patogénicos [9][11].

Exemplos de processos utilizados nesta fase são: adsorção sobre carvão ativado, troca iónica, processo de membranas e desinfecção [14].

---

### 3.1.3.5. TRATAMENTO DE LAMAS

Toda a fase sólida removida ao longo de todo o tratamento da água é ambientalmente nociva, com alta carga orgânica e organismos patogénicos, pelo que requer tratamento e destino final adequado, podendo também ser objeto de valorização [11]. Exemplos de tratamentos realizados às lamas são desinfecção, digestão anaeróbica, desidratação e espessamento [14].

---

## 3.1.4. ÁGUAS RESIDUAIS TÍPICAS DA INDÚSTRIA DOS CURTUMES

Os efluentes gerados na produção de couro são distintos conforme o tipo de pele animal manipulada e o tipo de processo produtivo, mas normalmente caracterizam-se por apresentarem altos níveis de matéria orgânica, sólidos em suspensão e várias substâncias tóxicas (crómio e sulfuretos). Em relação à presença de nutrientes, os efluentes da indústria de curtumes são ricos em azoto e pobres em fósforo [15].

Na tabela 3.1 encontra-se o consumo de água e a caracterização das águas residuais geradas na produção de couro a partir de pele bovina.

Tabela 3.1 – Consumo de água e caracterização de águas residuais típicas da curtimenta de pele bovina [7]

Etapa	Consumo de água (m <sup>3</sup> )	CQO (kg O <sub>2</sub> )	CBO <sub>5</sub> (kg O <sub>2</sub> )	SST (kg)	C <sup>3+</sup> (kg)	S <sup>2-</sup> (kg)	NKJ <sup>1</sup> (kg)	Cl <sup>-</sup> (kg)	SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup> (kg)	Gordura (kg)	SDT <sup>2</sup> (kg)
Ribeira	7-25	120-160	40-60	70-120	-	2-9	9-14	120 -150	5-20	5-8	200 -300
Curtume	1-3	10-20	3-7	5-10	2-5	-	0-1	20-60	30-50	1-2	60 -120
Recurtume	4-8	15-40	5-15	10-20	1-2	-	1-2	5-10	10-40	3-8	40 -100
Acabamento	0-1	0-10	0-4	0-5	-	-	-	-	-	-	-
Total	12-37	145-230	48-86	85-155	3-7	2-9	10-17	145-220	45-110	9-18	300 -520

Os efluentes líquidos são gerados essencialmente nas fases de ribeira, curtume e recurtume, sendo a primeira a maior consumidora de água.

A fase de ribeira é a fase que produz águas residuais com a maior carga poluente, seguida da fase de recurtume, curtume e por último o acabamento que é a que produz menor volume de efluentes e com menor carga poluente. A fase de ribeira é também a única que produz banhos com sulfuretos, característicos da depilação das peles.

### 3.2. DESCRIÇÃO DA ETAR EM ESTUDO

A Dias Ruivo Lda apresenta uma ETAR própria para tratar os efluentes líquidos gerados ao longo do seu processo produtivo, sendo a fase de recurtume a maior responsável pela água residual produzida.

A empresa apresentou um consumo de água diário médio igual a 37 m<sup>3</sup>, entre os meses de janeiro e maio de 2020.

Na figura 3.2 encontra-se o esquema da ETAR em estudo.

<sup>1</sup> NKJ – Teor de Azoto Total pelo método Kjeldahl

<sup>2</sup> SDT – Teor de sólidos dissolvidos totais

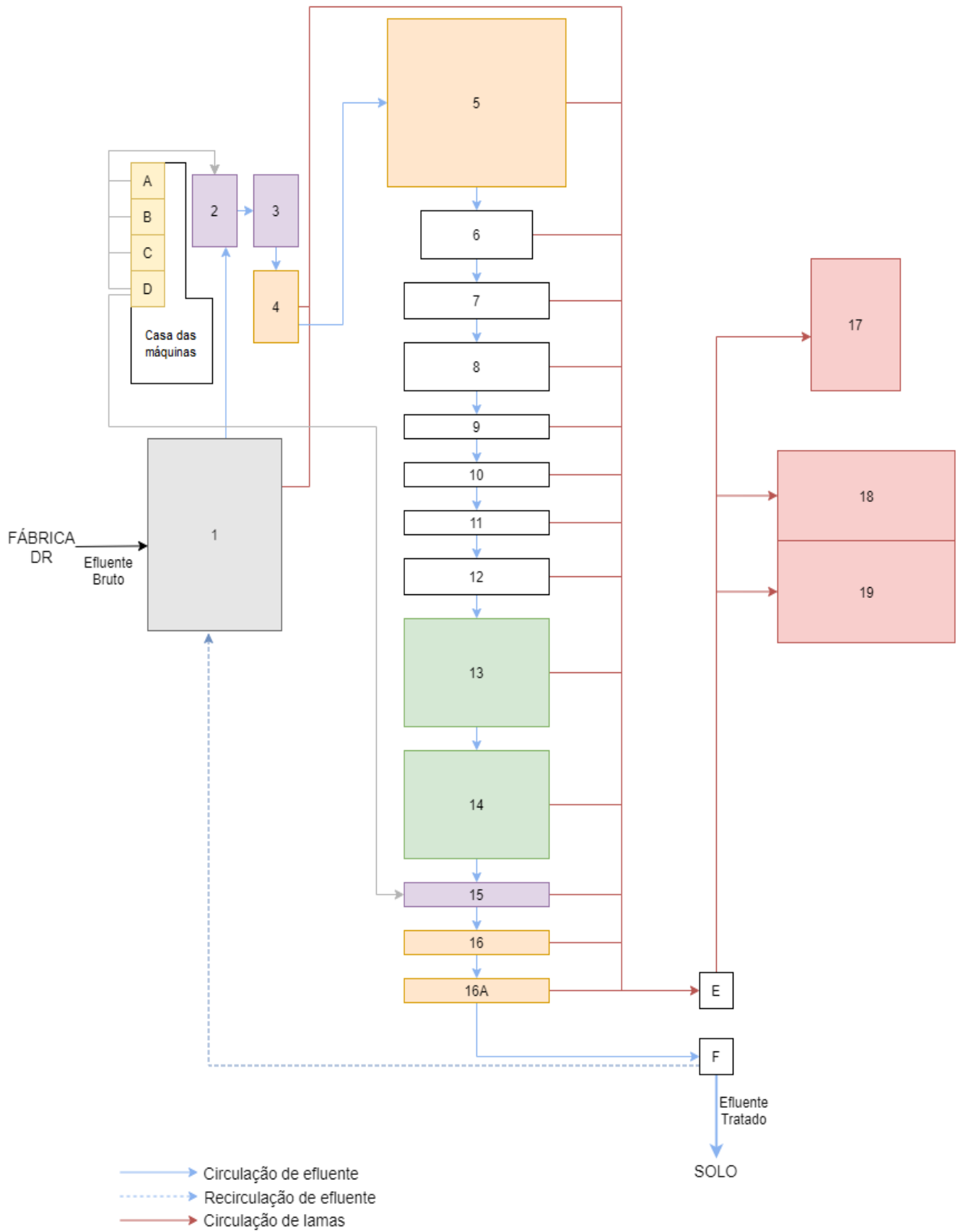


Figura 3.2 - Esquema da ETAR da Dias Ruivo Lda

Legenda:

A – Doseamento do coagulante	2 e 3 – Tanques de misturação
B – Doseamento de hidróxido de sódio	4, 5, 15, 16 e 16A – Tanques de sedimentação
C – Doseamento de peróxido de hidrogénio	6 a 12 – Leitos percoladores
D – Doseamento do floculante	13 e 14 – Leitos percoladores com fitorremediação
E – Sistema de circulação das lamas	17 a 19 – Tanques de lamas
F – Sistema de recirculação do efluente	
1 – Tanque de Equalização	

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

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

Durante o tratamento das águas residuais, existe sempre a deposição de lamas em cada estágio. Estas lamas são encaminhadas para os tanques 17, 18 e 19 através do sistema de circulação de lamas (E). Este sistema é operado manualmente e pelo menos uma vez por dia.

A ETAR em estudo possui os níveis de tratamento: preliminar, primário e secundário.

---

### 3.2.1. TRATAMENTO PRELIMINAR

O primeiro estágio de tratamento do efluente bruto (tanque 1) é responsável pela equalização/homogeneização.

A operação de equalização tem como principais objetivos amortecer flutuações de caudais e também de carga poluente [11]. As águas residuais são retidas no tanque 1, durante um certo período de tempo, para onde é também recirculado o efluente já tratado.

Com a equalização consegue-se também otimizar a eficiência das operações e processos posteriores, possibilitando a redução das dimensões dessas unidades e dos produtos químicos adicionados nas etapas seguintes [11]. Com a recirculação de efluente tratado, evita-se a ausência de caudal nos equipamentos a jusante quando o caudal de efluente bruto é baixo.

---

### 3.2.2. TRATAMENTO PRIMÁRIO

A operação responsável pelo tratamento primário é a sedimentação com ajuda de coagulante e floculante, realizada nos tanques 2, 3, 4 e 5 e apresentados na figura 3.2.

A mistura do coagulante e floculante com o efluente é realizada no tanque de mistura munido de pás giratórias (tanque 2) para promover o contacto entre a água e os produtos químicos. O floculante é adicionado normalmente a ~1 L/h e o coagulante a ~27 L/h. O controlo da dosagem destes produtos é realizado pelo operador através de um teste qualitativo onde se retira amostras do efluente após o tanque 3 e deixam-nas a repousar para ver se a sedimentação dos aglomerados formados está a ser bem sucedida. O tanque 3 é também composto por pás giratórias para ajudar a mistura.

O controlo de pH, necessário para este tipo de água residual e para uma coagulação eficiente, é realizado também nas etapas 2 e 3 onde é adicionado ao tanque 2 cerca de ~8-9 L/h de hidróxido de sódio. O operador ajustará a bomba doseadora do hidróxido de sódio consoante o pH lido.

Ao tanque 2 é também adicionado cerca de 1,8 L/h de peróxido de hidrogénio que ao decompor-se resulta em oxigénio e água e desta forma atua como uma fonte suplementar de oxigénio e oxidação da matéria orgânica [16].

A sedimentação é realizada nos tanques 4 e 5, onde se consegue obter um efluente clarificado por separação gravítica dos sólidos que irão fazer parte das lamas. Ainda que para o tanque 5 vá apenas o sobrenadante do tanque 4, este normalmente ainda apresenta sólidos e por isso mesmo necessita de mais uma etapa de sedimentação.

### 3.2.3. TRATAMENTO SECUNDÁRIO

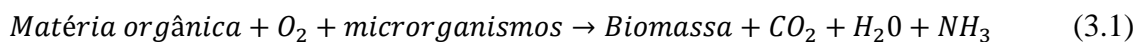
As etapas de 6 a 16A são responsáveis pelo tratamento secundário do efluente, de 6 a 14 trata-se de processos biológicos e de 15 a 16A é a operação de sedimentação com ajuda de floculante.

Os tanques 6 a 12 tratam-se de **leitos percoladores** constituídos por material permeável, neste caso cascalho, e na sua superfície são constituídos por peças de enchimento (figura 3.3).



Figura 3.3 - Peças de enchimento utilizadas nos leitos percoladores

O efluente percola pelos materiais escolhidos e ocorre a formação de uma película, filme biológico, sobre a superfície dos mesmos, onde os microrganismos se desenvolvem e transformam a matéria orgânica em biomassa (equação 3.1).



O transporte de oxigénio para o interior do leito ocorre por difusão atmosférica.

O material escolhido deve proporcionar uma área superficial elevada onde o filme biológico e os microrganismos, necessários para o tratamento das águas residuais, se possam desenvolver. Deve também permitir o arejamento suficiente, através de poros, para que o processo aeróbio possa ocorrer e deve assegurar o máximo contacto entre o filme desenvolvido pelos microrganismos e o efluente líquido [17].

Após a passagem, ou passagens, através do leito percolador, a água residual passa a ser constituída por água e pelos aglomerados de matéria orgânica já degradada, logo este tratamento biológico deve ser seguido pelo processo de decantação. No caso da ETAR em estudo, as lamas produzidas nestas etapas são reencaminhadas para os tanques de lamas.

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

Na fitorremediação, as plantas são cruciais na remediação do solo e água contaminada. Neste caso, o mecanismo envolvido na fitorremediação para a descontaminação é a rizodegradação que consiste na degradação de contaminantes que estão na solução adjacente à zona radicular (rizosfera) por meio da atividade microbiana potenciada pela presença das raízes das plantas.

As plantas são responsáveis pela estabilização do substrato, controlo do fluxo da água através da diminuição da velocidade da água permitindo a sedimentação dos sólidos suspensos, troca de gases entre atmosfera e sedimentos, oxigenação do substrato e criação de ambiente propício ao crescimento microbiano [18].

O oxigénio é transportado para o leito não só através de difusão atmosférica como também por libertação na rizosfera, pelas raízes das plantas.

A utilização da rizodegradação, face aos sistemas convencionais, apresenta como vantagens custos de construção e manutenção reduzidos e uma boa integração paisagística e ambiental. A eficiência de remoção da carga poluente é influenciada pela espessura e porosidade do leito, pelas concentrações de carga poluente presentes na água e pela espécie de plantas utilizadas. Estas últimas devem apresentar características como alta produção de biomassa, sistema radicular extenso e capacidade de tolerar concentração elevada de poluentes [18].

Este sistema foi aplicado em 2005, após um estudo desenvolvido por investigadores da Escola Superior de Biotecnologia, Universidade Católica Portuguesa.

Este estudo concluiu que estes leitos apresentavam boa eficiência de remoção de matéria orgânica (CQO e CBO<sub>5</sub>), mas baixas remoções de nutrientes [20].

Por fim, no tanque 15 adiciona-se novamente floculante, cerca de 0,5 L/h, para facilitar a operação de sedimentação nos pontos 16 e 16A.

Após o tanque 16 A, o efluente tratado segue para o sistema F, onde parte dele é recirculado, consoante as necessidades no tanque 1, e o restante é então descarregado no solo por meio de tubos de drenagem perfurados.

---

#### 3.2.4. TRATAMENTO DE LAMAS

A Dias Ruivo não apresenta um tratamento de lamas além da secagem. Estas, semanalmente, são retiradas dos tanques (17, 18 e 19) e são colocadas em grandes sacos (*Big Bags*) para secarem ao ar livre, numa zona coberta. Quando secas, são encaminhadas para uma empresa externa, responsável pelo aterro de lamas.

---

#### 3.2.5. MOTIVAÇÃO PARA O ESTUDO

Atualmente a Dias Ruivo apresenta licença para a descarga das águas tratadas no solo, nomeadamente Portaria nº 512/92 de 22 de junho, contudo, apresentam motivação para conseguirem uma licença para enviar as suas águas tratadas para a Estação de Tratamento de Águas Residuais de Febros da freguesia de Avintes, uma das infraestruturas da SIMDOURO. Na tabela 3.2 encontram-se os valores limite de emissão (VLE) da respetiva licença já adquirida pela Dias Ruivo e do regulamento interno das condições de afluência de águas residuais às infraestruturas da SIMDOURO – Sistema Multimunicipal de saneamento do grande Porto.

Tabela 3.2 - VLE presentes na Portaria nº 512/92 de 22 de junho e no regulamento interno das condições de afluência de águas residuais às infra-estruturas da SIMDOURO

<b>Parâmetro</b>	<b>VLE (Portaria nº 512/92 de 22 de junho)</b>	<b>VLE (SIMDOURO) [21]</b>
<b>pH (escala Sörensen)</b>	6-9	5,5-9,5
<b>SST (mg SST/L)</b>	100	1000
<b>CBO<sub>5</sub> (mg O<sub>2</sub>/L)</b>	150	500
<b>Sulfuretos (mg S<sup>2-</sup>/L)</b>	1	2
<b>Crómio Total (mg Cr/L)</b>	2	2
<b>Azoto Total (mg N/L)</b>	15	90
<b>CQO (mg O<sub>2</sub>/L)</b>	150	1000
<b>Fósforo Total (mg F/L)</b>	10	20

O principal problema segundo os testes realizados mensalmente pela Dias Ruivo, são os frequentes valores elevados de CQO e azoto total.

### 3.3. AVALIAÇÃO DO FUNCIONAMENTO DA ETAR

Neste subcapítulo encontra-se os resultados obtidos relativos à caracterização do efluente da ETAR, da eficiência de remoção da carga poluente e da avaliação do cumprimento dos VLE exigidos.

#### 3.3.1. CARACTERIZAÇÃO DO EFLUENTE

Para a caracterização do efluente foram recolhidas amostras do efluente bruto vindo da fábrica, do efluente após o tanque de equalização (efluente homogeneizado) e do efluente tratado final que é descarregado para o solo. Estas foram recolhidas nos dias 18/02/2020, 28/02/2020, 04/03/2020 e 09/03/2020 sempre pelas 11h da manhã.

Para cada amostra foram medidos os parâmetros presentes na atual licença de descarga de águas residuais da Dias Ruivo, à exceção dos parâmetros sulfuretos e fósforo total, devido à não utilização dos mesmos no processo produtivo da Dias Ruivo.

Em 2018, após uma investigação realizada na empresa Dias Ruivo, verificou-se que o  $\text{Cr}^{6+}$  que se forma durante o processo de recurtume é facilmente reduzido a  $\text{Cr}^{3+}$  pela adição do ácido fórmico. Esse estudo concluiu que as peles produzidas pela Dias Ruivo são isentas de  $\text{Cr}^{6+}$  [22]. Optou-se então por determinar o teor de  $\text{Cr}^{3+}$ , e não do teor de crómio total, para caraterizar o efluente.

