



Efluentes da indústria de curtumes: estudo de alternativas de tratamento

RICARDO EMANUEL FORTUNA PEREIRA

novembro de 2022



**DIAS
RUIVO**

Desde 1936



Efluentes da indústria de curtumes: estudo de alternativas de tratamento

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

Ricardo Emanuel Fortuna Pereira

31/10/2022

Orientação:

Doutora Leonilde Cristina Morais (ISEP)

Engenheira Sofia Dias (Dias Ruivo Lda.)

Agradecimentos

Gostava de agradecer à Eng^a Sofia Dias e a todos os colaboradores da Dias Ruivo pela oportunidade de estágio.

Agradeço à Eng^a Leonilde Cristina Morais, por todo o apoio que me demonstrou em momentos de maior fragilidade mental e pelas suas valiosas indicações e sugestões, que se demonstraram extremamente importantes para a realização deste relatório. Obrigado pela orientação.

Agradeço aos meus pais, avós, irmã e familiares mais próximos, por me terem ensinado a ser humano e acompanhado até este momento, assegurando sempre que todas as minhas necessidades eram supridas, mesmo em períodos de maiores obstáculos. Por acreditarem em mim, serei eternamente grato, e procurarei sempre honrar o nosso legado e a nossa história enquanto família.

A todos os docentes e colaboradores, que promovem diariamente um excelente ambiente e receptividade no departamento de engenharia química. Não estaria aqui sem o vosso profissionalismo, compromisso e dedicação com o ensino, pelo que tenho de deixar uma palavra de apreço.

Não posso falar de vida académica sem mencionar quem me acompanhou ao longo de todos estes anos. Amigos de secundário que entraram comigo nesta instituição, aqueles que percorreram comigo todas emoções no nosso ano de caloiro, os amigos mais festivos e loucos. Todos eles com o seu papel, e todos eles importantes, que tenho de agradecer. Considero-me um sortido por ter tido o luxo de viver de forma tão intensa aqueles que muitos consideram como “os melhores anos da nossa vida”. Mas é com estes que vou tentar viver no limite do amanhã, todos os dias, para viver sempre a minha melhor vida. Quero deixar um agradecimento especial ao João Azevedo e à Sandra Maia, os meus melhores amigos. Punha as mãos no fogo por vocês, sempre e para sempre; aos Política Interdita, o grupo que esteve presente sempre para mim, incluindo em momentos icónicos como as trocas de prendas no Natal que nunca são efetivamente feitas no Natal; ao grupo LAB III TP, a história sabemos nós, meus companheiros Duarte Moreira e Roberto Correia; e a tantos outros, que fizeram parte do meu percurso e espero que o façam no futuro.

Quero deixar uma palavra de apreço à instituição que me acolheu, o ISEP, e a todos os colaboradores que me permitiram desde o início um excelente estabelecimento de ensino. Confesso que no princípio entrei sem objetivos concretos e em modo auto-piloto, genuinamente perdido. Mas com o passar dos anos, esta instituição ajudou-me a amadurecer, a tornar-me alguém melhor e sobretudo a apreciar a aprendizagem como uma ferramenta importantíssima para o meu futuro. Não sei o que o destino me reserva, nem a esta instituição histórica, mas espero que seja gentil ao ponto de deixar que os nossos caminhos se cruzem novamente.

Ricardo Pereira

Resumo

A tese de mestrado aqui apresentada teve como principal objetivo estudar e avaliar a eficiência de diferentes tecnologias de tratamento na redução da carga orgânica dos efluentes da Estação de Tratamento de Águas Residuais (ETAR) da empresa Dias Ruivo-Curtumes e Produtos Industriais Lda.

Inicialmente avaliou-se o funcionamento atual da ETAR, verificando-se que são consistentemente cumpridos os valores de descarga estipulados na licença ambiental da empresa, para os parâmetros sólidos suspensos totais (SST), crómio III (Cr) e pH. Durante o período de análises, a ETAR permitiu reduções na carência química de oxigénio (CQO) de 72% (2332,00 mg O₂/L),, embora ultrapassasse os valores limite de descarga (300 mg O₂/L). Relativamente ao azoto total, o valor deste parâmetro manteve-se inalterado, e superior (205,30 a 404,50 mg N/L) ao limite de descarga (15 mg N/L).

Foi realizado um estudo posterior durante um período de 3 semanas com o objetivo de determinar qual o impacto que a zona de fitorremediação de fim de linha, previamente construída traria ao tratamento atual. Durante este período foram analisadas as diferentes etapas de tratamento (primário, secundário e terciário), e pôde-se concluir que a fitorremediação de fim de linha apresentou a capacidade de reduzir o carbono orgânico total (COT) em 44% (724,80 mg/L) e a CQO em 51% (1532,00 mg O₂/L), provenientes do tratamento secundário, embora não atingindo o valor estipulado na licença. A zona de tratamento secundário não foi além de uma redução de 20% para o COT (1283,90 mg/L) e 3% para a CQO (1791,00 mg O₂/L) , provenientes do tratamento primário, este que, novamente apresentou as maiores reduções de contaminantes.

Foram realizados estudos com recurso a técnicas de oxidação química convencional, usando peróxido de hidrogénio (H₂O₂) como agente oxidante, adicionado nos últimos dois tanques do tratamento secundário da ETAR. Esta técnica conduziu a uma redução da CQO em 3%, de COT em 3% e não influenciou a remoção do azoto total. Laboratorialmente realizou-se um teste de arejamento em reator fechado, de modo a avaliar a influencia da adição de oxigénio por via de ar comprimido para degradação de compostos orgânicos. Foi inserido ar comprimido num intervalo de 0,1-0,2 barg, durante um período de 48 horas. Nestas condições não se observou qualquer vantagem na utilização desta tecnologia.

Foi ainda estudado um processo avançado de oxidação (PAO) de forma a analisar a eficiência de redução de matéria orgânica. Avaliou-se a eficiência da reação de Fenton

em 3 conjuntos de ensaios onde foram variadas as condições de temperatura, pH inicial e razão mássica $[Fe^{2+}:H_2O_2]$, com percentagem mássica de 35% m/m de H_2O_2 . No primeiro, avaliou-se o uso desta tecnologia como pré-tratamento da etapa biológica; no segundo conjunto estudou-se a sua aplicação a montante do tratamento primário e a influência da sedimentação e no terceiro (montante do tratamento primário) foram também variadas as condições operatórias.

Para a primeira situação estudada, os ensaios realizados nas condições iniciais de pH 3, razão $[Fe^{2+}:H_2O_2]$ de 1/3 e temperatura inicial de 20 ° C apresentaram os melhores resultados, com reduções de carbono total (CT) de 62% e de CQO de 61%, o que permitirá que na entrada da fase posterior de tratamento (tratamento secundário) o efluente apresente valores inferiores de CQO e COT (626,67 mg O_2/L e 377,10 mg/L) possibilitando, eventualmente um melhor desempenho desta etapa de tratamento e, conseqüentemente, da ETAR.

No segundo conjunto de ensaios foi confirmada a importância da etapa de sedimentação dos complexos férricos: a redução da CQO passou de 71% para 78% (354,80 mg O_2/L) e de COT de 57% para 71% (255,90 mg/L) (pH igual 3, temperatura igual a 20° C e razão mássica $[Fe^{2+}: H_2O_2]$ de 1/3). Com o objetivo de estudar a diminuição da formação de lamas, realizou-se um conjunto de ensaios variando a quantidade de oxidante adicionado. Atingiram-se remoções de CQO de 70% (628,00 mg O_2/L) e de COT de 55% (511,25 mg/L) para pH igual 3, temperatura igual a 20 °C e razão mássica $[Fe^{2+}: H_2O_2]$ de 1/3 e metade da concentração estequiométrica de H_2O_2 . Estes valores foram ligeiramente inferiores aos obtidos no segundo conjunto de ensaios. Em todas os três ensaios não foi conseguida a redução de azoto total.

Assim, com base nos resultados obtidos, é expectável que os tratamentos alternativos estudados contribuam para melhorar o funcionamento da ETAR, cumprindo os objetivos pretendidos, no que diz respeito aos valores de CQO regulamentados na licença de descarga.

Palavras-chave: ETAR; H_2O_2 ; Arejamento; Reação de Fenton; CQO; COT; Azoto total; Tecnologias de tratamento de efluentes

Abstract

The main objective of the treatment plant presented here was to study and evaluate the efficiency of different treatment technologies in reducing the organic load of effluents from the wastewater treatment plant (WWTP) of the company Dias Ruivo- Curtumes e Produtos Industriais Lda.

Initially, the current functioning of the WWTP was evaluated, verifying that the discharge values stipulated in the company's environmental license are consistently met, for the total suspended solids (SST), chromium III (Cr) and pH parameters. During the analysis period, the WWTP allowed reductions in chemical oxygen demand (COD) of 42%, although it exceeded the discharge limit values (150 mg O₂/L). Regarding total nitrogen, the value of this parameter remained unchanged, and above the discharge limit (15 mg/L). A subsequent study was carried out over a period of 3 weeks to determine what impact a previously constructed phytoremediation zone would have on the current treatment. During this period, the different stages of treatment (primary, secondary and tertiary) were analyzed, and it was concluded that phytoremediation had the ability to reduce total organic carbon (TOC) by 44% and COD by 51%, although not reaching the amount stipulated in the license. The secondary treatment zone did not go beyond a 20% reduction for TOC and 3% for COD.

Studies were carried out using conventional chemical oxidation techniques, using hydrogen peroxide (H₂O₂) as an oxidizing agent, and added to a secondary treatment tank at the WWTP. This technique led to a reduction of COD by 3%, of TOC by 3% and did not influence the removal of total nitrogen. In the laboratory, an aeration test was carried out in a closed reactor, under conditions of 0.1-0.2 bar, for a period of 48 hours. Under these conditions, no advantage was observed in the use of this technology.

An advanced oxidation process (PAO) was also studied in order to analyze the efficiency of organic matter reduction. The efficiency of the Fenton reaction was evaluated in 3 sets of tests where the conditions of temperature, initial pH and mass ratio [Fe²⁺:H₂O₂] were varied. In the first one, the use of this technology as a pre-treatment of the biological stage was evaluated; in the second set, its application was studied upstream of the primary treatment and the influence of sedimentation and in the third (amount of the primary treatment) the operating conditions were varied.

For the first situation studied, the tests carried out in the initial conditions of pH 3, [Fe²⁺:H₂O₂] ratio of 1/3 and initial temperature of 20 ° C presented the best results, with

reductions of total carbon (TC) of 62% and of COD of 61%, which will allow the effluent to present lower COD and TOC values (626.67 mg O₂/L and 377.10 mg/L) at the entrance of the subsequent treatment phase (secondary treatment) allowing, eventually, a better performance of this stage of treatment and, consequently, of the WWTP.

In the second set of tests, the importance of the sedimentation stage of the ferric complexes was confirmed: the reduction of COD went from 71% to 78% and of TOC from 57 to 78% (pH equal to 3, temperature equal to 20° C and mass ratio [Fe²⁺: H₂O₂] of 1/3). In order to study the reduction of sludge formation, a set of tests was carried out, varying the amount of oxidant added. COD removals of 70% and TOC of 54% were achieved for pH equal to 3, temperature equal to 20 °C and mass ratio [Fe²⁺: H₂O₂] of 1/3 and half the stoichiometric concentration of H₂O₂. These values, although slightly lower than those obtained in the second set, are satisfactory.

Thus, based on the results obtained, it is expected that the alternative treatments studied can help the WWTP to comply with the values regulated in the discharge license with regard to COD.

Keywords: WWTP; H₂O₂; Aeration; Fenton's Reaction; COD; TOC; Total nitrogen; Wastewater treatment Technologies

Nomenclatura

APIC – Associação Portuguesa da Indústria de Couro

CI – Carbono inorgânico

CIETI – Centro de Inovação em Engenharia e Tecnologia Industrial

COT- Carbono orgânico total

CTIC – Centro Tecnológico da Indústria de Curtumes

CT – Carbono total

CBO₅ - Carência Bioquímica de oxigénio

CQO - Carência Química de oxigénio

Cr - Crómio III

ETAR- Estação de tratamento de águas residuais

H₂O₂- Peróxido de Hidrogénio

SST - Sólidos Suspensos Totais

Índice

1	<i>Introdução à dissertação</i>	1
1.1	Enquadramento	1
1.2	Objetivos	1
1.3	A empresa Dias Ruivo-Curtumes e Produtos Industriais Lda	2
1.4	Estrutura da Dissertação	2
2	<i>Indústria de Curtumes</i>	5
2.1	Contexto histórico sobre o uso de peles e produtos à base de couro	5
2.2	A indústria de curtumes em Portugal	6
2.3	Processo de Produção de Curtumes	7
2.3.1	Receção e armazenamento das peles	7
2.3.2	Ribeira.....	8
2.3.3	Curtume.....	9
2.3.4	Recurtume/Tinturaria.....	12
2.3.5	Acabamento	14
2.4	Impacto Ambiental da Indústria de Curtumes	15
2.4.1	Recursos essenciais à indústria de curtumes.....	15
2.4.2	Entradas e saídas do processo industrial	16
2.4.3	Tipos de resíduos e emissões provenientes da indústria de curtumes.....	17
3	<i>Conceitos teóricos sobre efluentes industriais</i>	19
3.1	Conceitos Gerais sobre a água	19
3.2	Tratamento de águas residuais	19
3.2.1	Caraterísticas das águas residuais	20
3.2.2	Tratamento eficiente de efluentes	33
3.3	Estação de tratamento da Dias Ruivo- Curtumes e Produtos Industriais Lda ..	36
3.3.1	Tratamento Preliminar	38
3.3.2	Tratamento Primário	39
3.3.3	Tratamento Secundário	41
3.3.4	Tratamento Terciário	44
3.3.5	Tratamento de Lamas.....	44
3.4	Motivações para o desenvolvimento da dissertação	45
4	<i>Metodologia aplicada</i>	47
4.1	Planeamento das atividades realizadas	47
4.2	Fundamentos Teóricos sobre as alternativas estudadas	48
4.2.1	Processos de Oxidação química convencionais	48
4.2.2	Processos de Oxidação química avançados	50
5	<i>Resultados e Discussão</i>	57
5.1	Resultados obtidos e discussão	57
5.1.1	Caraterização inicial do efluente e avaliação do tratamento global.....	57
5.1.2	Avaliação extensiva do tratamento da ETAR	64
5.1.3	Influência da adição de H ₂ O ₂ no tanque 16	69
5.1.4	Arejamento em reator	72
5.1.5	Tratamentos de oxidação avançada-Reação de Fenton	77
6	<i>Conclusões</i>	101
6.1	Sugestões para o futuro	103

Bibliografia	105
0 Anexos.....	109
A Procedimentos experimentais	109
A.1 Azoto Total.....	109
A.2 Cr (III).....	110
A.3 COT.....	112
A.4 CQO.....	114
A.5 pH.....	115
A.6 SST.....	115
A.7 Procedimento de Reação de Fenton	116
B Dados relativos à caracterização inicial e avaliação global do tratamento	118
C Dados relativos à avaliação extensiva da ETAR.....	120
D Dados relativos ao estudo da influência da adição de H₂O₂ no tratamento realizado ao longo dos tanques 16 e 16A	122
E Dados relativos ao estudo do processo de arejamento prolongado como tecnologia de tratamento	124
F Dados relativos ao estudo do tratamento do efluente com recurso à reação de Fenton	125
F.1 Procedimento para a determinação da quantidade de reagentes a utilizar nos ensaios de reação de Fenton.....	125
F.2 Dados relativos à ação do Reagente de Fenton como agente primário.....	127
F.3 Dados relativos à ação do Reagente de Fenton como agente de pré-tratamento aplicando a concentração estequiométrica de reagentes.....	129
F.4 Dados relativos à ação do Reagente de Fenton como agente de pré-tratamento aplicando metade da concentração estequiométrica de reagentes	132
G Dimensionamento teórico de um processo de lamas ativadas	136
G.1 Parâmetros de projeto e dimensionamento utilizados nesta projeção.....	142

Índice de figuras

Figura 1-1 Alguns produtos originais da marca Dias Ruivo.....	2
Figura 2-1 Pergaminho egípcio de couro curtido datado de à 4000 anos (Holloway, 2015,).....	5
Figura 2-2 Oirgem dos tipos de peles e produtos obtidos da Indústria de Curtumes.....	6
Figura 2-3 Percentagem de utilização de couro na indústria europeia (Black et al., 2013)	6
Figura 2-4 Lotes de peles conservadas após processo de salga (AUSTRA/CTIC, 2015)8	
Figura 2-5 Operação de descarna de peles (AUSTRA/CTIC, 2015)	9
Figura 2-6 Diferentes grupos de agentes de curtimenta aplicados (adaptado de (Almeida, 2011))	11
Figura 2-7 Pilhas de couro “wet-blue” (AUSTRA/CTIC, 2015).....	11
Figura 2-8 Couro “wet-white” (Neves, 2019)	12
Figura 2-9 Exemplo de um fulão industrial (AUSTRA/CTIC, 2015).....	13
Figura 2-10 Secagem de peles (temperatura ambiente) por transportador aéreo (AUSTRA/CTIC, 2015)	14
Figura 2-11 Máquina industrial de medição do produto de couro acabado.....	15
Figura 2-12 Entradas e Saídas para 1 ton de pele numa indústria de curtumes tradicional (adaptado de (Black et al., 2013)).....	16
Figura 2-13 Entradas e Saídas para 1 Ton de pele numa indústria de curtumes avançada (adaptado de (Black et al., 2013))	16
Figura 2-14 Esquematização do processo e dos resíduos/efluentes esperados de uma industria de curtumes (retirado de (Morais, 2005))	18
Figura 3-1 Partículas existentes em águas e efluentes, métodos de caracterização e processos de tratamento associados (Adaptado de (Tchobanoglous et al., 2014)	21
Figura 3-2 Representação esquemática do ciclo bioquímico do azoto (adaptado de (Tchobanoglous et al., 2014))	25
Figura 3-3 Representação temporal simplificada dos processos de degradação de matéria orgânica carbonosa e nitrogenada (adaptado de (Tchobanoglous et al., 2014))	29
Figura 3-4 Estratificação dos diferentes tipos de compostos orgânicos presentes em efluentes	30
Figura 3-5 Meio hídrico contaminado com óleos e gorduras, sendo possível a observação de duas camadas distintas no mesmo efluente.....	31
Figura 3-6 Exemplo de uma contaminação de um corpo hídrico com agentes formadores de espuma.....	32
Figura 3-7 Representação esquematizada da ETAR da Dias Ruivo	37
Figura 3-8 Tanque 1, tanque onde o efluente é recebido e homogeneizado	38
Figura 3-9 Tanque 3, munido de uma pá giratória.	39
Figura 3-10 Efeito da ação da coagulação-floculação no efluente.....	40
Figura 3-11 Medidor de pH contínuo.....	40
Figura 3-12 Tanques 4 e 5, estágios finais do tratamento primário.....	41
Figura 3-13 Leitões percoladores existentes ao longo do tratamento secundário	41
Figura 3-14 Tratamento com agentes de fitorremediação.....	42
Figura 3-15- Tanques 15, 16 e 16A	44
Figura 3-16 Entrada de lamas nos tanques de deposição de lamas	45
Figura 3-17 Adição das lamas húmidas em sacos grandes por parte de um operador da ETAR	45
Figura 5-1 Variação da concentração de azoto total ao longo dos pontos de recolha ..	58

Figura 5-2	Variação da concentração de Cr ao longo dos pontos de recolha	59
Figura 5-3	Variação da concentração de COT ao longo dos pontos de recolha	60
Figura 5-4	Variação da concentração de CQO ao longo dos pontos de recolha	61
Figura 5-5	Variação do pH ao longo dos pontos de recolha	62
Figura 5-6	Variação da concentração de SST ao longo dos pontos de recolha	63
Figura 5-7	Percentagens de remoção dos diferentes parâmetros analisados nas diferentes amostras recolhidas	64
Figura 5-8	Variação da concentração de azoto total ao longo dos pontos de recolha	65
Figura 5-9	Variação da concentração de COT ao longo dos pontos de recolha	66
Figura 5-10	Variação da concentração de CQO ao longo dos pontos de recolha	67
Figura 5-11	Percentagens de remoção dos diferentes parâmetros analisados nas diferentes amostras recolhidas	68
Figura 5-12	Variação da concentração de azoto total ao longo dos pontos de recolha	69
Figura 5-13	Variação da concentração de COT ao longo dos pontos de recolha	70
Figura 5-14	Variação da concentração de CQO ao longo dos pontos de recolha	71
Figura 5-15	Percentagens de remoção dos diferentes parâmetros analisados nas diferentes amostras recolhidas	72
Figura 5-16	Instalação experimental de arejamento prolongado	73
Figura 5-17	Regulador de pressão de ar comprimido aplicado no arejamento	73
Figura 5-18	Variação da concentração de CQO ao longo do tempo	74
Figura 5-19	Variação da concentração de azoto total ao longo do tempo	75
Figura 5-20	Variação da concentração de CT e COT ao longo do tempo	76
Figura 5-21	Percentagens de remoção dos parâmetros com recurso a arejamento vs Fitorremediação na ETAR	77
Figura 5-22	Evolução da temperatura ao longo do tempo de reação	78
Figura 5-23	Evolução do pH ao longo do tempo de reação	79
Figura 5-24	Comparação dos valores de concentração de CQO obtidos nos ensaios de reagente de Fenton e tratamento da ETAR	80
Figura 5-25	Comparação dos valores de concentração de azoto total obtidos nos ensaios de reagente de Fenton e tratamento da ETAR	81
Figura 5-26	Comparação dos valores de concentração de COT, TC E IC obtidos nos ensaios de reagente de Fenton e tratamento da ETAR	82
Figura 5-27	Comparação das percentagens de remoção dos diferentes parâmetros obtidos nos ensaios de reagente de Fenton e tratamento da ETAR	83
Figura 5-28	Evolução da temperatura ao longo do tempo de reação	84
Figura 5-29	Evolução do pH ao longo do tempo de reação	85
Figura 5-30	Comparação dos valores de concentração de CQO nos ensaios de reagente de Fenton e tratamento da ETAR (Antes e após sedimentação)	86
Figura 5-31	Comparação dos valores de concentração de azoto total nos ensaios de reagente de Fenton e tratamento da ETAR (Antes e após sedimentação)	87
Figura 5-32	Comparação dos valores de concentração de COT nos ensaios de reagente de Fenton e tratamento da ETAR (Antes e após sedimentação)	88
Figura 5-33	Comparação das percentagens de remoção dos diferentes parâmetros analisados nas amostras recolhidas sem etapa de sedimentação	89
Figura 5-34	Comparação das percentagens de remoção dos diferentes parâmetros analisados nas amostras recolhidas com etapa de sedimentação	90
Figura 5-35	Evolução da temperatura ao longo do tempo de reação	92
Figura 5-36	Evolução do pH ao longo do tempo de reação	93
Figura 5-37	Evolução do ORP ao longo do tempo de reação	94

Figura 5-38 Comparação dos valores de concentração de CQO nas diferentes amostras	95
Figura 5-39 Comparação dos valores de concentração de azoto total nas diferentes amostras.....	96
Figura 5-40 Comparação dos valores de concentração de COT nas diferentes amostras	97
Figura 5-41 Comparação das percentagens de remoção dos diferentes parâmetros analisados nas amostras recolhidas).....	98
Figura 0-1 Reta de calibração do equipamento para determinação do azoto total	109
Figura 0-2 Reta de calibração para obtenção da concentração de Cr (III)	111
Figura 0-3 Reta de calibração do equipamento para determinação do COT	112
Figura 0-4 Reta de calibração do equipamento para determinação do CI	113
Figura 0-5 Sistema convencional para aplicação da reação de Fenton.	117
Figura 0-6 Esboço do sistema de lamas ativadas utilizado para o dimensionamento teórico	136
Figura 0-7 Valores relativos aos parâmetros de projeto e eficiência de remoção de um sistema de lamas ativadas	142
Figura 0-8 Valores relativos aos parâmetros de cálculo de um sistema de lamas ativadas	143

Índice de tabelas

Tabela 2-1 Consumos de água num processo de curtumes (AUSTRALIA/CTIC, 2015; Black et al., 2013).....	15
Tabela 3-1 Definições relativas à origem de águas/efluentes residuais de acordo com o Decreto-Lei 152/97.....	19
Tabela 3-2 Principais propriedades físicas caracterizadas em efluentes, e a sua importância de análise (Tchobanoglous et al., 2014)	20
Tabela 3-3 Principais propriedades químicas inorgânicas caracterizadas em efluentes, e a sua importância de análise (Tchobanoglous et al., 2014).....	24
Tabela 3-4 Alguns metais pesados presentes em efluentes e os respetivos efeitos adversos após exposição (adaptado de (Tchobanoglous et al., 2014))	27
Tabela 3-5 Principais propriedades químicas orgânicas caracterizadas em efluentes, e a sua importância de análise (Tchobanoglous et al., 2014).....	28
Tabela 3-6 Razão de biodegradabilidade em efluentes, observações e tratamentos de aplicação (adaptado de (Alves, 2021)).....	30
Tabela 3-7 Algumas categorias, fontes e componentes orgânicos específicos, e a respetiva influência no meio ambiente e na saúde de seres humanos e animais (Tchobanoglous et al., 2014)	32
Tabela 3-8 Principais propriedades microbiológicas de interesse em efluentes, e a sua importância de análise (Tchobanoglous et al., 2014)	33
Tabela 3-10 Fatores a ter em conta no desenvolvimento de estações tecnológicas de tratamento de efluentes e águas domésticas (Tchobanoglous et al., 2014)	34
Tabela 3-11 Alguns métodos de tratamento aplicados no tratamento de águas residuais (Ashar, Afshan, et al., 2022; Sousa, 2016; Tchobanoglous et al., 2014).	35
Tabela 3-11 Níveis de tratamento e a respetiva descrição dos seus objetivos principais.....	35
Tabela 3-12 Alguns tipos de agentes sólidos encontrados em efluentes residuais e uma breve descrição da sua morfologia e influência nas lamas originadas (Tchobanoglous et al., 2014)	36
Tabela 3-13 Legenda do mapa presente na Figura 3-7.....	38
Tabela 3-14 Estratégias de fitorremediação e uma breve descrição dos seus mecanismos de ação	43
Tabela 3-15 Parâmetros de descarga ao abrigo da Portaria nº 512/92 de 22 de junho, licença de descarga atual da Dias Ruivo	46
Tabela 3-16 Dados médios obtidos dos diferentes parâmetros analisados.....	46
Tabela 4-1 Potencial de oxidação de algumas espécies químicas utilizadas como agentes oxidantes (retirado de (Morais, 2021a))	49
Tabela 4-2 Tipos de oxidantes, fontes de energia e catalisadores aplicados para a formação de radicais livres	51
Tabela 4-3 principais tipos de processos de oxidação química avançada (Morais, 2005, 2021a).....	51
Tabela 4-4 Diferentes processos de oxidação avançada e os respetivos radicais livres formados	52
Tabela 4-5 Fatores influenciáveis no processo de Fenton e as respetivas reações favorecidas (Alves, 2021; Morais, 2005)	53
Tabela 4-6 Vantagens e Limitações associadas à aplicação do processo Fenton.....	55
Tabela 5-1 Percentagens de remoção obtidas para os diferentes níveis de tratamento estudados	63
Tabela 5-2 Percentagens de remoção (não cumulativas) obtidas para os diferentes níveis de tratamento estudados.....	68

Tabela 5-3 Condições iniciais dos diferentes ensaios realizados	78
Tabela 5-4 Condições iniciais dos diferentes ensaios realizados	84
Tabela 5-5 Condições iniciais dos diferentes ensaios realizados	91
Tabela 0-1 Preparação das soluções padrão para obtenção de uma reta de calibração	110
Tabela 0-2 Reagentes adicionados para oxidação do efluente	114
Tabela 0-3 Valores obtidos para os diferentes parâmetros analisados nas amostras recolhidas a 16/mar e respectivas percentagens de remoção	118
Tabela 0-4 Valores obtidos para os diferentes parâmetros analisados nas amostras recolhidas a 22/mar e respectiva percentagem de remoção	119
Tabela 0-5 Valores obtidos para os diferentes parâmetros analisados nas amostras recolhidas a 29/mar e respectiva percentagem de remoção	119
Tabela 0-6 Valores obtidos para os diferentes parâmetros analisados nas amostras recolhidas a 5/abr e respectiva percentagem de remoção.....	120
Tabela 0-7 Valores obtidos para os diferentes parâmetros analisados nas amostras recolhidas a 12/abr e respectiva percentagem de remoção.....	120
Tabela 0-8 Valores obtidos para os diferentes parâmetros analisados nas amostras recolhidas a 19/abr e respectiva percentagem de remoção.....	121
Tabela 0-9 Valores obtidos para os diferentes parâmetros analisados nas amostras recolhidas a 5/abr e respectiva percentagem de remoção.....	122
Tabela 0-10 Valores obtidos para os diferentes parâmetros analisados nas amostras recolhidas a 12/abr e respectiva percentagem de remoção.....	122
Tabela 0-11 Valores obtidos para os diferentes parâmetros analisados nas amostras recolhidas a 19/abr e respectiva percentagem de remoção.....	123
Tabela 0-12 Concentrações e percentagens de remoção finais dos diferentes parâmetros na amostra analisada ao longo de um intervalo de tempo de 48 h sujeito a arejamento em comparação com o tratamento global aplicado na ETAR.	124
Tabela 0-13 Valores medidos para a variação da temperatura e pH ao longo do tempo	128
Tabela 0-14 Principais concentrações obtidas para os diferentes parâmetros estudados ao longo dos diferentes ensaios analisados.....	128
Tabela 0-15 Comparação das percentagens de remoção obtidas entre os diferentes ensaios realizados e o tratamento atualmente aplicado na ETAR	129
Tabela 0-16 Valores medidos para a variação da temperatura e pH ao longo do tempo	130
Tabela 0-17 Principais concentrações obtidas sem etapa de sedimentação para os diferentes parâmetros estudados ao longo dos diferentes ensaios analisados	131
Tabela 0-18 Principais concentrações obtidas com etapa de sedimentação para os diferentes parâmetros estudados ao longo dos diferentes ensaios analisados	131
Tabela 0-19 Comparação das percentagens de remoção obtidas entre os diferentes ensaios realizados sem etapa de sedimentação e o tratamento atualmente aplicado na ETAR.....	132
Tabela 0-20 Comparação das percentagens de remoção obtidas entre os diferentes ensaios realizados com sedimentação e o tratamento atualmente aplicado na ETAR .	132
Tabela 0-21 Valores medidos para a variação da temperatura e pH ao longo do tempo	133
Tabela 0-22 Valores medidos para a variação do ORP ao longo do tempo	134
Tabela 0-23 Principais concentrações obtidas para os diferentes parâmetros estudados ao longo dos diferentes ensaios analisados.....	135
Tabela 0-24 Comparação das percentagens de remoção obtidas entre os diferentes ensaios realizados e o tratamento atualmente aplicado na ETAR	135

Índice de Equações

Equação 3-1 Equação representativa do processo de oxidação da matéria orgânica com oxidante dicromato (Tchobanoglous et al., 2014)	29
Equação 4-1 Reação de formação do peróxido de hidrogénio	49
Equação 4-2 Reação de rompimento do peróxido de hidrogénio em dois radicais livres hidroxilo.....	49
Equação 4-3 Reações químicas presentes ao longo do processo de Fenton. (retirado de (Alves, 2021; Morais, 2005))	53
Equação 5-1 Equação para determinar o tempo de retenção de um efluente num tanque	104
Equação 0-1 Determinação da concentração real de azoto total das amostras.....	110
Equação 0-2 Determinação do Cr presente nas amostras com base no valor medido de absorvancia pelo equipamento.....	111
Equação 0-3 Determinação da concentração real de Cr das amostras	111
Equação 0-4 Determinação do carbono organico total na amostra por parte do equipmaneto utilizado.....	113
Equação 0-5 Determinação da concentração real de carbono organico total das amostras	114
Equação 0-6 Determinação da concentração real de CQO das amostras	115
Equação 0-7 Determinação da concentração de SST presente nas amostras	116
Equação 0-8 Determinação da percentagem de remoção para os parâmetros analisados	118
Equação 0-9 Determinação da percentagem de remoção para os parâmetros analisados	120
Equação 0-10 Determinação da percentagem de remoção para os parâmetros analisados	122
Equação 0-11 Determinação da percentagem de remoção para os parâmetros analisados	124
Equação 0-12 Processo de decomposição do peróxido de hidrogénio, necessário para efeitos de cálculo	125
Equação 0-13 Cálculo da massa de H ₂ O ₂ puro a utilizar para 0,5L de efluente	125
Equação 0-14 Determinação da massa de solução oxidante a aplicar.....	126
Equação 0-15 Determinação do volume de solução de oxidante a aplicar.....	126
Equação 0-16 Determinação da massa teórica de ferro (II) a ser aplicada.....	126
Equação 0-17 Determinação da massa de sulfato de ferro heptahidratado a aplicar....	127
Equação 0-18 Determinação da percentagem de remoção para os parâmetros analisados	129
Equação 0-19 Determinação da percentagem de remoção para os parâmetros analisados	131
Equação 0-20 Determinação da percentagem de remoção para os parâmetros analisados	135
Equação 0-21 Determinação do caudal de lamas produzido	136
Equação 0-22 Determinação do caudal efetivo no reator.....	137
Equação 0-23 Determinação do volume do tanque de arejamento	137
Equação 0-24 Determinação da razão de recirculação do sistema	138
Equação 0-25 Determinação do caudal de recirculação do sistema	138
Equação 0-26 Determinação do caudal de funcionamento do sistema	139
Equação 0-27 Determinação da quantidade de substrato para o sistema em continuo	139

Equação 0-28 Cálculos teóricos do consumo de oxigénio do sistema de lamas ativadas	139
Equação 0-29 Cálculo da quantidade de sólidos voláteis produzidos	140
Equação 0-30 Determinação do caudal de lamas produzido pelo decantador do sistema de lamas ativadas	140
Equação 0-31 Determinação do total de lamas globalmente produzido	140
Equação 0-32 Determinação do caudal de lamas decantado pelo sistema	141
Equação 0-33 Determinação do caudal descarregado pelo sistema	141
Equação 0-34 Determinação do valor da área necessária do decantador	141

1 Introdução à dissertação

Compreende-se que atualmente as indústrias produtoras de curtumes são classificadas como de elevado risco em termos de impactos ambientais adversos. Isto deve-se não só à quantidade de resíduos tóxicos e não-biodegradáveis emitidos nas suas descargas, mas também devido aos elevados consumos de água e matérias primas para o bom funcionamento dos processos. Como tal, é necessária uma maior consciencialização destes perigos por parte das organizações de forma a entender quais os pontos fracos e onde é possível a sua otimização, de modo a prevenir riscos posteriores (Black et al., 2013).

1.1 Enquadramento

A presente dissertação foi realizada de modo a finalizar a unidade curricular de Dissertação/Estágio, presente no curso de Mestrado em Engenharia Química, ramo de Tecnologias de Proteção Ambiental, do Instituto Superior de Engenharia do Porto (ISEP). Realizou-se em ambiente empresarial, na empresa Dias Ruivo Lda, iniciando-se a 11 de Março de 2022, e terminando a 15 de Julho de 2022.

De modo a assegurar a realização do mesmo, a parte experimental deste trabalho decorreu nos laboratórios do Departamento de Engenharia Química do ISEP e do Centro de Inovação em Engenharia e Tecnologia Industrial (CIETI)

1.2 Objetivos

O trabalho teve como principais objetivos a avaliação e caracterização do funcionamento da estação de tratamento de águas residuais, da empresa Dias Ruivo Lda., e o estudo de diferentes tecnologias de tratamento alternativas, de forma a permitir respeitar os valores de emissão de descarga impostos à empresa.

Para atingir estes objetivos foram delimitados objetivos secundários, entre os quais:

- caracterização inicial do efluente;
- avaliação do efeito da adição de agentes oxidantes convencionais (peróxido de hidrogénio e arejamento em reator fechado);
- avaliação do efeito da estação de fitorremediação na remoção de compostos orgânicos;

- avaliação do efeito da aplicação de reagente de Fenton no tratamento do efluente como pré-tratamento e tratamento secundário.

1.3 A empresa Dias Ruivo-Curtumes e Produtos Industriais Lda

O maior foco de atividade da empresa Dias Ruivo-Curtumes e Produtos Industriais Lda assenta na produção de peles destinadas a calçado, marroquinaria e estofos imobiliários, através do recurtume e acabamento de couro em estado *wet-blue*, *wet-white* e *crust*.

É uma organização que se encontra em atividade desde 1936, e que ao longo dos anos tem sido redesenhada e aprimorada para assegurar maiores níveis de industrialização, modernização e melhor qualidade do produto.

A garantia de qualidade é assente numa aposta contínua e reforçada nas questões da investigação e desenvolvimento, em diferentes áreas, como criação de novos artigos (Figura 1-1) ou otimização de processos.

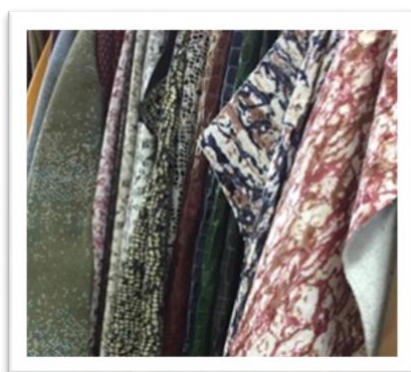


Figura 1-1 Alguns produtos originais da marca Dias Ruivo

Um dos pilares fundamentais da Dias Ruivo é a sustentabilidade, sendo das suas maiores preocupações uso de recursos de forma eficiente, o cumprimento de legislação em relação a emissões atmosféricas e descarga de efluentes e a sustentabilidade dos seus principais fornecedores. Situa-se no concelho de Vila Nova de Gaia, em Avintes, na Rua Central de Campos, 720 com código postal 4430-787.

1.4 Estrutura da Dissertação

A presente dissertação divide-se em 6 capítulos, todos eles encadeados de forma a permitir uma melhor compreensão e familiaridade com o trabalho desenvolvido.

O primeiro capítulo consiste numa introdução à dissertação, onde se encontram o enquadramento geral, as principais motivações e objetivos para o desenvolvimento da tese e uma ligeira apresentação da empresa que acolheu o estágio.

O segundo capítulo, Indústria dos Curtumes, procura dar a conhecer ao leitor um pequeno contexto histórico global e nacional sobre a indústria dos curtumes, retratando também de forma generalizada o processo de produção de couro e os impactos ambientais associados à mesma.

O terceiro capítulo, Conceitos Teóricos sobre efluentes industriais, procura enquadrar o leitor numa parte fundamental deste trabalho, o tratamento de águas. Aqui fundamenta-se inicialmente a importância da água e aborda-se o tratamento de águas e a necessidade de existir um tratamento eficiente das mesmas. Também neste capítulo se dá a conhecer o tratamento atualmente aplicado na ETAR da organização acolhedora, assim como as motivações que levaram à realização desta tese.

No quarto capítulo, Metodologia aplicada à ETAR, expõe-se o plano de ação e estratégias aplicadas para o desenvolvimento da tese.

No quinto capítulo, Resultados e Discussão, abordam-se os resultados propriamente ditos, para as diferentes tecnologias alternativas de tratamento aplicadas e as sugestões que se consideram pertinentes de analisar num futuro próximo, em relação ao processo produtivo e o tratamento da ETAR. Também neste capítulo são explicados alguns conceitos importantes relacionados com as tecnologias de tratamento aplicadas, em jeito de enquadramento.

No sexto e último capítulo, apresentam-se sintetizadas as principais conclusões retiradas do trabalho desenvolvido.

2 Indústria de Curtumes

2.1 Contexto histórico sobre o uso de peles e produtos à base de couro

Uma das atividades mais ancestrais realizadas pelo Homem consistia na utilização e transformação de peles, obtidas através do abate de animais.

A pele é um órgão externo, presente na maioria dos animais, sendo formada por sobreposição de várias camadas, juntamente com pelo ou lã na sua generalidade. É um indicador importante de diversas características dos animais, como por exemplo do seu estado de saúde (CTIC, n.d.-a). Esta atividade tinha como principal objetivo a formação de instrumentos capazes de conferir proteção e conforto contra fatores externos, como por exemplo o clima.

Desde a Revolução Agrícola que a arte da transformação de peles beneficiou de diversas formas. Por um lado, a domesticação de diferentes tipos de gado, aliado ao crescente desenvolvimento de cereais e outras culturas vegetais, consequências do sedentarismo agrícola, permitiu uma explosão no número de animais e alimento disponível, o que implicava uma maior quantidade de matéria-prima disponível (Harari, 2011). Por outro lado, apesar das claras deficiências iniciais do processo, o contacto ao longo dos séculos de diferentes sociedades e civilizações com diferentes espécies permitiram a obtenção de novos tipos de peles e sobretudo melhores formas de manusear, processar e aplicar esta matéria prima (pergaminhos curtidos para escrita, exemplificado na Figura 2-1 (CTIC, n.d.-b)).



Figura 2-1 Pergaminho egípcio de couro curtido datado de à 4000 anos (Holloway, 2015.)

Nos dias de hoje é completamente automatizada, e capaz de fornecer produtos de qualidade a um ritmo e quantidades muito elevados, criando o que hoje conhecemos como a indústria dos curtumes. Esta é uma das atividades mais importantes a nível mundial, por ser responsável pelo desenvolvimento de vários tipos de couro, materiais usados para uma miríade de aplicações tais como mobiliário, artigos à base de couro como roupas e sapatos (Black et al., 2013), como se reflete na Figura 2-2 (Black et al., 2013).



Figura 2-2 Oirgem dos tipos de peles e produtos obtidos da Indústria de Curtumes

O mercado global de artigos de couro é tão importante, que em 2020 atingiu um volume de negócio na ordem dos 310,5 mil milhões de euros, e que neste mercado é esperada uma taxa de crescimento anual composta de cerca de 5,5% entre 2021 e 2026 (Research&Markets, 2021), sendo a maior aplicação do couro a nível europeu incidente na indústria do calçado, como retrata a Figura 2-3 (Black et al., 2013).

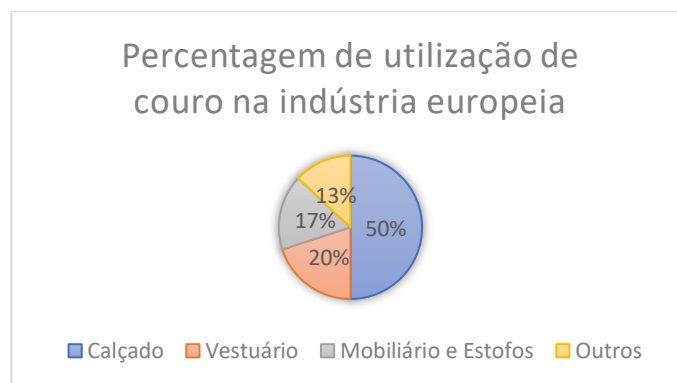


Figura 2-3 Percentagem de utilização de couro na indústria europeia (Black et al., 2013)

2.2 A indústria de curtumes em Portugal

A indústria dos curtumes trabalha peles de várias origens animais. No caso da indústria portuguesa, as matérias primas geralmente mais utilizadas são as peles bovina, ovina e caprina (CTIC, n.d.-a).

Em Portugal, o primeiro esboço do setor dos curtumes e transformação de peles começou a ganhar significado nos séculos XVI e XVII, através de artesões de curtumes em

Guimarães, Porto e Alcanena. Posteriormente, no século XVIII, aparecem as primeiras unidades de manufatura de couro em Portugal. No século XX, as unidades de manufatura converteram-se do ponto de vista tecnológico, passando a aplicar métodos baseados em curtimenta a Cr que se tem vindo a aplicar até aos dias de hoje. Dada a elevada toxicidade e problemas ambientais que os produtos com este componente colocam no meio ambiente, tem sido feito um esforço para minimizar esses efeitos, procurando encontrar melhores soluções. (CTIC, n.d.-b).

Atualmente, a indústria portuguesa de peles e curtumes tem vindo a demonstrar fortes indicadores de crescimento económico, devido à maior aposta na internacionalização. Como apoio a este setor, existem infraestruturas como a APIC (Associação Portuguesa da Indústria de Couro) e o CTIC (Centro Tecnológico da Indústria de Curtumes) (Carvalho, 2010).

2.3 Processo de Produção de Curtumes

A transformação de pele em couro é um processo que possui um relativo grau de complexidade. Esta transformação de uma matéria-prima de origem natural visa a obtenção de um produto com propriedades apropriadas (macieza, textura, resistência), assim como a incapacidade de deterioração, de modo a poder ser aplicada como *entrada em* termos de fabrico industrial (Morais, 2005). Globalmente a base do método de produção da indústria de curtumes apresenta poucas diferenças, sendo as existentes normalmente aplicadas a diferentes tipos de pele (Neves, 2019).

Este modelo consiste numa série de operações mecânicas e físico-químicas tanto a montante como a jusante da operação do curtume, que tem como principal finalidade a preparação da pele para a curtimenta e a confeção/potenciação de características finais (Morais, 2005).

Estas operações estão divididas por quatro etapas, designadas como **Ribeira, Curtume, Recurtume/Tinturaria e Acabamento**.

2.3.1 Receção e armazenamento das peles

A pele, a matéria-prima essencial da indústria de curtumes, é um subproduto resultante da matança de animais, obtida através de esfolamento mecânico ou manual. De modo a poder ser usada no processo produtivo, é necessário existir algum controlo sobre a matéria-prima. É desenvolvida uma **triagem** pelos fornecedores em várias categorias. A

matéria-prima inapta pode ser vendido a outras fábricas de curtumes mais especializadas (Black et al., 2013).

Na **aparagem**, ocorre corte de pedaços irrelevantes da matéria-prima. Tal como a triagem, é realizado em matadouro ou na própria fábrica (Black et al., 2013).

Tratando-se de uma matéria-prima muito suscetível a processos de degradação, muitas vezes é necessária a realização imediata de processos de conservação temporária, de modo a esta permanecer em condições de ser transportada e comercializada em segurança (AUSTRALIA/CTIC, 2015).

A **cura/conservação** é o processo que previne a degradação das peles, desde o esfolamento até aos processos de transformação. Aqui são aplicados diferentes métodos, de acordo com os tempos de preservação requeridos:

- Preservação a longo prazo (Até 6 meses), quando a matéria-prima é exportada, sobretudo em mercados intercontinentais.
- Preservação a curto prazo (2-5 dias), usados quando as fontes de matéria-prima são localizadas.
 - Refrigeração
 - Biocidas

Após receção, são armazenadas em lotes (Figura 2-4) com base na sua origem e peso por peça, possíveis de ser agora transformadas (Black et al., 2013).



Figura 2-4 Lotes de peles conservadas após processo de salga (AUSTRALIA/CTIC, 2015)

2.3.2 Ribeira

Na fase da **Ribeira** as peles são submetidas a uma série de processos físico-químicos e operações mecânicas de modo a serem preparadas para o processo de **Curtume** (AUSTRALIA/CTIC, 2015).

A etapa do **Molho** é realizada pois permite às peles a possibilidade de reabsorver quantidades de água perdida durante as etapas de esfolamento, conservação e transporte.

Esta também funciona como um método de limpeza das peles de possíveis resíduos existentes (sangue, terra...) e remove material interfibrilar inadequado ao processo (Black et al., 2013).. Sendo uma etapa suscetível a contaminação bacteriológica, normalmente são adicionados agentes biocidas, e dependendo do tipo de pele, outros agentes podem ser adicionados. (AUSTRA/CTIC, 2015). Geralmente demora entre 6 e 48 horas

No **caleiro** ocorre a remoção de pelos, degradação química da camada epidérmica e abertura da estrutura fibrosa da pele. Este relaxamento é realizado de modo a facilitar o acesso dos reagentes de curtimenta numa fase posterior, assim como de preparar a pele para a remoção de gorduras na descarna posterior (Machado, 2012).

As partes não aproveitáveis são removidas na **descarna** por parte de rolos de lâminas (Figura 2-5). Estes componentes dificultam a penetração dos produtos utilizados em fases posteriores na pele, sendo essencial a sua remoção. (Machado, 2012).



Figura 2-5 Operação de descarna de peles (AUSTRA/CTIC, 2015)

Na **divisão**, a pele é separada em duas camadas, o crute e a flor da pele. É uma etapa vantajosa pois permite uma tomada de decisões económicas, como se será necessário ou não processar os crutes, de acordo com as quantidades obtidas (Machado, 2012).

2.3.3 Curtume

A pele em estado tripa segue para a fase de curtume, sendo sujeita a processos físico-químicos e mecânicos capazes de a transformar num material termicamente estável e também resistente à decomposição. Isto acontece devido à reação entre agentes químicos e o colagénio existente na pele, que estabelece ligações transversais entre as cadeias proteicas. (AUSTRA/CTIC, 2015).

Na **desencalagem** ocorre uma neutralização química, até serem atingidos valores de pH próximos de 8. (Machado, 2012). É realizada também uma confitagem com o intuito de fornecer maciez à pele devido à atuação de amaciadores e enzimas. Esta operação é

relativamente rápida, possuindo um intervalo temporal na ordem dos 20 a 120 minutos(AUSTRA/CTIC, 2015).

A gordura da pele tem de ser removida por processos de desengorduramento, pois quantidades elevadas interferem com a penetração dos agentes de curtimenta, o que gera dificuldades nas etapas finais de acabamento. Os métodos de desengorduramento mais utilizados são (Black et al., 2013) em meio aquoso e com solvente. No caso de serem aplicados solventes orgânicos, é essencial considerar a possibilidade de formação de resíduos perigosos.

Existe um processo de **purga** para limpar a estrutura fibrosa da pele por ação enzimática. Geralmente é realizada no mesmo banho da desengorduramento, durante 15 a 60 minutos, e aqui aplicam-se enzimas de forma a provocar degradações parciais nas proteínas da pele (com exceção do colagénio) (AUSTRA/CTIC, 2015). De modo a finalizar esta etapa, as peles são lavadas com água fria, uma ou duas vezes (Carvalho, 2010).

A etapa da **piquelagem** procura reduzir redução do pH da pele estado tripa antes do processo de curtimenta, normalmente para valores entre 2,5 e 4,5 (Carvalho, 2010). Este intervalo de valores depende do tipo de agente de curtume que será empregado no processo de curtimenta (Black et al., 2013). Esta redução do pH é feita com recurso a ácidos fortes, que permite a criação de condições físico-químicas para uma difusão eficiente dos agentes de curtume, assim como uma esterilização da pele (Machado, 2012). Por norma esta operação pode durar entre 1 e 16 horas.

Na **curtimenta**, a matéria-prima “transforma-se” no produto pretendido. Esta operação confere à pele um caráter imputrescível e uma melhoria em diversas de propriedades, de acordo com o couro que se pretende obter. (Black et al., 2013).

Algumas das propriedades do recém-adquirido couro, obtidas através dos diferentes agentes de curtume aplicados na etapa, são por exemplo:

- resistência mecânica;
- estabilidade Térmica
- resistência à ação de microrganismos,

Existem vários agentes de curtimenta, e a escolha de cada método incide sobretudo nas propriedades finais desejadas do couro obtido. (Black et al., 2013). Os produtos usados no curtume da pele podem ser classificados em três grupos distintos, como demonstrado na Figura 2-6.

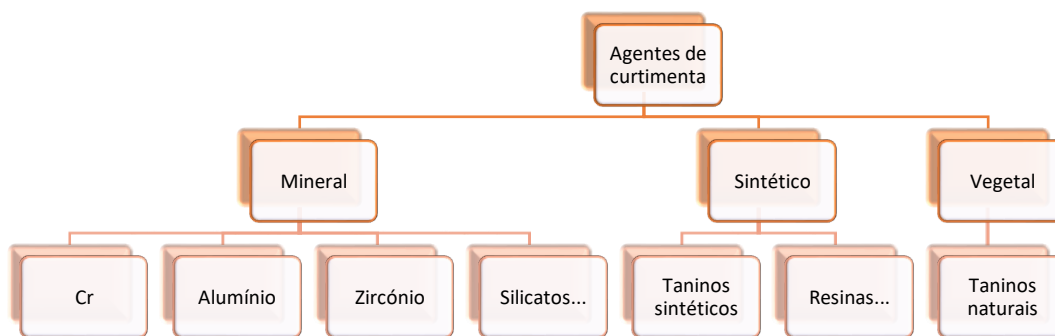


Figura 2-6 Diferentes grupos de agentes de curtimenta aplicados (adaptado de (Almeida, 2011))

A **curtimenta mineral** é o método mais aplicado em praticamente todo o tipo de artigos, com exceção da produção de sola, exclusivo da curtimenta vegetal (Morais, 2005). Isto deve-se ao facto de produzir couros com propriedades físicas e químicas normalmente desejáveis, com o acréscimo da rapidez de atuação. De todos os minerais que podem ser usados, o mais aplicado é o crómio devido à sua disponibilidade e custos financeiramente interessantes. A pele após curtimenta apresenta uma pele húmida e azul (*wet-blue*, como demonstra a Figura 2-7), coloração resultante dos complexos de Cr (III) que são formados na reação com a proteína da pele (Almeida, 2011).



Figura 2-7 Pilhas de couro “wet-blue” (AUSTRA/CTIC, 2015)

Os agentes de **curtimenta sintéticos** são compostos orgânicos, sendo os mais frequentemente aplicados os taninos sintéticos. Em relação aos outros agentes, estes são normalmente mais dispendiosos. Dada a falta de enchimento e maleabilidade que estes agentes conferem ao couro final, estes geralmente são aplicados como auxiliares. (Almeida, 2011).

Os agentes de **curtume vegetal** provêm de extratos vegetais como taninos naturais. Estes agentes de curtume, tal como referido anteriormente, são aplicados fortemente na produção de solas, pois permitem a obtenção de peles com uma elevada dureza e resistência mecânica. (Morais, 2005). Tanto na curtimenta mineral como a curtimenta

vegetal, pode ocorrer complementação com outros produtos, de acordo com os objetivos específicos designados para o artigo final (Morais, 2005).

Como nestes últimos tipos de curtimenta não existe formação de complexos de crómio, o couro acaba por não possuir coloração azul e sim mais esbranquiçada, sendo designada de *wet-white*, representado na Figura 2-8.



Figura 2-8 Couro “wet-white” (Neves, 2019)

os excessos de água na pele são removidos na zona de **escorrimento**, de forma a facilitar o manuseamento.

2.3.4 Recurtume/Tinturaria

No **recurtume** a matéria prima é submetida a um conjunto de operações químicas e de processos específicos que garantem propriedades ao couro, tais como permeabilidade a gases, retardamento de chama, abrasão, entre outras (Black et al., 2013). O processo produtivo da Dias Ruivo incide especialmente sobre o recurtume e tinturaria, através da transformação de peles em estado Wet-Blue para couro acabado.

A espessura final da parte nobre da pele é realizada no **rebaixamento**, através de um rolo de laminas (Morais, 2005). De modo a ser realizado um processo eficiente, é estritamente necessário por um lado um ajuste de acordo com as exigências do produto a ser produzido, e por outro lado uma elevada estabilidade térmica da pele a ser tratada. (AUSTRA/CTIC, 2015).

Os ácidos existentes no couro, naturalmente existentes ou adicionados ao longo das etapas realizadas a montante são removidos na **neutralização**. Aqui também se confere uma característica importante, a maciez (Almeida, 2011):

- Neutralização intensa, couro mais macio
- Neutralização menos intensa, couro menos macio

Para este efeito são adicionados geralmente sais alcalinos, e é um processo que pode demorar entre 30 a 120 minutos (AUSTRA/CTIC, 2015).

Dado que o couro obtido na etapa de curtimenta não possui todas as características finais esperadas, é aplicado um processo de **recurtimenta**, que visa os seguintes objetivos (Black et al., 2013):

- Melhorar a textura e a maleabilidade do couro
- Produzir couros com maior uniformidade de propriedades físicas, e com um valor económico acrescentado ao consumidor
- Melhorar a suscetibilidade à reidratação, que auxiliará o processo de tingimento

sendo para este efeito aplicados produtos químicos específicos capazes de permitir uma conferir as propriedades finais desejadas (Marques, 2018). O tipo de produto químico depende das características que se pretende obter no artigo final, e esta operação geralmente varia entre intervalos temporais de 1 a 4 horas (AUSTRA/CTIC, 2015).

O processo de **tingimento** procura uniformizar a coloração toda a superfície do couro. Se for necessário potenciar a cor, é realizado um retingimento.

Esta obtenção de coloração é dependente de certos aspetos, como (Almeida, 2011):

- propriedades intrínsecas do couro,
- o grau de penetração do agente de coloração,
- grau de fixação do corante

A lubrificação do couro é necessária para serem atingidas especificações requeridas para o produto final, assim como reestabelecer gorduras essenciais perdidas ao longo das diferentes etapas (Black et al., 2013). Deste modo, percebe-se que o engorduramento visa incorporar gorduras na pele, de modo a proteger as fibras presentes no couro assim como melhorar a maciez, elasticidade e toque superficial do mesmo. (Marques, 2018). É um processo que demora entre 30 e 90 minutos. Estes processos ocorrem todos numa máquina tipo tambor rotativo, designada por fulão (Figura 2-9) (AUSTRA/CTIC, 2015).



Figura 2-9 Exemplo de um fulão industrial (AUSTRA/CTIC, 2015)

No **escorrimento e alisamento**, as peles são alisadas e espremidas, o que leva a uma redução de humidade e eliminação de rugas e outras deformações (AUSTRA/CTIC, 2015). Para estas operações ocorrerem, é necessário, no entanto, um repouso anterior das peles em paletes, de modo a que os excessos de água saiam de forma natural (Carvalho, 2010). Este repouso também permite uma fixação melhorada dos corantes tingidos, sendo também fundamental para uma boa qualidade do produto (Morais, 2005). Após este repouso a pele é secada. Esta operação é bastante importante e varia a sua tecnologia de acordo com o tipo de curtume (Figura 2-10).



Figura 2-10 Secagem de peles (temperatura ambiente) por transportador aéreo (AUSTRA/CTIC, 2015)

2.3.5 Acabamento

Até à fase *crust*, trabalha-se sobretudo a estrutura da pele. O acabamento corresponde à fase final de fabrico, onde se refina a aparência do couro e se melhoram as propriedades específicas. (AUSTRA/CTIC, 2015).

No **amaciamento** ocorre um batimento mecânico na pele de modo a torná-la mais maleável. (Carvalho, 2010). De forma a melhorar o aspeto e facilitar as operações mecânicas que vão ocorrer ao longo do acabamento, as peles são aparadas novamente de resíduos que possam existir (Morais, 2005).

A **lixagem** prepara a pele para as etapas finais do acabamento, por aumentar a superfície de contacto do material (AUSTRA/CTIC, 2015).

Na **prensagem**, procura-se promover a reticulação do filme de acabamento e outros efeitos, conforme o objetivo do artigo (Almeida, 2011). Para isto ocorrer, é aplicada no material uma pressão elevada. Finalizado este estágio, temos o produto final (AUSTRA/CTIC, 2015).

Dado por terminada a conversão da pele em couro, é necessária a realização de um controlo de qualidade final capaz de avaliar e classificar o couro com base nos defeitos que possam existir no produto. Na Figura 2-11 encontra-se representada uma máquina

industrial que permite a medição em pés quadrados dos produtos de couro obtidos ao longo da cadeia produtiva.

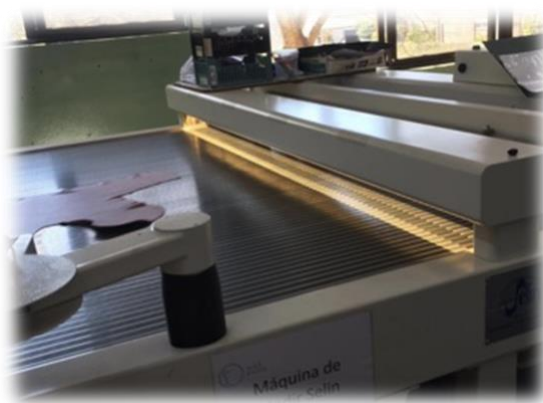


Figura 2-11 Máquina industrial de medição do produto de couro acabado

2.4 Impacto Ambiental da Indústria de Curtumes

Dentro dos vários setores industriais, a indústria dos curtumes é considerada como sendo bastante poluidora. Isto explica-se devido ao elevado nível de agentes poluentes de caráter tóxico (resíduos sólidos, efluentes e emissões gasosas) que produz ao longo do processo produtivo (Almeida, 2011).

2.4.1 Recursos essenciais à indústria de curtumes

A transformação da pele em couro precisa de quantidades elevadas de recursos para se manter em atividade, entre os quais água, energia, mão de obra, produtos químicos e pele, proveniente de animais.(Dias, 2009). O consumo de água numa organização de transformação de peles incide na água de processo e na água para utilizações de limpeza e instalações sanitárias(AUSTRA/CTIC, 2015). Estima-se que a indústria de curtumes despende cerca de 30 a 40 litros de água limpa por quilograma de pele processada (Dias, 2009), sendo este consumo mais acentuado nas fases iniciais do processo, devido à necessidade de existirem os banhos de tratamento físico-químico e as sucessivas lavagens realizadas entre processos, como demonstrado na Tabela 2-1 (AUSTRA/CTIC, 2015).

Tabela 2-1 Consumos de água num processo de curtumes (AUSTRA/CTIC, 2015; Black et al., 2013)

Operações	Consumo total de água (m ³ /ton)
Processos até à fase de ribeira	20-25
Processos até à fase de curtimenta (wet-blue)	21-28
Processos da recurtimenta ao acabamento	34-40

2.4.2 Entradas e saídas do processo industrial

Apenas 20 a 25% do peso total de peles bovinas em bruto é capaz de ser transformado em couro ao longo do processo. Isto leva a uma grande quantidade de resíduos produzidos, geralmente com elevadas cargas poluentes. A Figura 2-12 procura demonstrar todo o tipo de entradas e saídas de uma indústria de curtumes convencional, assim como valores comuns.

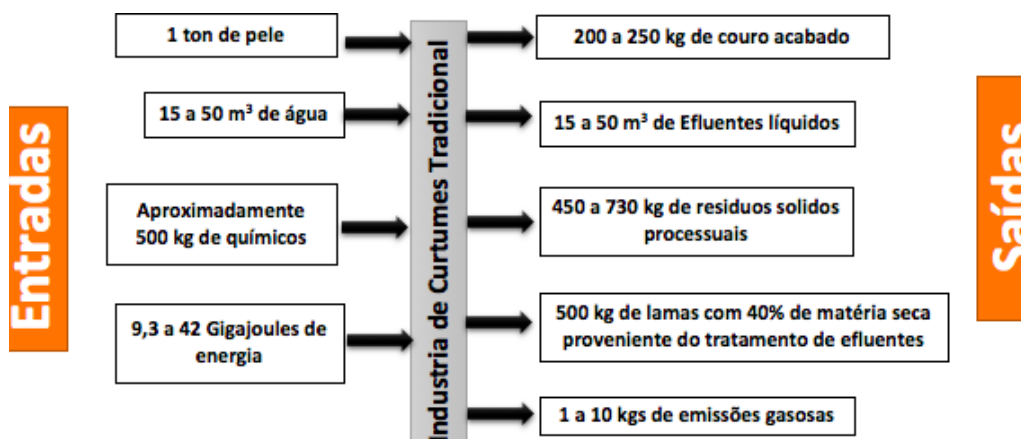


Figura 2-12 Entradas e Saídas para 1 ton de pele numa indústria de curtumes tradicional (adaptado de (Black et al., 2013))

Em contrapartida, a Figura 2-13 demonstra de forma aproximada todas as entradas e saídas, assim como valores comuns de uma indústria de curtumes avançada, com métodos e tecnologias redutoras de impactos ambientais.

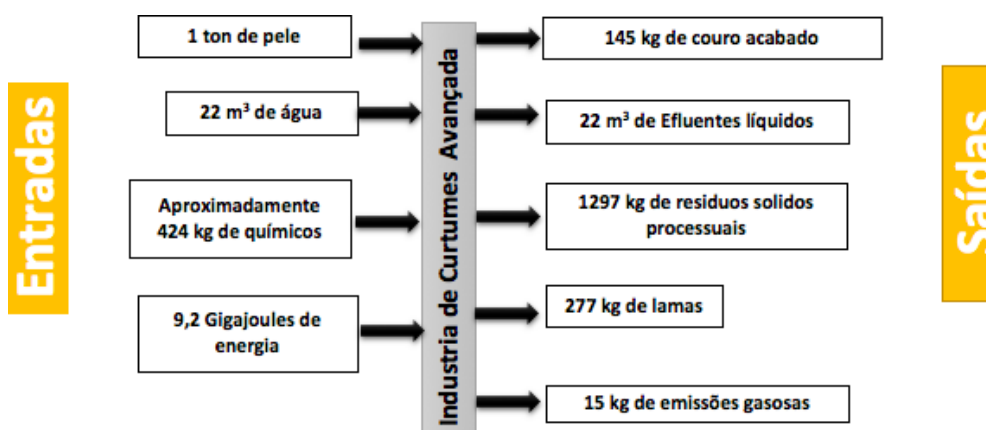


Figura 2-13 Entradas e Saídas para 1 Ton de pele numa indústria de curtumes avançada (adaptado de (Black et al., 2013))

Comparando, uma indústria de curtumes convencional com uma indústria de curtumes avançada é possível observar que a quantidade de produto acabado decresce em até 42%,

o consumo de água pode reduzir em até 56%, os químicos usados no processo são reduzidos em 17,9% e a energia utilizada pode sofrer reduções de 1,1 a 77,9%. Dada a vasta versatilidade existente numa indústria de curtumes, geralmente estes valores servem como indicadores do tipo de emissões e níveis de consumo esperados (Black et al., 2013).

2.4.3 Tipos de resíduos e emissões provenientes da indústria de curtumes

Como foi previamente mencionado, o impacto ambiental proveniente da indústria de curtumes é ainda algo elevado (Black et al., 2013)). O Decreto-lei 178/2006, de 5 de Setembro define Resíduos Industriais como “Resíduos gerados em processos industriais, bem como os que resultem das atividades de produção e distribuição de eletricidade, gás e água” (Caetano, 2021). A Figura 2-14 procura esquematizar as principais vias de produção de resíduos e efluentes num processo comum de uma indústria de curtum

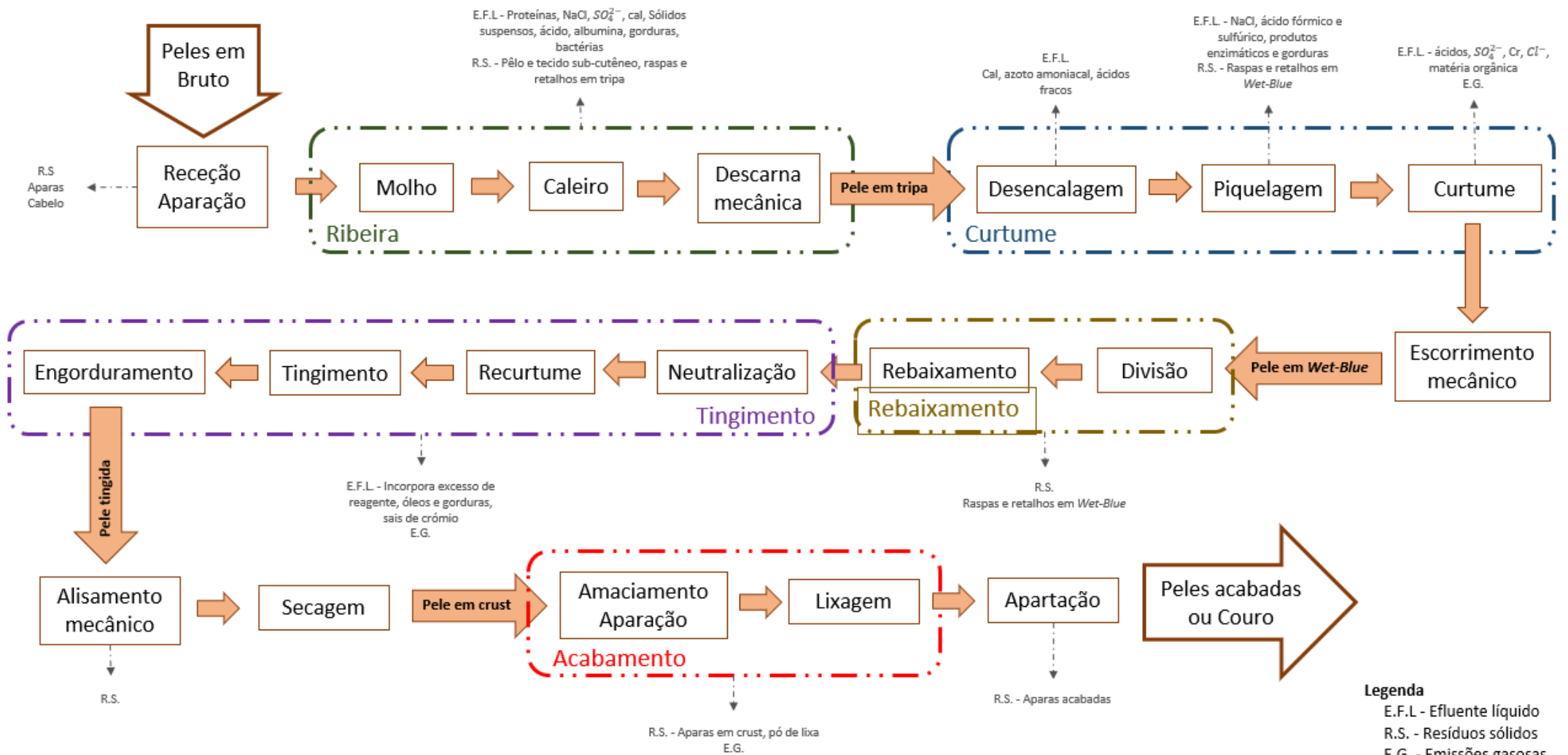


Figura 2-14 Esquemática do processo e dos resíduos/efluentes esperados de uma indústria de curtumes (retirado de (Morais, 2005))

3 Conceitos teóricos sobre efluentes industriais

3.1 Conceitos Gerais sobre a água

De todas as moléculas que compõe a superfície da Terra, a água é certamente a que possui o maior grau de influência, sobretudo no que toca a processos atmosféricos, climáticos e biológicos (Singer et al., 2017). Esta encontra-se na natureza como uma solução de substâncias, sendo que diferentes composições originam diferentes propriedades, o que em termos de funções e usos de água, lhe trará diferentes aplicações a nível químico biológico (Sónia Figueiredo, 2020). A escassez deste recurso é cada vez mais acentuada, devido em grande parte ao crescente e intenso consumo, potenciado por uma crescente industrialização, sobrepopulação e elevados níveis de desperdício. As características da água podem variar de forma natural ou antropogénica. A atividade humana é responsável pela maioria das alterações e contaminações dos recursos hídricos, quer por ação de descarga de águas contaminadas, quer por práticas insustentáveis a nível agrícola e industrial (Sónia Figueiredo, 2020).

3.2 Tratamento de águas residuais

Dependendo da origem das águas, estas podem possuir diferentes composições, o que influencia o rendimento ótimo das diferentes operações e processos de tratamento realizados, originando possíveis necessidades de adaptação. Tendo em conta a origem das águas residuais, a Tabela 3-1 sumariza as definições aplicadas no Decreto-Lei 152/97 de 19 de junho.

Tabela 3-1 Definições relativas à origem de águas/efluentes residuais de acordo com o Decreto-Lei 152/97..