Para avaliar o teor de azoto total optou-se pelo método de Kjeldahl, uma vez que os efluentes da indústria de curtumes apresentam valores de nitratos ( $\text{NO}_3\text{-N}$ ) e nitritos ( $\text{NO}_2\text{-N}$ ) pouco significativos [23]. O azoto total pelo método de Kjeldahl determina o azoto orgânico (Norg) proveniente das proteínas e o azoto amoniacal ( $\text{NH}_3\text{-N}$ ).

Em cada dia de recolha, realizou-se também uma análise visual a cada amostra.

---

### 3.3.2. EFICIÊNCIA DE REMOÇÃO DA CARGA POLUENTE

Para avaliar a eficiência de remoção da carga poluente compararam-se os resultados obtidos na caraterização do efluente bruto e do efluente tratado. As análises efetuadas ao efluente homogeneizado tiveram como objetivo avaliar a eficiência da homogeneização no tanque de equalização.

Os resultados obtidos da caraterização das amostras recolhidas, principalmente do efluente bruto não foram muito concordantes nos 4 dias de recolha. Isto é explicado pelo facto do efluente bruto que chega à ETAR poder ser das lavagens ou dos banhos da fase de recurtume, e estas duas situações apresentam carga poluente muito diferente. Esta situação verificou-se no dia 28/02/2020, onde o efluente bruto apresentava carga poluente mais baixa que o efluente homogeneizado e tratado, pelo que se achou melhor fazer uma análise dos valores médios obtidos nos 4 dias, presentes na tabela 3.3. No anexo A encontram-se os resultados completos da caraterização.

Tabela 3.3 – Caracterização do efluente em 3 pontos distintos da ETAR e eficiência de remoção

<i>Parâmetros</i>	<b>Efluente Bruto</b>	<b>Efluente Homogeneizado</b>	<b>Efluente Tratado</b>	<b>Eficiência Remoção (%)</b>
<i>pH</i>	3,49 ± 0,29	3,92 ± 0,36	7,61 ± 0,25	-
<i>SST (mg/L)</i>	323,9 ± 173,3	204,9 ± 25,4	31,7 ± 7,6	91,2
<i>CQO (mg O<sub>2</sub>/L)</i>	3428,44 ± 2841,07	2140,62 ± 896,14	1261,02 ± 254,38	63,2
<i>CBO<sub>5</sub> (mg O<sub>2</sub>/L)</i>	503,9 ± 675,6	-	360,16 ± 79,65	28,5
<i>Crómio (mg Cr<sup>3+</sup>/L)</i>	123,24 ± 82,61	73,97 ± 31,70	3,14 ± 0,89	97,5
<i>NKJ (mg N/L)</i>	191,89 ± 149,32	180,21 ± 85,83	142,75 ± 50,13	25,6

Como previsto, as amostras do efluente bruto apresentam desvios padrão muito elevados representativos da grande variação da carga poluente do mesmo. Esta situação diminui significativamente para a amostra homogeneizada, o que indica que houve uma boa homogeneização no tanque 1 da ETAR.

Quanto à eficiência de remoção, a ETAR apresenta remoções excelentes para os sólidos suspensos e para o crómio, cerca de 91,2 % e 97,5 %, respetivamente, indicando que as etapas de sedimentação/decantação são bem-sucedidas.

Quanto ao teor de azoto Kjeldahl total, a eficiência de remoção é baixa, o que é explicado pela inexistência de um tratamento terciário na ETAR.

O efluente tratado apresenta uma relação CBO<sub>5</sub>/CQO média baixa igual a 0,28, ou seja, a fração não biodegradável é muito elevada o que indica a possibilidade de aplicação de tratamentos físico-químicos [11].

Durante o estudo, a ETAR da empresa Dias Ruivo descarregou para o solo águas com valores médios de pH igual a 7,61, de teor de SST igual a 31,74 mg SST/L, de CQO de 1261,02 mg O<sub>2</sub>/L, de CBO<sub>5</sub> igual a 360,16 mg O<sub>2</sub>/L, de teor de crómio trivalente igual a 3,14 mg Cr<sup>3+</sup>/L e de teor de azoto Kjeldahl total igual a 142,75 mg NKJ/L.

Na figura 3.4 encontra-se a análise a nível visual das amostras recolhidas.

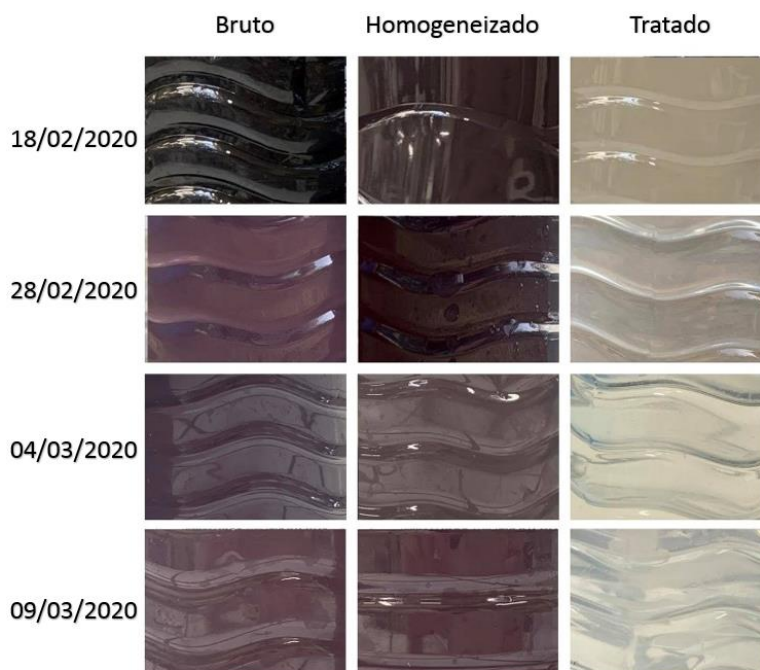


Figura 3.4 - Análise sensorial visual às amostras de efluente bruto, homogeneizado e tratado recolhidas de 18/02/2020 a 09/03/2020

Verificou-se que quanto mais carregada era a cor do efluente maior a carga poluente do mesmo. Isto é comprovado pelo facto de a amostra com maior carga poluente ser a recolhida no dia 18/02/2020 e pela análise sensorial é a com a cor mais escura. No dia 28/02/2020 a amostra homogeneizada apresentava maior carga poluente que o efluente bruto, o que também corrobora com a análise visual.

Verificou-se também que o efluente tratado descarregado apresenta uma cor transparente com alguma turbidez.

### 3.3.3. CUMPRIMENTO DOS VLE

Pretende-se agora avaliar o cumprimento dos VLE tanto da licença atualmente aplicada como da SIMDOURO. Na tabela 3.4 encontram-se os resultados obtidos para o efluente tratado nos dias analisados para cada parâmetro de caracterização e os respetivos valores de VLE a cumprir.

Tabela 3.4 - Avaliação do cumprimento dos VLE

<b>Parâmetro</b>	<b>Efluente Tratado</b>	<b>VLE (Portaria n° 512/92 de 22 de junho)</b>	<b>VLE (SIMDOURO) [21]</b>
<b>pH (escala Sörensen)</b>	7,61 ± 0,25	6-9	5,5-9,5
<b>SST (mg SST/L)</b>	31,74 ± 7,60	100	1000
<b>CQO (mg O<sub>2</sub>/L)</b>	1261,02 ± 254,38	150	1000
<b>CBO<sub>5</sub> (mg O<sub>2</sub>/L)</b>	360,16 ± 79,65	150	500
<b>Crómio Total (mg Cr/L)</b>	3,14 ± 0,89	2	2
<b>Azoto Total (mg N/L)</b>	142,75 ± 50,13	15	90

A ETAR, durante este estudo, relativamente ao pH e ao teor de SST não apresentou qualquer constrangimento no cumprimento dos VLE da licença atual e da SIMDOURO.

Quanto à carga orgânica, nos dias analisados, a ETAR não consegue respeitar os VLE atualmente impostos. Porém, os valores obtidos pela CBO<sub>5</sub> encontram-se dentro do VLE da SIMDOURO. Em média, a CQO apresentou um excedente de cerca de 26 % em relação ao VLE da SIMDOURO.

Apesar da eficiência de remoção do teor de crómio ser elevada (97,5 %), não é suficiente para cumprir o VLE de 2 mg Cr/L.

Quanto ao teor de azoto Kjeldahl total, este é o parâmetro que mais dificuldade apresentou em cumprir o VLE imposto, sendo crucial a aplicação de um tratamento terciário. Este parâmetro apresentou um maior afastamento em relação ao VLE da SIMDOURO, cerca de 59 %.

Em resumo, nos dias analisados, os parâmetros CQO, CBO<sub>5</sub>, Crómio e Azoto Kjeldahl total apresentaram-se acima dos VLE da licença em vigor. Já acima dos VLE da SIMDOURO encontram-se os parâmetros de CQO, Crómio e Azoto Kjeldahl total.

É importante salientar que, tendo em conta as condições adversas, a amostragem realizada não é muito significativa para avaliar exatamente o funcionamento e em que parâmetros a ETAR falha. Contudo, tendo em conta às análises mensais realizadas pela

própria Dias Ruivo Lda ao efluente tratado, verifica-se que a CQO e o azoto total são parâmetros problemáticos recorrentes.

### 3.4. PROPOSTAS DE OTIMIZAÇÃO DA ETAR

Tendo em conta aos resultados obtidos na caracterização do efluente e no cumprimento dos VLE é necessário aumentar a eficiência de remoção de carga poluente da ETAR nos parâmetros CQO, Crómio e Azoto Kjeldahl total de forma a cumprir os VLE da SIMDOURO. Para tal, sugere-se a aplicação de um tratamento terciário, tal como um processo de membranas ou adsorção em carvão ativado, de forma a tentar reduzir os três parâmetros num só processo/operação. Estes dois processos seriam aplicados após o último estágio da ETAR em estudo, após o tanque 16 A.

---

#### 3.4.1. PROCESSOS DE MEMBRANAS

Os processos de membranas, nomeadamente microfiltração (MF), nanofiltração (NF), ultrafiltração (UF) e osmose inversa (OI), têm como principal objetivo a separação da água de poluentes dissolvidos e em suspensão coloidal, como os sais, nutrientes, metais, poluentes orgânicos e microrganismos. Este tratamento consegue obter uma água com alta qualidade, sendo uma operação sustentável e uma ótima solução para quando o tratamento biológico não é possível. Pode ser também integrado num processo biológico como reatores biológicos de membranas [24][25].

---

##### 3.4.1.1. CONCEITOS TEÓRICOS

A separação por membranas baseia-se na passagem seletiva de um ou mais componentes de uma corrente de fluido por uma membrana semipermeável que, por sua vez, dificulta a passagem aos restantes componentes. O mecanismo de separação em microfiltração, ultrafiltração e nanofiltração é de exclusão por tamanho e depende do tamanho dos poros das membranas e do tamanho das partículas, já a separação na osmose inversa baseia-se na difusão por solução, ou seja, o componente dissolve-se na membrana, migra através dos espaços intersticiais (volume livre) do material que a forma e emerge do outro lado [26]. A força motriz presente nos processos de membranas em estudo é o gradiente de pressão. Na figura 3.5 encontra-se a classificação dos processos de membranas.

Dimensão das partículas	Intervalo atómico/iónico		Intervalo de micro partículas			Intervalo de macro partículas	
	100	200	0.001 1 1000	0.01 10 100000	0.1 100 500000	1.0 1000	10.0 10000
sais aquosos			sílica coloidal		células de levedura		
solutos	iões metálicos		açúcares		micro solutos		
			vírus		proteínas		bactérias
processos de separação por membranas	electrodialise		osmose inversa				
			nanofiltração				
	pervaporação		diálise		ultrafiltração		microfiltração

Figura 3.5 - Intervalos de aplicação dos processos de membranas [25]

Um inconveniente presente nestas tecnologias é acumulação de depósitos nas membranas (“fouling”) que pode impedir a sua utilização eficiente, exige mais limpeza e reduz significativamente o tempo de vida útil das membranas. É exigível tratamento prévio para eliminar as substâncias que possam depositar sobre a membrana e um dimensionamento correto [26].

#### 3.4.1.2. APLICABILIDADE NO TRATAMENTO DE ÁGUAS RESIDUAIS INDUSTRIAIS

Não tendo sido possível testar experimentalmente estas tecnologias, a nível laboratorial, na tabela 3.5 encontram-se resultados de eficiências de remoção encontrados na literatura.

Tabela 3.5 - Aplicabilidade de tecnologias de membranas no tratamento de águas residuais

<b>Tecnologia</b>	<b>Contaminante</b>	<b>Remoção (%)</b>	<b>Aplicação</b>	<b>Referência Bibliográfica</b>
<b>UF, OI</b>	CQO, CBO <sub>5</sub> e TSS	> 90	Águas residuais industriais de diversos setores	[27]
<b>UF</b>	CQO	12	Águas residuais da indústria dos curtumes	[28]
	Crómio	28		
	Norg	41		
	NH <sub>3</sub> -N	0		
<b>NF</b>	CQO	35	Águas residuais da indústria dos curtumes	[28]
	Crómio	99		
	Norg	41		
	NH <sub>3</sub> -N	13		
<b>OI</b>	CQO	96	Águas residuais da indústria dos curtumes pré-tratadas	[29]
	Crómio	99		
	NH <sub>3</sub> -N	89		
<b>UF</b>	CQO	14	Águas residuais da indústria dos curtumes	[30]
	Crómio	37		
	Norg	34		
	NH <sub>3</sub> -N	13		
<b>NF</b>	CQO	35	Águas residuais da indústria dos curtumes pré-tratadas com UF	[30]
	Crómio	99		
	Norg	13		
	NH <sub>3</sub> -N	41		

Estes estudos concluíram também que os processos de membranas são um método simples e permitem uma redução no impacto ambiental, levam a uma baixa produção de lamas, o consumo de água e energia é baixo e ainda reduzem a quantidade de produtos químicos utilizados no tratamento de efluentes [28] [30].

Ao utilizar a osmose inversa em águas pré-tratadas pelo método convencional já existente na ETAR, concluíram que é possível obter água com as mesmas características de água de poço, e desta forma conseguem reciclar, evitando assim custos adicionais de envio para as unidades de tratamento de água municipais [29].

Tendo em conta os resultados encontrados na literatura, a utilização de membranas no tratamento de águas residuais da indústria dos curtumes parece ser eficiente na remoção dos três parâmetros problemáticos da ETAR em estudo.

---

### 3.4.2. ADSORÇÃO EM CARVÃO ATIVADO

O uso do carvão ativado no tratamento de águas residuais industriais tem sido estudado ao longo dos anos e implementado devido aos bons resultados na remoção de uma vasta gama de contaminantes de águas residuais industriais e domésticas.

---

#### 3.4.2.1. CONCEITOS TEÓRICOS

A adsorção é um fenómeno físico-químico onde moléculas de um fluido (adsorvido) são transferidas para a superfície de uma superfície sólida (adsorvente). A adsorção pode ser física, onde as moléculas ou átomos do adsorvido se ligam à superfície do adsorvente através de forças Van der Waals, ou química, onde se ligam à superfície do adsorvente através da formação de ligações químicas, geralmente covalentes [31].

No caso de estudo, a adsorção é física, onde a carga poluente da água residual (adsorvido) será adsorvida no carvão ativado (adsorvente).

O carvão ativado é um material de carbono com uma porosidade bastante desenvolvida e com capacidade de reter seletivamente gases, líquidos ou impurezas no interior dos seus poros. Na figura 3.6 encontra-se uma representação da adsorção em carvão ativado.

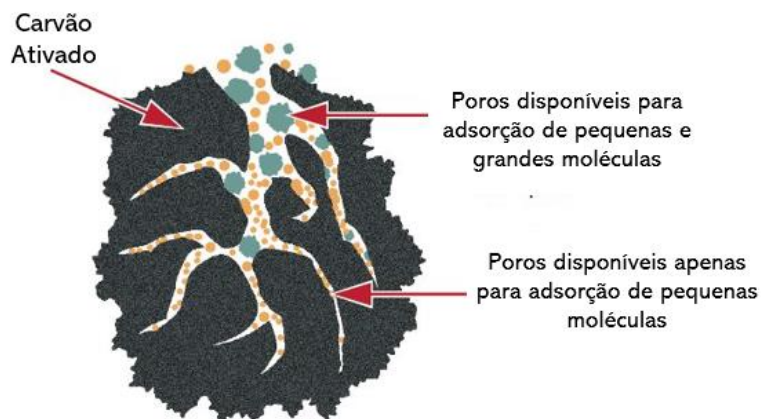


Figura 3.6 - Representação da adsorção em carvão ativado

O processo de adsorção depende de diversos fatores como as propriedades físicas do carvão ativado (área superficial e distribuição do tamanho de poros), composição química e concentração do contaminante, pH e temperatura do fluido e tempo de contacto entre a água residual e o carvão ativado [32].

#### 3.4.2.2. APLICABILIDADE NO TRATAMENTO DE ÁGUAS RESIDUAIS INDUSTRIAIS

De forma a verificar a aplicabilidade do carvão ativado na remoção da CQO, Crómio e Azoto Total do efluente em estudo realizaram-se vários ensaios. Os ensaios foram realizados em batch, variando o tempo de contacto (24 h e 48 h) e a quantidade de adsorvente utilizada ( $3 \text{ g}_{\text{carvão}}/\text{L}$ ,  $5 \text{ g}_{\text{carvão}}/\text{L}$  e  $10 \text{ g}_{\text{carvão}}/\text{L}$ ) à temperatura de  $25^\circ\text{C}$  e agitação de 200 rpm. Optou-se por estas condições operatórias, uma vez que, após a realização de ensaios prévios, onde se utilizou quantidades de adsorvente mais baixas, verificou-se uma remoção de CQO de 30 % e remoções inferiores a 10 % nos outros dois parâmetros.