Decreto-Lei 152/97	Definição
Domésticas	Descargas de água de serviços e instalações residenciais
Industriais	Descargas de água de qualquer ramo de atividade que não se classifique como urbano/doméstico
Urbanas	Mistura de águas residuais domésticas com industriais e/ou pluviais

3.2.1 Características das águas residuais

Dada variedade de constituintes encontrados em águas residuais de diferentes origens, é necessário uma caracterização em termos de propriedades físico-químicas e biológicas. A Tabela 3-2 apresenta as principais propriedades físicas caracterizadas em efluentes, assim como a importância do parâmetro analisável (Tchobanoglous et al., 2014).

Tabela 3-2 Principais propriedades físicas caracterizadas em efluentes, e a sua importância de análise (Tchobanoglous et al., 2014)

Parâmetros Físicas	Importância da análise
Sólidos totais	Avaliar possíveis reutilizações da água residual e determinar as operações e processos adequados ao tratamento
Sólidos sedimentáveis	Determinar o tipo e a percentagem de sólidos depositados por gravidade num período temporal específico
Tamanho e distribuição de partículas	Avaliar o desempenho dos processos de tratamento aplicados, com especial ênfase na desinfecção
Turvação	Controlar e avaliar a qualidade da água residual tratada
Cor	Controlar a condição da água (fresca ou séptica)
Transmitância	Determinar se os efluentes tratados são adequados a desinfecção por radiação ultravioleta (UV)
Odor	Observar se os odores libertados pela água serão possíveis problemas para o meio público onde são inseridos
Temperatura	Especialmente importante nos processos de projeto e operação de tratamentos biológicos a aplicar no tratamento
Conteúdo energético térmico	Avaliação da possibilidade de recuperação do conteúdo energético
Massa volúmica	-
Condutividade	Usado para determinar possíveis aplicações do efluente tratado a nível agrícola

Sólidos Totais

Estes componentes referem-se a matéria suspensa e/ou dissolvida presente em diversos meios hídricos, como fontes de água potável ou efluentes industriais. Existem várias

frações de sólidos presentes, sendo estes possíveis de determinar de acordo com métodos específicos (Baird et al., 2017). Associado a elevadas concentrações, este parâmetro pode reduzir a penetração de luz solar e respetiva atividade fotossintética, assim como reduzir os níveis de oxigénio dissolvido no meio hídrico (Sónia Figueiredo, 2020).

Tamanho e Distribuição de Partículas

Para compreender o tipo de sólidos presentes num meio aquoso, é geralmente realizada uma análise do tamanho das partículas e a sua posterior distribuição. Isto permite determinar os métodos a aplicar em termos de tratamento, dado que diferentes tamanhos precisam de diferentes operações e tecnologias de tratamento, como é possível de observar na Figura 3-1.

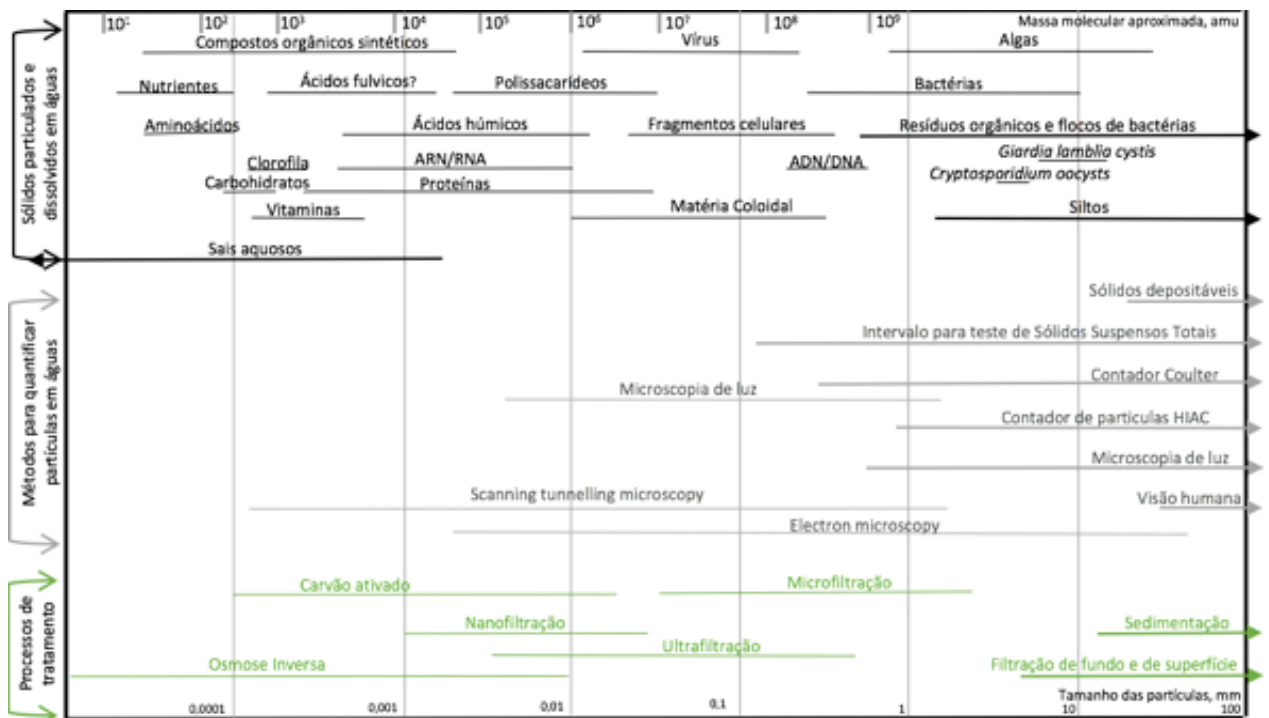


Figura 3-1 Partículas existentes em águas e efluentes, métodos de caracterização e processos de tratamento associados (Adaptado de (Tchobanoglous et al., 2014))

Turvação

A turvação na água é causada por matéria coloidal ou suspensa. Esta propriedade causa dificuldade na transmissão de um feixe luminoso pela água, sem mudanças de direção (Tchobanoglous et al., 2014). A turvação da água causa uma diminuição da produtividade de agentes fotossintéticos, fruto da deficiência de obtenção de luz solar. A

medição desta propriedade permite a obtenção de indicadores em relação à eficiência de processos de coagulação/floculação química (Sónia Figueiredo, 2020).

Cor

A cor verdadeira em águas de superfície e subterrâneas resulta maioritariamente da presença de matéria orgânica, sobretudo matéria húmica. As partículas em suspensão, sobretudo coloides, proporcionam uma cor aparente ao meio. A cor é removida em fornecedores de água potável por motivos de estética, e por razões de saúde pública (estes são precursores na formação de subprodutos de processos de desinfecção (Baird et al., 2017).

Absorvância/Transmitância

A absorvância mede a quantidade de luz, de um comprimento de onda específico, que é absorvido pelos constituintes numa solução. Em águas residuais, as principais características que afetam a transmitância incluem compostos inorgânicos, orgânicos, aromáticos e pequenos coloides (Tchobanoglous et al., 2014).

Temperatura

Bastantes propriedades e processos químico- são extremamente dependentes do valor de temperatura da água, pelo que é bastante importante a sua medição para uma caracterização eficaz e o mais aproximada possível da realidade (Baird et al., 2017). Alterações significativas nesta característica podem compreender (Alves, 2021):

1. Efeitos sobre reações químico-biológicas (tipo de reação, velocidades e crescimento/morte de microrganismos)
2. Efeitos sobre vida marinha, desde etapas de migração e ocupação de *habitats* por espécies mais adaptáveis ou invasoras até a casos extremos de morte de fauna e flora, entre outros.

Odor

O odor é reconhecido como um fator de qualidade, que afeta o consumo (recreacional e biológico) da água e o ecossistema que o envolve. Diferentes químicos orgânicos e inorgânicos contribuem para maiores níveis de odor, e estes originam-se sobretudo através de descargas de água, fontes naturais, ou processos de desinfecção. Na sua forma mais pura, a água não possui qualquer odor associado (Baird et al., 2017).

Massa volúmica

A massa volúmica da água é uma característica que avalia o potencial de formação de sedimentos. É uma grandeza que depende da temperatura e da concentração de sólidos totais presente na água (Tchobanoglous et al., 2014).

Condutividade

A condutividade mede o potencial que uma solução aquosa possui de conduzir corrente elétrica. Este transporte depende da existência de iões capazes de transportar esta corrente, pelo que um maior aumento da concentração destas espécies encontra-se relacionado com um aumento da capacidade de fluir eletricidade (Baird et al., 2017) .

A água também apresenta uma quantidade bastante diversificada de substâncias de carácter químico. Estas são repartidas sob a forma de matéria orgânica e inorgânica, dependendo das suas características. Os constituintes inorgânicos resultam do somatório dos nutrientes e minerais existentes nas águas subterrâneas, adjacente aos compostos que são adicionados por via de descargas domésticas e industriais. Estes componentes podem afetar a qualidade da água e o seu possível uso, sendo necessária uma análise detalhada (Tchobanoglous et al., 2014). A Tabela 3-3 apresenta as principais propriedades químicas inorgânicas analisadas, e a respetiva importância associada à análise do parâmetro.

Tabela 3-3 Principais propriedades químicas inorgânicas caracterizadas em efluentes, e a sua importância de análise
(Tchobanoglous et al., 2014)

Parâmetro Químico inorgânico	Importância da análise
Azoto total	Avaliar a quantidade de nutrientes presente e o grau de decomposição em águas residuais. Formas oxidadas permitem quantificar o grau de oxidação.
Fósforo	Avaliar a quantidade de nutrientes presente e o grau de decomposição em águas residuais. Formas oxidadas permitem quantificar o grau de oxidação.
pH	Medição da acidez/basicidade de uma solução aquosa
Alcalinidade	Avalia a capacidade de neutralização de ácidos da solução aquosa (efeito tampão)
Cloretos	Avalia a possibilidade de reutilização das águas residuais no meio agrícola
Enxofre	Avaliar o potencial de formação de odores e deficiências no processo de tratamento de lamas
Metais	Avaliar a adequabilidade da reutilização das águas residuais e da toxicidade em tratamentos biológicos
Elementos e compostos inorgânicos específicos	Determinar a presença ou inexistência de determinados compostos
Gases dissolvidos variados	Determinar a presença ou inexistência de determinados gases

Azoto

Componentes como o azoto e o fósforo são conhecidos especialmente como bio estimulantes/nutrientes. O azoto provém maioritariamente de processos biológicos e azoto atmosférico (Tchobanoglous et al., 2014). Estes parâmetros são de especial interesse de monitorização de modo a determinar o tipo de tratamento mais adequado a ser aplicado a águas residuais por processos biológicos. A sua complexidade química é vasta, devido aos vários graus de oxidação que este elemento pode tomar e à sua conversão bioquímica no ciclo do azoto, representado pela Figura 3-2.

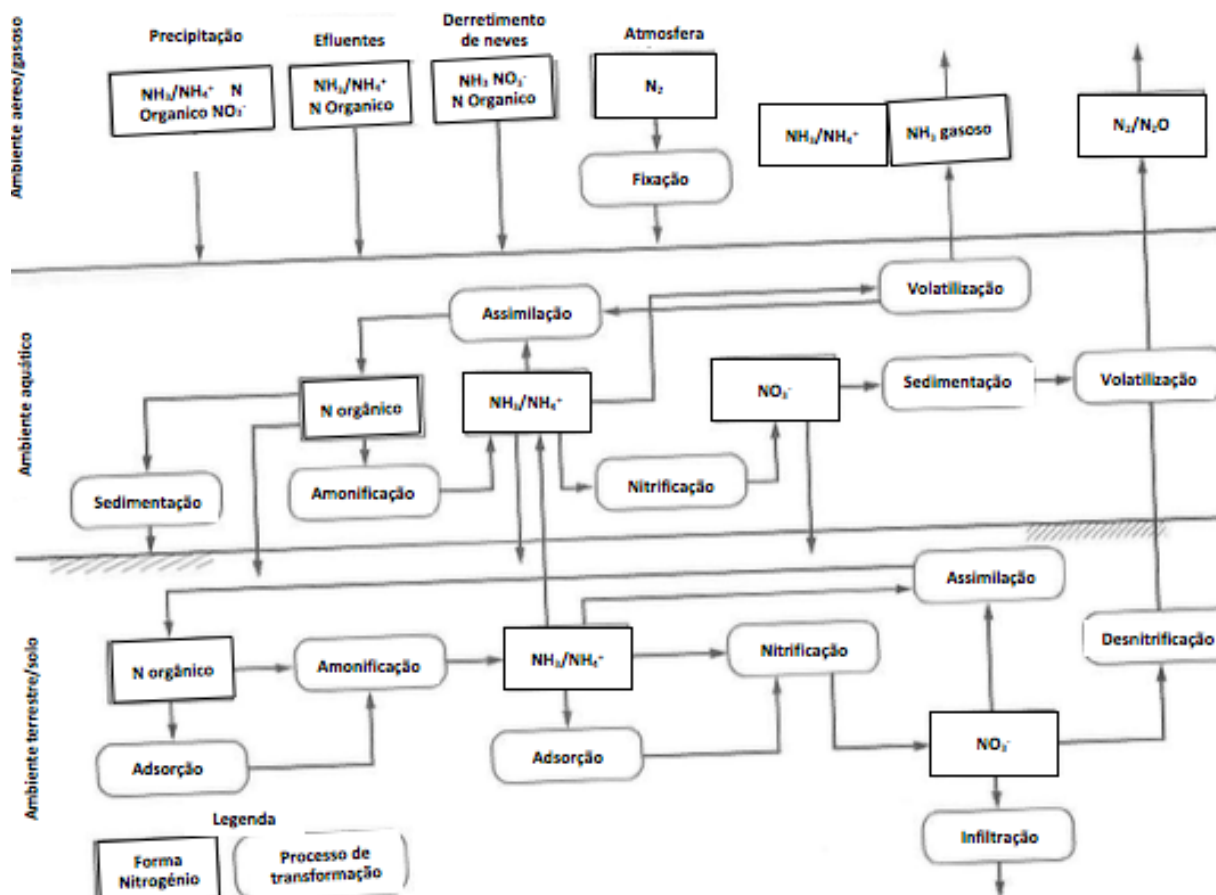


Figura 3-2 Representação esquemática do ciclo bioquímico do azoto (adaptado de (Tchobanoglous et al., 2014))

Fósforo

O fósforo, assim como o azoto, beneficia o desenvolvimento de organismos biológicos. As principais vias de contaminação de águas com este elemento são a natural e a antropogénica. Pode aparecer na água sob a forma de minerais dissolvidos, fósforo orgânico dissolvido e partículas minerais. É um parâmetro que possui interesse de monitorização, pois em quantidades não controladas pode desencadear fenómenos biológicos de crescimento em excesso de flora nos recursos hídricos. Este excesso tem como consequências uma alteração significativa nas concentrações de CO_2 , oxigénio dissolvido e pH, levando à morte de fauna, em casos extremos. (Sónia Figueiredo, 2020).

pH

A concentração da maioria das espécies químicas presentes em meios hídricos depende da concentração do ião hidrogénio (H^+) na solução. Em águas naturais, o pH é regulado pelo dióxido de carbono livre (Sónia Figueiredo, 2020). Dada a sua influência, este parâmetro é bastante importante na observação da qualidade da água na sua captação

natural, assim como em descargas de efluentes. O intervalo que permite a sobrevivência da maioria das espécies biológicas é bastante restrito (6-9, numa escala de 1-14), pelo que a medição desta característica permite não só avaliar a possibilidade de um tratamento por via biológica, assim como determinar se as descargas industriais se encontram em valores aceitáveis (normalmente entre 6,5 a 8,5) (Tchobanoglous et al., 2014). O pH interfere na eficiência de processos de tratamento de águas residuais, como a coagulação/floculação, pelo que é um parâmetro que frequentemente tem de ser monitorizado em estações de tratamento. Além disso, em ambos os extremos do intervalo definido por Sorensen encontram-se efeitos adversos (Sónia Figueiredo, 2020):

- Para pH fortemente ácido, alguns poluentes aumentam a sua toxicidade e há uma maior corrosão em sistemas de distribuição, por dissolução de iões metálicos
- Para pH fortemente alcalino, pode aumentar a toxicidade do solo em águas de rega e provoca uma maior formação de carbonatos e bicarbonatos.

Alcalinidade

A alcalinidade numa água serve para medir a sua capacidade de neutralização de ácidos quando há consumo de alcalinidade sem abaixamento de pH. Esta resulta da presença de hidróxidos, carbonatos e bicarbonatos de elementos como o cálcio e o magnésio (Sónia Figueiredo, 2020). A concentração deste parâmetro é especialmente importante para uso de processos de tratamento de águas, remoção biológica de nutrientes e remoção de amónia por absorção (Tchobanoglous et al., 2014).

Cloretos

A presença ou ausência destes compostos deste género é por norma um fator preponderante na avaliação da possível reutilização de águas tratadas. A adição destes componentes é realizada de forma natural ou de forma antropogénica (Tchobanoglous et al., 2014). Elevadas concentrações de cloretos apresentam efeitos sobre o sabor da água, o crescimento e longevidade de solos e plantas, assim como corrosão e destruição de infraestruturas de distribuição de águas (Baird et al., 2017; Sónia Figueiredo, 2020).

Enxofre

A presença de enxofre em águas é sobretudo inorgânica, na forma de sulfatos. A presença de enxofre na água tem efeitos ao nível da cor e no cheiro, assim como a corrosão de tubos de distribuição de água pela ação do ácido sulfúrico. (Sónia Figueiredo, 2020).

Metais e metais pesados

Dada a sua natureza, os metais encontram-se amplamente distribuídos pela superfície terrestre. Devido à globalização da industrialização, no entanto, estes materiais são fortemente introduzidos de forma facilitada no meio ambiente (Ashar, Naeem, et al., 2022). Os metais podem ser essenciais aos organismos biológicos ou prejudiciais (Ashar, Afshan, et al., 2022). A Tabela 3-4 apresenta alguns dos principais metais pesados encontrados em meios hídricos, assim como problemas de saúde associados a contaminação (Tchobanoglous et al., 2014).

Tabela 3-4 Alguns metais pesados presentes em efluentes e os respetivos efeitos adversos após exposição (adaptado de (Tchobanoglous et al., 2014))

Metal Pesado	Efeitos adversos
Bário	Inflamável a temperatura ambiente na forma de pó. A longo prazo aumenta a pressão sanguínea.
Cr	Cr hexavalente é um composto carcinogénico. Exposição a longo prazo pode causar danos renais.
Chumbo	Tóxico por ingestão ou inalação de fumos e poeiras. Exposição pode causar defeitos em fetos e danos no cérebro e rins.
Mercúrio	Tóxico para o sistema nervoso central, e altamente tóxico por absorção cutânea.
Prata	Descoloração acinzentada permanente da pele, olhos e membranas mucosas

Gases Dissolvidos

Os mais comuns são o azoto, oxigénio, dióxido de carbono, amónia, metano e sulfureto de hidrogénio. Outros gases podem ser encontrados, mas em etapas específicas como a desinfecção. (Tchobanoglous et al., 2014).

Dentro dos parâmetros químicos encontram-se também os compostos orgânicos. Estes são compostos constituídos por diferentes combinações de carbono, hidrogénio, oxigénio e azoto. Esta composição provém maioritariamente do desperdício e das descargas

humanas, no entanto é complementada com pequenas quantidades de moléculas orgânicas sintéticas (Tchobanoglous et al., 2014). A Tabela 3-5 apresenta os principais parâmetros químicos orgânicos analisados em efluentes, e a respectiva importância associada à análise do parâmetro.

Tabela 3-5 Principais propriedades químicas orgânicas caracterizadas em efluentes, e a sua importância de análise (Tchobanoglous et al., 2014)

Parâmetro Químicas Orgânicas	Importância da análise
Carência Bioquímica de Oxigénio após 5 dias (CBO ₅)	Mede a necessidade de oxigénio requerido de forma a estabilizar o efluente biologicamente após 5 dias
CQO	Mede a quantidade de matéria orgânica suscetível de ser oxidada por meios químicos, através do oxigénio dissolvido
COT	Objetivo de analisar a contaminação do efluente com impurezas orgânicas
Componentes orgânicos específicos	Determinar a presença de componentes orgânicos específicos e avaliar possíveis formas de os retirar
Óleos e gorduras	Determina a presença de óleos e gorduras
Surfactantes/Tensioativos	Determina a presença de compostos Surfactantes e formadores de espumas
Conteúdo energético químico	Avaliar o potencial energético em efluentes

CBO₅

A CBO₅ é efetuada para determinação das necessidades de oxigénio em efluentes. Esta avaliação é efetuada medindo os níveis de oxigénio molecular utilizados por organismos biológicos para efeitos de degradação e oxidação de diferentes compostos orgânicos. Apesar da sua importância, possui algumas limitações, tais como a necessidade de elevadas concentrações de bactérias aclimatadas e ativas biologicamente (Tchobanoglous et al., 2014). A nitrificação pode ocorrer em paralelo à oxidação de matéria carbonácea, mas na prática estas interferências são reduzidas, devido ao

crescimento inicial mais lento das bactérias nitrificantes (7 a 9 dias), (Sónia Figueiredo, 2020), como se representa na Figura 3-3.

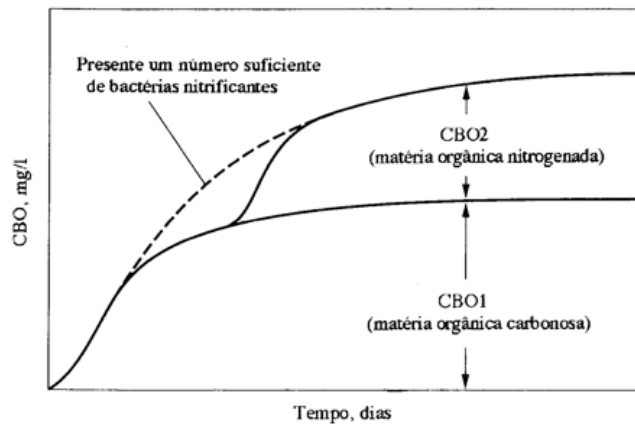
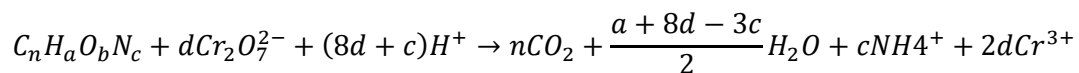


Figura 3-3 Representação temporal simplificada dos processos de degradação de matéria orgânica carbonosa e nitrogenada (adaptado de (Tchobanoglous et al., 2014))

CQO

A CQO é definida como sendo uma avaliação indireta da matéria orgânica, através da medição da quantidade de oxigénio equivalente ao consumo de um determinado oxidante $K_2Cr_2O_7$ que reage com uma amostra, como demonstrado na Equação 3-1, sobre condições controladas (Sónia Figueiredo, 2020).

Equação 3-1 Equação representativa do processo de oxidação da matéria orgânica com oxidante dicromato (Tchobanoglous et al., 2014)



Esta determinação apresenta resultados viáveis e de forma expedita. Por outro lado, permite inferir uma relação com a CBO_5 , como se apresenta na Tabela 3-6 (Sónia Figueiredo, 2020).

Tabela 3-6 Razão de biodegradabilidade em efluentes, observações e tratamentos de aplicação (adaptado de (Alves, 2021))

Biodegradabilidade		
Razão CBO ₅ /CQO	Observação	Tratamento
>0,5	Fração biodegradável elevada	Recomendada aplicação de tratamentos biológicos
0,3 a 0,5	Fração biodegradável considerável	Avaliação de possíveis tratamentos biológicos
<0,3	Fração biodegradável reduzida	Recomendada aplicação de tratamento físico-químico

COT

O carbono orgânico presente em meios hídricos consiste em múltiplos compostos orgânicos em diversos estados de oxidação (Figura 3-4), podendo ou não ser oxidados via biológica e/ou química (Tchobanoglous et al., 2014). De todos os métodos, é o mais expedito, apesar de não ser considerado um substituto direto da CBO₅ e da CQO devido à falta de correlações empíricas (Tchobanoglous et al., 2014).

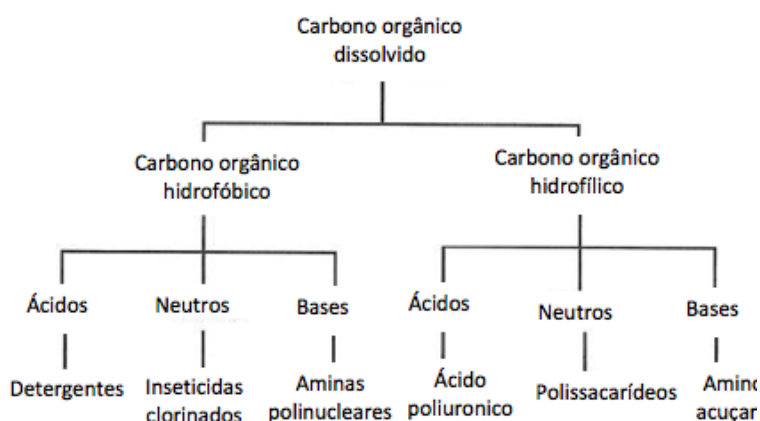


Figura 3-4 Estratificação dos diferentes tipos de compostos orgânicos presentes em efluentes

Óleos e gorduras

Óleos e gorduras são conjunto de substâncias (óleos, ceras, gorduras, ésteres e ácidos gordos de peso molecular elevado) com características físicas semelhantes, mas determinadas quantitativamente com base na sua solubilidade num solvente orgânico (Baird et al., 2017). A sua adição e presença em efluentes provém de descargas

domésticas e processos industriais (Tchobanoglous et al., 2014). É um parâmetro de análise importante no que toca ao desenvolvimento de projetos de tratamento de águas, pois em presenças excessivas pode interferir com os processos biológicos aeróbios e anaeróbios (Tchobanoglous et al., 2014). Outro problema associado a presenças consideráveis destes materiais é a sua acumulação e deposição em sistemas de distribuição e recolha de esgotos, levando à diminuição da secção útil e à possível restrição do escoamento, como apresentado na Figura 3-5. (Glemson.edu, 2019).



Figura 3-5 Meio hídrico contaminado com óleos e gorduras, sendo possível a observação de duas camadas distintas no mesmo efluente

Surfactantes/Tensioativos

Agentes tensioativos são moléculas orgânicas parcialmente solúveis em água, que possuem um grupo hidrofóbico e um grupo hidrofílico. Esta composição química, juntamente com um arejamento da corrente hídrica, permite uma interação das moléculas hidrofílicas com meios aquosos e das moléculas hidrofóbicas com outras fases como o ar ou partículas sólidas, originando situações como emulsificações, suspensão de partículas e efeitos de espumante (Baird et al., 2017). Estas espumas (Figura 3-6) apresentam consequências na eficiência dos processos de tratamento, pois para além de dificultarem a transferência de oxigénio, podem concentrar poluentes e microrganismos patogénicos se forem quimicamente estáveis.



Figura 3-6 Exemplo de uma contaminação de um corpo hídrico com agentes formadores de espuma

Componentes orgânicos específicos

Estes componentes são analisados de forma a determinar a presença de compostos orgânicos existentes sob a suspeita de apresentarem níveis de toxicidade, carcinogenicidade e outras complicações de saúde e ambiental elevados. Podem ser agrupados em diversas categorias, com diferentes fontes, tal como apresentado na Tabela 3-7 (Tchobanoglous et al., 2014).

Tabela 3-7 Algumas categorias, fontes e componentes orgânicos específicos, e a respetiva influencia no meio ambiente e na saúde de seres humanos e animais (Tchobanoglous et al., 2014)

Categoria	Fonte	Componentes	Influência saúde/ambiente
Poluentes prioritários	Descargas comerciais e industriais	Etilbenzeno, Clorofórmio, Benzeno, entre muitos outros *	Suspeitas de ação carcinogénica, mutagénica, e toxicidade aguda muito elevada
Compostos orgânicos voláteis	Descargas comerciais e industriais	Compostos que possuem um ponto de ebulição menor ou igual a 100°C ou pressão de vapor superior a 25 mmHg a 25°C	No seu estado volátil são mais facilmente transmitidos para a atmosfera, criando riscos de saúde pública e ambiental
Subprodutos de desinfecção	Tratamentos de desinfecção	Compostos orgânicos que contêm cloro	Agentes carcinogénicos

Além das características físico-químicas previamente mencionadas, a constituição biológica dos corpos hídricos também é um fator importante no que toca à caracterização de um efluente. O conhecimento destas características permite aos utilizadores conhecer o

grau de contaminação e exposição a organismos patogénicos, além de que os microrganismos possuem um papel fundamental nos processos de degradação e decomposição da matéria orgânica. (Tchobanoglous et al., 2014). Na Tabela 3-8 representam-se alguns dos principais parâmetros biológicos analisados para a caracterização de corpos de água, assim como a respetiva importância de análise.

*Tabela 3-8 Principais propriedades microbiológicas de interesse em efluentes, e a sua importância de análise
(Tchobanoglous et al., 2014)*

Propriedades microbiológicas de interesse	Importância da análise
Organismos coliformes	Avaliar a presença de bactérias patogénicas e a eficiência de processos de desinfeção
Microrganismos específicos	Determinar a presença de microrganismos relacionados com a reutilização do efluente
Toxicidade	Avaliar o grau de toxicidade aguda e crónica de várias amostras de efluentes

3.2.2 Tratamento eficiente de efluentes

De modo a garantir um tratamento eficiente para reutilização de águas, é necessário que ocorra um planeamento da estação de tratamento e dos principais fatores a ter em consideração, como alguns apresentados na Tabela 3-9 (Tchobanoglous et al., 2014).

Tabela 3-9 Fatores a ter em conta no desenvolvimento de estações tecnológicas de tratamento de efluentes e águas domésticas (Tchobanoglous et al., 2014)

Fatores chave no desenvolvimento de uma estação de tratamento	Comentários adicionais
Aplicabilidade do processo	Avaliação com recurso a dados prévios de tratamento e estudos piloto
Variação de caudal aplicável	Variação de caudal deve estar na gama de aplicação dos processos
Restrições climáticas	A temperatura afeta sensivelmente velocidades de reação químicas e biológicas, além de processos físicos.
Restrições ambientais	Consideração especial em relação à proximidade de centros urbanos e direção dos ventos, devido a odores e ruídos
Adaptabilidade	Podem ocorrer modificações no processo ao longo do tempo?
Análise de ciclo de vida económica	O custo global da estação será vantajoso?

A quantidade de contaminantes num efluente pode ser um fator limitante no desempenho de uma ETAR. Para tal tem de se ter em consideração processos e tecnologias capazes de fornecer resultados. Processos físicos são aqueles onde se observa a predominância de aplicação de forças físicas para o tratamento de efluentes (Ashar, Afshan, et al., 2022; Sousa, 2016; Tchobanoglous et al., 2014). Processos químicos são métodos de tratamento de efluentes onde a remoção de determinados constituintes é levada a cabo através da adição de químicos e/ou reações químicas adjacentes (Ashar, Afshan, et al., 2022; Sousa, 2016; Tchobanoglous et al., 2014). Processos biológicos aproveitam o potencial da atividade biológica das águas para remoção de partículas e constituintes suspensos nas águas (Ashar, Afshan, et al., 2022; Sousa, 2016; Tchobanoglous et al., 2014). Na Tabela 3-10 encontram-se algumas operações de tratamento das diferentes classificações de processos existentes.

Tabela 3-10 Alguns métodos de tratamento aplicados no tratamento de águas residuais (Ashar, Afshan, et al., 2022; Sousa, 2016; Tchobanoglous et al., 2014).

Métodos de Tratamento de águas residuais		
Processos Físicos	Processos Químicos	Processos Biológicos
Gradagem	Coagulação química	Lamas ativadas
Mistura e Floculação	Precipitação química	Biodiscos
Sedimentação	Oxidação química convencional	Leitos percoladores
Flutuação	Oxidação química avançada	Lagoas aeróbias-anaeróbias e anaeróbias facultativas

Existem várias formas de classificar a atividade em ETAR. Na Tabela 3-11 encontra-se exemplificado os principais níveis de tratamento existentes em ETARs.

Tabela 3-11 Níveis de tratamento e a respetiva descrição dos seus objetivos principais

Nível de tratamento	Descrição dos objetivos do tratamento
Preliminar	Remoção de constituintes grosseiros que podem causar impedimentos nos processos a jusante
Primário	Remoção de uma porção dos sólidos suspensos e matéria orgânica
Primário avançado	Remoção acrescida da remoção de sólidos e matéria orgânica com recurso a produtos químicos
Secundário	Remoção da matéria orgânica biodegradável e de agentes patogénicos
Secundário com remoção de nutrientes	Remoção de matéria orgânica biodegradável, sólidos suspensos e nutrientes como o azoto e fosforo
Terciário	Remoção de sólidos e nutrientes residuais provenientes do tratamento secundário. Processos de desinfecção de águas.
Avançado	Remoção de material suspenso após o tratamento normal, normalmente aplicado quando se pretende reutilizar o efluente

Também para a formação de lamas e sólidos adjacente é necessário um tratamento especial. Na Tabela 3-12 encontram-se alguns tipos de agentes sólidos produzidos ao longo de processos de tratamento de águas, assim como a sua descrição (Santos, 2020; Sousa, 2016).

Tabela 3-12 Alguns tipos de agentes sólidos encontrados em efluentes residuais e uma breve descrição da sua morfologia e influência nas lamas originadas (Tchobanoglous et al., 2014)

Tipo de agente sólido	Descrição
Espumas e gorduras	As espumas consistem em conjuntos de diferentes constituintes que flutuam naturalmente na superfície de tanques de sedimentação
Lamas primárias	Este tipo de lamas geralmente possui um aspeto cinza e viscoso, com odores intensos
Lamas de precipitação química	Geralmente este tipo apresenta cores escuras, ou avermelhadas se apresentar complexos férricos.

3.3 Estação de tratamento da Dias Ruivo- Curtumes e Produtos Industriais Lda

A empresa Dias Ruivo-Curtumes e Produtos Industriais Lda apresenta uma estação de tratamento para tratamento dos efluentes líquidos que são produzidos ao longo das diferentes etapas de produção (Figura 3-7). Na Tabela 3-13 encontra-se representado o esquema das instalações de tratamento.

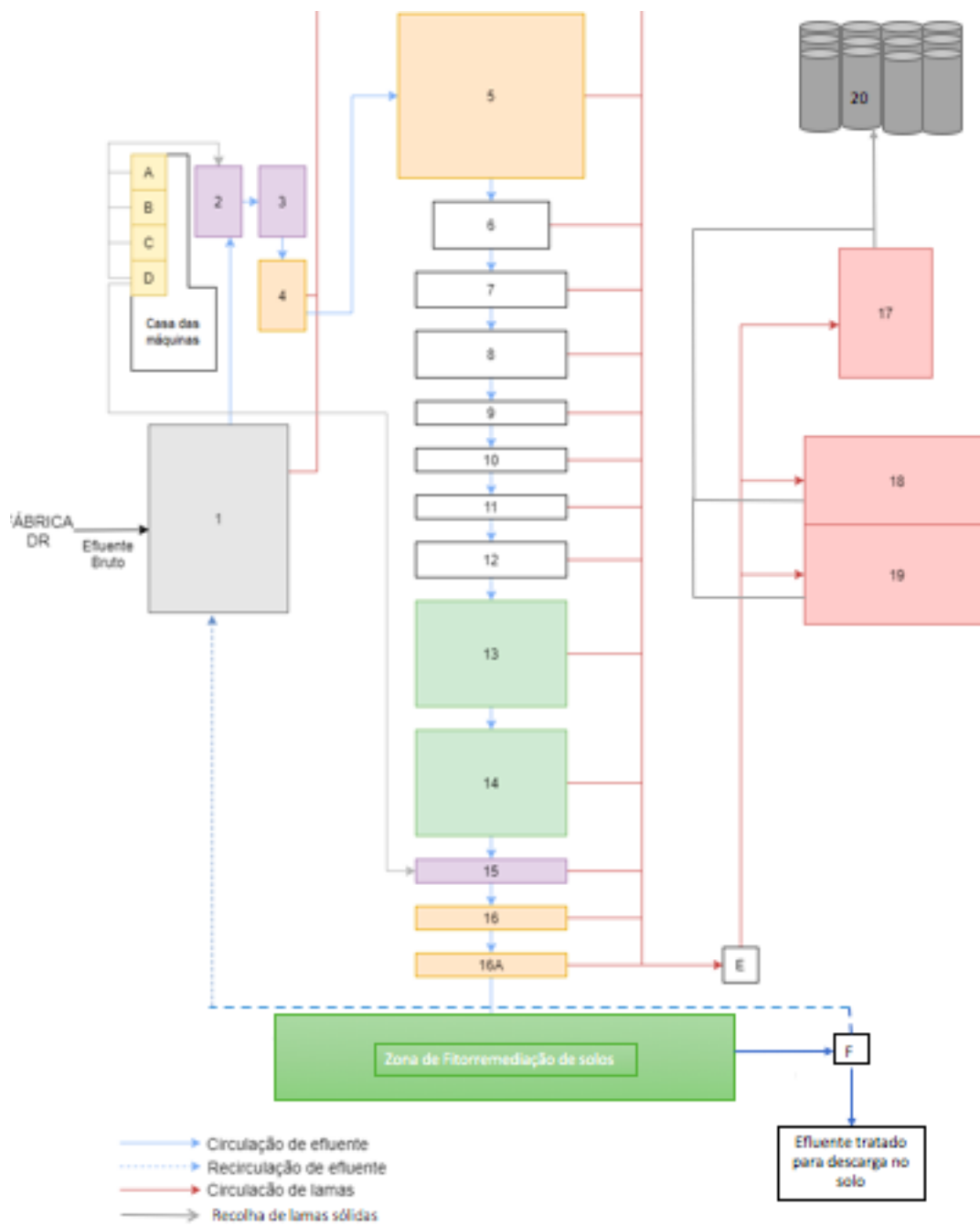


Figura 3-7 Representação esquematizada da ETAR da Dias Ruivo

Tabela 3-13 Legenda do mapa presente na Figura 3-7

Legenda			
A	Adição de coagulante	1	Tanque de equalização
B	Adição de Hidróxido de sódio	2 e 3	Tanques de mistura
C	Adição de Peróxido de Hidrogénio	4,5,15,16 e 16A	Tanques de sedimentação
D	Adição de floculante	6 a 12	Sistema de leitos percoladores
E	Circulação de lamas	13 e 14	Sistemas de leitos percoladores com campo de fitorremediação
F	Recirculação de efluente	17,18 e 19	Tanques de deposição de lamas
		20	Sistema de recolha de lamas sólidas

Pode-se classificar esta ETAR como tendo três níveis de tratamento, sendo eles, além do tratamento preliminar, o primário, secundário e terciário.

3.3.1 Tratamento Preliminar

Antes da chegada ao tanque 1, o efluente sofre um processo de gradagem e filtração inicial para remoção de possíveis sólidos grosseiros, prevenindo assim depósitos e obstruções de canais, condutas e outros equipamentos a jusante. No tanque 1, apresentado na Figura 3-8, o efluente bruto sofre processos de equalização e homogeneização.



Figura 3-8 Tanque 1, tanque onde o efluente é recebido e homogeneizado

Esta operação regula a temperatura, os caudais e concentração de poluentes no efluente. É importante a existência destes tanques pois permitem normalizar concentrações e caudais o que permite um efluente homogêneo e com características sem flutuações drásticas (Morais, 2021c). Neste tanque existem também dois chuveiros instalados com o objetivo de movimentar e misturar as águas, para melhorar os níveis de arejamento e prevenindo a estagnação das mesmas.

3.3.2 Tratamento Primário

O tratamento primário aplicado na ETAR consiste na sedimentação com recurso a coagulante e floculante. Esta etapa primária é desenvolvida ao longo dos tanques 2, 3, 4 e 5. No primeiro tanque (2) após o tratamento preliminar de estabilização e homogeneização de efluente, ocorre a mistura deste com o coagulante e floculante para promover a coagulação-floculação. A floculação é um processo que tem como objetivo a formação de flocos de dimensões e peso suficientes para serem sedimentados eficazmente. Para ocorrer esta formação de flocos, é necessária a agregação das partículas, conseguida pela neutralização das forças que as repelem. Esta neutralização é conseguida pela adição de coagulantes, reagentes químicos que atuam sobre a partícula, destabilizando-a. Com esta destabilização, existe a possibilidade acrescida de contacto aleatório entre partículas, favorecendo a criação de aglomerados de partículas. No entanto, de forma a promover um maior e mais eficiente contacto, geralmente são aplicadas forças externas, por meio de agentes mecânicos e forças externas ao sistema (Morais, 2021b). A mistura realizada é conseguida através da ação de pás giratórias ao longo dos tanques 2 e 3, apresentada na Figura 3-9. Não existe uma fixação do caudal de reagentes a utilizar, em grande parte devido ao controlo da sedimentação ser realizado visualmente por um operador.



Figura 3-9 Tanque 3, munido de uma pá giratória.

De forma a realizar este controlo, são retirados pares de amostra de efluente, que ao serem deixados em repouso formam os flocos Figura 3-10. Em caso de uma formação insuficiente de sedimentos, procede-se ao controlo dos níveis de caudal de coagulante e floculante.



Figura 3-10 Efeito da ação da coagulação-floculação no efluente

Além do coagulante e floculante, é ainda adicionada no tanque 2 hidróxido de sódio, para que ocorra uma coagulação eficiente. O controlo do pH é realizado pelo operador, que ajusta a bomba doseadora de acordo com o pH lido no medidor, apresentado na Figura 3-11.



Figura 3-11 Medidor de pH contínuo

Após esta etapa, o efluente já misturado atravessa canalizações de modo a entrar na zona dos tanques 4 e 5, apresentados na Figura 3-12, onde se procura a obtenção de um efluente mais clarificado, devido à ação da força gravítica nos sólidos presentes. Esta separação dá início a formação das lamas, e ainda que ocorra uma remoção notável, geralmente, o efluente à saída do tanque 5 ainda se apresenta com alguns sólidos, dada a cor apresentada.



Figura 3-12 Tanques 4 e 5, estágios finais do tratamento primário

3.3.3 Tratamento Secundário

O tratamento secundário é realizado das etapas 6 a 16A. Dentro destas ocorrem processos de ação biológica (6 a 14) e operações de sedimentação com recurso à adição de floculante (15 a 16A). O processo aplicado na ETAR consiste, dos tanques 6 a 14, na aplicação de processos de formação de biofilmes (biomassa fixa), através de leitos percoladores, como os apresentados na Figura 3-13.



Figura 3-13 Leitos percoladores existentes ao longo do tratamento secundário

Um biofilme é uma matriz de aspeto gelatinoso aderente a uma superfície sólida, quase sempre imersa em meio líquido aquoso, constituída essencialmente por microrganismos, pelos polímeros extracelulares que estes produzem e por água, podendo conter partículas sólidas provenientes do fluido em que contactam (Soares, 2021). Como se trata de um processo dependente de microrganismos, é importante compreender as características dos microrganismos, dos efluentes e do material de suporte. (Soares, 2021). O mecanismo de ação deste tratamento consiste na percolação do efluente pelos materiais escolhidos, onde ocorre a formação de biofilmes sobre a superfície dos mesmos, crescendo este de forma gradual. Neste tipo de tratamento existe transporte de oxigénio para o interior do

leito por difusão. No entanto, com o aumento da espessura do biofilme, a transferência de oxigênio torna-se cada vez mais limitada para a biomassa existente na superfície, criando condições anaeróbias (Soares, 2021). Após este processo o efluente é constituído maioritariamente por água e matéria orgânica degradada, pelo que é necessária uma etapa de decantação, para remoção das lamas formadas. Adicionalmente a este processo microbiológico, os tanques 13 e 14 complementam o tratamento de leitos percoladores com agentes de fitorremediação, apresentados na Figura 3-14.



Figura 3-14 Tratamento com agentes de fitorremediação

A Fitorremediação consiste num conjunto de técnicas e estratégias de descontaminação e tratamento em solos, lamas sedimentadas e efluentes. São alternativas onde organismos vegetais removem ou transformam contaminante. (Sonia Figueiredo, 2021). As plantas a ser utilizadas tem de apresentar elevados níveis de absorção e resistência a contaminantes, um sistema radicular profundo, taxas de crescimento elevadas e serem de fácil colheita (Sonia Figueiredo, 2021). Estas técnicas têm de ser avaliadas em relação às condições climáticas e se se adequam aos contaminantes a ser tratados (Sonia Figueiredo, 2021). São conhecidas diferentes estratégias de fitorremediação, dependendo dos mecanismos de ação requeridos, sendo estes apresentados na Tabela 3-14 (Chandra et al., 2018).

Tabela 3-14 Estratégias de fitorremediação e uma breve descrição dos seus mecanismos de ação

Estratégia de fitorremediação	Descrição sucinta da tecnologia e dos seus mecanismos de ação
Fito extração	Uso de plantas capazes de absorver e acumular poluentes, de forma a purificar solos
Fito filtração	Uso de raízes de plantas, plântulas e outros componentes para armazena contaminantes de matrizes aquosas
Fito estabilização	Imobilização ou restrição de contaminantes com recurso a plantas, com conseqüente diminuição de biodisponibilidade
Fito volatilização	Consumo de contaminantes por parte de plantas e volatilização posterior para a atmosfera
Fito degradação	Uso de plantas e microrganismos associados para degradação de poluentes orgânicos
Rizo degradação	Melhorias da degradação de poluentes orgânicos na zona da raiz por microrganismos

No caso da ETAR, nos tanques 13 e 14, o efluente passa através do solo preenchido com peças de enchimento e plantas da espécie *Stenotaphrum secundatum*, com o principal objetivo de reduzir a concentração de CQO e CBO₅ (Santos, 2020). Dada a existência a montante de leitos percoladores, é possível que as principais estratégias de fitorremediação consistam em mecanismos de fitodegradação e rizodegradação. A fitodegradação é um processo onde os contaminantes que são captados pelas plantas são degradados até formas moleculares mais simples através de processos metabólicos oriundos da planta ou das enzimas produzidas pela planta (Chandra et al., 2018). A rizodegradação é uma tecnologia onde ocorre um aumento no crescimento populacional de comunidades de microrganismos, em grande parte devido a presença de substratos fornecidos por plantas. Este aumento acentuado de microrganismos permite maiores níveis de atividade biológica, levando a cabo uma maior quantidade de transformações e degradação de poluentes orgânicos (Chandra et al., 2018). A rizodegradação e a fitodegradação apresentam vantagens ao nível da construção e manutenção, apresentando necessidades reduzidas de capital a investir e maiores níveis de adaptabilidade e integração ambiental (Santos, 2020). Infelizmente algumas das suas limitações assentam na incapacidade de tratar eficazmente elevadas concentrações de agentes poluentes, por

se tratar de técnicas dependentes de transformações biológicas bastante demoradas e de difícil monitorização (Santos, 2020). Após este tratamento biológico, no tanque 15 é novamente adicionado floculante, a taxas mais reduzidas, para permitir a sedimentação nos tanques 16 e 16A (Figura 3-15), que ainda assim apresentam peças de enchimento para formação de biofilmes, terminando assim o tratamento secundário.



Figura 3-15- Tanques 15, 16 e 16A

3.3.4 Tratamento Terciário

À saída do tanque de tratamento 16A, existe uma grande zona de fitorremediação, onde o efluente vai sendo transportado ao longo de uma bacia subterrânea em contacto com as raízes das plantas, de forma a tentar afinar o melhor possível o tratamento realizado ao longo dos diferentes estágios. Após percorrer esta bacia, o efluente segue para o sistema apresentado com a letra F, onde existem tubos que dispersam o mesmo. Um deles para descarga no solo, e outro para quando seja necessária recirculação do efluente para o tanque 1. Finaliza-se então o tratamento do efluente na ETAR.

3.3.5 Tratamento de Lamas

Em relação às lamas formadas ao longo do processo, o tratamento efetuado baseia-se em mecanismos de secagem por convecção natural. As lamas formadas ao longo do processo são retiradas dos tanques de sedimentação para os tanques de deposição de lamas, (Figura 3-16) onde repousam durante aproximadamente uma semana.



Figura 3-16 Entrada de lamas nos tanques de deposição de lamas

Após este período elas são retiradas dos tanques e encaminhadas para uma infraestrutura coberta onde são colocadas em sacos de grandes dimensões, para secagem ao ar livre, como se observa na Figura 3-17.



Figura 3-17 Adição das lamas húmidas em sacos grandes por parte de um operador da ETAR

Finalizada a etapa de secagem, estes sacos são reencaminhados para uma empresa externa, responsável pelo aterro destas.

3.4 Motivações para o desenvolvimento da dissertação

Dado o relevo que a descarga de efluentes possui, e a carga poluente associada às atividades da indústria, é importante assegurar que não existem problemas associados de contaminação a nível ambiental. Para isso, a empresa apresenta uma licença de descarga de águas tratadas no solo onde procura cumprir com os valores limites de emissão

estabelecidos para certos parâmetros, de forma a prevenir potenciais problemas, representado na Tabela 3-15.

Tabela 3-15 Parâmetros de descarga ao abrigo da Portaria nº 512/92 de 22 de junho, licença de descarga atual da Dias Ruivo

Parâmetro	Valor limite de emissão
pH	6-9
SST (mg/L)	100
Cr (III) (mg Cr/L)	2
Sulfuretos (mg/L)	1
CBO5 (mg O ₂ /L)	150
CQO (mg O ₂ /L)	300
Fósforo Total (mg P/L)	10
Azoto Total (mg N/L)	15

Estes parâmetros são analisados numa base mensal, através de recolha de amostras provenientes do final do tanque de tratamento 16A. Verificou-se que a ETAR não apresenta regularidade no cumprimento de valores de descarga, assinalados na Tabela 3-15, em relação aos níveis da CQO e azoto total, como se observa na Tabela 3-16. Estes resultados dizem respeito a análises externas de amostras de efluente (média entre duas a três amostras) recolhidas à saída do tanque 16A num dia da primeira semana do mês do período analisado.

Tabela 3-16 Dados médios obtidos dos diferentes parâmetros analisados

Dia de recolha	4/2/2022	12/1/2022	3/12/2021	5/11/2021	4/10/2021	1/9/2021
Parâmetro	Valor médio das amostras recolhidas					
Cr (III) (mg Cr/L)	0,57	0,39	0,36	0,64	1,15	1,90
Sulfuretos (mg/L)	0,05	0,05	0,05	0,05	5,80	0,33
CBO ₅ (mg O ₂ /L)	45,00	130,00	21,00	79,50	21,00	98,00
SSTs (mg/L)	10,50	5,00	7,50	9,00	7,00	9,00
pH	8,10	8,15	7,75	7,45	8,25	8,05
Azoto (mg N/L)	72,50	112,00	61,00	10,50	37,00	34,50
Fósforo (mg P/L)	2,00	2,00	2,00	2,00	2,00	2,00
CQO (mg O ₂ /L)	1205,00	1095,00	290,00	435,00	850,00	580,00

4 Metodologia aplicada

4.1 Planeamento das atividades realizadas

Numa primeira fase, realizou-se um conhecimento prévio do efluente proveniente da fábrica de produção, assim como uma vista geral do processo de tratamento. Para isso foram recolhidas amostras do efluente à entrada do Tanque 1, saída do tanque 5 e saída do tanque 16A, durante 3 semanas (16 de março a 29 de março). Para este efeito foram analisados todos os parâmetros ao abrigo da licença de descarga, juntamente com o COT. Foram excluídos destas análises os parâmetros do fósforo total, sulfuretos e CBO_5 , pois normalmente estes parâmetros encontram-se controlados em termos de condições de descarga, não se considerando justificada a sua análise. Após esta fase de caracterização, analisou-se de uma forma mais extensa o tratamento da ETAR, num intervalo de 3 semanas (5 de abril a 19 de abril) para entender de que forma o processo de equalização do tanque 1 e a fitorremediação atuavam no contexto global da ETAR. Nesta fase não se considerou vantajosa a análise de todos os parâmetros previamente mencionados, pelo que se decidiu analisar apenas os parâmetros da CQO, azoto total e COT. Também no período de 5 de abril a 19 de abril foram realizados ensaios para determinar a influência da adição em contínuo de H_2O_2 na redução dos parâmetros atrás referidos. Para o efeito, recolheu-se amostras no final do tanque 15, e após o tanque 16A, sendo que o oxidante era adicionado no início do tanque 16. Numa fase final, foram realizados diversos estudos com a aplicação da reação de Fenton, de forma a avaliar as seguintes situações:

1. eficácia de tratamento do efluente após o tanque 5, ou seja, como pré-tratamento da etapa biológica;
2. eficácia de tratamento a montante do tratamento primário, ou seja, após o tanque de equalização, observando a influencia da etapa de sedimentação na remoção de contaminantes
3. observar a influência de diferentes condições operatórias como a temperatura, pH, concentração estequiométrica de peróxido de hidrogénio e razão mássica entre reagentes na eficiência do efluente à saída do tanque de homogeneização

Para efeitos de comparação foram recolhidas amostras da etapa final de fitorremediação. Paralelamente com os estudos de oxidação avançada, foi realizado um ensaio em reator

fechado com recurso a arejamento, para avaliar a sua eficácia em relação à redução de matéria orgânica e nutrientes, num período de 48 horas.

4.2 Fundamentos Teóricos sobre as alternativas estudadas

4.2.1 Processos de Oxidação química convencionais

O principal objetivo da oxidação química como alternativa de tratamento é promover a degradação/transformação por via oxidativa destas substâncias de caráter inorgânico e orgânico nouro tipo de substâncias, com menores índices de perigosidade, toxicidade e de uma forma geral muito menos inconvenientes para o meio ambiente. Em casos bem sucedidos, existe uma destruição total do contaminante inserido no efluente, o que torna estes processos de oxidação bastante vantajosos (Morais, 2021a). As principais aplicações da oxidação química em efluentes inserem-se nas áreas de:

- Controlo de odores provenientes do efluente
- Controlo dos níveis de sulfeto de hidrogénio
- Remoção de cor dos efluentes
- Desinfecção de agentes microbiológicos como bactérias e outros microrganismos
- Controlo de processos de expansão de biofilme e *biofouling*

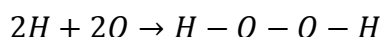
Os principais oxidantes em processos de oxidação química são o oxigénio, o ozono, o permanganato de potássio, compostos clorados e o peróxido de hidrogénio. Na Tabela 4-1 apresenta-se o potencial de oxidação de diferentes oxidantes. Estes métodos podem ser combinados com outras tecnologias de tratamento, de modo a serem atingidos os melhores resultados possíveis (Peters & Venkatadri, 1993).

Tabela 4-1 Potencial de oxidação de algumas espécies químicas utilizadas como agentes oxidantes (retirado de (Morais, 2021a))

Espécies Químicas	Potencial de Oxidação (V)
Flúor	3,03
Radical Hidroxilo	2,80
Oxigénio Atómico	2,42
Ozono	2,07
Peróxido de Hidrogénio	1,78
.....
Cloro	1,36
Oxigénio	1,23
Bromo	1,09
Iodo	0,54

A escolha do oxidante a aplicar depende do tipo de efluente a ser tratado, assim como os fatores de custo, compatibilidade com tratamentos, facilidade de manuseamento e eficácia (Morais, 2021a). O H₂O₂ apresenta-se como um líquido incolor, solúvel em água e é considerado um oxidante poderoso, com aplicações tratamento de vários tipos de poluentes de carácter orgânico e inorgânico. A atividade oxidante deste composto resulta da presença do segundo átomo de oxigénio na sua estrutura química, apresentado na Equação 4-1 (Woodard, 2006).

Equação 4-1 Reação de formação do peróxido de hidrogénio



A ligação simples entre os oxigénios presentes na molécula é fraca, e com o seu rompimento sujeita-se a formar radicais livres de hidroxilo ($\bullet OH$), como se apresenta na Equação 4-2.

Equação 4-2 Reação de rompimento do peróxido de hidrogénio em dois radicais livres hidroxilo



Uma particularidade destes radicais livres é que são mais poderosos como agentes oxidantes do que o próprio peróxido de hidrogénio, como apresentado na Tabela 4-1. Em

certas ocasiões, estes radicais reagem entre eles, enfraquecendo o potencial reativo. De acordo com (Peters & Venkatadri, 1993), industrialmente o H_2O_2 é aplicado de forma a:

- oxidação de cianeto a cianato, promovendo uma desintoxicação dos efluentes com este componente
- tratamento de efluentes que contem sulfitos e prata, através da conversão destes em sulfatos e complexos de prata precipitáveis
- remoção de compostos orgânicos como fenóis, gorduras e óleos.
- desinfecção de efluentes contra agentes microbiológicos potencialmente prejudiciais
- fornecimento de oxigênio, por dissociação molecular, a tecnologias de tratamento biológico, entre outros.

Comparando com a ozonização, os custos de instalação acabam por ser muito inferiores, pelo que se torna mais economicamente viável. No que se trata aos custos de operação e produção de lamas, apresenta valores mais reduzidos em ambos os parâmetros quando comparado com a aplicação de permanganato de potássio (Morais, 2021a). A oxidação com base em H_2O_2 é ineficiente quando aplicado a elevadas concentrações de contaminantes refratários, como compostos aromáticos clorados e compostos inorgânicos, além de poder torna-se potencialmente perigosa, caso não existam precauções com o seu manuseamento (Peters & Venkatadri, 1993).

4.2.2 Processos de Oxidação química avançados

Uma grande limitação da oxidação química convencional é a incapacidade de atuar diversos compostos presentes em efluentes industriais, alguns dos quais malignos em relação ao sistema endócrino de seres humanos e animais. Estes compostos, conhecidos como refratários, resistem à ação de agentes oxidantes, não sendo degradados de forma eficiente. De forma a contornar este problema, recorre-se ao uso de ou oxidantes mais poderosos, ou conjuga-se diversas técnicas de modo a criar processos mais capazes (Tchobanoglous et al., 2014). POA são um conjunto de procedimentos utilizados para tratamento de efluentes por oxidação com recurso a vários tipos de radicais livres, entre os quais o radical hidroxilo ($\bullet OH$). Estes são extremamente reativos, podendo oxidar bastantes compostos orgânicos de forma não específica, convertendo as moléculas orgânicas iniciais em pequenas moléculas inorgânicas de base, através de diversas

reações químicas. De forma a sintetizar efetivamente estes radicais livres, é necessário um oxidante primário, uma fonte de energia e catalisadores. A Tabela 4-2 **Error! Reference source not found.** apresenta alguns tipos de oxidante primário, fonte energética e catalisador necessário para a formação de radicais livres (Ashar, Afshan, et al., 2022).

Tabela 4-2 Tipos de oxidantes, fontes de energia e catalisadores aplicados para a formação de radicais livres

Oxidantes primários	Fontes de Energia	Catalisadores
Peróxido de Hidrogénio	Radiação ultravioleta	Óxido de titânio
Ozono		Ferro
Oxigénio		

Geralmente estes processos causam reduções elevadas nos parâmetros da CQO e do COT (Ashar, Afshan, et al., 2022). Muitos investigadores referem que esta tecnologia de tratamento consegue reduzir compostos orgânicos refratários associados a elevados níveis de CQO e COT entre 50% a 90% (Morais, 2005). Os vários processos de oxidação química avançada aplicados encontram-se divididos em dois grupos, tal como se apresenta na Tabela 4-3.

Tabela 4-3 principais tipos de processos de oxidação química avançada (Morais, 2005, 2021a)

HOMOGÉNEOS		HETEROGÉNEOS	
Sem irradiação	Com irradiação	Sem irradiação	Com irradiação
H ₂ O ₂ / Fe ²⁺ (Fenton)	H ₂ O ₂ / UV	Electro-Fenton	Cat./ H ₂ O ₂ / UV
O ₃	H ₂ O ₂ / Fe ²⁺ /UV (foto-Fenton)	Cat./ H ₂ O ₂ (tipo-Fenton)	Cat./ O ₂ / UV
O ₃ / H ₂ O ₂	O ₃ / UV		
	O ₃ / H ₂ O ₂ / UV		

Os processos homogéneos ocorrem em fase única, sendo que os heterogéneos recorrem a semicondutores catalisadores, que em conjunto com a radiação ultravioleta, permitem a formação de radicais hidroxilo. Além dos radicais $\bullet\text{OH}$, podem ser obtidos outros, mas não tão poderoso em termos oxidantes, por vários processos de oxidação (Morais, 2005), apresentados na Tabela 4-4.

Tabela 4-4 Diferentes processos de oxidação avançada e os respetivos radicais livres formados

Processo de oxidação	Radicais livres formados
Ozonização	$\text{HO}\bullet, \text{O}_2\bullet, \text{HO}\bullet_2, \text{O}_3\bullet, \text{HO}\bullet_3$
Ozono/Peróxido de hidrogénio	$\text{HO}\bullet, \text{O}_2\bullet, \text{HO}\bullet_2, \text{O}_3\bullet, \text{HO}\bullet_3$
Ozono/Ultravioleta	$\text{HO}\bullet,$
Peróxido de hidrogénio/Ultravioleta	$\text{HO}\bullet, \text{HO}\bullet_2$
Oxidação fotocatalítica	$\text{HO}\bullet, \bullet\text{O}_2^-$
Foto-Fenton	$\text{HO}\bullet,$
Reagente de Fenton	$\text{HO}\bullet,$
Ultrassons	$\text{HO}\bullet, \text{H}\bullet, \text{HO}\bullet_2$
Ultrassons/ H_2O_2	$\text{HO}\bullet$

Uma grande vantagem destes processos é serem destrutivos, isto é, os contaminantes são destruídos quimicamente em vez de sofrerem mudanças de fase (Morais, 2021a).

Reação de Fenton

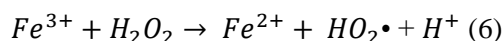
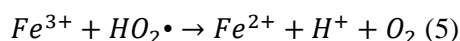
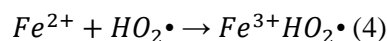
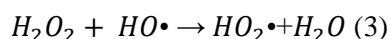
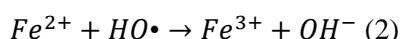
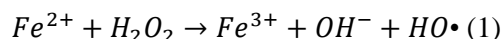
Tal como já tinha sido referido anteriormente, o H_2O_2 , embora sendo um forte oxidante, apresenta alguma ineficácia, especialmente no que diz respeito às baixas velocidades de reacção com certos contaminantes refratários em concentrações elevadas. De forma a facilitar a reacção, são aplicados em conjunto com o H_2O_2 sais de metais de transição, como sais de ferro, ou luz ultravioleta. Em 1894, H. J. H. Fenton observou pela primeira vez as propriedades oxidantes de uma solução de peróxido de hidrogénio e ferro solúvel,

com a vantagem significativa de não serem necessárias pressões altas ou elevadas temperaturas, fatores com elevado custo acrescido (Alves, 2021).

Mecanismos associados na reação de Fenton

A reação de Fenton origina uma série de reações químicas, demonstradas na Equação 4-3:

Equação 4-3 Reações químicas presentes ao longo do processo de Fenton. (retirado de (Alves, 2021; Morais, 2005))



Pelo que existem certos fatores condicionantes para a predominância das respectivas reações (Alves, 2021; Morais, 2005), sendo estes apresentados na Tabela 4-5.

Tabela 4-5 Fatores influenciáveis no processo de Fenton e as respectivas reações favorecidas (Alves, 2021; Morais, 2005)

Fatores	Reações Favorecidas
Excesso de íons Fe^{2+}	Reações 1 e 2
Excesso de H_2O_2 e meio ácido	Reações 1,3 e 4
Concentrações próximas de Fe^{2+} e H_2O_2	Reações 1,2,3 e 4

Fatores controlantes da reação de Fenton

Dentro da tecnologia da reação de Fenton, as que tem sido mais propensa a estudo como sendo mais influentes no desenvolvimento do processo são a razão mássica Fe^{2+}/H_2O_2 , a concentração de H_2O_2 , a temperatura do processo e o pH da solução a tratar (Morais, 2005).

pH

Em relação ao pH, variados estudos confirmam que o valor ótimo que permite a oxidação da maioria dos compostos orgânicos se situa entre o intervalo de 3 a 5, podendo ser elevado a zonas mais neutras da escala de pH para outros componentes (Morais, 2005). À medida que se atingem zonas de pH cada vez mais básicas, os íons Fe^{2+} transformam-se em espécies férricas coloidais que catalisam o H_2O_2 , em H_2O e oxigênio, sem formar radicais hidroxilo. Sem a formação destes agentes altamente reativos, como consequência direta, existe uma diminuição acentuada na eficiência do processo (Morais, 2005).

Temperatura

A velocidade a que se desenvolve a reação de Fenton depende da temperatura, sendo este aumento bastante significativo enquanto se percorre o intervalo de valores entre 5°C e 20°C até 30°C , diminuindo a sua atividade quando se atinge valores a partir dos 40°C (Morais, 2005). É importante mencionar que as reações que ocorrem ao longo do processo libertam bastante energia (reações exotérmicas), que por ação direta aumentam a temperatura a que o efluente se encontra. Este aumento da temperatura apresenta duas consequências:

- Aumento da energia cinética, o que promove um aumento na velocidade da reação
- Acelera a decomposição do H_2O_2 , diminuindo a quantidade disponível de oxidante para reagir

Concentração de ferro

Existe uma gama ótima de quantidade de catalisador a ser utilizado, que varia de acordo com o tipo de efluentes a serem tratados. O aumento gradual da concentração de $\text{Fe}(\text{II})$ permite maiores reduções de CQO, até um certo limite. Na prática deve ser usada uma concentração ótima com o objetivo de diminuir os custos em reagentes e minimizar a quantidade de Fe^{2+} precipitado (Morais, 2005).

Concentração de Peróxido de Hidrogénio

Com o aumento da quantidade de H_2O_2 adicionada, na presença do catalisador, geralmente ocorre uma diminuição do carbono orgânico dissolvido. Esta diminuição deve-se devido à oxidação instantânea, que se dá a uma velocidade maior nos instantes

iniciais. Quanto maior for a quantidade de H₂O₂ a adicionar, mais rápida é a degradação dos compostos, até um limite (conversão máxima), que apenas traz vantagens em termos de velocidade a que a reação se efetua. Quando se adiciona o H₂O₂, existe um escurecimento da água residual, tornando-se progressivamente mais clara à medida que a reação surte efeito (Morais, 2005).

Precipitação na reação de Fenton

Esta precipitação ocorre pela combinação de matéria orgânica com óxidos de ferro, complexos organometálicos insolúveis, que permite a redução da CQO. Um problema desta reação assenta nas quantidades de lamas formadas, devido à precipitação destes complexos. No entanto pode ser controlado, através da recuperação e reciclagem do ferro (Morais, 2005).

Vantagens e limitações do Processo Fenton

Na Tabela 4-6 encontram-se as principais vantagens e limitações associadas ao processo Fenton.

Tabela 4-6 Vantagens e Limitações associadas à aplicação do processo Fenton

Vantagens	Limitações
Custos de instalação mais baixos	Produção elevada de lamas
Equipamento simples e de dimensão reduzida	Elevadas % de remoção maioritariamente em gamas acídicas
Monitorização do processo de diferentes formas	Requer neutralização do pH para precipitação completa
Não necessita de altas temperaturas/pressões	Dificuldade acrescida na aplicação do conceito à escala industrial
Redução da toxicidade de efluentes como pré-tratamento, conjugando-se com tratamento biológico, por melhoria da biodegradabilidade do efluente	

Métodos de monitorização da reação de Fenton

De forma a controlar a reação, é necessário que o operador seja capaz de monitorizar a mesma, através da observação de parâmetros específicos. Entre os métodos com maior

aplicação, encontram-se a monitorização do COT e do potencial de oxidação-redução (ORP), utilizando um eléctrodo de ORP (Alves, 2021). Para o primeiro, quanto menor for o valor obtido em relação ao COT, maior a oxidação. Para o ORP, quanto maior for o valor de ORP, maior a quantidade de radicais hidroxilo presentes, originando uma velocidade de reacção máxima.

5 Resultados e Discussão

Este capítulo procura apresentar os principais resultados obtidos ao longo da realização deste trabalho, uma discussão sobre os mesmos e as sugestões para possíveis trabalhos futuros.

5.1 Resultados obtidos e discussão

5.1.1 Caracterização inicial do efluente e avaliação do tratamento global

De forma a entender os principais pontos fortes e fragilidades da ETAR, foi realizada uma caracterização inicial do efluente de entrada., assim como a avaliação do processo de tratamento ao longo de três pontos. Estes locais (entrada do efluente no tanque 1, saída do tanque 5 e saída do tanque 16A) foram escolhidos por corresponderem ao efluente inicial e às diferentes fases (primária e secundária) de tratamento. Todos os procedimentos de análise apresentam-se no Anexo A (A.1 a A.7) e os dados para representação gráfica encontram-se apresentados no Anexo B.

Azoto total

Os níveis de azoto total, como foi apresentado na Tabela 3-16, apresentam valores superiores aos estipulados para descarga (15 mg/L). Na Figura 5-1 apresenta-se a evolução do parâmetro do azoto total, ao longo dos três pontos de recolha, no período de análise (16, 22 e 29 de março).

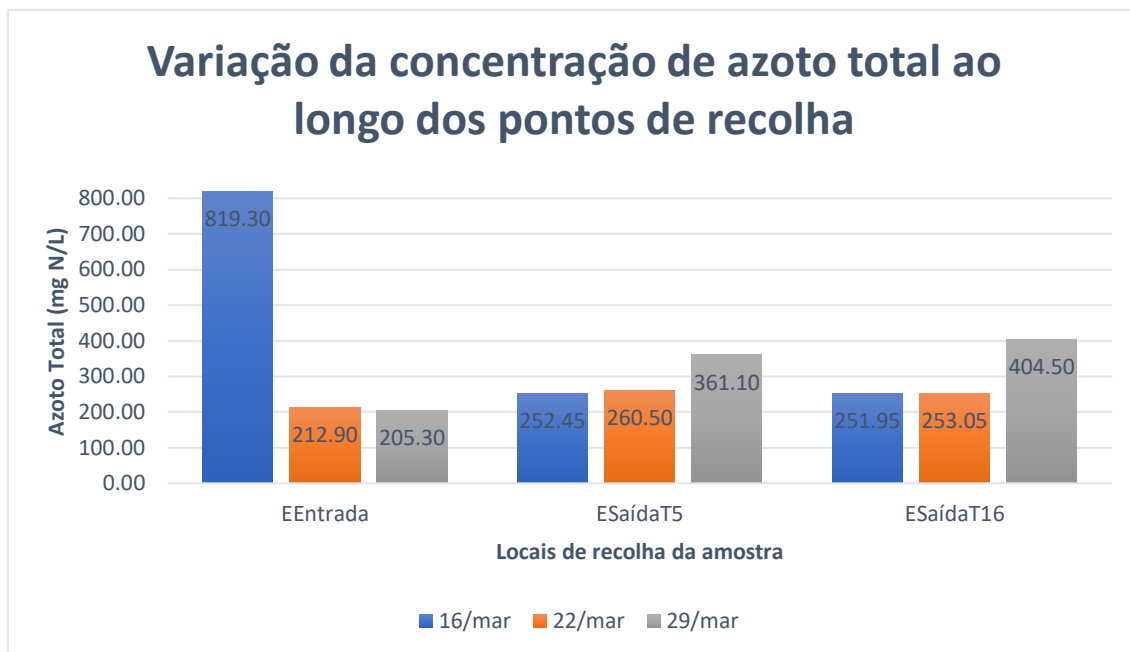


Figura 5-1 Variação da concentração de azoto total ao longo dos pontos de recolha

Analisando os dados, pode-se verificar que durante o período de análise a ETAR não foi capaz de assegurar um tratamento eficiente dos níveis de azoto total. O valor de entrada para o dia 16 de Março resulta de uma extrapolação da curva de calibração apresentada no Anexo A.4. Para este efeito, pode-se deduzir que os valores se apresentam aproximadamente constantes para este parâmetro ao longo do tratamento efetuado, e acima dos valores estabelecidos na Tabela 3-15 (15 mg/L).