O carvão ativado utilizado é granular com área superficial igual a  $1150 \text{ m}^2/\text{g}$  e número de iodo igual a 1050.

O uso de carvão ativado granular permitirá o uso de colunas, onde enquanto uma coluna está a adsorver, a outra regenera, de modo a não prejudicar a continuidade do processo.

Nas figuras 3.7, 3.8 e 3.9 encontram-se os resultados obtidos na eficiência de remoção de CQO, crómio e azoto total. A viabilidade de aplicação do carvão ativado no tratamento do efluente terá em conta a caracterização (tabela 3.3) realizada ao mesmo.

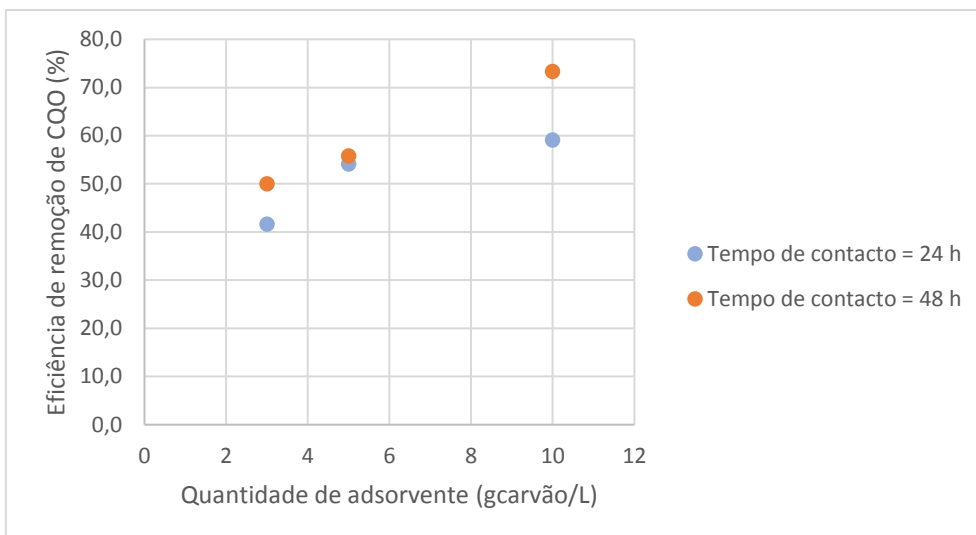


Figura 3.7 - Eficiência de remoção da CQO a tempos de contacto de 24 h e 48 h e a diferentes quantidades de carvão ativado

As condições necessárias para a obtenção da CQO inferior a 1000 mg O<sub>2</sub>/L, são tempo de contacto igual a 24 h e 3 g/L de carvão ativado.

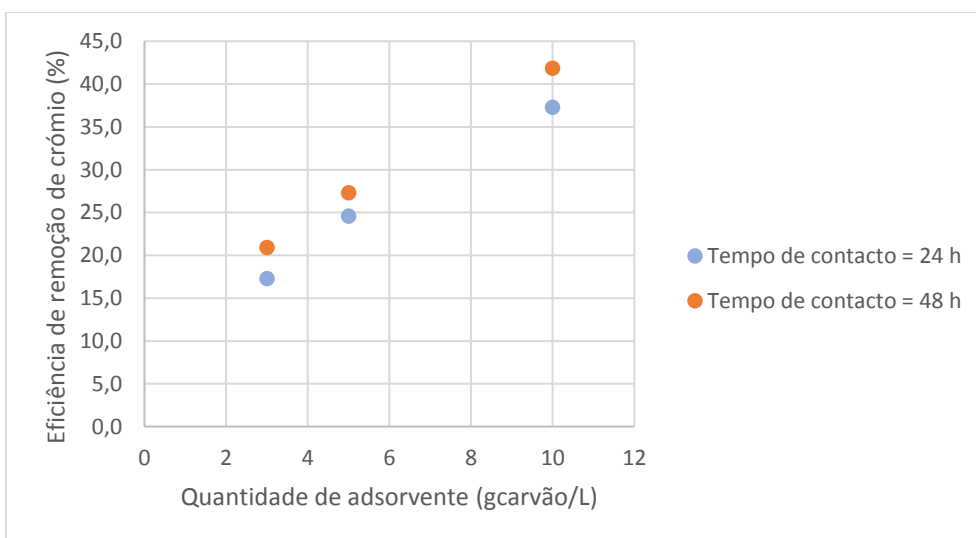


Figura 3.8 - Eficiência de remoção de Crómio a tempos de contacto de 24 h e 48 h e a diferentes quantidades de carvão ativado

Em relação ao teor de crómio, serão necessárias eficiências de remoção superiores a 36,2 % para atingir o VLE de 2 mg Cr/L. As condições mínimas que o permitem são quantidade de carvão ativado igual a 10 g/L, durante 24 h.



Figura 3.9 - Eficiência de remoção de Azoto Total a tempos de contacto de 24 h e 48 h e a diferentes quantidades de carvão ativado

Para cumprir o VLE de 90 mg NT/L é necessária uma remoção de azoto total superior a 37 % que é obtida após 48 h e 10 g/L de carvão ativado.

Para os 3 parâmetros, quanto maior a quantidade de adsorvente e maior o tempo de contacto, maior foi a eficiência de remoção alcançada, apresentando eficiências de remoção superiores para a CQO.

Tendo em conta as características do efluente tratado pela ETAR da Dias Ruivo Lda, o tempo de contacto e a quantidade de adsorvente necessários para cumprir os VLE da SIMDOURO nos três parâmetros são 48 h e 10 g/L, respetivamente.

Ao fim de 48 h e utilizando 10 g/L de carvão ativado, obtiveram-se eficiências de remoção de 73 % na CQO, 42 % no teor de crómio e 39 % no teor de azoto total, tornando-se num processo viável para atingir os objetivos da otimização. Esperando-se obter, resultados finais de CQO igual a 340,48 mgO<sub>2</sub>/L, teor de crómio igual a 1,82 mgCr/L e azoto total igual a 87,07 mgN/L.

Propõem-se então, a implementação de colunas de carvão ativado após o último estágio da ETAR. É recomendável a instalação de pelo menos 2 colunas, sendo que uma delas servirá para a regeneração do carvão ativado. Contudo, é de salientar, que para um estudo mais conclusivo eram necessários mais ensaios.

---

### 3.4.3. SUGESTÕES DE OTIMIZAÇÃO

Apresentam-se agora outras sugestões vantajosas para otimizar a ETAR:

- As tecnologias de membranas mostraram ser um processo eficiente no tratamento de águas residuais da indústria de curtumes. Sugere-se então a realização de um estudo experimental utilizando ultrafiltração e nanofiltração no tratamento do efluente gerado na ETAR da Dias Ruivo Lda.
- Sugere-se a implementação de caudalímetros na entrada do efluente no tanque de equalização para a realização de um estudo de otimização neste ponto da ETAR, uma vez que os responsáveis da ETAR verificam que, quando há uma maior produção na fábrica, o tanque 1 fica cheio e o efluente tratado descarregado encontra-se aparentemente com menor qualidade.
- Outra alteração vantajosa a aplicar no tanque 1, seria a implementação de um sistema de agitação de forma a promover um maior arejamento e homogeneização do efluente bruto.
- Sugere-se a replantação nos leitos 13 e 14 uma vez que a vegetação existente pode já se encontrar saturada de carga poluente. A replantação com plantas da espécie *Typha latifolia* ou *Phragmites australis* pode ser mais favorável do que a espécie atual, uma vez que tanto na literatura como no estudo realizado em 2005 na ETAR da Dias Ruivo Lda, essas espécies mostraram melhor adaptação às águas residuais de curtumes em termos de sobrevivência e propagação [20].



## 4. AVALIAÇÃO DA IMPLEMENTAÇÃO DE UM PROCESSO DE RECURTUME COMPACTO

A produção de couro não é uma indústria sustentável, com grandes consumos de água e energia, grandes quantidades de resíduos sólidos e efluentes líquidos e gasosos. Na empresa Dias Ruivo, a fase de transformação de peles *wet-blue* em *crust* (fase de recurtume) é a mais problemática a nível ambiental, devido ao elevado consumo de água e energia, e consequentemente, maior produção de efluentes líquidos.

Atualmente as empresas são levadas a adotar práticas, chamadas Melhores Técnicas Disponíveis (MTD), que permitem um melhor desempenho ambiental, evitando ou reduzindo as emissões e o impacto da atividade no ambiente, e que possam ser aplicadas em condições técnica e economicamente viáveis. Uma das MTDs aplicáveis à indústria dos curtumes é a aplicação de processos compactos de recurtume.

O recurso ao processo compacto consiste na redução da quantidade de banhos utilizados no processo, do tempo de processo, e na adição dos agentes químicos, devidamente selecionados de forma a que sejam compatíveis entre si, numa forma compacta que contribua para uma melhor absorção destes pela pele.

Neste capítulo será avaliada a viabilidade de implementar um processo de recurtume compacto, que apresenta como principais vantagens a diminuição significativa de consumos de água, produtos químicos e energia, diminuição da quantidade de efluentes líquidos gerados e diminuição do tempo de processamento, sendo expectável uma diminuição do impacto ambiental. Para tal, o processo compacto em estudo será comparado com um processo normal da empresa, sendo avaliado o seu efeito no tempo de processo, no consumo de água, no consumo de energia, no impacto ambiental e na qualidade do *crust* produzido.

Os dados obtidos no decurso do trabalho realizado neste estudo encontram-se no anexo C.

### 4.1. RECEITAS

Apresenta-se agora a descrição dos banhos de cada processo de recurtume; devido a questões de confidencialidade, os produtos químicos não são apresentados.

A receita do processo Normal da empresa Dias Ruivo (Normal DR) para produção de *crust* neutro, ou seja, sem tingimento, requer 5 banhos:

- 1) Lavagem das peles wet-blue a 35 °C durante 30 min;
- 2) Recurtume (220 min) e neutralização (120 min) a 35 °C;
- 3) Lavagem das peles a 40 °C durante 15 min;
- 4) Recurtume complementar (90 min) e engorduramento (140 min) a 40 °C;
- 5) Lavagem final à temperatura ambiente durante 5 min.

No processo Compacto houve uma redução de dois banhos na receita, tendo-se retirado os banhos de lavagem 1 e 3.

- 1) Recurtume (60 min) e neutralização (90 min) das peles a 40 °C;
- 2) Recurtume complementar (45 min) a 40 °C e engorduramento (150 min) a 60°C;
- 3) Lavagem final à temperatura ambiente durante 5 min.

#### 4.2. IMPACTO AMBIENTAL

Para avaliar o impacto ambiental comparou-se o consumo de água e energético em cada processo e a carga poluente dos efluentes líquidos produzidos. Na tabela 4.1, encontram-se os consumos energéticos e de água e a quantidade de produtos químicos utilizados nos dois processos de recurtume (Normal DR e Compacto).

Tabela 4.1 - Consumo de água, energia e produtos químicos por kg de pele recurtida pelo processo Normal DR e Compacto

<i>Parâmetros</i>	<b>Normal DR</b>	<b>Compacto</b>	<b>Variação</b>
<i>Consumo de água (<math>dm^3/kg_{wet-blue}</math>)</i>	21,2	4,7	- 78 %
<i>Consumo elétrico (<math>Wh/kg_{wet-blue}</math>)</i>	246,6	119,9	- 51 %
<i>Energia térmica (<math>kJ/kg_{wet-blue}</math>)</i>	1 150,8	259,6	- 77%
<i>Produtos químicos (<math>kg/kg_{wet-blue}</math>)</i>	0,55	0,48	- 12 %

Quanto ao consumo de água, por kg de *wet-blue* recurtido, houve uma diminuição de 78 % no consumo de água do processo compacto em relação ao processo normal da Dias Ruivo.

No consumo energético, apenas contabilizando a energia necessária para o funcionamento dos fulões (energia elétrica), verificou-se também uma redução significativa de 51 %.

Previsivelmente, a energia térmica necessária para aquecer a água utilizada no processo de recurtume também sofrerá uma diminuição com a redução de banhos. Ao compactar os processos, isto é, com a utilização do processo compacto, obteve-se uma redução de energia térmica em cerca de 77 %.

A quantidade de produtos químicos utilizados no processo compacto é 12 % inferior à utilizada no processo normal.

Na tabela 4.2 encontra-se a carga poluente dos efluentes líquidos produzidos pelos dois processos, por kg de pele recurtida.

Tabela 4.2 – Carga poluente, por kg de pele recurtida, do processo Normal DR e Compacto

<i>Parâmetros</i>	<b>Normal DR</b>	<b>Compacto</b>	<b>Variação</b>
<i>SST (gSST/kg<sub>wet-blue</sub>)</i>	31,85	9,41	- 70 %
<i>CQO (g O<sub>2</sub>/ kg<sub>wet-blue</sub> )</i>	87,05	47,04	- 46 %
<i>CBO<sub>5</sub> (g O<sub>2</sub>/ kg<sub>wet-blue</sub>)</i>	40,34	15,05	- 63 %
<i>Crómio Total (g Cr/ kg<sub>wet-blue</sub>)</i>	2,34	1,08	- 54 %
<i>Azoto Total (g N/ kg<sub>wet-blue</sub>)</i>	6,16	1,74	- 72 %

Pela análise da tabela 4.2 verifica-se uma diminuição na carga poluente no processo compacto em relação ao Normal DR. Apesar deste processo utilizar menos banhos, os efluentes líquidos não ficaram mais concentrados como acontece normalmente [7]. Isto pode ser explicado, pela menor quantidade de produtos químicos utilizados.

### 4.3. QUALIDADE DO *CRUST*

De forma a avaliar a qualidade do *crust* produzido foram realizados cinco testes diferentes para aferir propriedades mecânicas e físicas, nomeadamente, determinação da resistência à tração, da resistência ao rasgamento por extremidade única e dupla, da resistência à tração superficial e da solidez à luz artificial. Foram avaliadas uma pele em *crust* do processo Normal DR e duas peles em *crust* do processo Compacto, todas de origem bovina.

É importante salientar que as duas peles em *crust* obtidas através do processo compacto foram recurtidas no mesmo banho, contudo cada pele é diferente. Neste estudo, a qualidade das duas peles de *crust* obtidas pelo processo compacto foi diferente o que é explicado pela heterogeneidade das peles. Sendo que, a qualidade de uma delas aproximou-se à da pele em *crust* obtida pelo processo normal.

Ao nível do tato, a pele produzida pelo processo Normal DR estava mais macia e apresentava um toque mais suave, enquanto que as produzidas pelo processo Compacto apresentavam um toque mais duro e “empapelado”.

Outro aspeto importante relativo à qualidade do couro, é a firmeza da flor (camada superficial da pele). Esta propriedade é avaliada dobrando a pele na forma de U, com a flor para dentro, e verificar se esta fica enrugada (flor solta) ou não (flor firme). Flor solta indica que as fibras da pele estão separadas, o que para certos artigos é indesejável.

A pele de *crust* produzida pelo processo Normal DR apresentava uma flor firme, porém as peles de *crust* obtidas pelo processo compacto apresentaram comportamento da flor diferente, uma das peles apresentava uma flor firme da mesma qualidade que a pele do processo normal, ao contrário da outra pele que apresentava uma flor mais solta, o que influenciará nos resultados.

Em cada pele de *crust* cortaram-se amostras perpendicularmente ( $\perp$ ) e paralelamente ( $\parallel$ ) à coluna, na zona de quadra e cabeça segundo a norma ISO 2418:2017 (ver figura 4.1).

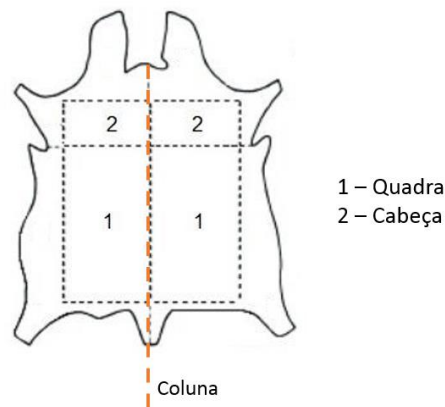


Figura 4.1 – Partes do couro

A zona da quadra é a mais utilizada na fabricação de calçado devido à maior densidade e homogeneidade das fibras, ao contrário da zona da cabeça que é menos homogénea e menos densa, como se verificará nos resultados dos testes mecânicos realizados.

Seguem-se agora os resultados dos testes utilizados para avaliar a qualidade dos *crusts* produzidos. Todos os ensaios foram realizados no laboratório da empresa Dias Ruivo Lda.

Os resultados completos encontram-se no anexo C.

---

#### 4.3.1. RESISTÊNCIA À TRAÇÃO E ALONGAMENTO

A resistência à tração consiste em determinar a carga necessária para a rutura, neste caso, das peles recurtidas. O corpo de prova apresenta uma geometria padronizada e é submetido a forças até ao rompimento. É também determinada a percentagem de alongamento da amostra durante a rutura, isto é, o aumento relativo do comprimento da amostra neste momento. Este ensaio seguiu a norma ISO 3376:2011.

Tabela 4.3 - Resistência à tração e percentagem de alongamento na rutura dos crusts produzidos pelo processo Normal DR e Compacto

<b>Zona</b>		<b>Quadra</b>		<b>Cabeça</b>	
<b>Crust</b>		<b>Compacto</b>	<b>Normal DR</b>	<b>Compacto</b>	<b>Normal DR</b>
<i>Resistência à tração (MPa)</i>		14,0	21,9	15,5	13,8
	⊥	10,6	17,4	11,1	13,7
	<b>Média</b>	12,3	19,7	13,3	13,8
<i>Alongamento (%)</i>		34,8	46,5	38,8	40,0
	⊥	38,3	49,5	38,3	37,5
	<b>Média</b>	37,0	49,0	38,5	38,8
<i>Espessura (mm)</i>		1,18	1,27	1,11	1,32

Através da tabela 4.3 verifica-se que na zona de cabeça os resultados obtidos para os dois processos são semelhantes.

Quanto à zona de quadra, o processo Normal DR produziu *crust* com maior resistência à tração e maior percentagem de alongamento na rutura e por isso maior ductibilidade.

#### 4.3.2. RESISTÊNCIA AO RASGAMENTO

A resistência ao rasgamento é determinada através da força necessária para propagar um corte numa peça. O corpo de prova neste ensaio, pode ter diferentes geometrias consoante o tipo de corte que se pretende avaliar.

Para a determinação da força de rasgamento das peles utilizou-se a norma ISO 3377-1:2011 para rasgamento de extremidade única, ver tabela 4.4, e a norma 3377-2:2016 para rasgamento de extremidade dupla, ver tabela 4.5.

Tabela 4.4 - Resistência ao rasgamento por extremidade única dos crusts obtidos pelo processo Normal DR e Compacto

<b>Zona</b>		<b>Quadra</b>		<b>Cabeça</b>	
<b>Crust</b>		<b>Compacto</b>	<b>Normal DR</b>	<b>Compacto</b>	<b>Normal DR</b>
<i>Resistência ao rasgamento - extremidade única (MPa)</i>		22,5	29,0	26,0	39,4
	┌	24,8	31,5	20,8	33,7
	<b>Média</b>	23,7	30,3	23,4	36,6
<b>Espessura (mm)</b>		1,19	1,32	1,20	1,40

Verificou-se que o *crust* obtido pelo processo Normal DR apresenta maior resistência ao rasgamento por extremidade única em ambas as zonas, obtendo-se maior resistência na zona de cabeça.

Tabela 4.5 - Resistência ao rasgamento por extremidade dupla dos crusts obtidos pelo processo Normal DR e Compacto

<b>Zona</b>		<b>Quadra</b>		<b>Cabeça</b>	
<b>Crust</b>		<b>Compacto</b>	<b>Normal DR</b>	<b>Compacto</b>	<b>Normal DR</b>
<i>Resistência ao rasgamento - extremidade dupla (MPa)</i>		55,0	78,0	50,8	76,0
	┌	58,5	80,5	55,8	85,0
	<b>Média</b>	57,3	80,0	53,3	80,5
<b>Espessura (mm)</b>		1,16	1,27	1,17	1,39

No rasgamento por extremidade dupla, obteve-se as mesmas conclusões que no rasgamento por extremidade única. O *crust* Normal DR destacou-se pela maior resistência ao rasgo em ambas as zonas.

Conclui-se também que as resistências ao rasgo foram significativamente superiores por extremidade dupla do que por extremidade única.

### 4.3.3. EXTENSÃO E RESISTÊNCIA À TRAÇÃO NA SUPERFÍCIE

A determinação da extensão e resistência à tração na superfície (flor da pele) tem como objetivo avaliar a capacidade do *crust* resistir à rachadura na superfície do mesmo. Este parâmetro é avaliado no momento do 1º *crack*/falha e no momento de rompimento total.

O momento do 1º *crack* do material é o mais importante uma vez que a partir daqui o material já fica danificado. Considera-se que um couro, para fabrico de calçado, apresenta durabilidade se a sua extensão no momento do 1º *crack* for superior ou igual a 7 mm, segundo a norma ISO 20879:2007.

Utilizou-se a norma ISO 3379:2015 para avaliar a extensão e resistência à tração na superfície do *crust*, no momento do primeiro *crack*/falha e no rompimento total. Na tabela 4.6 encontram-se os resultados obtidos para as 3 peles de *crust* resultantes do processo de recurtume compacto e normal.

Tabela 4.6 – Extensão e resistência à tração na superfície dos crusts obtidos através do processo Compacto e Normal DR, no momento do 1º *crack* e rompimento total

<b>Zona</b>		<b>Quadra</b>		<b>Cabeça</b>	
		<b>Compacto</b>	<b>Normal DR</b>	<b>Compacto</b>	<b>Normal DR</b>
<b>Crust</b>					
<i>1º crack</i>	Extensão (mm)	8,2	8,4	8,7	7,9
	<b>Força (N)</b>	175	190	185	180
<i>Rompimento total</i>	Extensão (mm)	10,8	13,1	10,9	11,2
	<b>Força (N)</b>	145	400	165	240
<b>Espessura (mm)</b>		1,15	1,30	1,19	1,35

As peles de *crust* apresentam durabilidade, extensão no momento do 1º *crack*  $\geq 7$  mm. Os resultados obtidos são ligeiramente semelhantes tanto para cada processo como em cada zona.

Na zona de quadra, a pele de *crust* Normal DR apresenta maior resistência à tração na superfície durante o momento do 1º *crack* e de rompimento total. Na zona de cabeça, no momento do 1º *crack* a pele de *crust* obtida pelo processo compacto apresenta uma ligeira vantagem pouco significativa comparado com a obtida pelo processo normal DR.

#### 4.3.4. SOLIDEZ À LUZ ARTIFICIAL

Solidez à luz ou resistência da cor à luz avalia o grau em que um corante resiste ao desbotamento quando exposto à luz constante. Este parâmetro foi determinado tendo em conta a norma ISO 105-B02:2014. Neste ensaio metade da amostra é exposta à luz artificial UV e a restante está protegida. No final do ensaio avalia-se a quantidade de desvanecimento da cor da parte da amostra que estava exposta, comparando-a com a protegida, e atribui-se uma classificação entre 1 e 8, onde 1 apresenta pouquíssima resistência à luz e 8 é considerada totalmente resistente à luz.

O teste realizado às peles em *crust* em estudo durou apenas 10 horas.

Tabela 4.7 - Solidez à luz artificial dos crusts obtidos através dos processos de recurtume Normal DR e Compacto

<i>Zona</i>		<i>Quadra</i>		<i>Cabeça</i>	
		<i>Compacto</i>	<i>Normal DR</i>	<i>Compacto</i>	<i>Normal DR</i>
<i>Solidez à luz artificial</i>	Min	3	2/3	2/3	2/3
	Máx	3/4	3	3	3

Quanto à solidez à luz os resultados obtidos para ambos os processos foram baixos devido à falta de tingimento no processo de recurtume. O *crust* obtido através do processo compacto apresenta uma solidez à luz ligeiramente superior.

Independentemente dos resultados da solidez à luz, este parâmetro pode ser melhorado na fase de acabamento através da adição de corantes. É de salientar também que as peles de *crust* produzidas são neutras, ou seja, não levaram corantes na fase de recurtume.

Resumindo, a qualidade do *crust* obtido pelo processo compacto é menor em relação às propriedades físico-mecânicas. O *crust* obtido pelo processo Normal DR apresenta maior resistência à tração, maior resistência ao rasgo por extremidade dupla e única e maior resistência à tração na superfície, o que pode ser explicado pela maior utilização de gorduras neste processo em comparação com o processo compacto.

Ainda assim, todos os parâmetros podem ser melhorados na fase de acabamento.

Sugere-se a reformulação da receita do processo compacto, adicionando mais gorduras, de forma a aumentar a resistência dos *crusts*. Contudo, como foi referido inicialmente, as peles animais são bastante heterogéneas. Este facto, influenciou os resultados relativos à qualidade das peles de *crust*, uma vez que, um dos *crusts* obtidos pelo processo Compacto apresentou resultados semelhantes ou melhores que o *crust* do processo Normal DR, nos parâmetros de resistência à tração na superfície e solidez à luz artificial.

## 5. AVALIAÇÃO DA EFICIÊNCIA ENERGÉTICA DA EMPRESA EM 2019

Este capítulo dedica-se à avaliação da eficiência energética da Dias Ruivo no ano de 2019, iniciando com uma breve introdução sobre a eficiência energética.

### 5.1. EFICIÊNCIA ENERGÉTICA INDUSTRIAL

Eficiência energética ou Utilização Racional de Energia (URE) consiste na utilização de modo eficiente da energia para se obter um determinado resultado, tentando proporcionar o mesmo nível de produção de bens, serviços e de conforto através de tecnologias que reduzem os consumos energéticos face a soluções convencionais. Desta forma, a URE pode conduzir a reduções substanciais do consumo de energia e das emissões de poluentes associadas à sua conversão.

#### 5.1.1. PANORAMA ENERGÉTICO NACIONAL

Tendo em conta a situação económica nacional nos finais da década de 2010, intensidade energética e intensidade carbónica elevadas e a forte dependência da importação de energia primária, foi criado o Plano Nacional de Ação para a Eficiência Energética (PNAEE).

O PNAEE tinha como principal objetivo o aumento de 9% de eficiência energética global até 2016. Até 2020, compromete-se também a reduzir as emissões de gases com efeitos de estufa em 20%, aumentar em igual percentagem a proporção de fontes de energia renováveis no cabaz energético da União Europeia e alcançar a meta de 20% estabelecida para a eficiência energética [34].

Para conseguir atingir estes objetivos, uma das medidas do PNAEE foi a criação do Sistema de Gestão de Consumos Intensivos de Energia (SGCIE). Este sistema tem como finalidade promover a eficiência energética e monitorizar os consumos energéticos de instalações consumidoras intensivas de energia (CIE). Considera-se uma CIE uma instalação que no ano civil imediatamente anterior tenha tido um consumo energético igual ou superior a 500 toneladas equivalentes de petróleo por ano (500 tep/ano), com exceção das instalações de cogeração juridicamente autónomas dos respetivos consumidores de energia [35].

O SGCIE prevê que as instalações CIE realizem, periodicamente, auditorias energéticas que incidam sobre as condições de utilização de energia e promovam o aumento da eficiência energética, incluindo a utilização de fontes de energia renováveis. Prevê, ainda, a elaboração e execução de Planos de Racionalização dos Consumos de Energia (PREn) que contemplem objetivos mínimos de eficiência energética [35].

As metas traçadas para empresas CIE, tendo em conta o Decreto-lei em vigor, consistem numa melhoria de 4% do consumo específico de energia (CEE) em oito anos para instalações com consumos anuais entre 500 tep/ano e 1000 tep/ano, enquanto para instalações com consumo anual superior a 1000 tep/ano terão de apresentar uma melhoria de 6% em seis anos. Relativamente ao indicador energético, IC, apenas terá de se garantir, no mínimo, a manutenção dos valores históricos.

---

### 5.1.2. INDICADORES DE EFICIÊNCIA ENERGÉTICA

Existem três indicadores energéticos que permitem avaliar a variação na eficiência energética no setor industrial.

- **Consumo específico de energia (CEE)** - calcula-se com base no consumo total anual de energia e o volume de produção anual.

$$CEE = \frac{\text{Consumo total de energia (tep)}}{\text{Produção (t)}} \quad (5.1)$$

- **Intensidade Energética (IE)** - calcula-se com base no consumo total anual de energia e o Valor Acrescentado Bruto das atividades da empresa.

$$IE = \frac{\text{Consumo total de energia (tep)}}{\text{Valor Acrescentado Bruto (€)}} \quad (5.2)$$

- **Intensidade Carbónica (IC)** - calcula-se com base no consumo total anual de energia e a quantidade de emissão anual de gases de efeito de estufa (GEE).

$$IC = \frac{\text{Emissão de GEE (kgCO}_2\text{e)}}{\text{Consumo total de energia (tep)}} \quad (5.3)$$

A Dias Ruivo Lda contabiliza a sua produção por área de produto, em ft<sup>2</sup>, sendo que daqui em diante a unidade utilizada referida à produção/produktividade estará em ft<sup>2</sup>.

## 5.2. EFICIÊNCIA ENERGÉTICA DA DIAS RUIVO LDA EM 2019

Para avaliar a eficiência energética da Dias Ruivo Lda recorreu-se aos indicadores de consumo específico energético e à intensidade carbónica. Todos os dados relativos a este estudo encontram-se no anexo D.

A empresa Dias Ruivo Lda atualmente utiliza 3 tipos de energia, energia elétrica (E.E), gás natural (GN) e gás de petróleo liquefeito (GPL). A energia elétrica é necessária para a iluminação da empresa, funcionamento do escritório e funcionamento da maioria dos equipamentos da fábrica. Quanto ao gás natural este é queimado nas caldeiras para fornecer calor às estufas na fase de secagem, aos equipamentos de acabamento e para aquecer a água utilizada nos fulões. Por último, o GPL é utilizado como combustível dos empilhadores, sendo que este deverá representar uma fração menor no consumo energético total. Na figura 5.1 encontra-se o consumo energético mensal de cada tipo de energia, em tep, da Dias Ruivo em 2019.

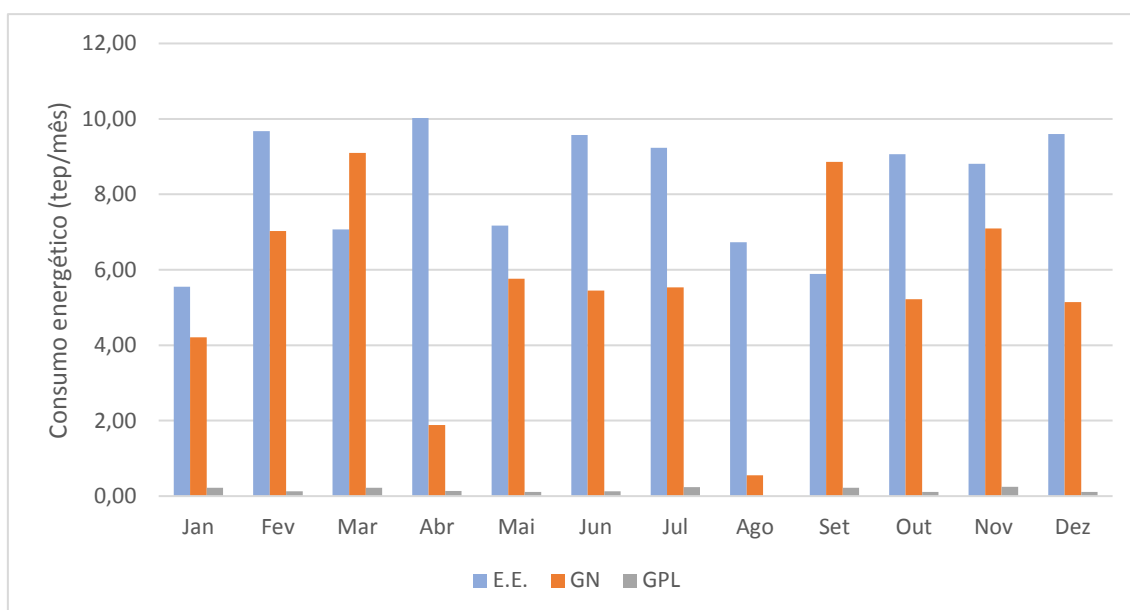


Figura 5.1 - Análise mensal do consumo energético em 2019

Tendo em conta a figura 5.1, verifica-se que na maioria dos meses, à exceção de março e setembro, o consumo mais elevado foi de energia elétrica, seguindo-se o gás natural e por fim o GPL.

O consumo de energia elétrica representou cerca de 59,2 % do consumo total, sendo a energia mais utilizada pela Dias Ruivo em 2019, seguindo-se o gás natural com um peso de 39,6 % e por último o GPL com 1,1 %.

A Dias Ruivo apresentou um consumo energético total igual a 166,10 tep/ano em 2019, continuando a não ser considerada uma instalação consumidora intensiva de energia, e por isso não está abrangida pelo SGCIE.

Na figura 5.2 encontra-se a variação do consumo energético e da produção ao longo do ano em estudo.

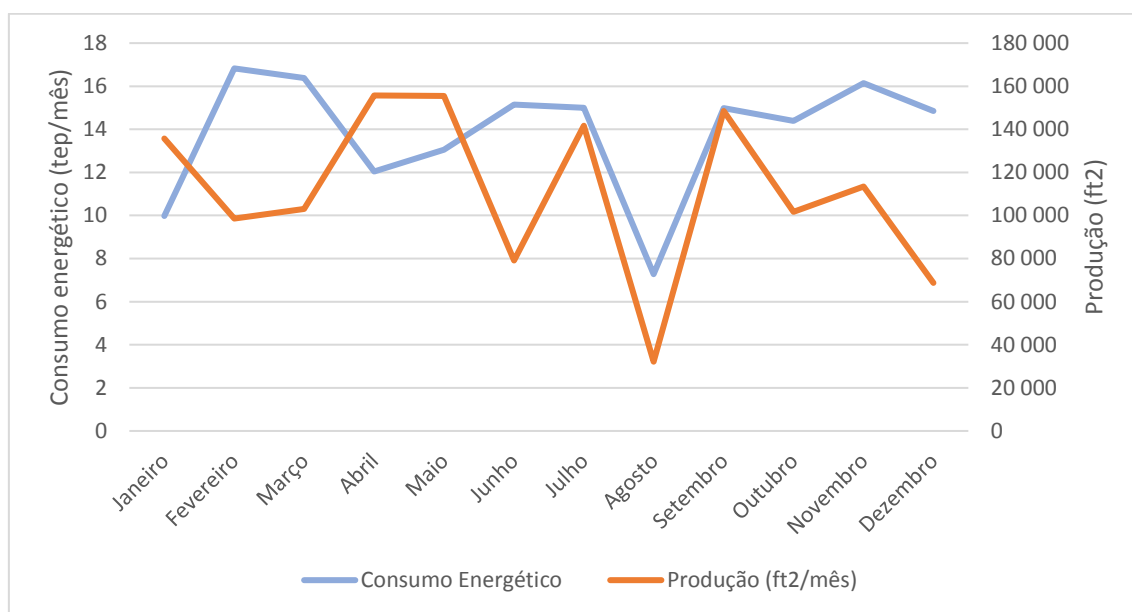


Figura 5.2 - Variação do consumo energético e da produção no ano de 2019

Avaliando a figura 5.2, verifica-se que os meses com menor produção são agosto e dezembro, coincidentes com o período de férias da empresa. Agosto foi o mês menos produtivo e com menor consumo energético, uma vez que encerrou entre os dias 5 e 23 de agosto. No mês de dezembro a empresa encerrou durante 1 semana para férias de Natal.