Cr (III)

De acordo com a Tabela 3-16, o parâmetro Cr (III) atinge frequentemente valores abaixo do limite de emissão estipulado para as amostras analisadas pela empresa (2 mg Cr/L). Na Figura 5-2 apresentam-se os valores de Cr (III) obtidos para os diferentes pontos de recolha estipulados, nos diferentes dias de análise.

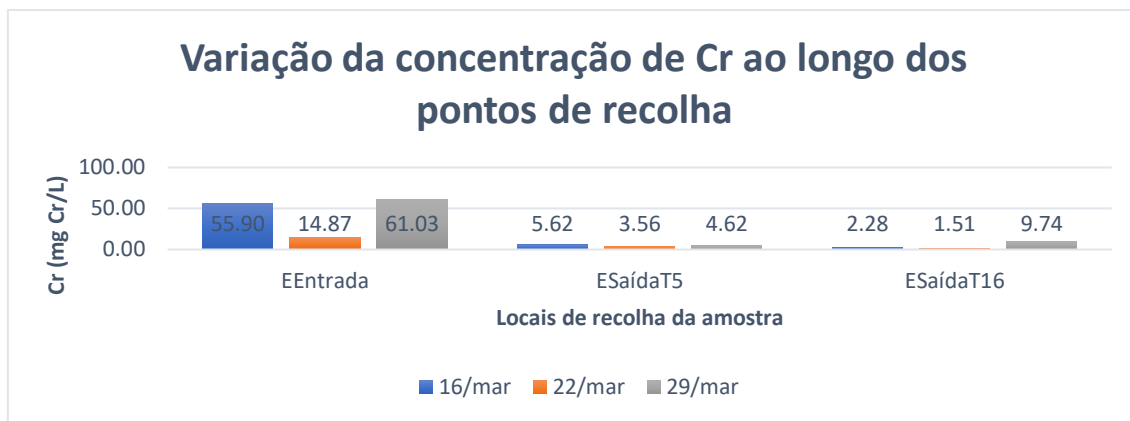


Figura 5-2 Variação da concentração de Cr ao longo dos pontos de recolha

Por análise dos dados pode-se observar que o efluente à saída do tanque 16A apresenta concentrações inferiores (1,51 a 9,74 mg Cr/L) quando comparado com o efluente proveniente da fábrica (14,87 a 61,03 mg Cr/L). Pode ser entendido também que a vasta maioria da remoção realizada em relação a este parâmetro é efetuada no tratamento primário. Após isto ocorre uma diminuição mais ligeira deste parâmetro, até à saída do tanque 16A, geralmente para valores abaixo dos estabelecidos na Tabela 3-16 (2 mg Cr/L). Pode ser retirado que esta estação de tratamento se encontra bem equipada para lidar com elevadas concentrações de Cr (III).

COT

Na Figura 5-3 apresenta-se a evolução do parâmetro COT, ao longo dos diferentes pontos de recolha, nos diferentes dias de análise.

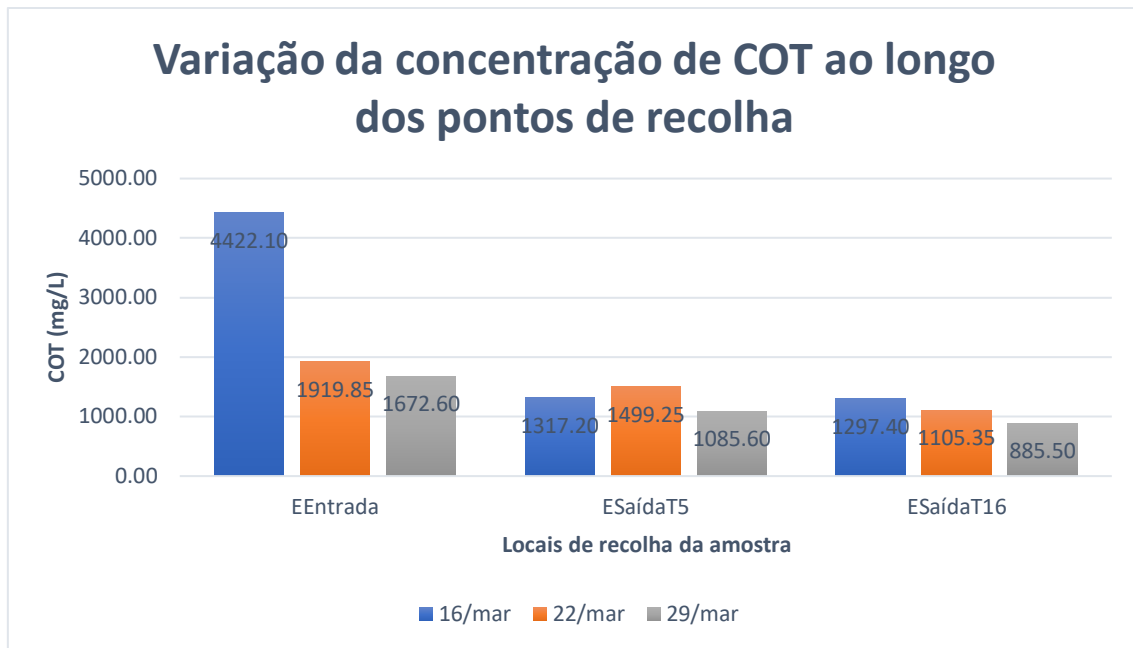


Figura 5-3 Variação da concentração de COT ao longo dos pontos de recolha

Por análise dos dados observa-se que o efluente à saída do tanque 16A apresenta concentrações inferiores (885,5 a 1297,4 mg/L) quando comparado com o efluente proveniente da fábrica (1672,6 a 4422,1 mg/L). Tal como aconteceu no caso do azoto total, o valor de entrada do dia 16 de março resultou da extrapolação da curva de calibração do equipamento, para a curva de calibração apresentada no Anexo A.4. Pode-se concluir que esta estação de tratamento é capaz de degradar o parâmetro em estudo.

CQO

Na Figura 5-4 pode-se observar a evolução do parâmetro CQO, ao longo dos diferentes pontos de recolha, nos diferentes dias de análise.

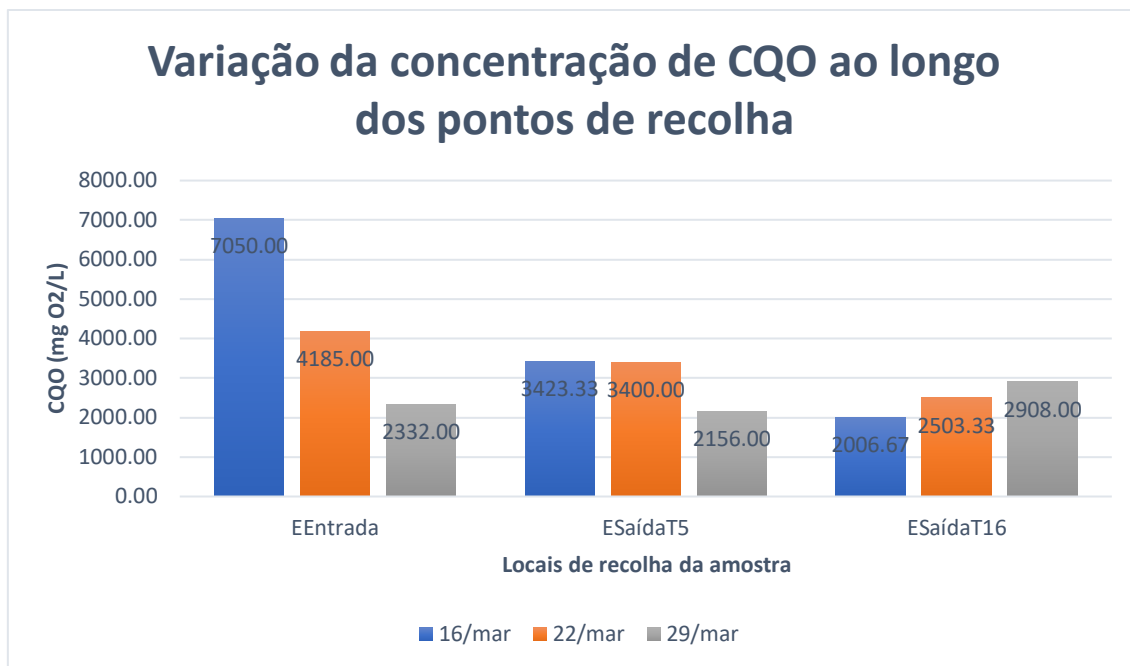


Figura 5-4 Variação da concentração de CQO ao longo dos pontos de recolha

Após interpretação dos dados, é possível verificar que os valores de CQO apresentam valores mais baixos à saída do tanque 16A (2006,67 a 2908,0 mg O₂/L) quando comparados com o efluente de entrada proveniente da fábrica (2332,0 a 7050,0 mg O₂/L). No entanto, estes valores apresentam-se todos acima dos valores limites de descarga estipulados na Tabela 3-15. O tratamento neste período mostrou-se eficiente em termos de redução de CQO, mas não foi capaz assegurar os valores recomendados (300 mg O₂/L) para descarga.

pH

Na Figura 5-5 apresenta-se a evolução do parâmetro pH, ao longo dos diferentes pontos de recolha, nos diferentes dias de análise.

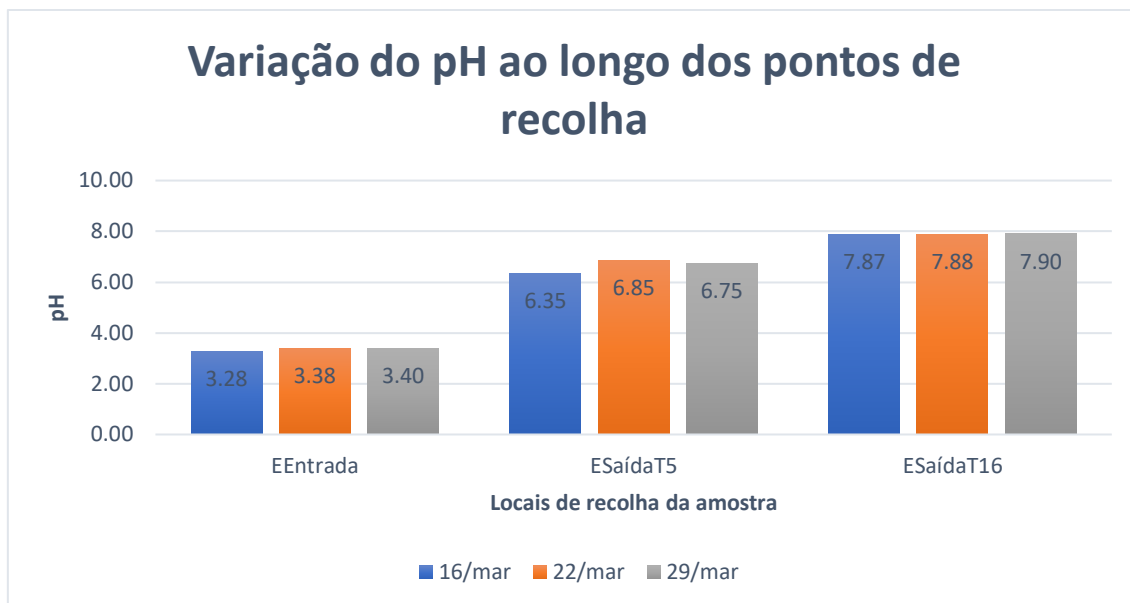


Figura 5-5 Variação do pH ao longo dos pontos de recolha

Como se pode observar, em todos os três tanques onde foram recolhidas amostras consegue-se observar que existe uma tendência constante para os valores de pH. Estes valores não ultrapassam os limites estabelecidos pela licença de descarga de águas em solos (6 a 9).

SST

De acordo com a Tabela 3-16, o parâmetro do SST atinge frequentemente valores abaixo do limite de emissão estipulado para as amostras analisadas pela empresa (100 mg/L). Na Figura 5-6 apresenta-se a evolução deste parâmetro, ao longo dos diferentes pontos de recolha, nos diferentes dias de análise.

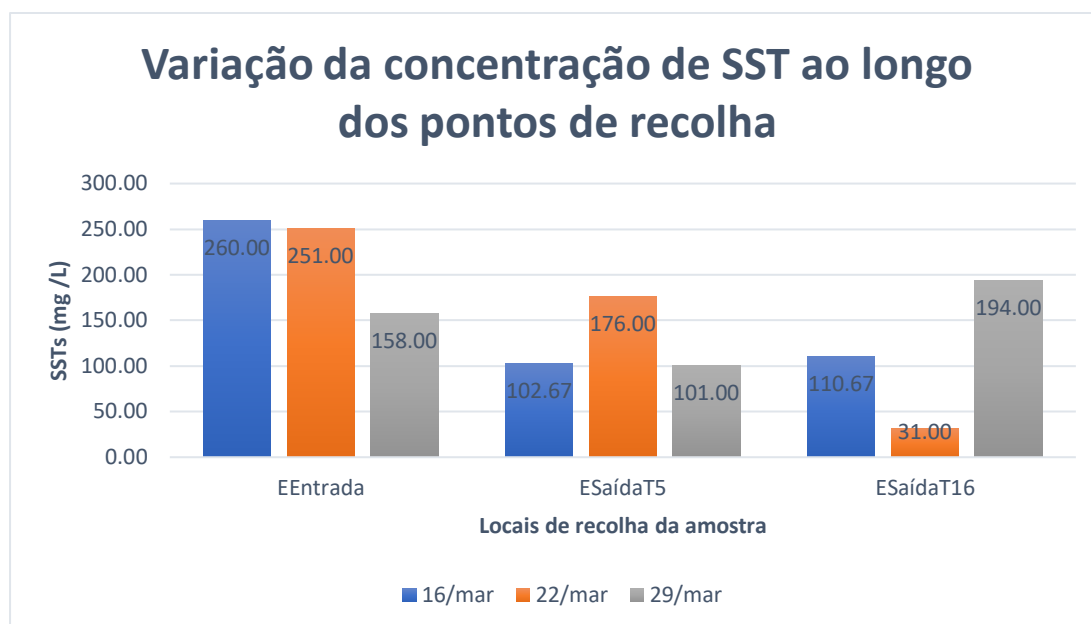


Figura 5-6 Variação da concentração de SST ao longo dos pontos de recolha

Pela análise dos dados pode-se reparar que existe uma quantidade considerável de SSTs à entrada do tratamento (158,0 a 260,0 mg/L) e à sair do tanque 16 ocorre uma redução dos mesmos (31,0 a 194,0 mg/L). No caso do dia 29 de março os valores ultrapassaram os valores limites de descarga, mas acredita-se que se trate de uma situação esporádica. O tratamento da ETAR em relação a sólidos totais neste período é eficiente, mas passível de melhorias.

Eficiência global do tratamento desde o efluente bruto até à saída do tanque 16

Na Tabela 5-1 encontram-se as percentagens de remoção obtidas para os diferentes níveis de tratamento estudados.

Tabela 5-1 Percentagens de remoção obtidas para os diferentes níveis de tratamento estudados

% de remoção	16 março		22 março		29 março	
	Primário	Secundário	Primário	Secundário	Primário	Secundário
Azoto	69	0	*	3	*	*
Cr (III)	90	59	76	58	92	*
COT	70	2	22	26	35	18
CQO	51	41	19	26	8	*
SSTs	61	*	30	82	36	*

*Sem efeito na redução do parâmetro analisado.

Por análise dos dados, percebe-se que no período de análises a maioria dos contaminantes são removidos ao longo do tratamento primário. O tratamento secundário atua na maior parte das vezes como um complemento interessante na remoção de Cr (III) e sólidos totais, mas é incapaz de atuar para a redução de COT, CQO e azoto. Infere-se que o tratamento secundário não acrescenta muito ao tratamento neste efeito. Na Figura 5-7 encontra-se demonstrado graficamente as percentagens de remoção globais da ETAR associadas aos diferentes parâmetros.

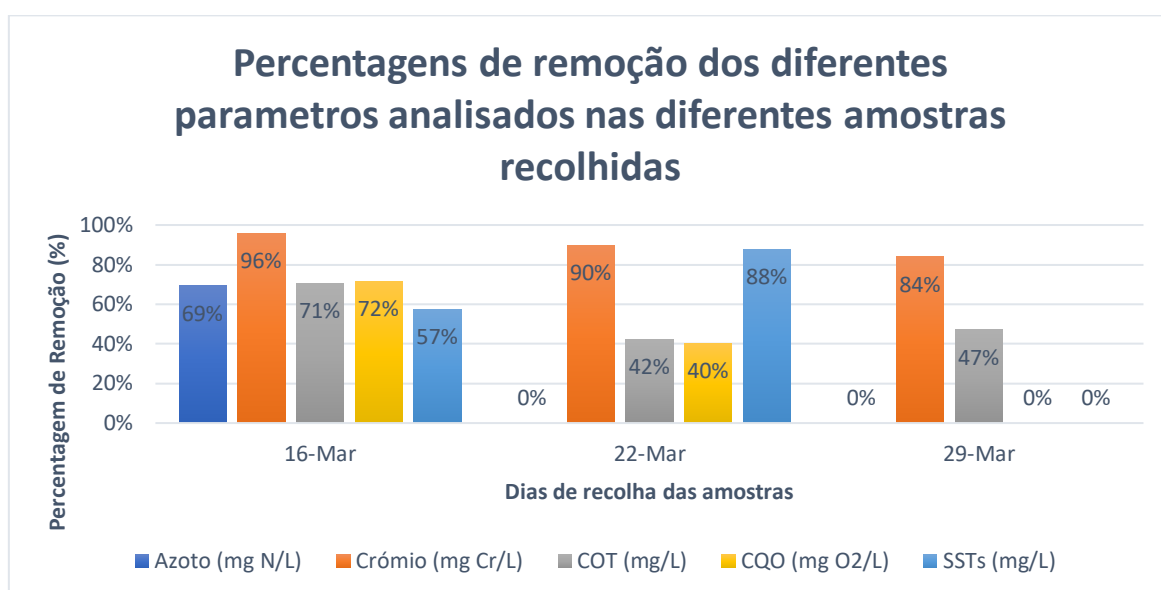


Figura 5-7 Percentagens de remoção dos diferentes parâmetros analisados nas diferentes amostras recolhidas

Pela análise dos dados pode ser observado que todos os parâmetros dentro deste período de análises foram reduzidos ao longo do tempo com exceção do azoto total. No caso do Cr e SST as reduções são bastante elevadas, ao ponto de assegurar frequentemente o cumprimento dos valores estabelecidos para descarga (100 mg/L e 2 mg Cr/L), e no caso da CQO, apesar de significativas, não são suficientes para assegurar a descarga dos valores da licença (300 mg O₂/L).

5.1.2 Avaliação extensiva do tratamento da ETAR

Após a caracterização inicial do efluente, foi realizado um período de observação mais aprofundado na ETAR. Para o efeito foram recolhidas amostras antes e após o tanque de equalização, e no final do campo de fitorremediação, de modo a avaliar se a zona de

tratamento terciário trazia algum benefício em termos de tratamento dos parâmetros de maior problemática. Todos os procedimentos para esta etapa foram realizados de acordo com os apresentados no Anexo A e os dados para representação gráfica encontram-se apresentados no Anexo C.

Azoto Total

Na Figura 5-8 apresenta-se a evolução do parâmetro azoto total, ao longo dos diferentes pontos de recolha, nos diferentes dias de análise.

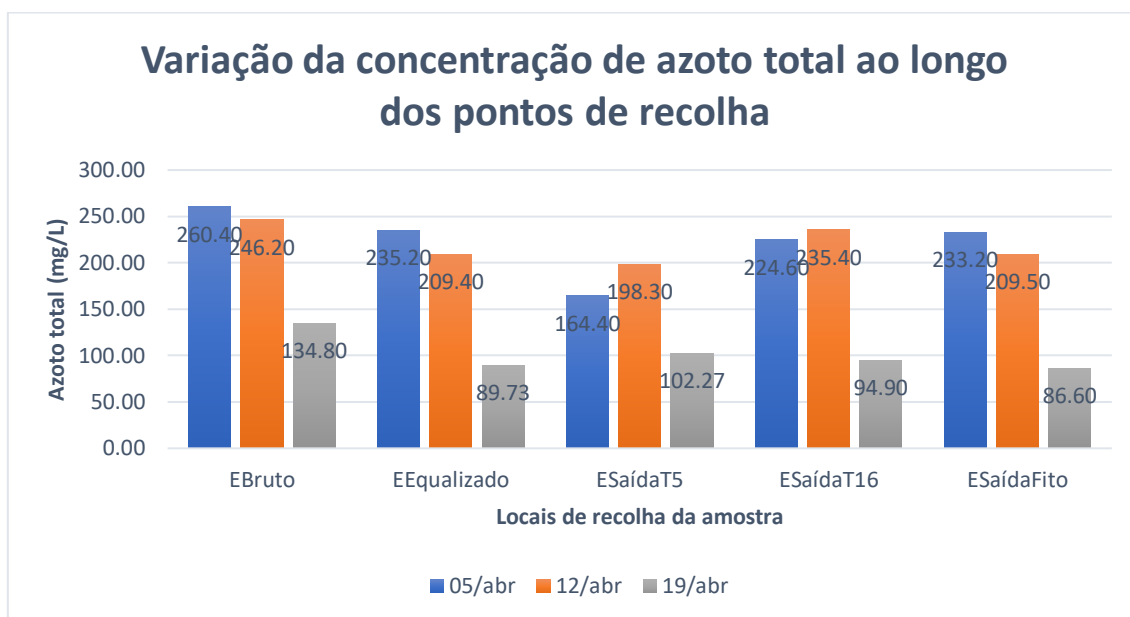


Figura 5-8 Variação da concentração de azoto total ao longo dos pontos de recolha

Por análise dos dados, é possível entender que ao longo do processo de tratamento, existe uma descida dos níveis de concentração de azoto total do efluente equalizado (89,73 a 235,20 mg/L) até ser descarregada no final da zona terciária (86,60 a 233,20 mg/L). No entanto, esta descida é tão pequena que se pode considerar aproximadamente constante ao longo do tempo. Esta concentração constante ultrapassa os valores de descarga estipulados na Tabela 3-15 (15 mg/L).

COT

Na Figura 5-9 apresenta-se a evolução do parâmetro COT, ao longo dos diferentes pontos de recolha, nos diferentes dias de análise.

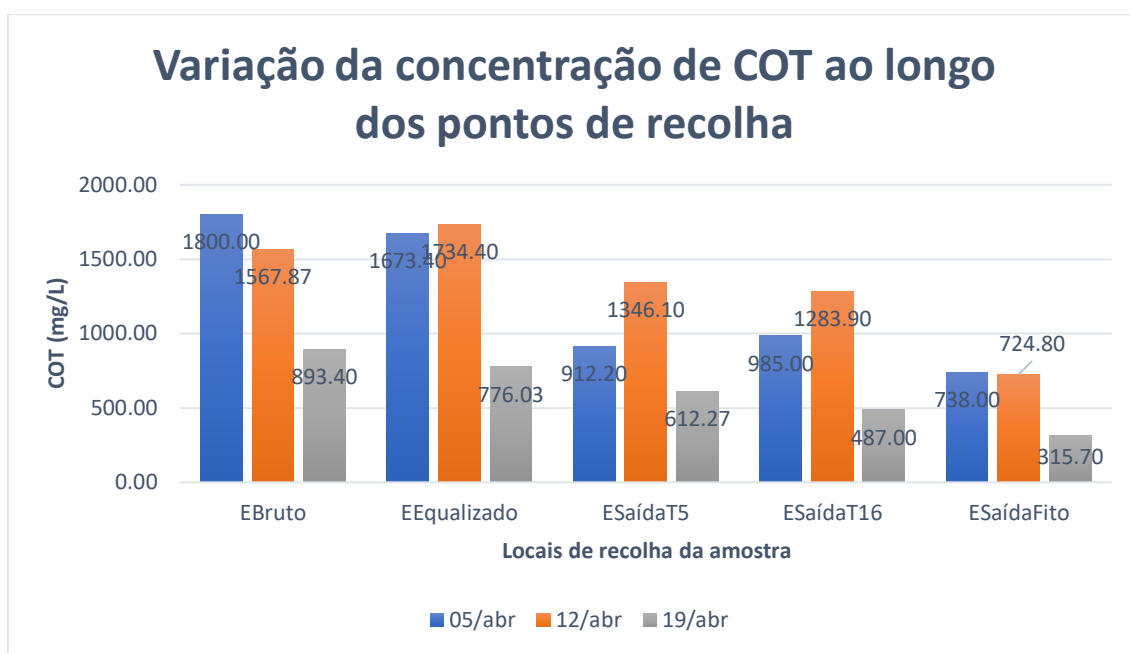


Figura 5-9 Variação da concentração de COT ao longo dos pontos de recolha

Por análise da figura, pode-se observar que existe uma descida da concentração de COT desde a saída do tanque de equalização (776,03 a 1734,40 mg/L) até à descarga após fitorremediação (315,70 a 738,0 mg/L). Isto permite concluir que a remoção deste parâmetro é relativamente eficiente ao longo de todas as etapas do tratamento. Para este componente, a fitorremediação final acaba por ser um complemento bastante interessante.

CQO

Na Figura 5-10 apresenta-se a evolução do parâmetro CQO, ao longo dos diferentes pontos de recolha, nos diferentes dias de análise.

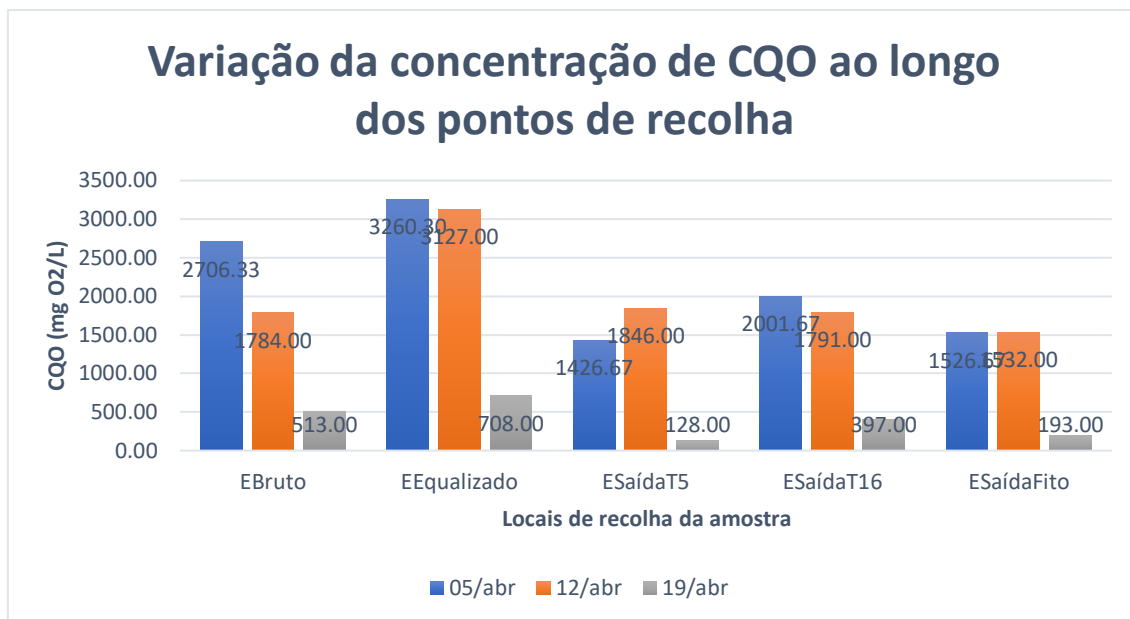


Figura 5-10 Variação da concentração de CQO ao longo dos pontos de recolha

Por interpretação dos dados, observa-se que existe uma descida dos níveis de CQO, desde a saída do tanque 1 (708,0 a 3260,33 mg O₂/L) à saída do tanque 5 (128,0 a 1846,0 mg O₂/L). No entanto, esta remoção torna-se mínima após o tanque 5, sendo os valores aproximadamente constantes ao longo dos diferentes estágios de tratamento, apenas reduzindo ligeiramente na etapa de fitorremediação terciária (193 a 1532,0 mg O₂/L). Tal como se tinha reparado no parâmetro COT, a fitorremediação apresenta benefícios no tratamento deste parâmetro. No entanto, durante este período de análises, a sua ação não foi suficiente para alcançar os limites de emissão (300 mg O₂/L) estabelecidos na Tabela 3-15, com exceção do dia 19 de abril.

Eficiência global do tratamento na zona de fitorremediação

Na Tabela 5-2 encontram-se as percentagens de remoção obtidas para os diferentes níveis de tratamento estudados nesta fase, sendo 0 definido como o processo de equalização e 1,2 e 3 como tratamento primário, secundário e terciário, respetivamente.

Tabela 5-2 Percentagens de remoção (não cumulativas) obtidas para os diferentes níveis de tratamento estudados

% de remoção	5 abril				12 abril				19 abril			
	0	1	2	3	0	1	2	3	0	1	2	3
Azoto	10	30	*	*	15%	5	*	11	33	*	7	9
COT	7	45	*	25	*	22	5	44	13	21	20	35
CQO	*	56	*	24	*	41	3	14	*	82	*	51

*Sem efeito na redução do parâmetro analisado.

Analisando os dados presentes, pode-se observar que o processo de equalização permite reduzir a concentração dos parâmetros azoto total (10 a 33%) e COT (7 a 13%), ocorrendo permanência dos valores da CQO. Pode ser também visto que o período de análise o tratamento terciário possuiu melhores tendências de redução de parâmetros quando comparado com o tratamento secundário. Daqui pode-se concluir que o tratamento secundário durante este período de análises apresentou dificuldades na redução de contaminantes. Em relação ao azoto, este valor encontra-se aproximadamente constante ao longo de todo o tratamento. Na Figura 5-11 apresenta-se as percentagens de remoção associadas aos diferentes parâmetros.

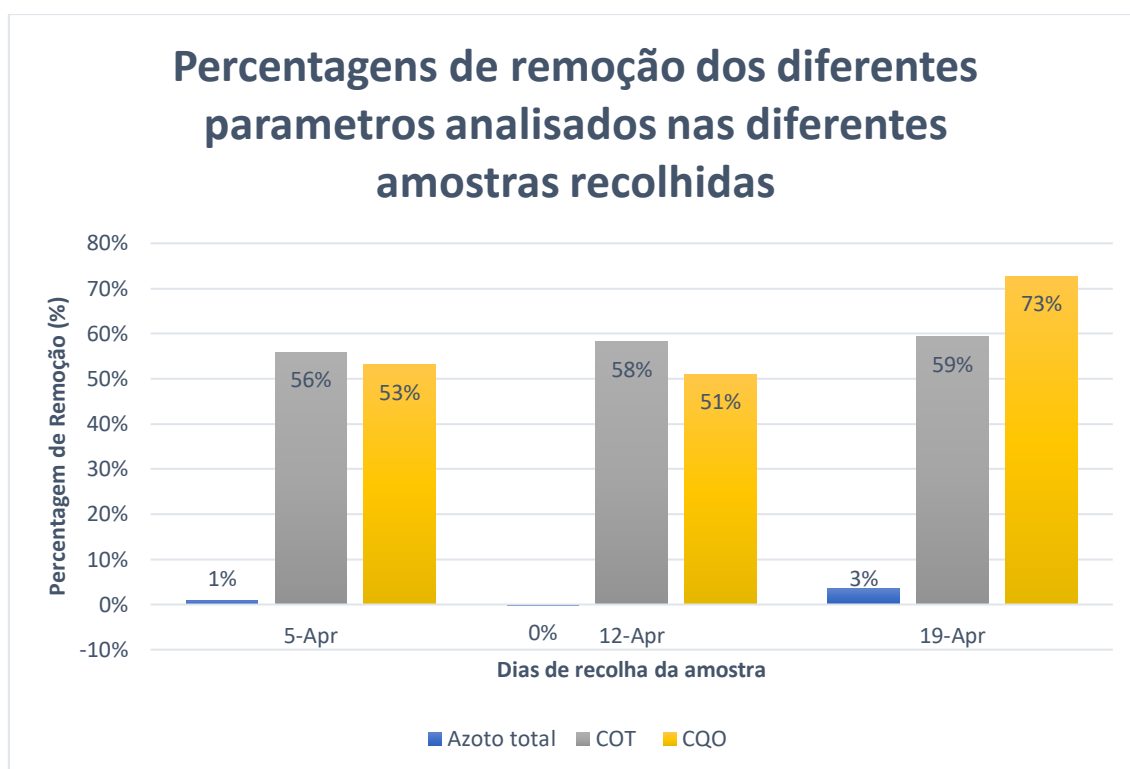


Figura 5-11 Percentagens de remoção dos diferentes parâmetros analisados nas diferentes amostras recolhidas

Por análise da figura, podemos retirar que mesmo com adição da zona de tratamento terciário, não existe qualquer alteração nos níveis de azoto total (1 a 3%). Além disso, foram atingidas redução de concentrações de CQO até 73% e COT até 59%. Apesar destes resultados, a ETAR com adição da zona de fitorremediação não conseguiu neste período atingir os valores estabelecidos para descarga no parâmetro CQO (150 mg O₂/L).

5.1.3 Influencia da adição de H₂O₂ no tanque 16

Os dados utilizados para representação gráfica dos resultados encontram-se no Anexo D. Foi adicionado H₂O₂ a 50% v/v diluído a uma taxa de 1,5 a 2 litros por hora durante um período de 3 semanas.

Azoto Total

Na Figura 5-12 apresenta-se a evolução do parâmetro de azoto total, ao longo dos tanques 16 e 16A após adição de H₂O₂, no período de análise.

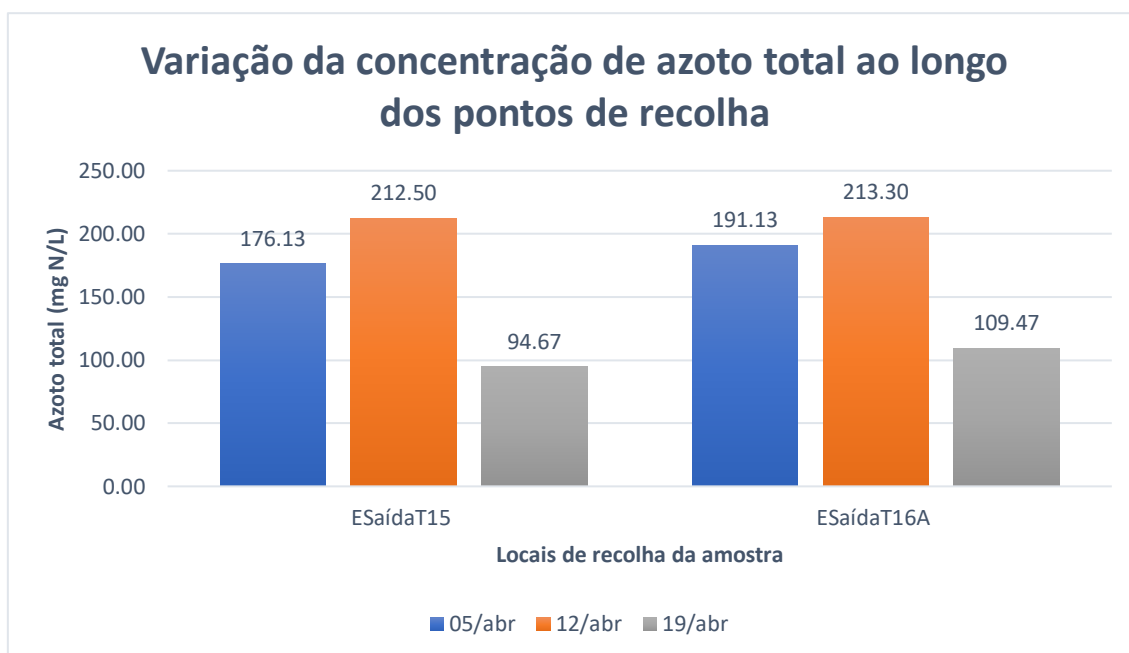


Figura 5-12 Variação da concentração de azoto total ao longo dos pontos de recolha

Como se pode observar, os resultados à saída do tanque 16 (94,67 a 212,50 mg/L) são muito semelhantes aos obtidos à saída do tanque 16A (109,47 a 213,30 mg/L). A adição de H₂O₂ durante este período de tempo não influenciou a redução do azoto total.