Na figura 5.3 encontra-se o ajuste linear dos dados apresentados na figura 5.2, ou seja, o consumo energético em função da produção, ao longo do ano de 2019.

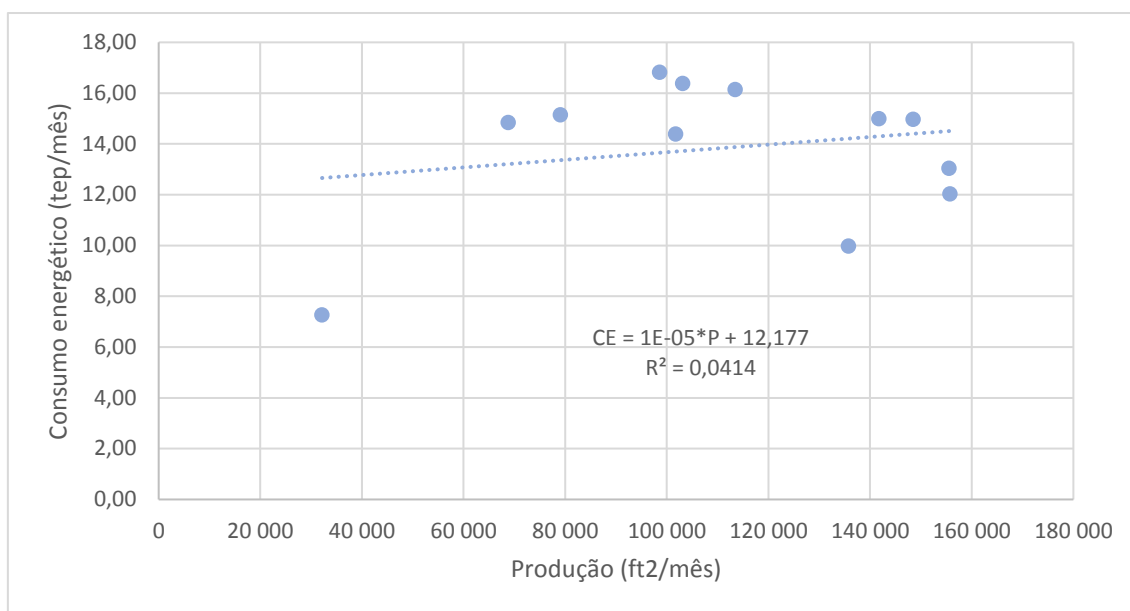


Figura 5.3 – Consumo energético mensal em função da produção ao longo do ano de 2019

É esperado que quanto maior a produção maior seja o consumo energético, porém isto não aconteceu no ano de 2019 em grande parte dos meses. Através da figura 5.3 verifica-se que a reta de tendência linear se mantém praticamente constante, apresentando um declive ligeiro positivo devido à existência de um ponto com maior discrepância relativo ao mês de agosto. Em 2019, verificou-se que o consumo energético apresentou uma tendência constante com o aumento de produtividade.

Ainda que legalmente a empresa em estudo não se trate de uma instalação CIE seria importante fazer uma auditoria energética para se verificar a forma como a energia está a ser utilizada nos diferentes equipamentos e processos, e assim identificar oportunidades de melhoria.

Nas figuras 5.4 e 5.5 encontram-se as variações do CEE e da IC na Dias Ruivo ao longo dos meses em 2019, respetivamente.

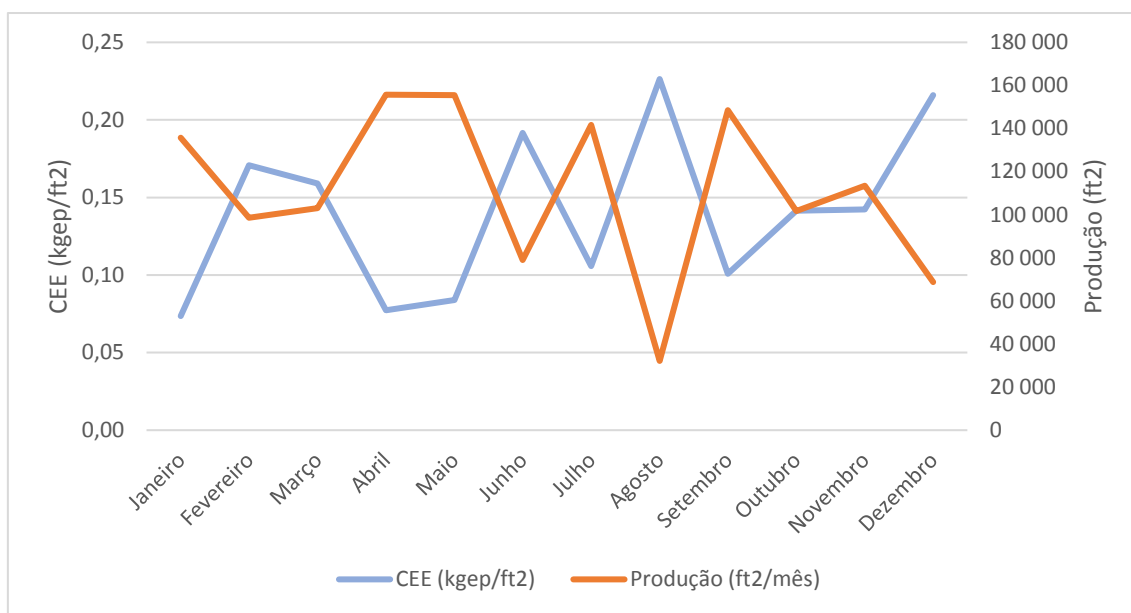


Figura 5.4 - Consumo específico de energia e produtividade ao longo de 2019

Pela figura 5.4, verifica-se que o CEE é inversamente proporcional à produção, ou seja, quanto menor a produção maior o CEE e isto torna-se mais acentuado pelo facto de o consumo energético mensal não diferir muito, entre 10 e 17 tep/mês, ao longo de todos os meses.

Os meses com maior preocupação são os meses de junho, agosto e dezembro uma vez que apresentam um consumo de energia bastante superior ao necessário, ou seja, a produção nestes meses não justificou o consumo energético.

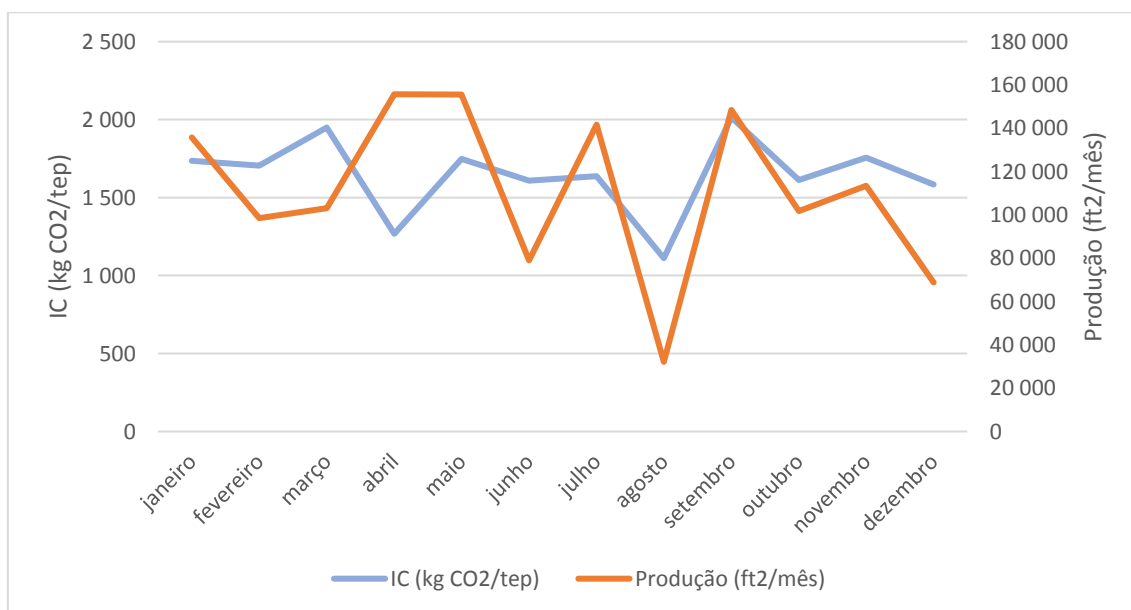


Figura 5.5 - Intensidade carbónica da Dias Ruivo ao longo de 2019

Em relação à intensidade carbónica, os meses de maior preocupação são setembro e março, pois apresentam um valor elevado de IC comparando com os restantes meses, o que pode ser explicado por serem também os meses com maior consumo de gás natural, que tem um peso superior na emissão de gases poluentes como o CO<sub>2</sub>.

Em 2019, o tipo de energia consumido na Dias Ruivo que mais contribuiu para emissão de CO<sub>2</sub>e foi o gás natural (63,5 %), seguindo-se a energia elétrica (34,7 %) e por fim o GPL (1,8 %).

Na tabela 5.1. encontra-se a comparação do consumo energético, produção, CEE e IC da Dias Ruivo no início da década, em 2010, e no final da mesma, em 2019.

Tabela 5.1 – Comparação da eficiência energética da Dias Ruivo entre 2010 e 2019

<i>Parâmetros</i>	<b>2010</b> <sup>[36]</sup>	<b>2019</b>	<b>Variação (%)</b>
<i>Consumo energético (tep/ano)</i>	120,43	166,10	+ 35
<i>Produção (ft<sup>2</sup>)</i>	991 569,50	1 333 924,50	+38
<i>CEE (kgep/ft<sup>2</sup>)</i>	1,57	1,69	+7
<i>IC (kgCO<sub>2</sub>e/tep)</i>	28 226,02	19 730,02	-30

Verifica-se que em 10 anos houve um aumento do consumo de energia em 35 %, o que é explicado também pelo aumento da produtividade, esta aumentou cerca de 38 %.

Houve um aumento de 7 % no CEE, o que não é favorável, uma vez que o que se procura é sempre aumentar a produtividade diminuindo o seu consumo energético.

Contudo, em relação a IC, houve uma redução em cerca de 30 %, o que é muito vantajoso. Esta melhoria pode, em parte, ser explicada pelo aumento de produção de energia elétrica a partir de fontes renováveis por parte da empresa que fornece energia elétrica à Dias Ruivo Lda, o que implica que o respetivo fator de conversão de energia elétrica em emissões de CO<sub>2</sub>e, usado neste estudo, seja mais baixo que em 2010.



## 6. CONCLUSÕES E SUGESTÕES DE TRABALHOS FUTUROS

Esta dissertação apresentou três objetivos diferentes: Avaliação e otimização do funcionamento da ETAR da empresa Dias Ruivo Lda de forma a cumprir os VLE exigidos pelo regulamento interno das condições de afluência de águas residuais às infraestruturas da SIMDOURO; Avaliação da aplicabilidade de um processo de recurtume compacto e Avaliação da eficiência energética da Dias Ruivo Lda em 2019. Todos estes objetivos se encontram interligados por um objetivo comum que é a redução do impacto ambiental da empresa Dias Ruivo. Apresentam-se agora as conclusões dos mesmos.

Os efluentes líquidos produzidos na Dias Ruivo, durante o estudo, apresentaram teor de SST igual a 360,5 mg SST/L, CQO de 3428,4 mg O<sub>2</sub>/L, CBO<sub>5</sub> igual a 503,9 mg O<sub>2</sub>/L, teor de crómio de 123,4 mg Cr/L, teor de azoto total Kjeldahl igual a 191,9 mg NKJ/L e pH de 3,49. Após o tratamento, a ETAR descarregou efluente com SST de 31,7 mg SST/L, CQO igual a 1261,0 mg O<sub>2</sub>/L, CBO<sub>5</sub> igual a 360,2 mg O<sub>2</sub>/L, teor de crómio de 3,14 mg Cr/L, teor de azoto total Kjeldahl igual a 142,75 mg NKJ/L e pH de 7,61. Nos dias analisados, a ETAR não cumpriu os VLE exigidos nos parâmetros de CQO, Crómio e Azoto Total Kjeldahl. De forma a reduzir simultaneamente esses três parâmetros, realizaram-se ensaios experimentais, em batch, de adsorção em carvão ativado. As condições experimentais com tempo de contacto igual a 48 horas, 10 g/L de carvão ativado e temperatura igual a 25 °C, permitiram cumprir os VLE exigidos pela SIMDOURO, com eficiências de remoção na CQO igual a 73 %, 42 % no teor de crómio e 39 % no teor de azoto total. Propôs-se a implementação de colunas de carvão ativado após o último estágio da ETAR, como medida de otimização da ETAR em estudo.

Após pesquisa bibliográfica, tecnologias de membranas como ultrafiltração e nanofiltração mostraram-se eficientes no tratamento de águas residuais da indústria de curtumes. Sendo assim, o estudo da utilização desta tecnologia é uma ótima proposta para trabalhos futuros.

Como outras medidas de otimização da ETAR em estudo, sugeriu-se: a realização de um estudo ao tanque de equalização de forma a otimizar o mesmo; implementação de um sistema de agitação no tanque de equalização e replantação nos leitos percoladores

com fitorremediação, existentes na ETAR, com plantas das espécies *Typha latifolia* ou *Phragmites australis*.

No estudo da viabilidade de implementação de um processo de recurtume compacto, concluiu-se que houve uma redução significativa no impacto ambiental comparando com o processo atualmente utilizado na empresa Dias Ruivo. O processo compacto reduziu o consumo de água em cerca de 78 %, o consumo de energia elétrica em cerca de 51% e o consumo de energia térmica em 77 %, utilizando uma quantidade de produtos químicos menor. A carga poluente dos efluentes líquidos gerados pelo processo compacto foi também significativamente mais baixa comparando com o processo normal da Dias Ruivo Lda, com uma diminuição no teor de SST de 70 %, 46 % no teor da CQO, 63 % no teor de CBO<sub>5</sub>, 54 % no teor de Crómio Total e 72 % no teor de Azoto Total. Contudo, os *crusts* obtidos pelo processo compacto apresentaram menor resistência à tração e alongamento, menor resistência ao rasgamento por extremidade única e dupla e menor resistência à tração superficial. Dado a heterogeneidade da matéria-prima, verificou-se a necessidade de realização de mais ensaios a peles diferentes, utilizando as mesmas receitas, para a obtenção de resultados mais confiáveis. Para aumentar a resistência do crust produzido pelo processo compacto, sugere-se a reformulação da receita do mesmo de forma a adicionar mais gorduras. Quanto à solidez à luz artificial, ambos os processos obtiveram resultados semelhantes.

Quanto à avaliação da eficiência energética da Dias Ruivo Lda no ano de 2019, esta apresentou um consumo energético igual a 166 tep/ano não se tratando de uma instalação consumidora intensiva de energia, com um consumo específico de energia de 1,69 kgep/ft<sup>2</sup> e intensidade carbónica de 19 730 kg CO<sub>2</sub>/tep. Em 10 anos, a empresa Dias Ruivo aumentou a sua produtividade em 38 %, consumo energético em 35 % e consumo específico de energia em 7 %, mas diminuiu a sua intensidade carbónica em 30%. Conclui-se que, mesmo que a empresa não esteja legalmente obrigada a diminuir o seu consumo específico de energia, é imperativo que a mesma continue sempre a procurar medidas para utilizar a energia racionalmente.

## BIBLIOGRAFIA

- [1] Dias Ruivo [Online]. Disponível em: <https://www.diasruivo.com/>. [Acedido a 19/12/2019].
- [2] FESETE, “*Manual de Caracterização, Avaliação e Prevenção dos Riscos e Doenças Profissionais no Setor dos Curtumes*”, Portugal: Federação dos Sindicato dos Trabalhadores Têxteis, Lanifícios, Vestuário, Calçado e Peles de Portugal, 2012. (versão PDF do documento descarregada em 24/03/2020).
- [3] CETESB, “*Guia Técnico Ambiental de Curtumes, 2ª Edição*”. São Paulo: Companhia Ambiental Do Estado De São Paulo, 2015. (versão PDF do documento descarregada em 23/03/2020).
- [4] Leather Dictionary, “Wet Blue” [Online]. Disponível em: [https://www.leather-dictionary.com/index.php/Wet\\_blue](https://www.leather-dictionary.com/index.php/Wet_blue) . [Acedido a 26/12/2019].
- [5] Cobrasil, “Nosso Processo” [Online]. Disponível em <http://www.cobrasil.com.br/pt/nosso-processo> .[Acedido a 16/03/2020]
- [6] A. Ribeiro, “A Indústria de Curtumes”, Apontamentos da unidade curricular Seminário, Instituto Superior de Engenharia do Porto, 2018.
- [7] CTIC, AUSTRALIA, “*Boas Práticas para o setor dos curtumes*”, Centro Tecnológico das Indústrias de Couro, Associação de Utilizadores de Sistema de Tratamento de Águas Residuais de Alcena, 2015. (versão PDF do documento descarregada em 11/03/2020).
- [8] A. Gaspar, “*Influência dos Sólidos em Suspensão Sobre a Eficiência de Desinfecção de Águas Residuais Tratadas por Radiação Ultravioleta*”, Mestrado em Engenharia Civil, Instituto Superior de Engenharia de Lisboa, 2012.
- [9] T. George; B. Franklin L. “*Wastewater Engineering – Treatment, Disposal and Reuse*”, McGraw-Hill, Inc, 1991.
- [10] S. Mendonça, L. Mendonça “*Sistemas sustentáveis de esgotos*”, 2ª Edição. São Paulo (Brasil): Blucher, 2017.

- [11] M. Helena Marecos do; S. Maria Teresa; B. Ana Maria; A. António, “*Tratamento de Águas Residuais - Operações e Processos de Tratamento Físico e Químico*”, 2016. (versão PDF do documento descarregada em 05/03/2020).
- [12] T. Falcão, “*Análise dos Consumos Energéticos de uma Indústria Metalúrgica e Diagnóstico de Funcionamento da ETARI*”. Mestrado em Engenharia Química, Universidade de Aveiro, 2018.
- [13] S. Cecília; R. Isabel; H. António Gonçalves, “*Guia para a Avaliação de Impacte Ambiental de Estações de Tratamento de Águas Residuais*”, Agência Portuguesa do Ambiente, 2008. (versão PDF do documento descarregada em 04/03/2020).
- [14] F. Dirceu do Rosário Miguel, “*Eficiência da estação de tratamento de águas residuais do Songo*”, 2017. (versão PDF do documento descarregada em 04/03/2020).
- [15] L. Giusy, M. Sureyya, Z. Gulsum Emel; O. Derin. “*Chemical and biological treatment technologies for leather tannery chemicals and wastewaters: A review*”. The Science of the total environment, vol. 461–462, pp. 265–81, Sep. 2013.
- [16] Tratamento de Ar. “*Introdução ao Peróxido de Hidrogênio (H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>)*”. [Online]. Disponível em: <http://tratamentodear.com.br/peroxido-hidrogenio/> [Acedido a 11/03/2020]
- [17] A. Quinteiro, “*Análise da eficiência relativa de remoção dos leitos percoladores da ETAR do Choupal*”, Mestrado em Processos Químicos e Biológicos, Instituto Superior de Engenharia de Coimbra, 2012.
- [18] C. Cassoni, “*Tratamento de efluentes salinos em Leito de Macrófitas*”, Mestrado, Faculdade de Ciências do Porto.
- [19] J. Truu, M. Truu, M. Espenberg, H. Nolvak e J. Juhanson, “*Phytoremediation and Plant-Assisted Bioremediation in Soil and Treatment Wetlands: A Review*”, The Open Biotechnology Journal, pp 85-92, 2015.
- [20] M. Calheiros, A. Rangel e P. Castro, “*Constructed wetland systems vegetated with different plants applied to the treatment of tannery wastewater*”. Water Research, Vol. 41, pp. 1790 – 1798, 2007.

- [21] SIMDOURO, “*Regulamento interno das condições de afluência de águas residuais às infraestruturas da SIMDOURO – Sistema Multimunicipal de Saneamento do Grande Porto*” (versão PDF do documento descarregada em 27/02/2020).
- [22] B. Barros, "*Crómio (VI) no couro: causas, prevenção e avaliação*", Mestrado em Engenharia Química, Instituto Superior de Engenharia do Porto, 2018.
- [23] K. Yamamoto e K. Win, "*Tannery wastewater treatment using a sequencing Batch Membrane Reactor*", Water Science and Technology. Elsevier Science, Reino Unido, pp. 1639-1648, 1991.
- [24] S. Huber et al., "*Direct membrane filtration for wastewater treatment and resource recovery: A review*", Science of The Total Environment. Islândia, 2020.
- [25] N. Raimundo, "*Reatores biológicos de membranas no tratamento de águas residuais*", Mestrado em Engenharia do Ambiente, Faculdade de Ciências e Tecnologia da Universidade Nova Lisboa, 2008.
- [26] A. Costa, “*Desenvolvimento de membranas de osmose inversa resistentes à deposição de matéria orgânica e bioincrustações*”, Doutoramento em Engenharia Química, Universidade Federal do Rio de Janeiro, 2009.
- [27] E. Ezugbe and S. Rathilal, "*Membrane Technologies in Wastewater Treatment: A Review*". África do Sul, 2020.
- [28] A. Cassano, R. Molinari e E. Drioli, "*Saving of water and chemicals in tanning industry by membrane processes*", Water Science and Technology. Reino Unido, pp. 443-450, 1999.
- [29] J. George, A. Ramos e H. Shipley, "*Tanning facility wastewater treatment: Analysis of physical–chemical and reverse osmosis methods*", Journal of Environmental Chemical Engineering. Texas, pp. 969-976, 2015.
- [30] A. Cassano, R. Molinari, M. Romano e E. Drioli, "*Treatment of aqueous effluents of the leather industry by membrane processes: A review*". Journal of Membrane Science. Itália, pp. 111-126, 2001.

- [31] C. Muranaka, “*Combinação de adsorção por carvão ativado com processo oxidativo avançado (POA) para tratamento de efluentes contendo fenol*”, Doutoramento em Engenharia, Escola Politécnica da Universidade de São Paulo, 2010.
- [32] Tratamento de água, “Os benefícios do carvão ativado no tratamento da água industrial” [Online]. Disponível em: <https://www.tratamentodeagua.com.br/artigo/carvao-ativado-tratamento-agua-industrial/> [Acedido a 30/07/2020].
- [33] PNAEE, “Enquadramento” [Online], disponível em: <http://www.pnaee.pt/pnaee#enquadramentopnaee> [Acedido a 24/04/2020].
- [34] SGCIE, “Sistema de Gestão dos Consumos Intensivos de Energia” [Online]. Disponível em: <https://www.sgcie.pt/> [Acedido a 24/04/2020]
- [35] SGCIE, “Enquadramento e Objetivos”, [Online]. Disponível em: <https://www.sgcie.pt/sistema-de-gestao-dos-consumos-intensivos-de-energia/o-regulamento/enquadramento-e-objectivos/> [Acedido a 24/04/2020]
- [36] M. Machado, “*Indústria de Curtumes: Energia e Desenvolvimento*”, Mestrado em Engenharia Química, Instituto Superior de Engenharia do Porto, 2012.

## ANEXOS

## ANEXO A – RESULTADOS RELATIVOS À CARATERIZAÇÃO DO EFLUENTE

Neste anexo encontram-se os resultados da caraterização do efluente da ETAR em cada dia de recolha do mesmo. As amostras foram recolhidas sempre às 11 horas e preservadas a 4 °C, uma vez que as determinações foram realizadas no próprio ou no dia a seguir à recolha, não foram necessárias medidas de preservação adicionais, exceto na determinação de azoto pelo método Kjeldahl. Na tabela A.1 apresentam-se os métodos analíticos utilizados para a caraterização das amostras do efluente e para a avaliação do funcionamento da ETAR em estudo.

Tabela A.1. - Métodos analíticos utilizados na caraterização do efluente

<i>Parâmetro</i>	<b>Método Analítico</b>
<i>pH</i>	Standard Methods-4500-B Método Eletrométrico
<i>SST</i>	Standard Methods-2450-D Gravimetria a 103-105 °C
<i>CQO</i>	Standard Methods-5220-D Método Colorimétrico
<i>CBO<sub>5</sub></i>	Método respirométrico Oxitop
<i>Cr<sup>3+</sup></i>	Standard Methods-3111-B Espectrofotometria de absorção atómica
<i>Azoto Total</i>	Aplication Note 300 Método Kjeldahl

## Análise sensorial – visual

Foram analisadas visualmente cada amostra recolhida.



Figura A.1. – Análise visual das amostras de efluente bruto, homogeneizado e tratado (esquerda para a direita) recolhidas a 18/02/2020



Figura A.2. – Análise visual das amostras de efluente bruto, homogeneizado e tratado (esquerda para direita) recolhidas a 28/02/2020



Figura A.3. – Análise visual das amostras de efluente bruto, homogeneizado e tratado (esquerda para direita) recolhidas a 04/03/2020



Figura A.4. – Análise visual das amostras de efluente bruto, homogeneizado e tratado (esquerda para direita) recolhidas a 09/03/2020

## pH

O pH foi sempre lido no próprio dia da recolha.

Tabela A.1. – Valores de pH lidos para as 3 amostra em cada dia de recolha e respetiva média e desvio padrão

<i>Data de Recolha</i>	<b>Efluente Bruto</b>	<b>Efluente Homogeneizado</b>	<b>Efluente Tratado</b>
<i>18/02/2020</i>	3,74	4,33	7,58
<i>28/02/2020</i>	3,18	4,10	7,96
<i>04/03/2020</i>	3,72	3,69	7,39
<i>09/03/2020</i>	3,30	3,56	7,51
<i>Média</i>	3,49	3,92	7,61
<i>Desvio Padrão</i>	0,29	0,36	0,25

## SST

Para determinar o teor de SST seguiu-se a norma Standard Methods-2450-D, realizando no próprio dia de recolha, sendo que a preparação do filtro se realizou sempre no dia anterior. Fórmula de cálculo:

$$SST \left( \frac{mg}{L} \right) = \frac{(Z-W) \cdot 10^6}{V (mL)} \quad (A.1)$$

Onde:

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

W = Conjunto filtro e vidro de relógio (g)

V = Volume da amostra (mL)

No dia 18/02/2020 não se determinou este parâmetro na amostra de efluente homogeneizado. No dia 28/02/2020 apenas se realizou em duplicado devido à falta de material disponível.

Tabela A.2. – Resultados obtidos de SST para cada dia de recolha

<i>Data de Recolha</i>	<i>Amostra</i>	<i>Z (g)</i>	<i>W (g)</i>	<i>V (mL)</i>	<i>SST (mg/L)</i>
<i>18/02/2020</i>	Efluente Bruto	36,8283	36,8345	20	310,0
		37,4725	37,4825	20	500,0
		50,7851	50,802	20	845,0
	Efluente Tratado	45,0925	45,0947	40	55,0
		50,927	50,928	40	25,0
		45,1373	45,1392	40	47,5
<i>28/02/2020</i>	Efluente Bruto	36,8707	36,8748	50	82,0
		38,9985	39,0024	50	78,0
	Efluente Homogeneizado	37,1959	37,2077	50	236,0
		36,828	36,8336	25	224,0
	Efluente Tratado	37,4731	37,4748	50	34,0
		36,8122	36,8137	50	30,0
<i>04/03/2020</i>	Efluente Bruto	36,8364	36,8601	69	343,5
		36,8755	36,9055	100	300,0
		37,4742	37,4918	50	352,0
	Efluente Homogeneizado	37,6304	37,6389	50	170,0
		39,0709	39,0819	50	220,0
		37,1978	37,2111	90	147,8
Efluente Tratado	36,8141	36,8171	100	30	

		39,002	39,0047	100	27
		36,8318	36,8338	100	20
09/03/2020	Efluente Bruto	36,8156	36,8386	50	460,0
		39,0026	39,0207	50	362,0
		37,4767	37,5074	50	614,0
	Efluente Homogeneizado	37,7018	37,7072	50	108,0
		36,8351	36,8526	50	350,0
		37,6296	37,6375	50	158,0
	Efluente Tratado	36,8747	36,8769	86	25,6
		39,0719	39,0729	50	20,0
		36,8302	36,832	50	36,0

. Tabela A.3. – Valores médios de SST obtidos e respetivo desvio padrão

<i>Data de Recolha</i>	<b>Efluente</b>		
	<b>Bruto</b>	<b>Homogeneizado</b>	<b>Tratado</b>
	<i>SST<sub>médio</sub> (mg/L)</i>		
18/02/2020	551,7	-	42,5
28/02/2020	80,0	290,0	32,0
04/03/2020	331,8	179,3	25,7
09/03/2020	478,67	205,33	27,19
<i>Média</i>	360,54	204,86	31,84
<i>Desvio Padrão</i>	208,18	25,37	7,60

## CQO

Para determinar a CQO seguiu-se a norma Standard Methods-5220-D, realizando no próprio dia de recolha e utilizando o espectrofotómetro DR 2000. A curva de calibração já era dada pelo equipamento e foi necessário diluir as amostras. Para cada

amostra fez-se 3 diluições diferentes, e cada diluição foi lida 3 vezes. Determinou-se a CQO utilizando a seguinte equação:

$$CQO \left( mg \frac{O_2}{L} \right) = CQO_{lido} * FD \quad (A.2)$$

Onde:

CQO<sub>lido</sub> – CQO lido no DR 2000 (mg O<sub>2</sub>/L)

FD – fator de diluição

Tabela A.4. – Resultados obtidos da CQO para cada dia de recolha

<i>Data de Recolha</i>	<i>Amostra</i>	<i>FD</i>	<i>CQO lido</i>			<i>CQO (mg O<sub>2</sub>/L)</i>
18/02/2020	Efluente Bruto	20,0	356	355	356	7113,3
		15,0	504	506	499	7529,9
		10,0	715	713	707	7116,7
	Efluente Homogeneizado	20,0	92	101	119	2080,0
		15,0	124	123	123	1846,3
		10,0	201	206	215	2073,3
	Efluente Tratado	15,0	56	68	66	948,1
		10,0	124	129	130	1276,7
		5,0	225	222	225	1120,0
28/02/2020	Efluente Bruto	20,0	44	46	41	873,3
		15,0	48	47	49	718,6
		10,0	65	68	64	656,7
	Efluente Homogeneizado	20,0	70	74	74	1453,3
		15,0	98	106	103	1531,9
		10,0	129	136	133	1326,7
	Efluente Tratado	15,0	71	74	73	1087,8
		10,0	245	248	258	2503,3
		5,0	242	246	248	1226,7
04/03/2020	Efluente Bruto	15,0	136	126	130	1960,0

Indústria dos Curtumes: Impacto Ambiental

		10,0	167	164	158	1630,0	
		5,0	427	436	438	2168,3	
	Efluente Homogeneizado	15,0	102	102	109	1565,0	
		10,0	132	137	128	1323,3	
		5,0	434	433	434	2168,3	
	Efluente Tratado	10,0	140	139	135	1380,0	
		5,0	193	193	188	956,7	
		2,0	533	524	524	1054,0	
	09/03/2020	Efluente Bruto	20,0	199	211	208	4120,0
			15,0	243	244	242	3637,7
			10,0	358	361	366	3616,7
		Efluente Homogeneizado	20,0	169	172	168	3393,3
15,0			252	243	255	3742,5	
10,0			318	317	320	3183,3	
Efluente Tratado		15,0	109	108	109	1626,7	
		10,0	160	163	156	1596,7	
		5,0	336	341	344	1701,7	

Tabela A.5. – Valores médios de CQO obtidos e respetivo desvio padrão

<i>Data de Recolha</i>	<b>Efluente Bruto</b>	<b>Efluente Homogeneizado</b>	<b>Efluente Tratado</b>
	<i>CQO<sub>médio</sub> (mg/L)</i>		
18/02/2020	7253,31	1999,88	1114,92
28/02/2020	749,52	1437,31	1157,25
04/03/2020	1919,44	1685,56	1130,22
09/03/2020	3791,46	3439,73	1641,69
<i>Média</i>	3428,44	2140,62	1261,02
<i>Desvio Padrão</i>	2841,07	896,14	254,38

**CBO<sub>5</sub>**

O teor de CBO<sub>5</sub> foi determinado no próprio dia de recolha ou no dia a seguir. Não foi possível determinar este parâmetro nas amostras recolhidas a 09/03/2020 em consequência da pandemia de Covid-19..

A CBO<sub>5</sub> determinou-se através da seguinte equação:

$$CBO_5 \left( mg \frac{O_2}{L} \right) = \frac{(X-i*Z)}{a} * FD \quad (A.3)$$

Onde:

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

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

i – Fração de inóculo utilizada

a – Fração de amostra de efluente

FD – fator de diluição

Na tabela A.6. e A.7. encontram-se os resultados relativos à determinação da CBO<sub>5</sub> e os valores médios obtidos, respetivamente.