COT

Na Figura 5-13 apresenta-se a evolução do parâmetro COT, após adição de H₂O₂, ao longo dos tanques 16 e 16A, nos diferentes dias de análise.

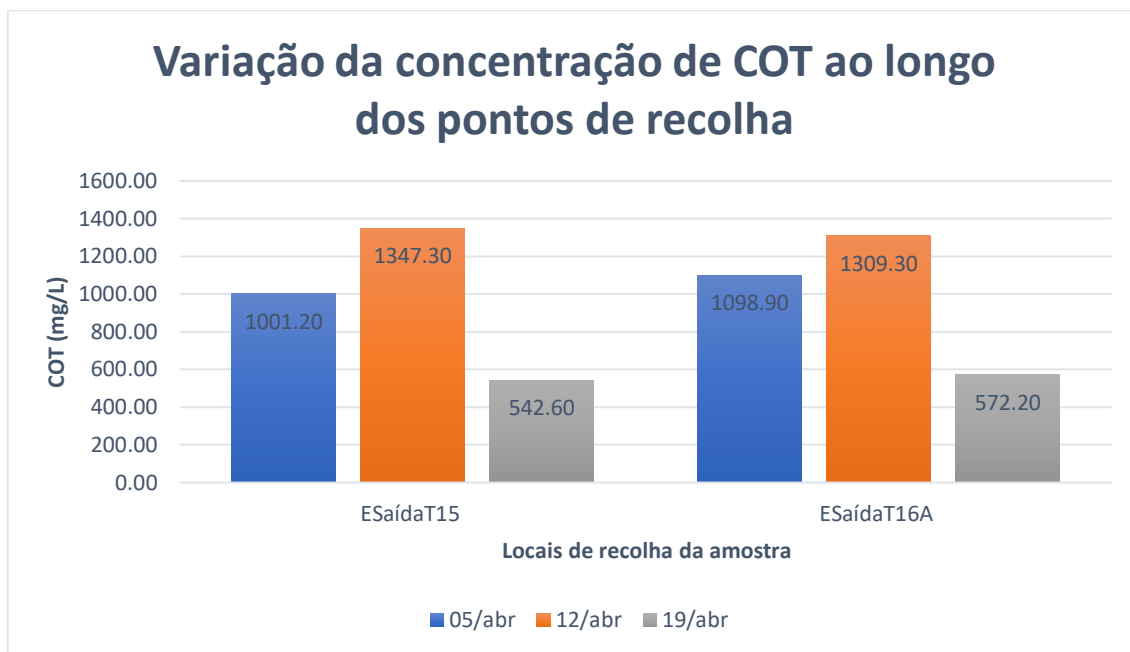


Figura 5-13 Variação da concentração de COT ao longo dos pontos de recolha

Pela análise da figura, observa-se que tal como aconteceu no parâmetro do azoto total, os valores de COT à saída do tanque 15 (542,60 a 1347,30 mg/L) são aproximadamente equivalentes aos na saída do tanque 16A (572,5 a 1309,30 mg/L). A adição do H₂O₂ durante este período de tempo e nestas condições não trouxe qualquer redução para este parâmetro.

CQO

Na Figura 5-14 apresenta-se comportamento do parâmetro CQO, após adição de H₂O₂, ao longo dos tanques 16 e 16A, nos diferentes dias de análise.

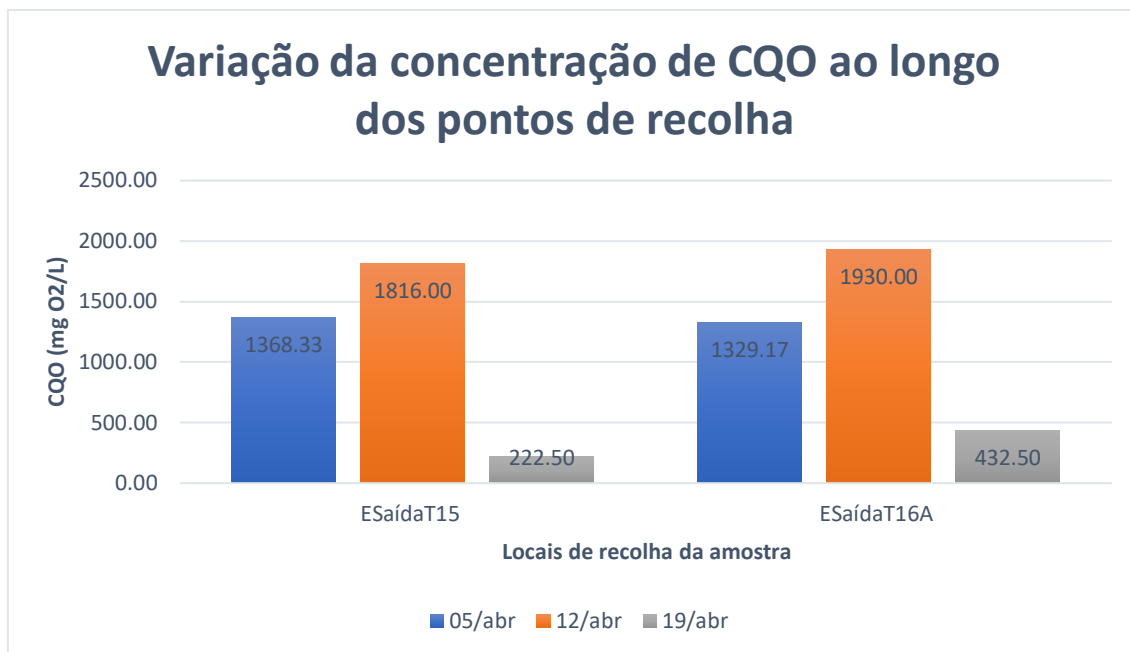


Figura 5-14 Variação da concentração de CQO ao longo dos pontos de recolha

Pela análise da figura, pode-se observar que também se apresenta para a CQO um comportamento idêntico aos parâmetros estudados do azoto total e do COT. As concentrações à saída do tanque 15 (222,5 a 1816,0 mg O₂/L) são bastante próximas das obtidas na saída do tanque 16A (432,5 a 1930,0 mg O₂/L). Tal como foi observado nos parâmetros anteriores, a adição do H₂O₂ nestas condições e durante este período não trouxe reduções do contaminante estudado.

Avaliação da influência da adição de H₂O₂ ao longo do tanque 16

Na Figura 5-15 encontra-se demonstrado graficamente as percentagens de remoção associadas aos diferentes parâmetros.

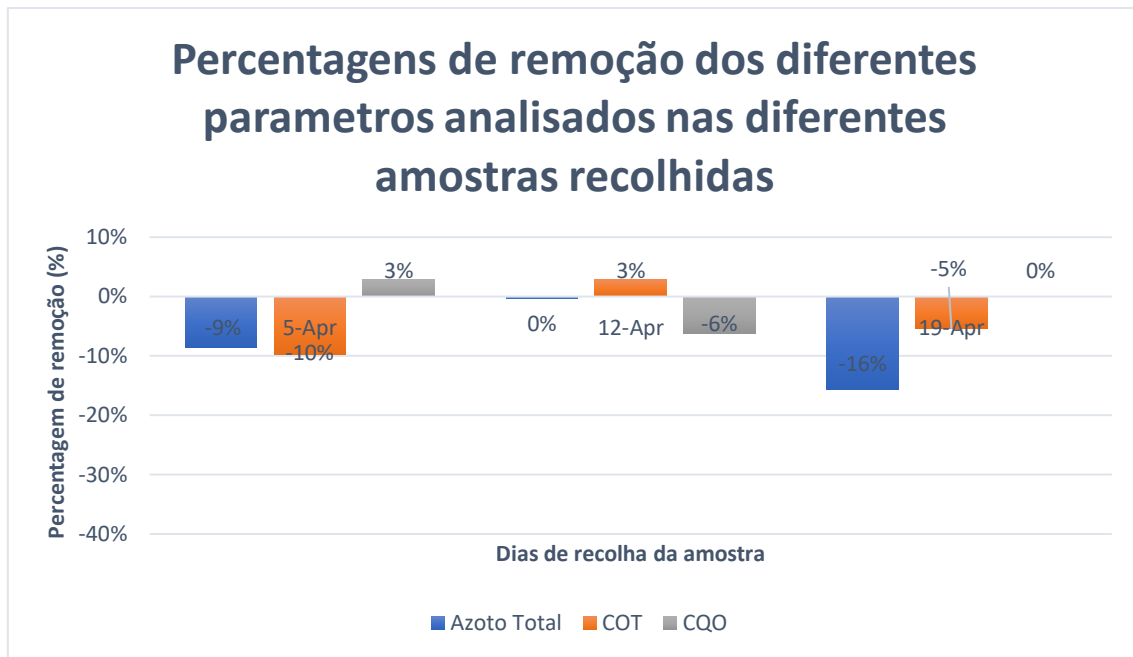


Figura 5-15 Percentagens de remoção dos diferentes parâmetros analisados nas diferentes amostras recolhidas

Por interpretação dos dados, a adição de H₂O₂ neste período não teve qualquer efeito na remoção dos componentes em análise, considerando-se estes valores aproximadamente constantes. Podem existir diversas explicações para a adição deste oxidante no tanque 16, sendo elas:

- Elevados tempos de reação necessários para que ocorra reação de degradação, e o tanque atual pode não assegurar o tempo de retenção durante este período de tempo para ocorrer a reação
- O pH do efluente no tanque 16 (aproximadamente 8) pode favorecer a decomposição do H₂O₂ em água, reduzindo a aplicabilidade do mesmo como agente oxidante
- Concentrações insuficientes de oxidante aplicadas.

5.1.4 Arejamento em reator

De forma a observar de que forma o arejamento com ar influenciava a degradação dos diferentes parâmetros analisados, recorreu-se a um teste experimental, demonstrado na Figura 5-16.



Figura 5-16 Instalação experimental de arejamento prolongado

O procedimento consistiu na adição de ar comprimido por via de um tubo a pressões reduzidas (inferiores a 0,1-0,2 bar, controlado com recurso a um regulador de pressão (Figura 5-17)), durante um período de 48 horas. Este intervalo foi escolhido pois a pressões mais elevadas era impossível reter o efluente no sistema desenvolvido. Os dados utilizados para representação gráfica encontram-se apresentados no Anexo E.



Figura 5-17 Regulador de pressão de ar comprimido aplicado no arejamento

CQO

A Figura 5-18 demonstra a evolução dos valores de CQO ao longo do tempo a que o efluente foi sujeito a arejamento no reator.

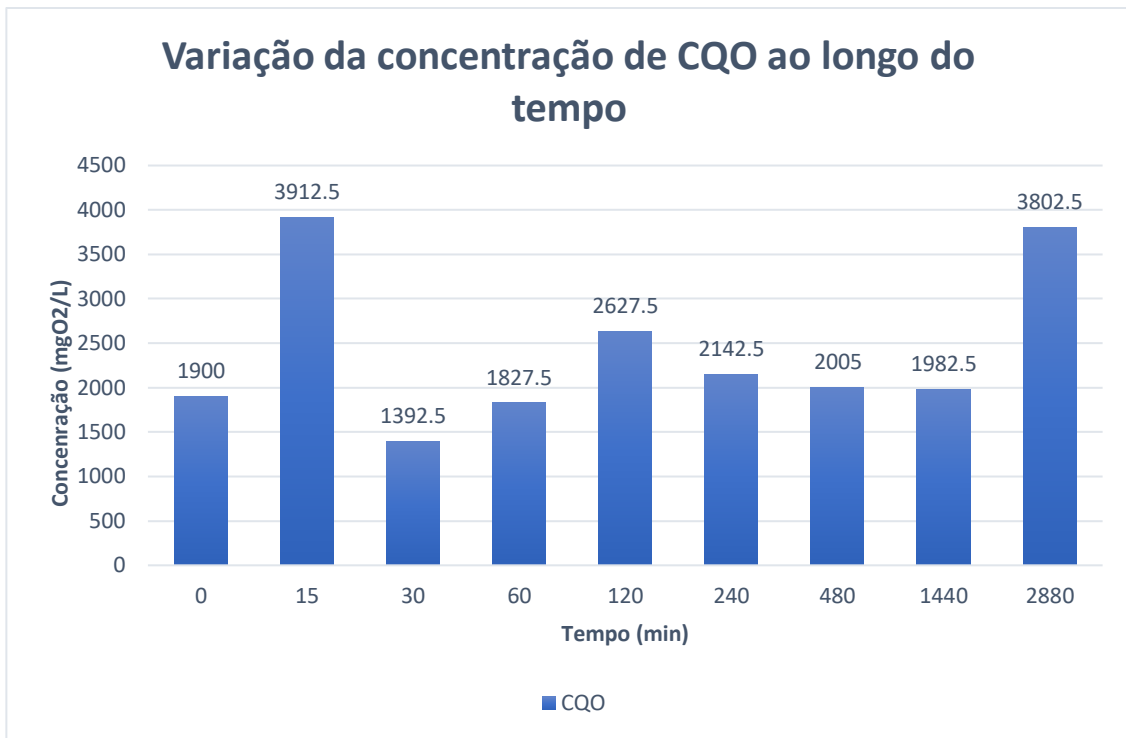


Figura 5-18 Variação da concentração de CQO ao longo do tempo

A adição de uma etapa de arejamento durante o período de 48h não permitiu a redução da CQO no que toca à remoção deste contaminante, considerando-se este aproximadamente constante (1900 mg O₂/L na amostra inicial a 1982,5 mg O₂/L no final do tratamento). As amostras após 15 minutos e 2880 minutos foram excluídas por se apresentarem muito longe da média.

Azoto Total

A Figura 5-19 demonstra a evolução dos valores obtidos para a concentração de azoto total ao longo do tempo a que o efluente foi sujeito a arejamento no reator.

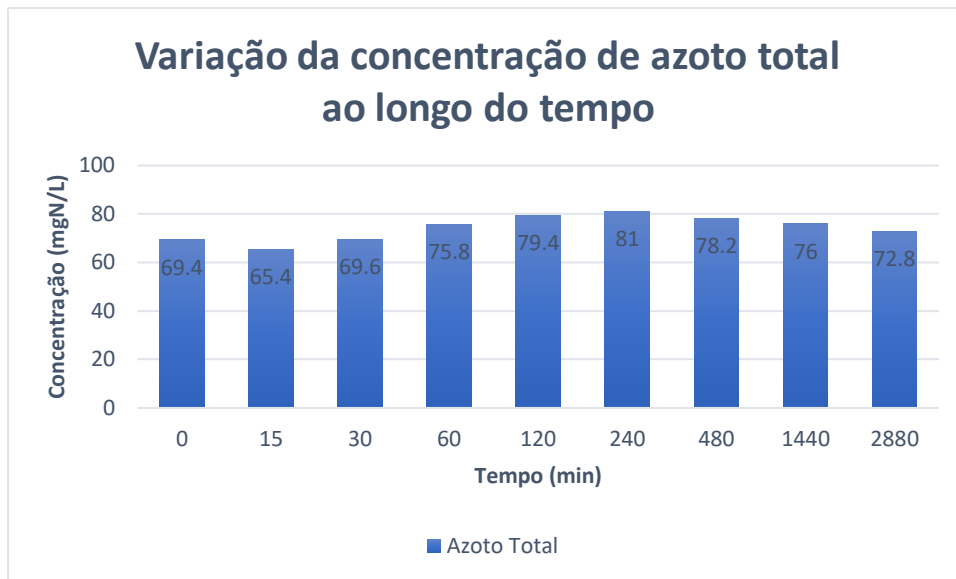


Figura 5-19 Variação da concentração de azoto total ao longo do tempo

Como se pode observar, o parâmetro de azoto permanece aproximadamente constante (69,4 mg/L na amostra inicial a 72,8 mg/L no final do tratamento). Tal como aconteceu com o parâmetro da CQO, pode-se constatar que esta etapa de arejamento não apresentou qualquer influencia para a degradação dos componentes no efluente.

CT E COT

A Figura 5-20 demonstra a evolução dos valores de CT e COT ao longo do tempo a que o efluente foi sujeito a arejamento no reator.

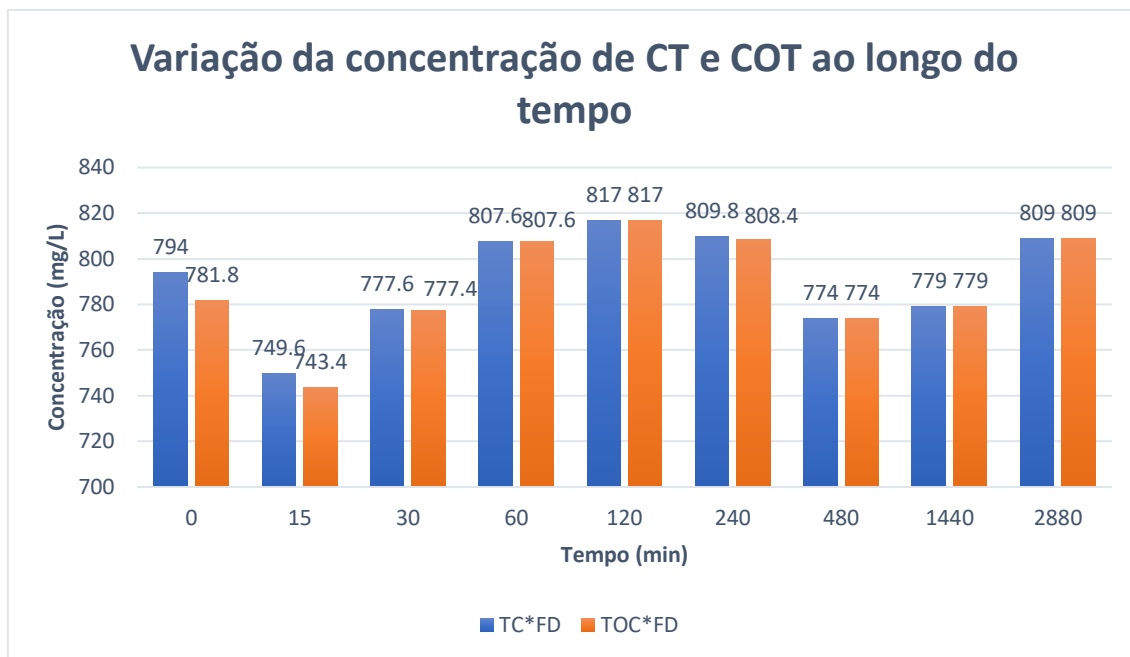


Figura 5-20 Variação da concentração de CT e COT ao longo do tempo

Tal como aconteceu nos restantes parâmetros analisados, as concentrações de CT (794,0 mg/L na amostra inicial a 809,0 mg/L no final do tratamento) e COT (781,8 mg/L na amostra inicial a 809,0 mg/L no final do tratamento) também apresentam um comportamento relativamente constante ao longo do tempo em que ocorreu a experiência de arejamento.

Avaliação da eficiência do processo de arejamento e comparação com o tratamento atualmente aplicado na ETAR

Na Figura 5-21 encontram-se as percentagens de remoção associadas aos diferentes parâmetros, para o tratamento do efluente retirado à saída do tanque de homogeneização, com recurso a arejamento e o tratamento atual da ETAR.

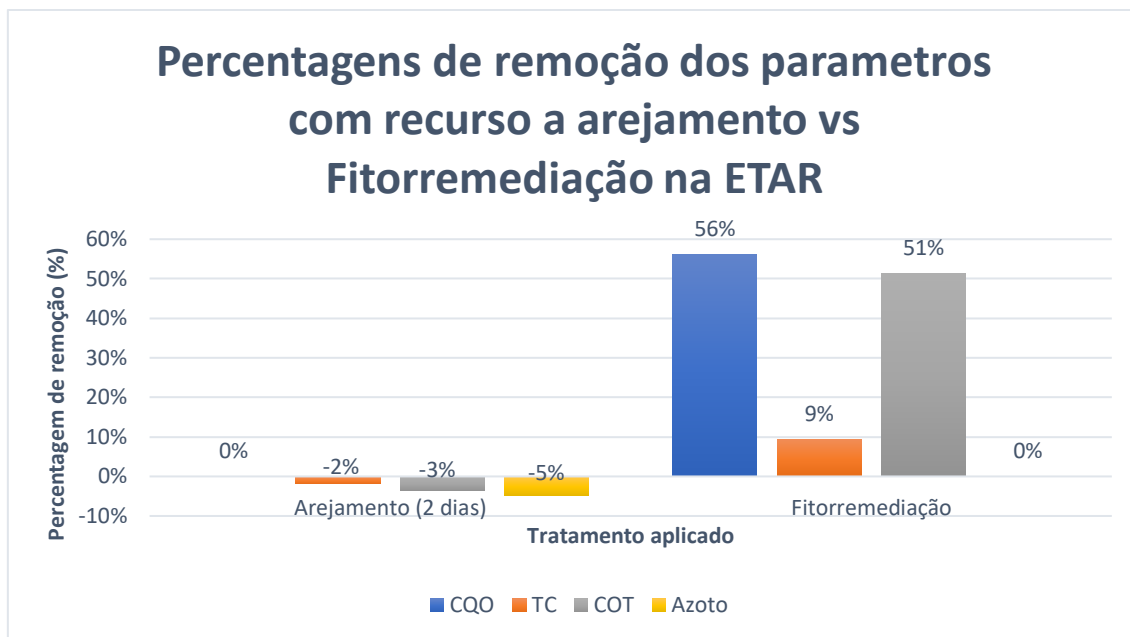


Figura 5-21 Percentagens de remoção dos parâmetros com recurso a arejamento vs Fitorremediação na ETAR

Analisando a figura, observa-se que durante o período de análise o tratamento aplicado na ETAR apresentou globalmente melhores resultados na remoção dos parâmetros em estudo (56% para CQO, 9% para TC e 51% para COT) comparando alternativa de arejamento com recurso a reator fechado a 0,1-0,2 bar por 48h, que apenas manteve valores aproximadamente constantes.

5.1.5 Tratamentos de oxidação avançada-Reação de Fenton

O procedimento experimental encontra-se no Anexo A.8. Os dados utilizados para representação gráfica encontram-se apresentados no Anexo F.

Ação do Reagente de Fenton após tratamento primário

Este primeiro conjunto de ensaios teve como objetivo avaliar a ação do reagente de Fenton após tratamento primário, comparando-o com o tratamento atualmente aplicado na ETAR, que finaliza na fitorremediação. As condições iniciais de cada ensaio apresentam-se na Tabela 5-3, sendo a adição do peróxido de hidrogénio adicionado em concentração estequiométrica com um tempo de reação de 35 minutos.

Tabela 5-3 Condições iniciais dos diferentes ensaios realizados

Ensaio	Condições do Ensaio		
	pH	razão [Fe ²⁺ : H ₂ O ₂]	Temperatura
1.1	5	1/3	20°C
1.2	5	1/2	20°C
1.3	5	1/5	20°C
1.4	3	1/5	20°C

Temperatura e pH

A Figura 5-22 demonstra a variação da temperatura ao longo do tempo de realização dos ensaios.

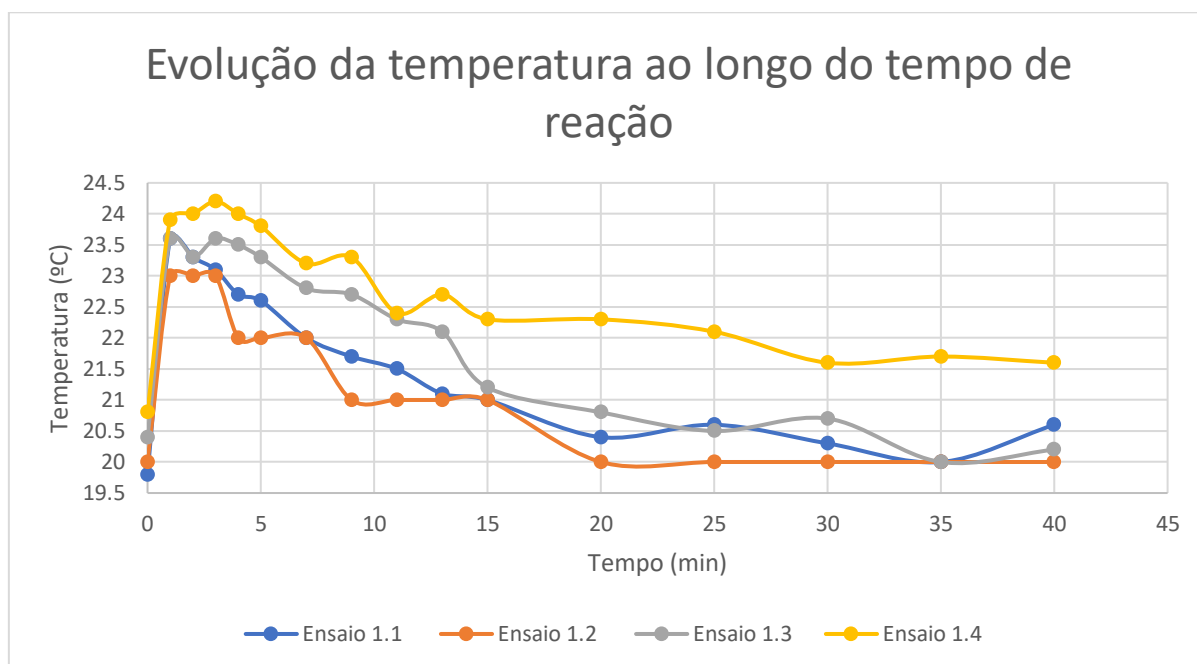


Figura 5-22 Evolução da temperatura ao longo do tempo de reação

Todos os ensaios apresentam um aumento na temperatura do efluente ao longo da reação. Após atingirem o seu valor máximo, apresentaram tendências decrescentes, finalizando em níveis aproximadamente constantes. A Figura 5-23 demonstra a variação do pH ao longo do tempo de realização dos ensaios.

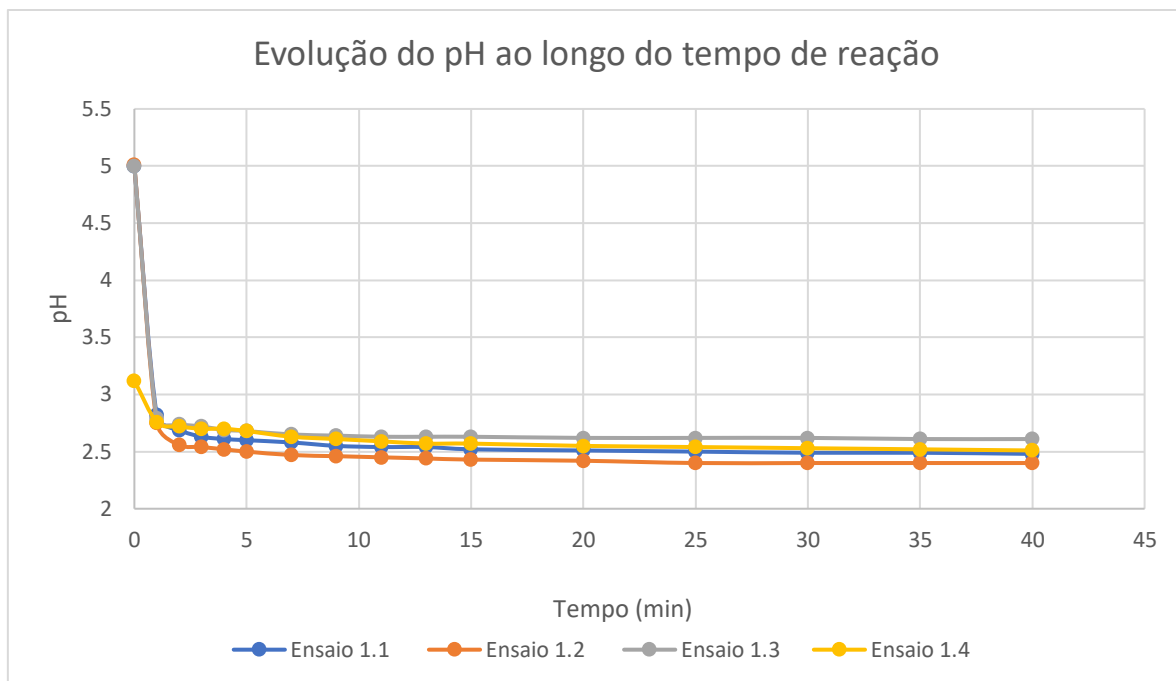


Figura 5-23 Evlução do pH ao longo do tempo de reação

A descida de pH é automática desde o início da reação, em todos os ensaios. Após esta descida acentuada, os valores vão-se sendo cada vez mais constantes, estabilizando.

CQO

A Figura 5-24 demonstra os resultados obtidos em relação ao parâmetro CQO para os ensaios realizados, tendo como base para comparação o tratamento estabelecido na ETAR.

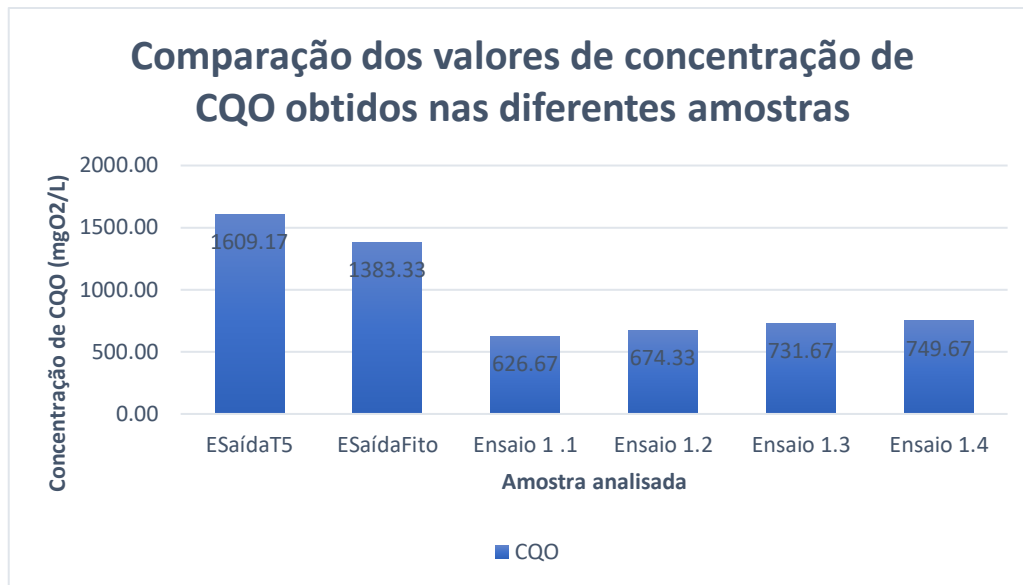


Figura 5-24 Comparação dos valores de concentração de CQO obtidos nos ensaios de reagente de Fenton e tratamento da ETAR

Como se pode observar, comparando os valores obtidos para a CQO no tratamento na ETAR (1383,33 mg O₂/L) com os diferentes ensaios realizados, estes apresentam concentrações mais baixas (626,67 a 749,67 mg O₂/L). Entre eles, o ensaio 1 é o que apresenta melhores resultados (626,67 mg O₂/L). Estes ensaios reduzem significativamente a CQO, mas mesmo assim permanecem insuficientes para atingir os valores limite de emissão estabelecidos na Tabela 3-15 (300 mg O₂/L).

Azoto Total

A Figura 5-25 demonstra os resultados obtidos em relação ao parâmetro azoto total para os ensaios realizados, tendo como base para comparação o tratamento estabelecido na ETAR.

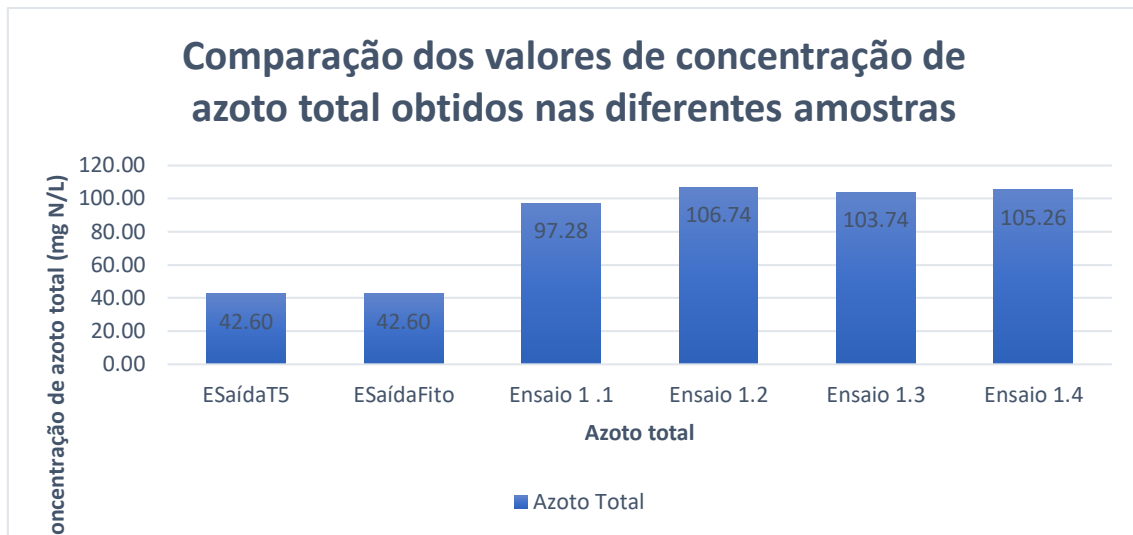


Figura 5-25 Comparação dos valores de concentração de azoto total obtidos nos ensaios de reagente de Fenton e tratamento da ETAR

Observando a figura, nota-se que não ocorre redução do azoto total em nenhum dos ensaios com reagente de Fenton (97,28 a 106,74 mg/L). Estes valores permaneceram aproximadamente constantes em valor absoluto, mas duplicaram em comparação com os resultados obtidos no tratamento efetuado pela ETAR (42,60 mg/L).

COT, CI e CT

A Figura 5-26 demonstra os resultados obtidos em relação ao COT, CI e CT, tendo como base para comparação o tratamento estabelecido na ETAR.

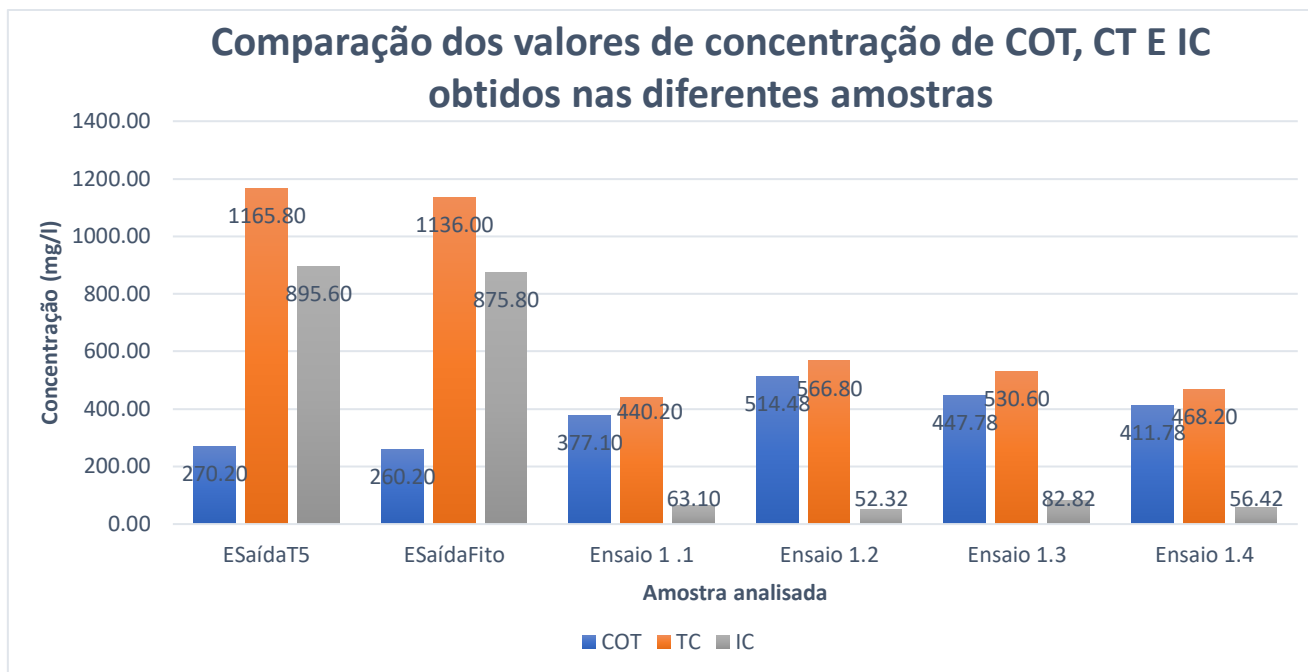


Figura 5-26 Comparação dos valores de concentração de COT, TC E IC obtidos nos ensaios de reagente de Fenton e tratamento da ETAR

Através da análise da figura conseguimos observar que para os ensaios com reação de Fenton, os valores de COT (377,10 a 514,48 mg/L). são superiores aos obtidos no estágio de Fitorremediação (260,20 mg/L). No entanto, analisando os valores de CT (440,20 a 566,8 mg/L) e CI (52,32 a 82,82 mg/L) presente nos diferentes ensaios observa-se que os ensaios submetidos a esta tecnologia apresentam níveis inferiores quando comparados com o tratamento da ETAR (1136,0 mg/L de CT e 875,8 mg/L de CI), o que nos permite inferir que existiu uma redução destes parâmetros. De todos os ensaios, o ensaio 1.1 foi aquele que obteve melhores resultados de redução global (377,10 mg O₂/L para COT, 440,2 mg/L de CT e 63,10 mg/L de CI). No entanto, todos eles encontram-se relativamente próximos. A reação de Fenton apresenta-se como uma alternativa eficaz na redução deste parâmetro

Avaliação da eficiência de tratamento dos ensaios com recurso a reação de Fenton comparativamente ao tratamento atualmente aplicado na ETAR

A Figura 5-27 demonstra as percentagens de remoção obtidas para os diferentes ensaios, como forma de comparar os desempenhos entre eles e com o tratamento aplicado na ETAR.

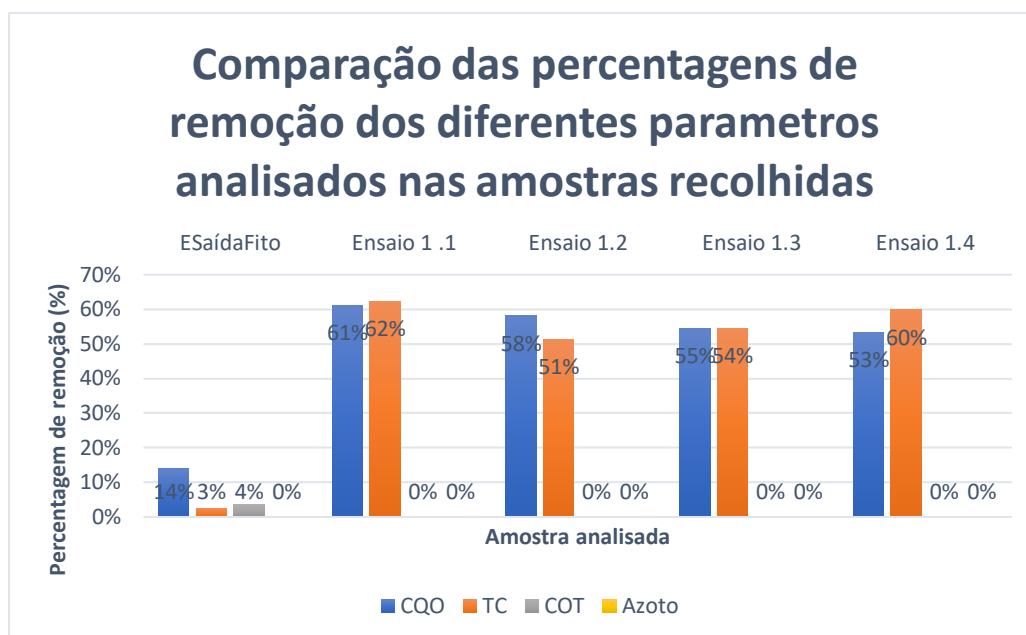


Figura 5-27 Comparação das percentagens de remoção dos diferentes parâmetros obtidos nos ensaios de reagente de Fenton e tratamento da ETAR

Por análise da figura pode-se observar que, para a concentração de azoto total não houve alterações, permanecendo este aproximadamente constante. Esta alternativa reduziu as concentrações CQO até 61% e CT até 62%, permanecendo a concentração de COT constante. Comparando entre todos os ensaios realizados, o ensaio 1.1 é o que apresenta melhores resultados em termos de eficiência de redução de parâmetros (CQO em 61% e CT em 62%). Comparando com as reduções do tratamento atual (CQO em 14%, CT em 3% e COT em 4%), pode-se afirmar que a reação de Fenton obteve resultados bastante satisfatórios.

Ação do Reagente de Fenton como pré-tratamento

Conjunto de ensaios com reação iniciada por concentração estequiométrica de reagentes

Para o segundo conjunto de ensaios procurou-se observar:

1. a hipótese de uso de reagente de Fenton como pré-tratamento, através da aplicação deste no efluente obtido após o processo de equalização.
2. determinar a influência da temperatura inicial na redução da concentração de contaminantes
3. comparar as diferenças obtidas na redução dos diferentes parâmetros quando aplicada a sedimentação dos complexos férricos em solução.

As diferentes condições de cada ensaio apresentam-se na Tabela 5-4, sendo a adição do peróxido de hidrogénio em concentração estequiométrica (Anexo F.1) com um tempo de reação de 35 minutos. Após a reação, foram recolhidas amostras prévias à sedimentação e após a sedimentação (1 dia).

Tabela 5-4 Condições iniciais dos diferentes ensaios realizados

Ensaio	Condições do Ensaio		
	pH	razão [Fe ²⁺ : H ₂ O ₂]	Temperatura
2.1	3	1/3	20°C
2.2	5	1/3	20°C
2.3	3	1/5	20°C
2.4	3	1/3	25°C
2.5	3	1/5	25°C
2.6	5	1/3	25°C

Temperatura e pH

A Figura 5-28 demonstra a variação da temperatura ao longo do tempo de realização dos ensaios.

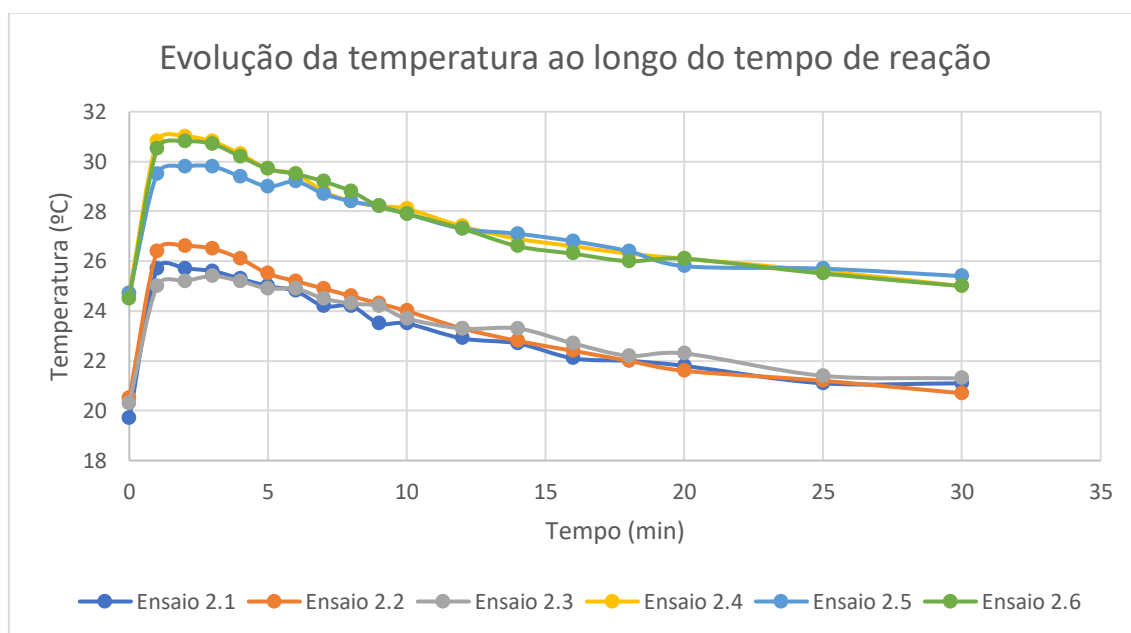


Figura 5-28 Evolução da temperatura ao longo do tempo de reação

Tal como aconteceu no primeiro conjunto de ensaios realizados com recurso ao reagente de Fenton, também aqui se observa uma subida até um pico máximo, tanto nos ensaios realizados a 20°C como a 25°C. Após atingido este pico, ocorre uma descida gradual, e quase constante da temperatura até estabilização. A Figura 5-29 demonstra a variação do pH ao longo do tempo de realização dos ensaios.

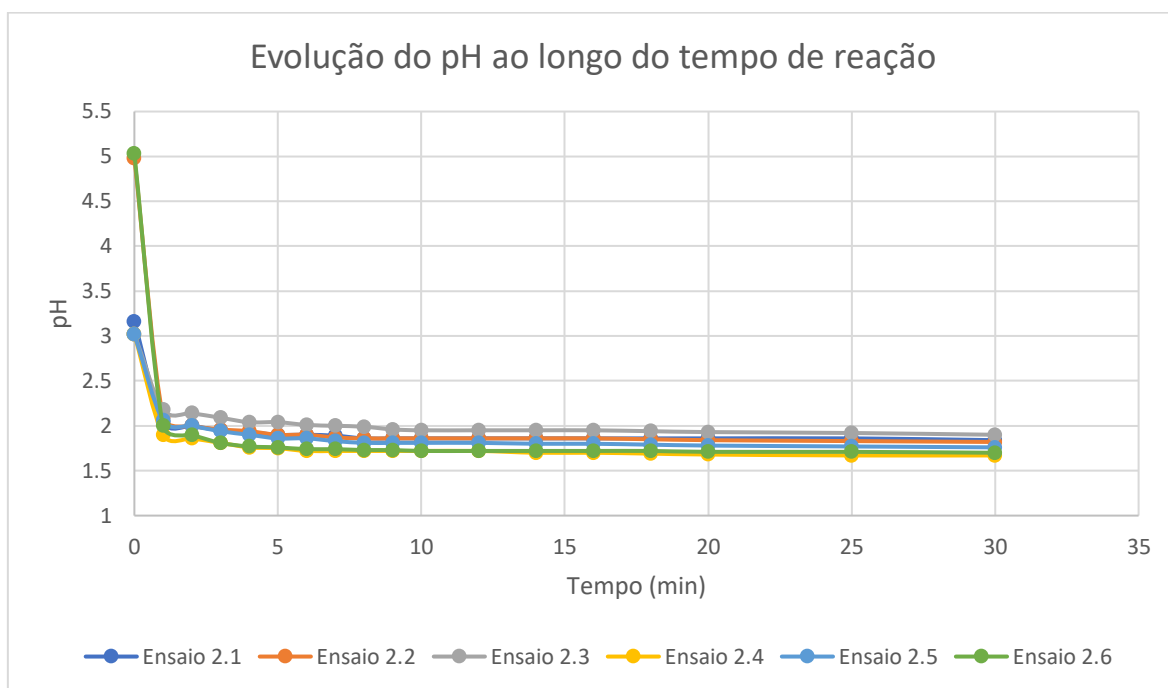


Figura 5-29 Evolução do pH ao longo do tempo de reação

Também o comportamento deste parâmetro permaneceu semelhante com aquele observado no primeiro conjunto de ensaios. Tanto os ensaios iniciados com pH 3 e pH 5 sofreram descidas logo após a adição de H_2O_2 , até estabilizarem.

CQO

A Figura 5-30 apresenta os valores obtidos para o parâmetro CQO, para as diferentes amostras recolhidas na ETAR e para os diferentes ensaios realizados, antes e após sedimentação. Em relação ao ensaio 2.1, não foi recolhida amostra antes da etapa de sedimentação.

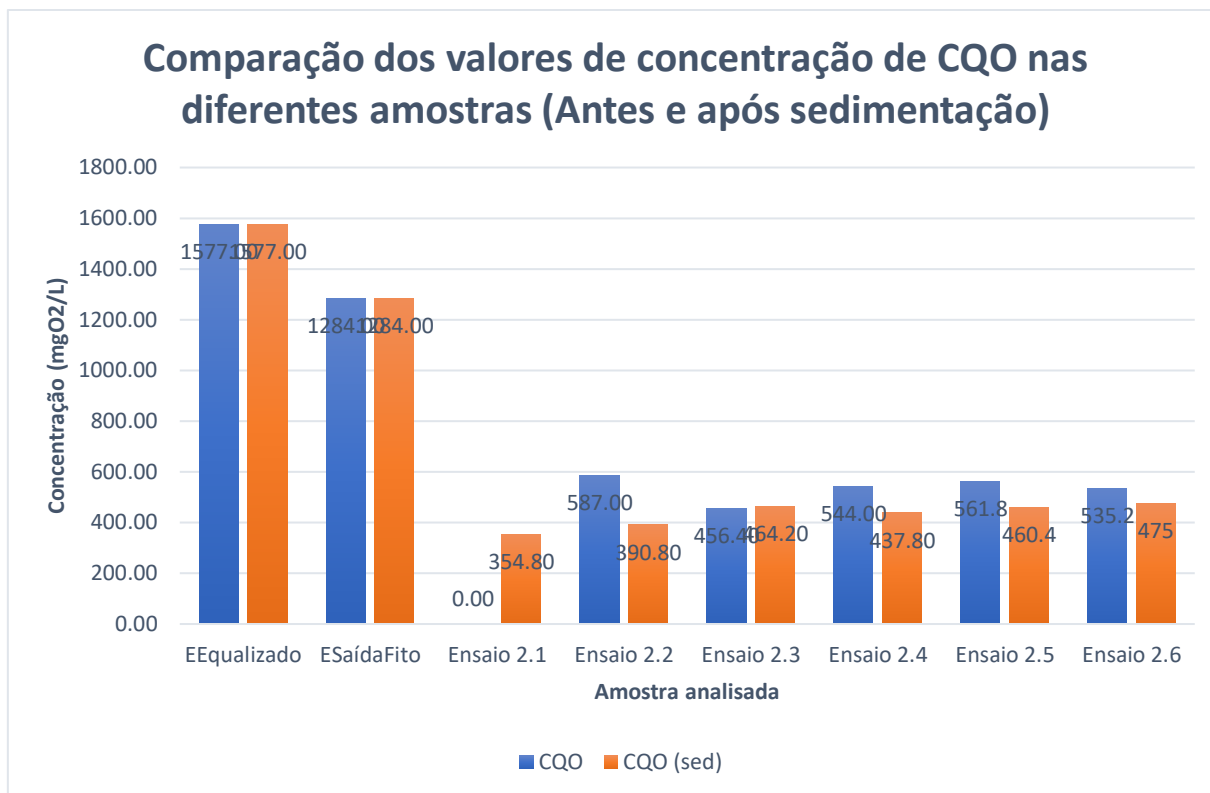


Figura 5-30 Comparação dos valores de concentração de CQO nos ensaios de reagente de Fenton e tratamento da ETAR (Antes e após sedimentação)

Como se pode observar, todos os ensaios após reação apresentam reduções do parâmetro da CQO (456,4 a 587,0 mg O₂/L) quando comparados com o tratamento da ETAR (1284,0 mg O₂/L). Observa-se que em todos os ensaios, existe uma remoção acrescida após o processo de sedimentação (354,8 a 464,2 mg O₂/L). Pelos dados entende-se que esta etapa é benéfica para a redução da CQO. De todos os ensaios, o ensaio 2.1 é aquele que apresenta melhores níveis de redução (354,8 mg O₂/L). No entanto, todos os ensaios apresentam-se com níveis de redução bastante próximos.

Azoto total

A Figura 5-31 apresenta os valores obtidos para o parâmetro do azoto, para as diferentes amostras recolhidas na ETAR, assim como para os diferentes ensaios realizados, antes e após sedimentação. Em relação ao ensaio 2.1 não foi recolhida amostra antes da etapa de sedimentação, sendo esse valor excluído.

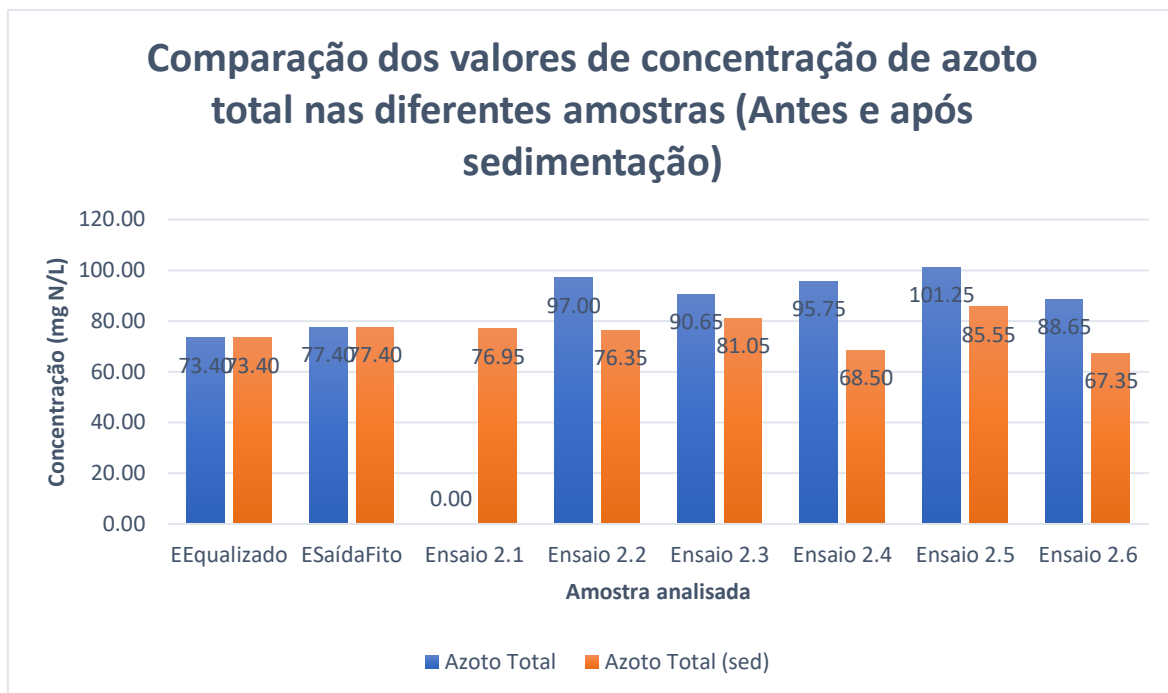


Figura 5-31 Comparação dos valores de concentração de azoto total nos ensaios de reagente de Fenton e tratamento da ETAR (Antes e após sedimentação)

Por análise da figura, podemos observar que a concentração de azoto total antes da sedimentação é aproximadamente constante em valores absolutos (88,65 a 101,25 mg/L), mas diminuindo ligeiramente após a sedimentação (68,5 a 85,55 mg/L). Isto pode indicar que parte do azoto se acoplou aos complexos férricos formados durante a reação. No entanto, estes valores são todos bastante semelhantes com os obtidos no estágio de fitorremediação da ETAR (77,4 mg/L).

COT

A Figura 5-32 apresenta os valores obtidos para o parâmetro COT, para as diferentes amostras recolhidas na ETAR, assim como para os diferentes ensaios realizados, antes e após sedimentação. Em relação ao ensaio 1, por lapso, não foi recolhida amostra pré-sedimentação, logo após a reação de Fenton, sendo esse valor excluído.

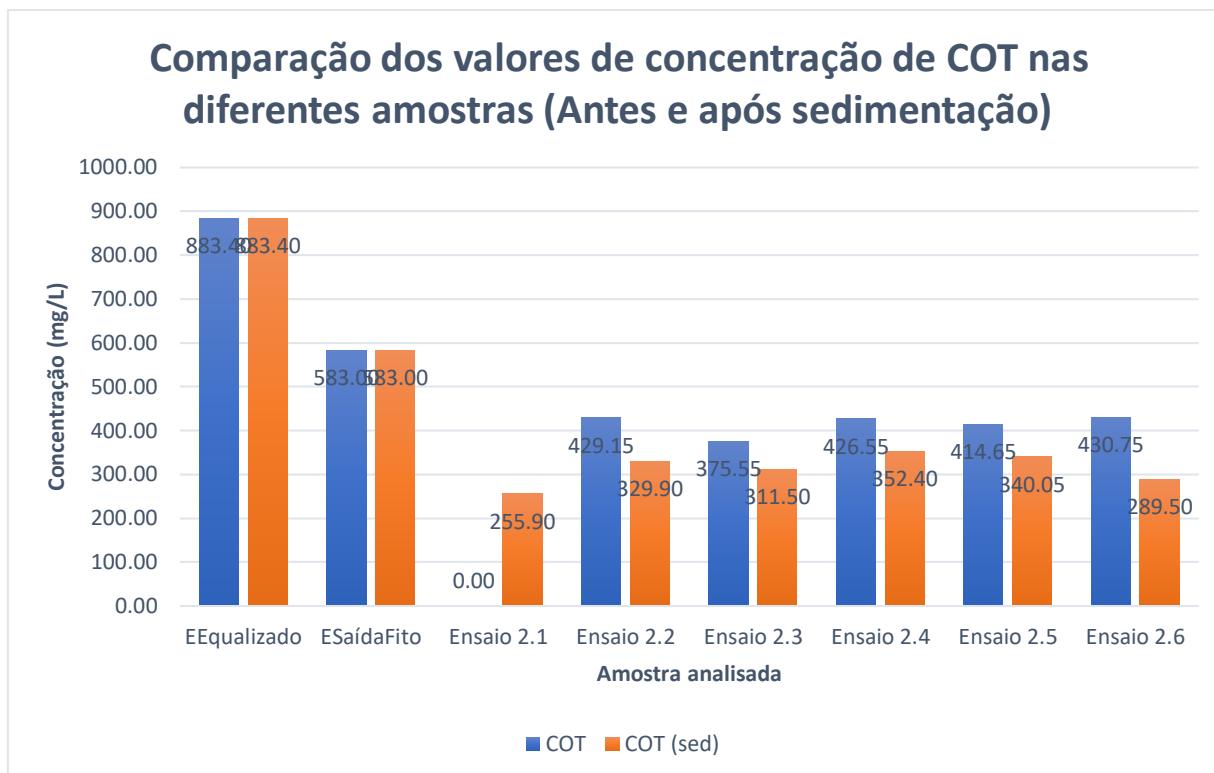


Figura 5-32 Comparação dos valores de concentração de COT nos ensaios de reagente de Fenton e tratamento da ETAR (Antes e após sedimentação)

Por análise da figura pode-se observar que existe após a reação existe uma diminuição dos valores de COT em todos os ensaios (375,55 a 430,75 mg/L), em comparação com o tratamento efetuado na ETAR (583,0). Observa-se que após a etapa de sedimentação os valores desceram (255,9 a 340,05 mg/L). Pode-se ver que independentemente das condições de operação aplicadas, esta etapa de sedimentação apresentou benefícios na remoção deste contaminante. Dentro de todos os ensaios, o ensaio 2.1 foi aquele que apresentou melhores resultados (255,9 mg/L). No entanto todos os ensaios apresentam resultados bastante próximos em termos absolutos.

Avaliação da eficiência de tratamento dos ensaios com recurso a reação de Fenton (antes e após sedimentação) com concentração estequiométrica comparativamente ao tratamento atualmente aplicado na ETAR

A Figura 5-33 e a Figura 5-34 procuram apresentar as percentagens de remoção obtidas para os diferentes ensaios, antes e após sedimentação, e a comparação de desempenho com o tratamento atual da ETAR.

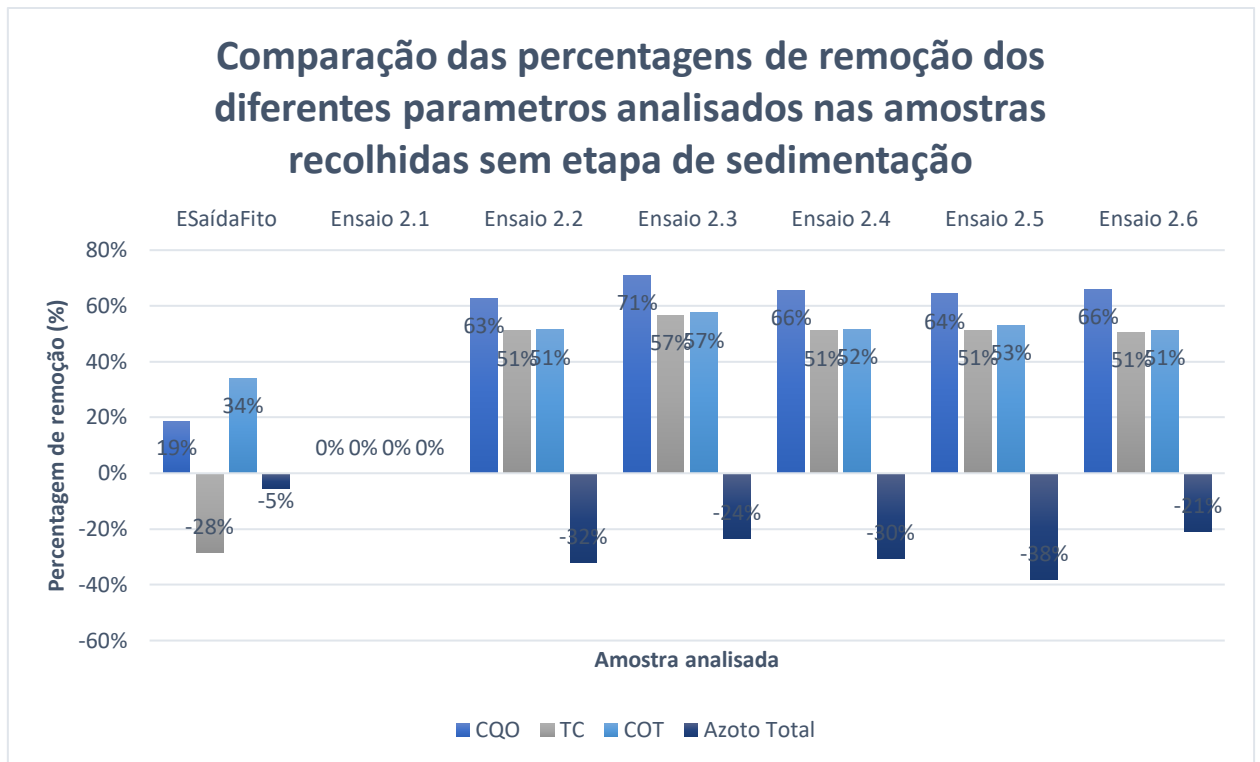


Figura 5-33 Comparação das percentagens de remoção dos diferentes parâmetros analisados nas amostras recolhidas sem etapa de sedimentação

Como se pode observar na Figura 5-33, comparando com o tratamento atual (redução de 19% em CQO e 34% em COT), todos os ensaios conduzidos com reação de Fenton (sem etapa de sedimentação) apresentam melhor comportamento no que toca à remoção dos contaminantes (até 71% em CQO, 57% em CT e 57% em COT) com exceção do azoto total, que permanece aproximadamente constante ao longo do conjunto de ensaios. A reação de Fenton pode ser um complemento bastante interessante como pré-tratamento deste efluente real, após equalização. Esta capacidade de redução de contaminantes pode apresentar benefícios para os restantes estágios de tratamento, sobretudo o tratamento biológico aplicado.

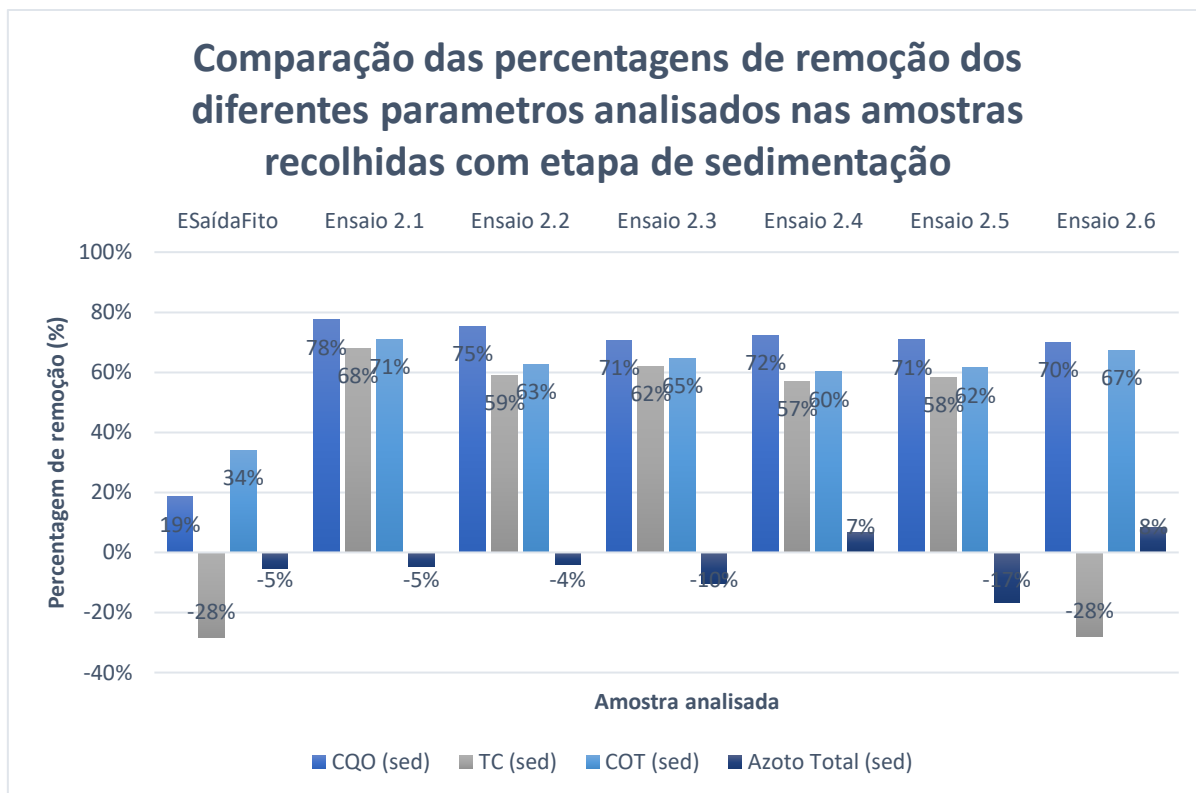


Figura 5-34 Comparação das percentagens de remoção dos diferentes parâmetros analisados nas amostras recolhidas com etapa de sedimentação

Por análise da Figura 5-34, e comparando com a Figura 5-33, observa-se que a etapa de sedimentação permite uma redução superior dos contaminantes em todos os ensaios realizados (subidas em 78% para CQO, 68% para CT e 71% para COT), mantendo-se o valor de azoto total aproximadamente constante. Com base nestas informações, pode ser retirado que:

1. De uma forma geral, para os ensaios com temperaturas iniciais dentro dos 25°C, os valores obtidos para a remoção de CQO e COT foram ligeiramente inferiores (até 72% para CQO e 67% para COT) aos obtidos nos ensaios com temperaturas iniciais nos 20°C (até 78% para CQO e 71% para COT).
2. Para os ensaios onde a razão mássica [Fe²⁺: H₂O₂] foi de 1/5, apresentaram-se percentagens de remoção de contaminantes ligeiramente inferiores (até 75% para CQO e 65% para COT) comparando com os ensaios com razão mássica de 1/3 (até 78% para CQO e 71% para COT).
3. Dentro dos ensaios 1 e 2, aqueles com melhores resultados apresentados, o 1 apresenta níveis de redução ligeiramente superiores (es (até 78% para CQO e 71%

para COT). Pode-se aparentemente deduzir que as melhores condições de ensaios para reação de Fenton no tratamento deste efluente foram as condições com pH igual 3, temperatura igual a 20°C e razão mássica [Fe²⁺: H₂O₂] de 1/3. No entanto, os valores não se apresentam assim tão longe uns dos outros para não ser justificado o uso das condições que apresenta os piores resultados, com vista a aplicações sem embaraços financeiros.

De um ponto de vista laboratorial, este tratamento apresenta resultados bastante interessantes como tecnologia de pré-tratamento.

Conjunto de ensaios com reação utilizando metade da concentração estequiométrica de H₂O₂

Neste terceiro conjunto de ensaios, o principal interesse foi avaliar a eficiência do tratamento, adicionando metade da concentração estequiométrica do H₂O₂.

As diferentes condições de cada ensaio apresentam-se na Tabela 5-5, com um tempo de reação de 35 minutos.

Tabela 5-5 Condições iniciais dos diferentes ensaios realizados

Ensaio	Condições do Ensaio		
	pH	razão [Fe ²⁺ : H ₂ O ₂]	Temperatura
3.1	3	1/3	25°C
3.2	3	1/5	25°C
3.3	5	1/3	25°C
3.4	3	1/3	20°C
3.5	3	1/5	20°C
3.6	5	1/3	20°C

Temperatura, pH e ORP

A Figura 5-35 demonstra a variação da temperatura ao longo do tempo de realização dos ensaios.