Tabela A.6. - Resultados obtidos da CBO<sub>5</sub> para cada dia de recolha

<i>Data de Recolha</i>	<b>Amostra</b>	<b>FD</b>	<b>i</b>	<b>A</b>	<b>X</b>	<b>Z</b>	<b>CBO<sub>5</sub> (mg O<sub>2</sub>/L)</b>
18/02/2020	Efluente	10	0,92	0,08	12	-	1397,7
	Bruto				10		1145,4
	Branco		-	1	-		
	Efluente		0,5	14	-	280	
	Tratado					10	200
	Branco			-	0	-	

28/02/2020	Efluente Bruto		0,91	0,09	0	-	0
					0		0
	Branco			-	0	-	
	Efluente Tratado		0,49	0,51	19	-	371,0
					18		351,4
Branco		-	0	-			
04/03/2020	Efluente Bruto		0,73	0,27	13	-	484,5
					11		410
	Branco			-	0	-	
	Efluente Tratado		0,49	0,51	22	-	429,5
					23		449,0
Branco		-	0	-			

Tabela A.7. - Valores médios de CBO<sub>5</sub> obtidos e respetivo desvio padrão

<i>Data de Recolha</i>	<b>Efluente Bruto</b>	<b>Efluente Tratado</b>
	<i>CBO<sub>5</sub> médio (mg/L)</i>	
<i>18/02/2020</i>	1271,5	280,00
<i>28/02/2020</i>	0	361,19
<i>04/03/2020</i>	240,0	439,29
<i>Média</i>	503,9	360,2
<i>Desvio Padrão</i>	675,6	79,7

### Crómio (III)

O teor de crómio trivalente foi determinado utilizando a norma Standard Methods-3111-B, este ensaio foi realizado no dia útil a seguir à recolha. Para cada dia traçou-se uma curva de calibração com padrões de crómio trivalente com concentrações entre 0,1 e 5 mg/L.

Foram realizadas 3 diluições diferentes para cada amostra.

**Recolha 18/02/2020**

Amostra de efluente bruto encontrava-se muito escura e com muitos sólidos o que foi aconselhado a filtrar a amostra antes de lida no espectrofotómetro de absorção atómica com chama, para não afetar o equipamento, o que levou a um resultado não fidedigno. Este resultado não será contabilizado para avaliar o funcionamento da ETAR.

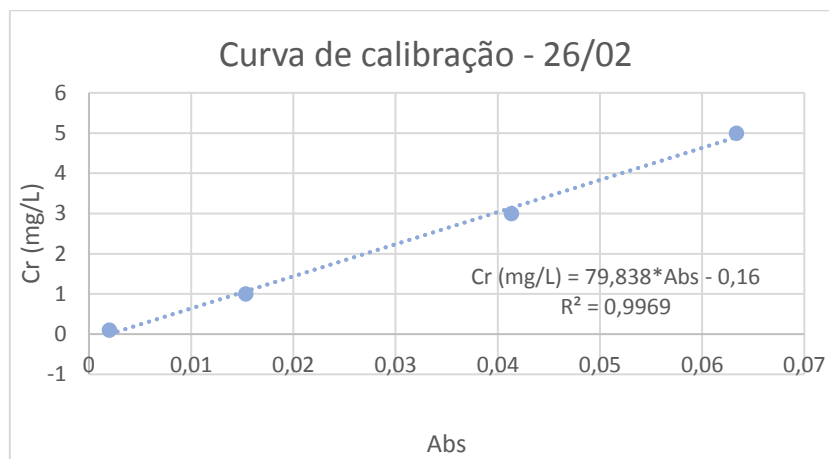


Figura A.5. - Curva de calibração das soluções padrão de Cr III no dia 26/02/2020

Tabela A.8. – Resultados da determinação do teor de crómio da recolha de 18/02/2020

<i>Amostra</i>	<b>FD</b>	<b>Abs1</b>	<b>Abs2</b>	<b>Abs3</b>	<i>Abs<sub>média</sub></i>	<b>Cr (mg/L)</b>	<i>Cr<sub>médio</sub></i> <b>(mg/L)</b>
<i>Efluente Bruto</i>	20	0	0,001	0,002	0,001	FORA CURVA	7,983
	15	0,005	0,008	0,006	0,006	7,345	
	10	0,01	0,011	0,012	0,011	8,622	
<i>Efluente Tratado</i>	10	0,001	0,003	0,003	0,002	1,703	1,822
	5	0,002	0,003	0,004	0,003	1,118	
	1	0,033	0,035	0,032	0,033	2,645	

**Recolha 28/02/2020**

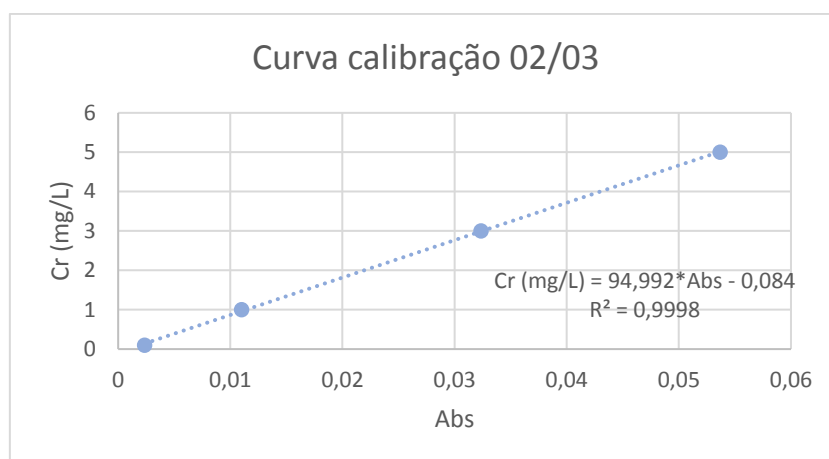


Figura A.6. - Curva de calibração das soluções padrão de Cr III no dia 02/03/2020

Tabela A.9. - Resultados da determinação do teor de crómio da recolha de 28/02/2020

<i>Amostra</i>	<b>FD</b>	<b>Abs1</b>	<b>Abs2</b>	<b>Abs3</b>	<i>Abs<sub>média</sub></i>	<b>Cr (mg/L)</b>	<b>Cr<sub>médio</sub> (mg/L)</b>
<i>Efluente Bruto</i>	13	0,04	0,043	0,043	0,042	53,963	53,024
	10	0,052	0,054	0,052	0,053	52,085	
<i>Efluente Homogeneizada</i>	13	0,035	0,034	0,036	0,035	44,941	44,052
	10	0,044	0,045	0,042	0,044	43,162	
	5	0,075	0,071	0,067	0,071	Fora curva	
<i>Efluente Tratado</i>	5	0,006	0,008	0,008	0,007	3,571	3,623
	2	0,022	0,022	0,021	0,022	4,270	
	1	0,029	0,032	0,031	0,031	3,027	

Recolha 04/03/2020

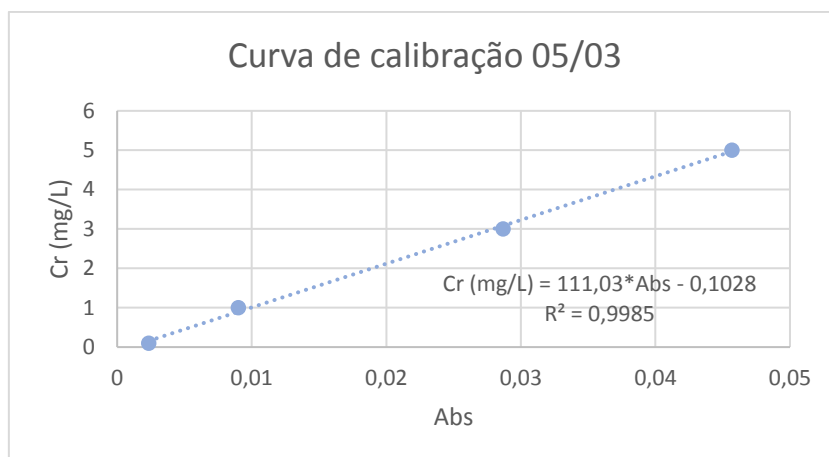


Figura A.7. - Curva de calibração das soluções padrão de Cr III no dia 05/03/2020

Tabela A.10. - Resultados da determinação do teor de crómio da recolha de 04/03/2020

<i>Amostra</i>	<b>FD</b>	<b>Abs1</b>	<b>Abs2</b>	<b>Abs3</b>	<i>Abs<sub>média</sub></i>	<b>Cr (mg/L)</b>	<b>Cr<sub>médio</sub> (mg/L)</b>
<i>Efluente Bruto</i>	45	0,043	0,043	0,045	0,044	213,548	214,261
	55	0,035	0,035	0,039	0,036	216,221	
	70	0,029	0,028	0,028	0,028	213,014	
<i>Efluente Homogeneizado</i>	20	0,03	0,032	0,03	0,031	66,042	70,669
	15	0,041	0,039	0,037	0,039	63,411	
	25	0,031	0,031	0,03	0,031	82,553	
<i>Efluente Tratado</i>	5	0,004	0,004	0,004	0,004	1,707	3,365
	2	0,019	0,02	0,021	0,020	4,236	
	1	0,039	0,039	0,037	0,038	4,153	

**Recolha 09/03/2020**

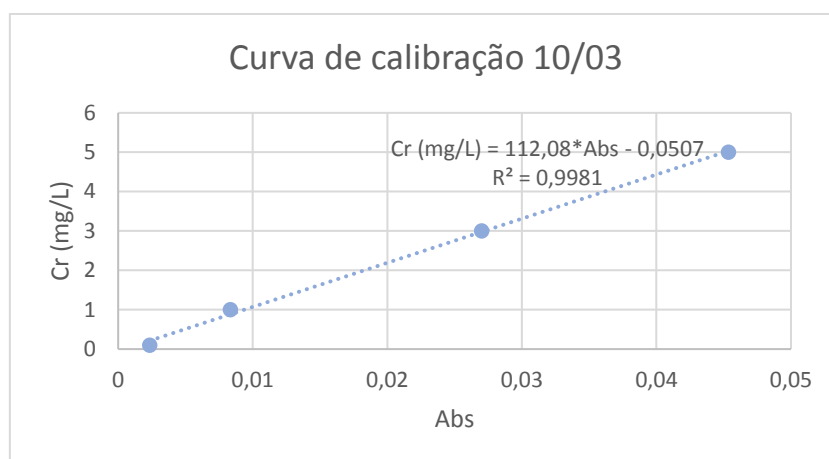


Figura A.8. - Curva de calibração das soluções padrão de Cr III no dia 10/03/2020

Tabela A.11. - Resultados da determinação do teor de crómio da recolha de 09/03/2020

<i>Amostra</i>	<b>FD</b>	<b>Abs1</b>	<b>Abs2</b>	<b>Abs3</b>	<b>Abs<sub>média</sub></b>	<b>Cr (mg/L)</b>	<b>Cr<sub>médio</sub> (mg/L)</b>
<i>Efluente Bruto</i>	60	0,016	0,016	0,015	0,016	102,313	102,447
	50	0,019	0,019	0,019	0,019	103,941	
	40	0,022	0,023	0,024	0,023	101,086	
<i>Efluente Homogeneizado</i>	40	0,027	0,027	0,026	0,027	117,524	107,197
	30	0,03	0,033	0,03	0,031	102,713	
	20	0,046	0,046	0,045	0,046	101,352	
<i>Efluente Tratado</i>	5	0,007	0,008	0,009	0,008	4,230	3,738
	2	0,015	0,013	0,014	0,014	3,037	
	1	0,034	0,036	0,037	0,036	3,947	

Tabela A.12. - Valores médios do teor de crómio obtidos e respetivo desvio padrão

	<b>Efluente Bruto</b>	<b>Efluente Homogeneizado</b>	<b>Efluente Tratado</b>
<i>Data de Recolha</i>	<i>Cr<sub>médio</sub> (mg/L)</i>		
<i>18/02/2020</i>	-	-	1,822
<i>28/02/2020</i>	53,024	44,052	3,623
<i>04/03/2020</i>	214,261	70,669	3,365
<i>09/03/2020</i>	102,447	107,447	3,738
<i>Média</i>	123,24	73,97	3,14
<i>Desvio Padrão</i>	82,61	31,70	0,89

## Azoto Kjeldahl Total

O teor de azoto total foi determinado utilizando o Método Kjeldahl presente na norma Application Note 300. O dia realização deste ensaio variou nos 4 dias de recolha de amostra tendo em conta à disponibilidade de material, a amostra foi preservada a pH igual a 2 com a adição de ácido sulfúrico. Dado a disponibilidade de material e utilização dos equipamentos, nem sempre se conseguiu realizar este ensaio em duplicado para cada amostra.

Fórmula matemática presente na norma:

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

Onde:

N – Concentração da solução de ácido clorídrico em normalidade (0,1032 N)

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

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

V – Volume de amostra utilizada no ensaio (mL)

Tabela A.13. – Resultados obtidos do teor de Azoto Total para cada dia de recolha

<i>Data de Recolha</i>	<b>Amostra</b>	<b>V (mL)</b>	<b>T (mL)</b>	<b>B (mL)</b>	<b>NKJ (mg/L)</b>	
<i>18/02/2020</i>	Efluente Bruto	2,5	0,25	-	72,28	
			0,33	-	118,53	
	Efluente Tratado		0,27	-	83,84	
			0,23	-	60,71	
	Branco		-	-	0,15	-
			-	-	0,10	-
<i>28/02/2020</i>	Efluente Bruto	2,5	0,2	-	57,82	
			0,3	-	115,64	

	Efluente Homogeneizado		0,27	-	98,30
	Efluente Tratado		0,33	-	132,99
			0,47	-	213,94
	Branco	-	-	0,1	-
04/03/2020	Efluente Bruto	3,0	0,73	-	221,65
			0,75	-	231,28
	Efluente Homogeneizado		0,6	-	159,01
	Efluente Tratado		0,49	-	106,00
			0,64	-	178,28
	Branco	-	-	0,27	-
09/03/2020	Efluente Bruto	3,0	1,04	-	342,11
			1,23	-	433,66
	Efluente Homogeneizado		0,9	-	274,65
	Efluente Tratado		0,67	-	163,83
			0,75	-	202,37
	Branco	-	-	0,33	-

Tabela A.14. – Valores médios obtidos do teor de azoto Kjeldahl total e respetivo desvio padrão

<i>Data de Recolha</i>	<b>Efluente Bruto</b>	<b>Efluente Homogeneizado</b>	<b>Efluente Tratado</b>
	<i>N<sub>médio</sub> (mg/L)</i>		
18/02/2020	95,40	-	72,28
28/02/2020	57,82	106,97	173,46
04/03/2020	226,47	159,01	142,14
09/03/2020	387,88	274,65	183,10
<i>Média</i>	191,89	180,21	142,75
<i>Desvio Padrão</i>	149,32	85,83	50,13



## ANEXO B – RESULTADOS RELATIVOS AO ESTUDO DA ADSORÇÃO POR CARVÃO ATIVADO

Neste anexo estão apresentados todos os resultados e condições relativos ao estudo da implementação de adsorção em carvão ativado, em batch, na otimização da ETAR estudada. O efluente foi posto em contacto com diferentes quantidades de adsorvente (3, 5 e 10 g<sub>carvão</sub>/L) durante 24 e 48h. A 25 °C e agitação de 200 rpm.

As análises físico-químicas realizadas às amostras foram realizadas pelo Centro de Estudos de Águas devido à situação pandémica de Covid-19.

Na tabela B.1 encontram-se as especificações do carvão ativado usado.

Tabela B.1. - Especificações do carvão ativado NORIT ROW 0,8

### *Caraterísticas carvão ativado NORIT ROW 0.8*

<i>Nº de iodo</i>	1050
<i>Área superficial (BET)</i>	1150 m <sup>2</sup> /g
<i>Densidade aparente</i>	390 kg/m <sup>3</sup>
<i>Teor de cinzas</i>	7 % (m/m)

Na tabela B.2. encontram-se os resultados relativos à caraterização da solução mãe do estudo de adsorção em carvão ativado. Esta solução foi recolhida na última etapa da ETAR, antes de ser despejada no solo, a 23/06/2020 por volta das 11h.

Tabela B.2. – Caraterização da solução-mãe utilizada no estudo de adsorção em carvão ativado

<i>Parâmetros</i>	<b>CQO (mg O<sub>2</sub>/L)</b>	<b>Crómio (mg Cr/L)</b>	<b>Azoto Total (mg N/L)</b>
<i>Solução mãe</i>	1200	3,7	72

Nas tabelas B.3, B.4 e B.5. dizem respeito às eficiências de remoção dos parâmetros CQO, Crómio e Azoto Total, respetivamente nos dos tempos de contacto e 3 quantidade de carvão ativado estudados.

Tabela B.3. – Resultados relativos à eficiência de remoção da CQO em 24 e 48 horas e a diferentes quantidades de carvão ativado

<i>Quantidade de adsorvente</i> ( <i>g<sub>carvão</sub>/L</i> )	<b>CQO após 24 h</b> ( <b>mg O<sub>2</sub>/L</b> )	<b>Eficiência de remoção (%)</b>	<b>CQO após 48 h</b> ( <b>mg O<sub>2</sub>/L</b> )	<b>Eficiência de remoção (%)</b>
3	700	41,7	600	50,0
5	550	54,2	530	55,8
10	490	59,2	320	73,3

Tabela B.4. - Resultados relativos à eficiência de remoção de crómio em 24 e 48 horas e a diferentes quantidades de carvão ativado

<i>Quantidade de adsorvente</i> ( <i>g<sub>carvão</sub>/L</i> )	<b>Crómio após 24 h</b> ( <b>mg Cr/L</b> )	<b>Eficiência de remoção (%)</b>	<b>Crómio após 48 h</b> ( <b>mg Cr/L</b> )	<b>Eficiência de remoção (%)</b>
3	3,0	17,3	2,9	20,9
5	2,8	24,5	2,7	27,3
10	2,3	37,3	2,1	41,8

Tabela B.5. - Resultados relativos à eficiência de remoção de Azoto Total em 24 e 48 horas e a diferentes quantidades de carvão ativado

<i>Quantidade de adsorvente</i> ( <i>g<sub>carvão</sub>/L</i> )	<b>Azoto Total após 24 h</b> ( <b>mg N/L</b> )	<b>Eficiência de remoção (%)</b>	<b>Azoto Total após 48 h</b> ( <b>mg N/L</b> )	<b>Eficiência de remoção (%)</b>
3	60	16,7	56	22,2
5	55	23,6	51	29,2
10	50	30,6	44	38,9

## ANEXO C – RESULTADOS DO PROCESSO CRUST NORMAL VS COMPACTO

Neste anexo, encontram-se os resultados relativos à carga poluente dos dois processos de recurtume (Normal da Dias Ruivo e Compacto) e aos testes de qualidade realizados às peles recurtidas dos mesmos. Na tabela C.1. e C.2. encontram-se os dados processuais relativos ao processo normal e compacto, respetivamente.

Tabela C.1. – Dados processuais do processo de recurtume Normal DR

<b>Banho</b>	<b>Operação</b>	<b>Produto</b>		<b>Temperatura (°C)</b>	<b>Duração (min)</b>
1	Lavagem	Água (dm <sup>3</sup> )	3 500	35	30
		Produtos químicos (kg)	7,3		
2	Recurtume	Água (dm <sup>3</sup> )	2 000	35	220
		Produtos químicos (kg)	91,3		
	Neutralização	Produtos químicos (kg)	47,5		120
3	Lavagem	Água (dm <sup>3</sup> )	3500	40	15
4	Recurtume	Água (dm <sup>3</sup> )	3000	40	90
		Produtos químicos (kg)	102,2		
	Engorduramento	Produtos químicos (kg)	149,7		140
5	Lavagem	Água (dm <sup>3</sup> )	3500	T. Ambiente	5

Tabela C.2. – Dados processuais do processo de recurtume compacto

<i>Banho</i>	<b>Operação</b>	<b>Produto</b>		<b>Temperatura (°C)</b>	<b>Duração (min)</b>
1	Recurtume	Água (dm <sup>3</sup> )	730	40	15
		Produtos químicos (kg)	45,3		45
	Neutralização	Produtos químicos (kg)	21,9		90
2	Recurtume	Água (dm <sup>3</sup> )	541	40	45
		Produtos químicos (kg)	167,9		
	Engorduramento	Água (dm <sup>3</sup> )	541	60	150
		Produtos químicos (kg)	113,2		
3	Lavagem	Água (dm <sup>3</sup> )	1 622	T. ambiente	5

Na tabela C.3. encontram-se os dados relativos ao consumo de água, energia e produtos químicos dos dois processos.

Tabela C.3. – Consumo de água, energia e produtos químicos do processo Normal DR e Compacto

	<b>Normal DR</b>	<b>Compacto</b>
<i>Peso de pele recurtida (kg)</i>	730	730
<i>Duração (h)</i>	12	5,8
<i>Potência utilizada nos fulões (kW)</i>	15	
<i>Consumo energético (kWh)</i>	180	87,5
<i>Energia térmica (kJ)</i>	840 095	189 526
<i>Consumo de água (dm<sup>3</sup>)</i>	15 500	3 430

A diferença na energia térmica utilizada para aquecer a água nos banhos foi estimada a partir da seguinte equação, tendo em conta que água é aquecida através da mesma caldeira, ou seja, o rendimento da caldeira é igual para os dois casos:

$$Etérmica(kJ) = Cp_{água} \left( \frac{kJ}{kg^{\circ}C} \right) * m_{água}(kg) * \Delta T (^{\circ}C) \quad (C.1)$$

No processo compacto:

$$Etérmica = 4,19 * [(730 + 541) * (40 - 21) + 541 * (60 - 21)] = 189\,526\,kJ$$

No processo normal:

$$\begin{aligned} Etérmica &= 4,19 * [(2500 + 3000) * (35 - 21) + (3500 + 3000) * (40 - 21)] \\ &= 840\,095\,kJ \end{aligned}$$

Na tabela C.4. encontram-se os resultados relativos à determinação da carga poluente dos efluentes líquidos produzidos pelos dois processos. As análises físico-químicas realizadas às amostras foram realizadas pelo Centro de Estudos de Águas devido à situação pandémica de Covid-19.

Tabela C.4. Carga poluente dos efluentes líquidos produzidos pelos processos Normal DR e Compacto

<i>Parâmetros</i>	<b>Normal DR</b>	<b>Compacto</b>	<i>Parâmetros</i>	<b>Normal DR</b>	<b>Compacto</b>	<b>Diferença</b>
<i>SST (mg/L)</i>	1500	2000	<b>SST</b> (gSST/kg <sub>wet-blue</sub> )	31,85	9,41	- 70 %
<i>CQO (mg O<sub>2</sub>/L)</i>	4100	10000	<b>CQO</b> (g O <sub>2</sub> /kg <sub>wet-blue</sub> )	87,05	47,04	- 46 %
<i>CBO<sub>5</sub> (mg O<sub>2</sub>/L)</i>	1900	3200	<b>CBO<sub>5</sub></b> (g O <sub>2</sub> /kg <sub>wet-blue</sub> )	40,34	15,05	- 63 %
<i>Crómio Total (mgCr/L)</i>	110	230	<b>Crómio Total</b> (g Cr/ kg <sub>wet-blue</sub> )	2,34	1,08	- 54 %
<i>Azoto Total (mg N/L)</i>	290	370	<b>Azoto Total</b> (g N/ kg <sub>wet-blue</sub> )	6,16	1,74	- 72 %

Os resultados, para cada parâmetro, obtidos por kg de wet-blue recurtido são calculados, utilizando como exemplo o cálculo para SST, da seguinte forma:

$$SST \left( \frac{gSST}{kg_{wet-blue}} \right) = \frac{SST \left( \frac{mgSST}{L} \right) * V_{\text{água}}(L)}{1000 * m_{wet-blue}(kg)} \quad (C.2)$$

Onde:

V<sub>água</sub> – volume de água total utilizado em cada processo de recurtume (L)

m<sub>wet-blue</sub> – quantidade de pele *wet-blue* recurtida em cada processo (kg)

Para determinar a qualidade dos crusts produzidos foram realizados 5 testes. Foram avaliadas 3 peles (1 do processo Normal DR e 2 do processo Compacto), onde se recolheram 2 amostras na zona de quadra e na zona de cabeça segundo a norma ISO 2418:2017. Em cada amostra foram cortadas peças de teste paralelamente e perpendicularmente à coluna da pele.

O *crust* obtido pelo processo Normal DR será descrito pela letra N, e os dois *crusts* obtidos pelo processo Compacto serão descritos pela forma C1 e C2.

Na tabela C.5. encontram-se os resultados relativos à determinação da resistência à tração e alongamento nos 3 *crusts*.

Na tabela C.5. e C.6. encontram-se os resultados relativos à determinação da resistência ao rasgamento por extremidade única e extremidade dupla, respetivamente, nos 3 *crusts*.

Na tabela C.6. encontram-se os resultados relativos à determinação da extensão e resistência à tração na superfície dos 3 *crusts*, no momento do primeiro crack e no rompimento total.

Tabela C.5. Resultados relativos à determinação a resistência à tração e alongamento na rutura dos *crusts* N, C1 e C2

<i>Zona</i>		<i>Quadra</i>									<i>Cabeça</i>								
<i>Crust</i>		C1			$\bar{C1}$			C2			$\bar{C2}$			N			$\bar{N}$		
<i>Resistência à tração (MPa)</i>		11,9	16,8	14,4	12,3	14,8	13,6	22,9	20,9	21,9	11,2	11,5	11,4	18,6	20,6	19,6	12,3	15,2	13,8
	T	6,8	7,9	7,4	15,6	12,2	13,9	16,6	18,1	17,4	7,6	8,0	7,8	16,2	12,4	14,3	14,0	13,4	13,7
	Média	9,4	12,4	10,9	14,0	13,5	13,8	19,8	19,5	19,7	9,4	9,8	9,6	17,4	16,5	17,0	13,2	14,3	13,8
<i>Alongamento (%)</i>		33	32	33	35	39	37	46	47	47	31	32	32	46	46	46	40	40	40
	T	37	38	38	41	37	39	52	47	50	32	31	32	47	43	45	37	38	38
	Média	35	35	36	38	38	38	49	47	49	32	32	32	47	45	46	39	39	39
<i>Espessura</i>		1,16	1,07	1,12	1,26	1,23	1,25	1,28	1,26	1,27	1,14	1,14	1,14	1,07	1,10	1,09	1,33	1,31	1,32

Tabela C.6. - Resultados relativos à determinação da resistência ao rasgamento, extremidade única, dos crusts N, C1 e C2

<b>Zona</b>		<b>Quadra</b>									<b>Cabeça</b>								
<i>Crust</i>		C1		$\bar{C1}$	C2		$\bar{C2}$	N		$\bar{N}$	C1		$\bar{C1}$	C2		$\bar{C2}$	N		$\bar{N}$
<i>Resistência ao rasgamento - extremidade única (MPa)</i>		18,1	20,1	19,1	23,5	28,4	26,0	28,8	29,2	29,0	18,5	16,8	17,7	35,3	33,2	34,3	29,7	49,1	39,4
	⊥	28,4	26,9	27,7	20,2	23,6	21,9	31,2	31,7	31,5	13,3	14,5	13,9	25,6	29,7	27,7	32,7	34,6	33,7
	Média	23,3	23,5	23,4	21,9	26,0	24,0	30,0	30,5	30,3	15,9	15,7	15,8	30,5	31,5	31,0	31,2	41,9	36,6
<i>Espessura</i>		1,08	1,15	1,12	1,28	1,26	1,27	1,31	1,32	1,32	1,16	1,18	1,17	1,24	1,23	1,24	1,41	1,38	1,40

Tabela C.7. - Resultados relativos à determinação da resistência ao rasgamento, extremidade dupla, dos crusts N, C1 e C2

<b>Zona</b>		<b>Quadra</b>									<b>Cabeça</b>								
<i>Crust</i>		C1		$\bar{C1}$	C2		$\bar{C2}$	N		$\bar{N}$	C1		$\bar{C1}$	C2		$\bar{C2}$	N		$\bar{N}$
<i>Resistência ao rasgamento - extremidade dupla (MPa)</i>		55	54	55	61	50	56	78	78	78	44	38	41	61	60	61	78	74	76
	⊥	60	61	61	58	55	57	87	74	81	41	41	41	67	74	71	85	85	85
	Média	58	58	58	60	53	57	83	76	80	43	40	42	64	67	66	82	80	81
<i>Espessura</i>		1,10	1,12	1,11	1,23	1,19	1,21	1,28	1,25	1,27	1,14	1,16	1,15	1,17	1,20	1,19	1,38	1,40	1,39

Tabela C.8. - Resultados relativos à determinação da resistência à tração na superfície e extensão dos crusts N, C1 e C2

<b>Zona</b>		<b>Quadra</b>									<b>Cabeça</b>								
<i>Crust</i>		C1			$\overline{C1}$			C2			$\overline{C2}$			N			$\overline{N}$		
<i>1º crack</i>	Extensão (mm)	7,6	7,1	7,4	9,0	9,2	9,1	7,9	8,8	8,4	7,5	7,5	7,5	10,0	9,8	9,9	7,9	7,8	7,9
	Força (N)	140	90	120	220	230	230	190	190	190	140	130	140	230	220	230	170	180	180
<i>Rompimento Total</i>	Extensão (mm)	10,6	10,8	10,7	10,8	10,9	10,9	12,0	14,2	13,1	9,7	9,7	9,7	12,0	12,2	12,1	11,2	11,2	11,2
	Força (N)	160	150	160	120	140	130	380	420	400	110	100	110	180	250	220	200	280	240
<i>Espessura</i>		1,12	1,07	1,10	1,20	1,21	1,21	1,31	1,28	1,30	1,19	1,14	1,17	1,22	1,20	1,21	1,35	1,35	1,35

Nas figuras C.1. e C.2. encontram-se as amostras do crust após o teste de solidez à luz para as zonas de quadra e cabeça, respetivamente. Na figura C.3. encontra-se a amostra padrão utilizada para avaliar os *crusts* em estudo.



Figura C.1 – Determinação da solidez à luz dos crust N, C1 e C2 na zona do quadra



Figura C.2 - Determinação da solidez à luz dos crust N, C1 e C2 na zona dos cabeça



Figura C.3 – Padrão do teste de solidez à luz

## ANEXO D – DADOS RELATIVOS AO CONSUMO ENERGÉTICO DA EMPRESA

Neste anexo encontram-se os dados de apoio ao estudo do consumo energético da Dias Ruivo Lda referentes ao ano 2019, dados estes fornecidos pela mesma. Na tabela D.1. encontram-se os consumos energéticos fornecidos pela Dias Ruivo Lda.

Tabela D.1. – Consumos energéticos da Dias Ruivo Lda no ano 2019

<i>Mês</i>	<b>Tipo de Energia</b>		
	Energia Elétrica (kWh/mês)	Gás Natural (m <sup>3</sup> /mês)	GPL (kg/mês)
<i>Janeiro</i>	25829	4648	198
<i>Fevereiro</i>	44996	7765	110
<i>Março</i>	32879	10048	198
<i>Abril</i>	46635	2078	121
<i>Mai</i>	33363	6370	99
<i>Junho</i>	44524	6025	110
<i>Julho</i>	42930	6115	209
<i>Agosto</i>	31286	608	-
<i>Setembro</i>	27408	9794	198
<i>Outubro</i>	42163	5765	99
<i>Novembro</i>	40967	7835	220
<i>Dezembro</i>	44629	5686	99

Na tabela D.2. encontram-se os valores dos consumos energéticos de cada tipo de energia e o consumo total, para cada mês, convertidos na unidade de tonelada equivalente de petróleo (tep). Os valores utilizados na conversão encontram-se no Despacho n.º 17313/2008, de 26 junho.

Tabela D.2. – Consumos energéticos em 2019, convertidos em tep

<i>Mês</i>	Energia Elétrica (tep/mês)	Gás Natural (tep/mês)	GPL (tep/mês)	Consumo Total (tep/mês)
<i>Janeiro</i>	5,55	4,21	0,22	9,98
<i>Fevereiro</i>	9,67	7,03	0,12	16,83
<i>Março</i>	7,07	9	0,22	16,39
<i>Abril</i>	10,03	1,88	0,14	12,04
<i>Mai</i>	7,17	5,77	0,11	13,05
<i>Junho</i>	9,57	5,45	0,12	15,15
<i>Julho</i>	9,23	5,53	0,24	15,00
<i>Agosto</i>	6,73	1	0	7,28
<i>Setembro</i>	5,89	9	0,22	14,98
<i>Outubro</i>	9,07	5,22	0,11	14,39
<i>Novembro</i>	8,81	7,09	0,25	16,15
<i>Dezembro</i>	9,60	5,15	0,11	14,85

Na tabela D.3. encontra-se a produção mensal da Dias Ruivo Lda e o consumo específico no ano de 2019. O CEE foi calculado a partir da equação presente no subcapítulo 5.1.2.

Tabela D.3. – Consumo energético específico e produção da Dias Ruivo Lda em 2019

<b>Mês</b>	<b>Consumo Total (tep/mês)</b>	<b>Produção (ft<sup>2</sup>)</b>	<b>CEE (kgep/ft<sup>2</sup>)</b>
<i>Janeiro</i>	9,98	135 718,25	0,07
<i>Fevereiro</i>	16,83	98 558,25	0,17
<i>Março</i>	16,39	103 090,50	0,16
<i>Abril</i>	12,04	155 706,25	0,08
<i>Mai</i>	13,05	155 521,75	0,08
<i>Junho</i>	15,15	79 044,50	0,19
<i>Julho</i>	15,00	141 731,75	0,11
<i>Agosto</i>	7,28	32 149,50	0,23
<i>Setembro</i>	14,98	148 447,25	0,10
<i>Outubro</i>	14,39	101 763,75	0,14
<i>Novembro</i>	16,15	113 422,75	0,14
<i>Dezembro</i>	14,85	68 770,00	0,22

Na tabela D.4. encontram-se os dados relativos ao cálculo da intensidade carbónica (IC), calculados a partir da equação 2 do subcapítulo 5.1.2. As conversões utilizadas, para o GN e GPL, encontram-se no Despacho n.º 17313/2008, de 26 de junho. Para a energia elétrica, utilizou-se o fator de emissão de CO<sub>2</sub> da fornecedora Naturgy.

Tabela D.4. – Emissões gasosas de CO<sub>2</sub> e intensidade carbónica (IC) no ano de 2019

<b>Mês</b>	<b>Emissões Gasosas</b>				<b>IC (kg CO<sub>2</sub>e/tep)</b>
	<b>EE (kg CO<sub>2</sub>e)</b>	<b>GN (kg CO<sub>2</sub>e)</b>	<b>GPL (kg CO<sub>2</sub>e)</b>	<b>Total</b>	
<i>janeiro</i>	12578,72	11290,21	591,09	24460,02	2449,94
<i>fevereiro</i>	21913,05	18861,54	328,38	41102,98	2442,73
<i>março</i>	16012,07	24407,05	591,09	41010,22	2502,56
<i>abril</i>	22711,25	5047,56	361,22	28120,03	2334,76
<i>maio</i>	16247,78	15473,02	295,55	32016,35	2453,27
<i>junho</i>	21683,19	14635,00	328,38	36646,57	2418,88
<i>julho</i>	20906,91	14853,62	623,93	36384,46	2425,49
<i>agosto</i>	15236,28	1476,86	0,00	16713,14	2296,77
<i>setembro</i>	13347,70	23790,08	591,09	37728,86	2518,43
<i>outubro</i>	20533,38	14003,45	295,55	34832,38	2419,78
<i>novembro</i>	19950,93	19031,57	656,77	39639,27	2454,74
<i>dezembro</i>	21734,32	13811,55	295,55	35841,42	2412,98