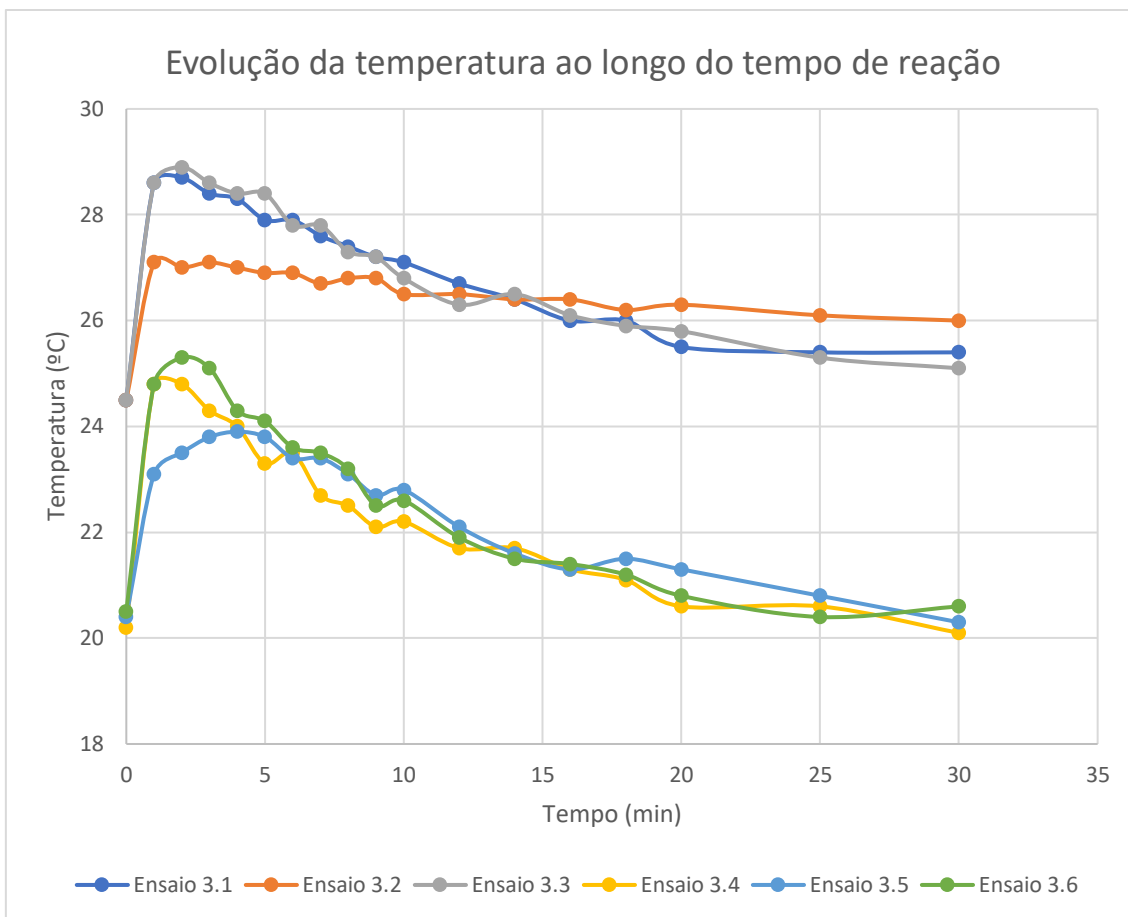


Figura 5-35 Evolução da temperatura ao longo do tempo de reação

Observou-se uma subida inicial até um pico máximo, presente em todos os ensaios. Após atingido este pico, ocorre uma descida gradual, e quase constante da temperatura até estabilizar. A Figura 5-36 demonstra a variação do pH ao longo do tempo de realização dos ensaios.

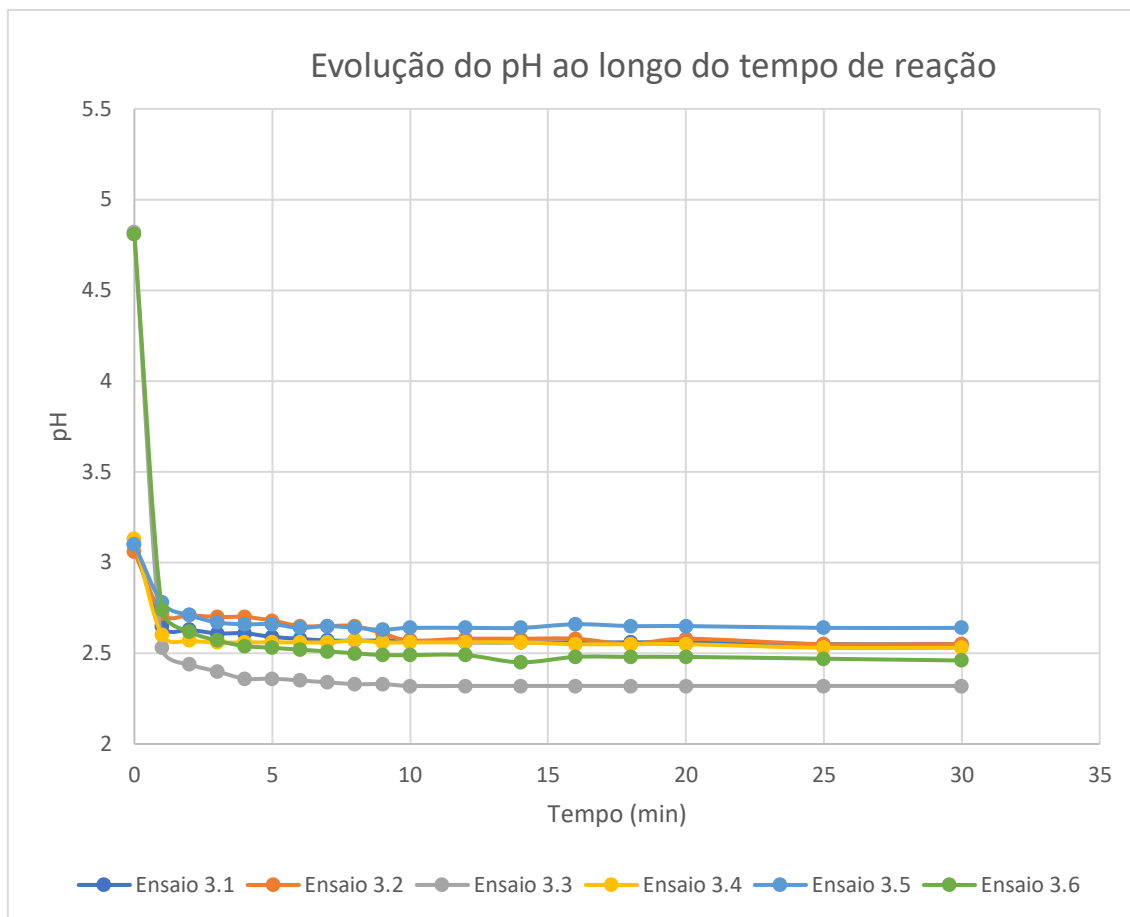


Figura 5-36 Evolução do pH ao longo do tempo de reação

Tanto os ensaios iniciados com pH 3 e pH 5 sofreram descidas logo após a adição de H_2O_2 , até estabilizarem todos eles perto de valores bastante próximos. Ao contrário dos últimos dois conjuntos de ensaios, neste foi possível observar o comportamento do ORP ao longo da reação. A Figura 5-37 demonstra a variação do ORP ao longo do tempo de realização dos ensaios.

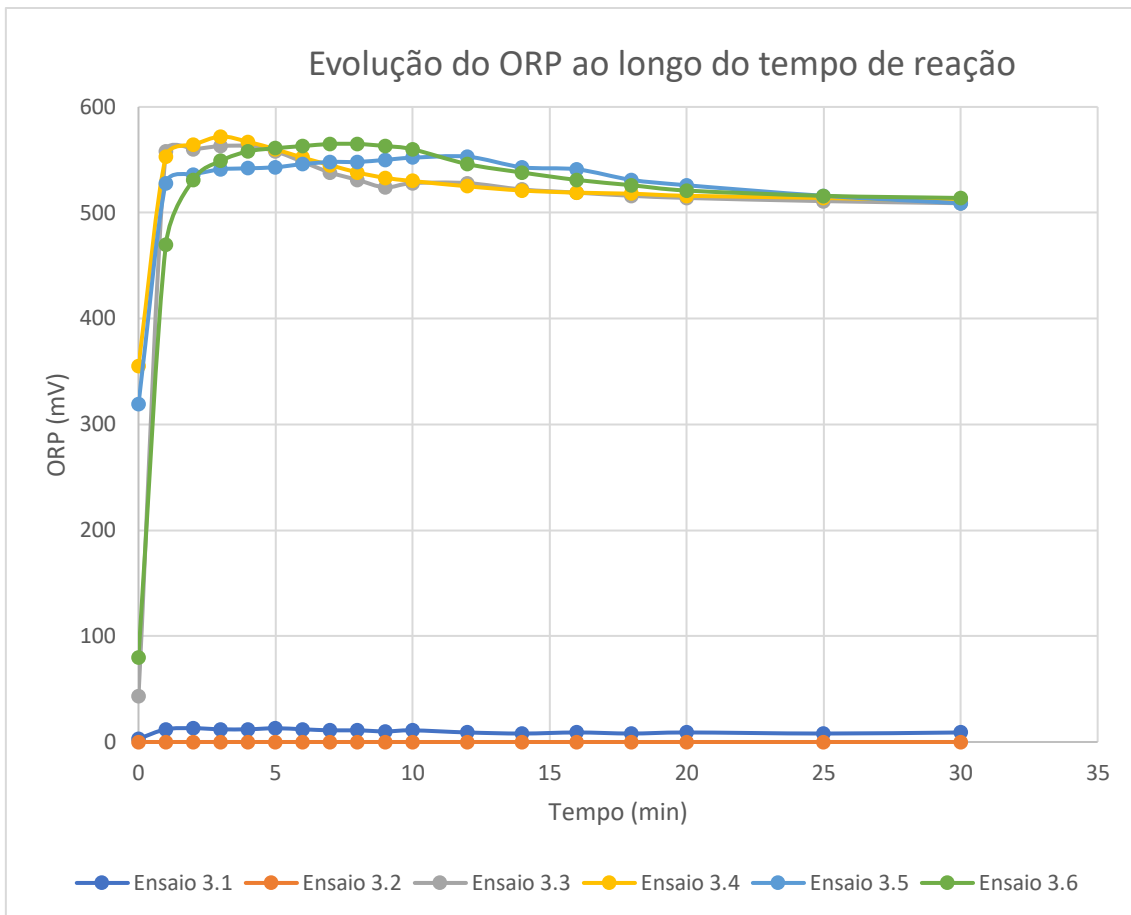


Figura 5-37 Evolução do ORP ao longo do tempo de reação

Excluindo os ensaios 1 e 2, é possível observar que existe uma subida acentuada no ORP nos primeiros instantes da reação, até atingir um pico máximo. Neste pico máximo é onde existe maior potencial de oxidação, e após isso existe uma descida gradual, até todos os ensaios estabilizarem em valores muito próximos. Atingindo esta estabilidade assumiu-se que a reação cessou desenvolvimento.

CQO

A Figura 5-38 demonstra os resultados obtidos em relação ao parâmetro CQO, para as diferentes amostras analisadas, tendo como base para comparação o tratamento estabelecido na ETAR.

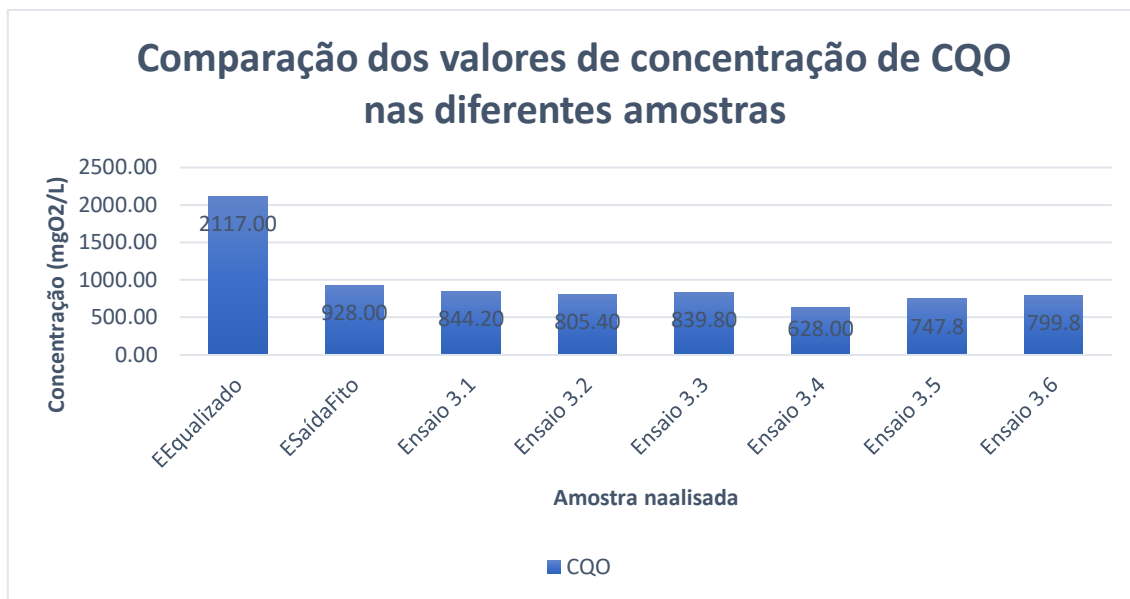


Figura 5-38 Comparação dos valores de concentração de CQO nas diferentes amostras

Analisando a figura, observa-se que todos os ensaios realizados apresentam menores concentrações de CQO (628,0 a 839,8 mg O₂/L) quando comparados com a amostra do estágio final de tratamento da ETAR (928 mg O₂/L). Isto demonstra que mesmo sendo aplicado reagente em metade da concentração estequiométrica, consegue-se ainda assim uma redução do parâmetro em estudo, mesmo não atingindo o valor estipulado para descarga (300 mg O₂/L).

Azoto Total

A Figura 5-39 demonstra os resultados obtidos em relação ao parâmetro azoto total, para as diferentes amostras analisadas, tendo como base para comparação o tratamento estabelecido na ETAR.

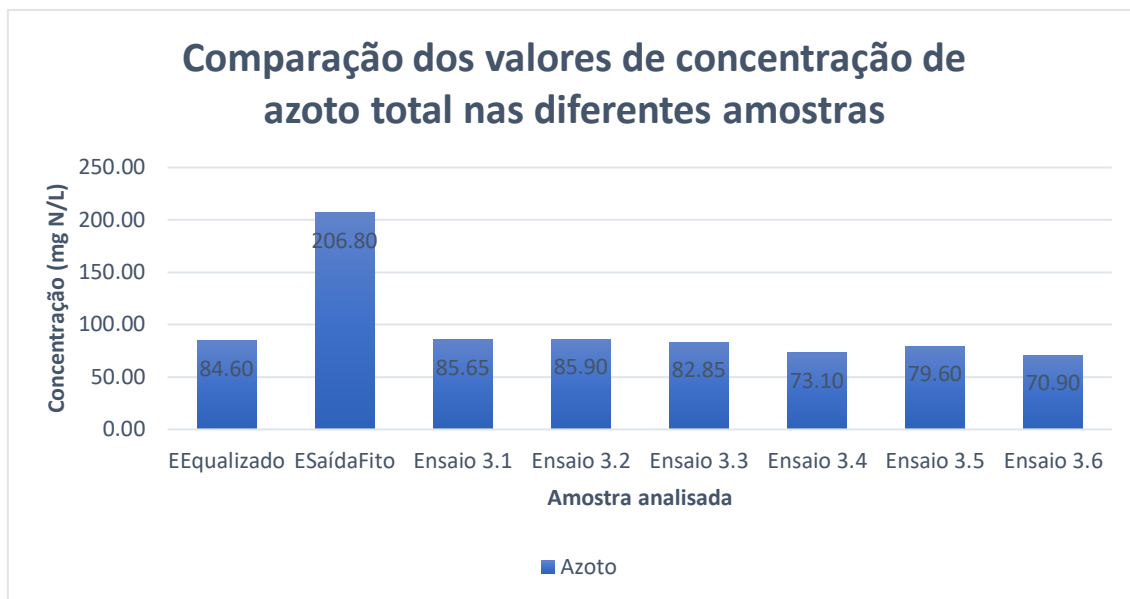


Figura 5-39 Comparação dos valores de concentração de azoto total nas diferentes amostras

Por análise da figura, pode-se observar que esta alternativa atua ligeiramente sobre azoto total, mas mesmo assim mantendo os valores aproximadamente constantes em termos absolutos em cada ensaio realizado (73,1 a 85,9 mg/L) . É preciso encontrar outra forma de lidar com este componente, provavelmente por via biológica através de processos onde se inclua agentes de nitrificação, pois esta tecnologia não permitiu atingir os valores de descarga estabelecidos (15 mg/L).

COT

A Figura 5-40 demonstra os resultados obtidos em relação ao parâmetro do COT, para as diferentes amostras analisadas, tendo como base para comparação o tratamento estabelecido na ETAR.

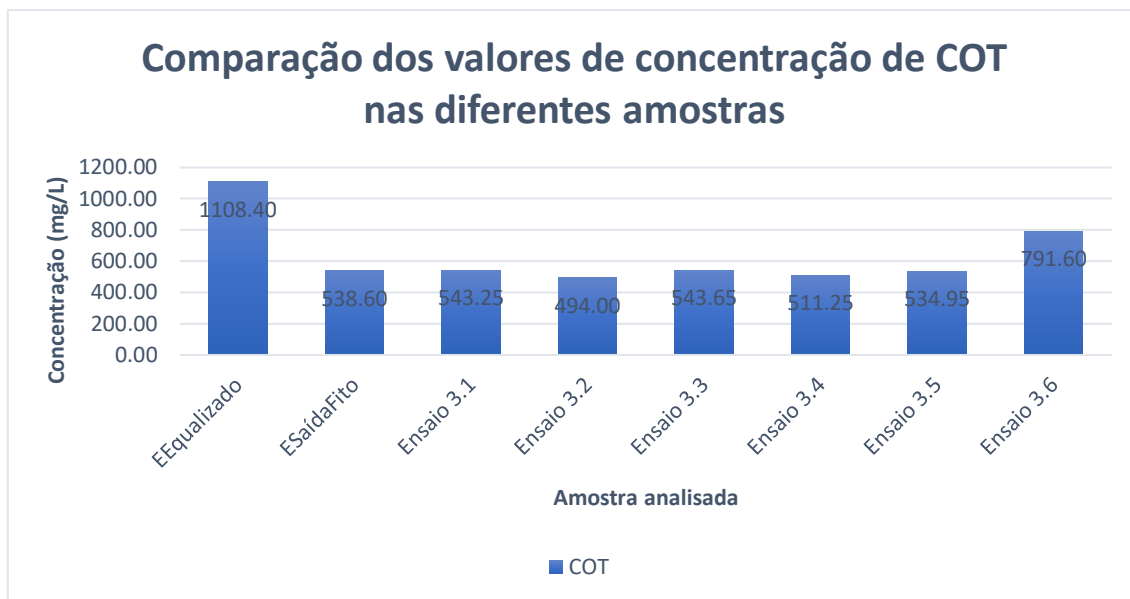


Figura 5-40 Comparação dos valores de concentração de COT nas diferentes amostras

Por observação da figura, para as concentrações de COT, tanto os ensaios realizados (494,0 a 791,6 mg/L) como a fitorremediação (538,6 mg/L) apresentam valores muito próximos. Isto demonstra que tanto o processo global da ETAR como a aplicação de reagente de Fenton foram neste período bastante eficazes na remoção de COT. Nesta situação, o ensaio 3.2 foi aquele que apresentou melhores reduções (494,0 mg/L), apesar de estarem todos eles bastante próximos.

Avaliação da eficiência de tratamento dos ensaios com recurso a reação de Fenton em metade da concentração estequiométrica comparativamente ao tratamento atualmente aplicado na ETAR

A Figura 5-41 demonstra as percentagens de remoção obtidas para os diferentes ensaios, de forma de comparar os desempenhos entre eles e com o tratamento aplicado na ETAR.

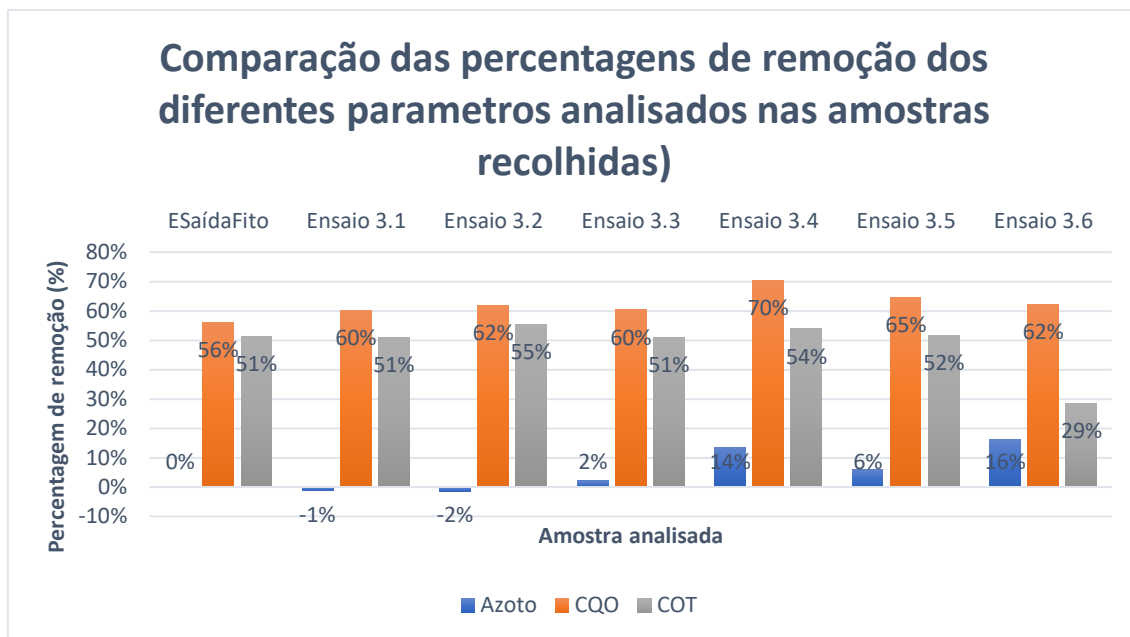


Figura 5-41 Comparação das percentagens de remoção dos diferentes parâmetros analisados nas amostras recolhidas)

Analisando a figura observa-se que ao nível da redução dos parâmetros em estudo, tanto o tratamento global (56% para CQO e 51% para COT) como os diferentes ensaios (até 70% para CQO e 55% para COT) apresentaram níveis bastante próximos. Com base nesta figura também se retira :

1. Os ensaios com temperaturas iniciais na ordem dos 20°C apresentam melhores percentagens de remoção de CQO (até 70%) quando comparados com os ensaios com temperaturas nos 25°C (até 62%), permanecendo os valores de remoção de COT aproximadamente constantes. Daqui se deduz que temperaturas iniciais mais baixas levam a melhores níveis de remoção de especialmente CQO.

Comparando com os resultados obtidos no segundo conjunto de ensaios, onde foram adicionados reagentes a concentração estequiométrica, estes apresentam percentagens de remoção ligeiramente inferiores (até 70% para CQO e 55% para COT comparando com a redução de até 78% para CQO e 71% para COT no segundo conjunto de ensaios) No entanto, estes não são valores demasiadamente inferiores para provocar um descarte destas condições, pelo que se pode concluir que esta tecnologia aplicada como pré-tratamento de reação de Fenton com adição de reagentes em ½ da concentração estequiométrica é bastante viável de um ponto de vista económico. Finalizando, esta alternativa aplicada como pré-tratamento

apresentou resultados tão satisfatórios como o tratamento da ETAR, pois com adição e integração suplementar de outras tecnologias de tratamento posteriores a possibilidade de alcance dos valores limite de emissão estipulados pela licença torna-se assim mais provável.

Em relação à reação de Fenton, esta apresenta resultados bastante interessantes de aplicação em termos laboratoriais. Contudo, são notadas dificuldades em relação à sua implementação em tratamentos industriais, maioritariamente pelo consumo elevado de reagentes e formação de lamas.

A título de exemplo, no terceiro conjunto de ensaios, para tratamento de 500 mL de efluente industrial foram aplicados os mínimos de reagente de 7,1 mL de H₂O₂ (35% m/m) e 6,2 g de sulfato de ferro heptahidratado. Supondo uma transição para tratamento diário de 50 m³ de efluente, isto corresponderia a valores de reagente adicionados diariamente de 710L de H₂O₂ (35% m/m) e de 620kg de sulfato de ferro heptahidratado, valores muito altos, com custos adicionais bastante elevados a longo prazo, pelo que se torna difícil a implementação industrial. Em relação às lamas formadas, estas teriam de ser compartimentadas e estudadas com metodologias capazes de assegurar um reaproveitamento do ião ferro (II) presente nos complexos férricos sedimentados, para auxiliar em termos financeiros.

6 Conclusões

A tese de mestrado aqui apresentada teve como principal objetivo estudar e avaliar a eficiência de diferentes tecnologias de tratamento na redução da carga orgânica dos efluentes da Estação de Tratamento de Águas Residuais (ETAR) da empresa Dias Ruivo-Curtumes e Produtos Industriais Lda.

O tratamento atualmente aplicado na ETAR permite cumprir com os valores de descarga estipulados na licença ambiental para os parâmetros Cr [até 96% de redução], pH e SSTs [até 88% de redução]. Durante o período em análises, a ETAR permitiu reduções da CQO de 42% (2332,00 mg O₂/L), embora ultrapassasse os valores limites de descarga (300 mg O₂/L). Relativamente ao azoto total, o valor deste parâmetro manteve-se inalterado, e superior (205,30 a 404,50 mg N/L) ao limite de descarga (15 mg N/L).

que a fitorremediação de fim de linha apresentou a capacidade de reduzir o carbono orgânico total (COT) em 44% (724,80 mg/L) e a CQO em 51% (1532,00 mg O₂/L), provenientes do tratamento secundário, embora não atingindo o valor estipulado na licença. A zona de tratamento secundário não foi além de uma redução de 20% para o COT (1283,90 mg/L) e 3% para a CQO (1791,00 mg O₂/L), provenientes do tratamento primário, este que, novamente apresentou as maiores reduções de contaminantes.

A adição de H₂O₂ ao longo do tanque 16 como agente oxidante nas condições de 1,5 a 2 l/h durante o período em análise conduziu a reduções da concentração dos parâmetros da CQO [até 3%], COT [até 3%], permanecendo o valor constante para o azoto total.

No que toca ao processo de arejamento, esta alternativa foi realizada com recurso a adição de ar comprimido num reator fechado a 0,1-0,2 bar por 48 h. Nestas condições não se observou qualquer vantagem na aplicação desta tecnologia de tratamento.

A utilização de reagente de Fenton como alternativa de tratamento apresentou três conjuntos de ensaios.

1. Nos primeiros ensaios, foi estudada a possibilidade de utilização desta tecnologia como pré-tratamento da etapa biológica. Concluiu-se que comparando com o tratamento atual da ETAR, todos os ensaios com aplicação de reação de Fenton apresentaram melhores níveis de redução da CQO [até 61%] e do CT [até 62%] no efluente. No entanto, esta tecnologia manteve os níveis de azoto total constantes. Entre todos os ensaios realizados, o ensaio 1.1 (com as condições iniciais de pH 3, razão [Fe²⁺: H₂O₂] de 1/3 e temperatura inicial de 20°C) foi aquele que apresentou globalmente melhores resultados, atingindo remoções de

CQO de 61% e de CT de 62%. Todos os ensaios apresentam globalmente valores bastante próximos no que toca às percentagens de remoção. Esta redução permitirá que na entrada da fase posterior de tratamento (tratamento secundário) o efluente apresente valores inferiores de CQO e COT (626,67 mg O₂/L e 377,10 mg/L) possibilitando, eventualmente um melhor desempenho desta etapa de tratamento e, conseqüentemente, da ETAR.

2. No segundo conjunto de ensaios, foi estudada a possibilidade de aplicação desta tecnologia a montante do tratamento primário, observando a influência da etapa de sedimentação na remoção de contaminantes. Comparando com o tratamento atual da ETAR, todos os ensaios com reação de Fenton apresentaram melhores níveis de redução CQO [até 71%] e do COT [até 57%]. Em relação à etapa de sedimentação, esta permitiu a diminuição da concentração dos parâmetros da CQO [até 78%] (354,80 mg O₂/L) e do COT [até 71%] (255,90 mg/L). No entanto, os valores de azoto total permanecem inalterados, pelo que se percebe que esta tecnologia acaba por ser incapaz de lidar com este parâmetro. Em relação às condições iniciais de cada ensaio, para os ensaios com temperaturas iniciais dentro dos 25°C, os valores obtidos para a remoção da CQO [até 72%] e COT [até 67%] foram ligeiramente inferiores aos obtidos nos ensaios com temperaturas iniciais nos 20°C [até 78% para a CQO e até 71% para o COT]. Para os ensaios onde a razão mássica [Fe²⁺: H₂O₂] foi de 1/5, apresentaram-se diminuições na concentração dos parâmetros em análise ligeiramente inferiores aos ensaios com razão mássica [Fe²⁺: H₂O₂] de 1/3. Pode-se deduzir que as melhores condições de ensaios para reação de Fenton são as condições do ensaio 2.1, com pH igual 3, temperatura igual a 20°C e razão mássica [Fe²⁺: H₂O₂] de 1/3, atingindo remoções de CQO de 78% e de COT de 71%. No entanto, os valores obtidos para os diferentes ensaios não se apresentam assim tão longe uns dos outros para não ser justificado o uso das condições que apresenta os piores resultados.
3. Com o objetivo de diminuir a formação de lamas e reduzir a quantidade de reagente necessária à reação de Fenton, foi realizado um terceiro conjunto de ensaios. Nesta situação, aplicando metade da concentração estequiométrica de oxidante, tanto o tratamento global como os diferentes ensaios apresentaram níveis semelhantes de remoção de contaminantes, sobretudo no que toca à remoção de CQO [até 70% vs 56% da ETAR] (628,00 mg O₂/L) e COT [até 55% vs 51% da ETAR] (511,25 mg/L). Em relação à reação de Fenton, os ensaios com

temperaturas iniciais a 20°C apresentam melhores níveis de redução de contaminantes quando comparados com os ensaios com temperaturas iniciais nos 25°C. Comparando com os resultados obtidos no segundo conjunto de ensaios, onde foram adicionados reagentes a concentração estequiométrica, estes apresentam percentagens de remoção ligeiramente inferiores no que toca ao parâmetro da CQO [até 70% vs até 78%] e do COT [até 55% vs até 71%]. No entanto, estes não são valores muito distantes para provocar um descarte destas condições. As melhores condições iniciais de ensaio para diminuição global de contaminantes foram as apresentadas no ensaio 3.4, com condições iniciais de pH igual 3, temperatura igual a 20° C e razão mássica [Fe²⁺: H₂O₂] de 1/3, atingindo remoções de CQO de 70% e de COT de 54%, estando, no entanto, os valores dos restantes ensaios bastante próximos. Tratando-se de uma opção de pré-tratamento, os valores obtidos tanto no segundo como no terceiro conjunto de ensaios acabam por ser bastante satisfatórios, pois com adição e integração suplementar de outras tecnologias de tratamento posteriores a possibilidade de alcance dos valores limite de emissão estipulados pela licença torna-se assim mais provável. Pelo que se pode concluir, de acordo com os resultados laboratoriais obtidos, que esta tecnologia aplicada como pré-tratamento com adição de reagentes em metade da concentração estequiométrica à teoria seria bastante viável. Contudo, esta apresenta dificuldades de implementação a tratamentos industriais, devido ao elevado consumo de reagentes.

Assim, com base nos resultados obtidos, é expectável que os tratamentos alternativos estudados possam contribuir para que a ETAR venha a cumprir os valores regulamentados na licença de descarga no que diz respeito à CQO. Em relação ao azoto total, não se conseguiu reduzir este parâmetro, pelo que se acredita ser necessário o estudo de novas alternativas de tratamento

6.1 Sugestões para o futuro

Como sugestões para o futuro são propostas as seguintes situações. Desenho de um mapa da ETAR atualizado com medição dos volumes de capacidade de cada tanque utilizado no processo de tratamento. Adicionar medidores de caudal à entrada de cada tanque, para possibilitar a obtenção de valores próximos dos tempos de retenção de efluente na ETAR, através da .

Equação 6-1 Equação para determinar o tempo de retenção de um efluente num tanque

$$t_r = \frac{V_{tanque}}{Q_{Ex}}$$

Para a diminuição do azoto total, entende-se que tanto o tratamento atualmente estabelecido como as diferentes alternativas abordadas não atuam eficazmente neste contaminante. Propõe-se a hipótese de estudo diferentes formas de tratamentos físico-químicos (oxidação química) ou processos biológicos, por exemplo biodiscos. Para avaliar a possibilidade de tratamento biológico, propõe-se o estudo e análise do valor referente ao índice de biodegradabilidade após o processo de equalização no tanque 1, através da medição dos parâmetros da CBO₅ e da CQO. Em relação ao parâmetro CQO, tal como no caso do azoto total, recomenda-se o estudo de diferentes formas de tratamento físico/químico ou biológico. Em relação ao processo de lamas ativadas, foi realizado um dimensionamento teórica de um tanque de lamas ativadas para a ETAR em questão, apresentado os resultados para os parâmetros necessários no Anexo G. No que toca às lamas produzidas pela ETAR, estas atualmente são enviadas para aterros sanitários. Seria uma hipótese avaliar o valor acrescentado potencial neste tipo de resíduos, pela existência de componentes interessantes para reaproveitamento, como é o caso do Cr ou de possíveis óleos e gorduras removidos ao longo do tratamento efetuado.

Bibliografia

- Almeida, A. (2011). *Novos processos e produtos para o couro vegetal*. Instituto Superior de Engenharia do Porto.
- Alves, P. (2021). *Avaliação do impacto ambiental de uma indústria de curtumes com propostas de otimização da ETAR e projeto de painéis fotovoltaicos*. Instituto Superior de Engenharia do Porto.
- Ashar, A., Afshan, N., Aslam, T., Noor, S., & Zeeshan, A. (2022). Treatment of Wastewater and Its Reuse. In M. P. Shah, S. P. Bera, & G. Y. Töre (Eds.), *Advanced Oxidation Processes for Wastewater Treatment An Innovative Approach* (First Edit, pp. 213–221). CRC Press. <https://doi.org/10.1201/9781003165958-18>
213
- Ashar, A., Naeem, N., Afshan, N., Mohsin, M., & Bhutta, Z. A. (2022). Remediation of Metal Pollutants in the Environment. In Maulin P. Shah, S. P. Bera, & G. Y. Töre (Eds.), *Advanced Oxidation Processes for Wastewater Treatment An Innovative Approach* (First Edit, pp. 223–232). CRC Press.
- AUSTRA/CTIC. (2015). *BOAS PRÁTICAS PARA O SETOR DE CURTUMES*.
- Baird, R., Eaton, A., & Rice, E. (2017). *Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater* (L. Bridgewater (ed.); 23rd Editi). American Public Health Association.
- Black, M., Canova, M., Rydin, S., Roudier, S., Scalet, B. M., & Sancho, L. D. (2013). *Best Available Techniques (BAT) Reference Document for the Tanning of Hides and Skins*. <https://doi.org/10.2788/13548>
- Caetano, N. (2021). Resíduos Industriais. In *TRATAMENTO DE RESÍDUOS SÓLIDOS E REMEDIAÇÃO/DESCONTAMINAÇÃO DE SOLOS*. Instituto Superior de Engenharia do Porto.
- Carvalho, M. (2010). *Novos artigos e sistemas no processamento do couro* [Instituto Superior de Engenharia do Porto].
https://recipp.ipp.pt/bitstream/10400.22/2870/1/DM_MartaCarvalho_2010_MEQ.pdf
- Chandra, R., Dubey, N. ., & Kumar, V. (2018). Phytoremediation: A green sustainable Technology for Industrial Waste Management. In C. Press (Ed.), *Phytoremediation of Environmental Pollutants* (pp. 2–36). Taylor & Francis Group.
- Cordoeiro, S. (2017). *Bioprodutos de Resíduos Proteicos de Pele de Bovino*. Instituto

- Superior de Engenharia do Porto.
- CTIC. (n.d.-a). *Centro Tecnológico das Indústrias do Couro*. O Que é a Pele? Retrieved December 27, 2021, from <https://www.ctic.pt/index.php/pt/ctic/curtumes-menu/o-que-e-a-pele>
- CTIC. (n.d.-b). *Centro Tecnológico das Indústrias do Couro*. História Do Curtume. Retrieved December 26, 2021, from <https://www.ctic.pt/index.php/pt/ctic/curtumes-menu/historia-do-curtume>
- Dias, A. (2009). *Optimização de Recursos numa Indústria de Curtumes*. Instituto Superior de Engenharia do Porto.
- Figueiredo, Sonia. (2021). *Tratamento de solos contaminados com metais*. Instituto Superior de Engenharia do Porto.
- Figueiredo, Sónia. (2020). *QCAMBI- Slides Caracterização de águas*.
- Glemson.edu. (2019). *F.O.G. (FATS, OILS, AND GREASE) POLLUTION*. <https://hgic.clemson.edu/factsheet/f-o-g-fats-oils-and-grease-pollution/>
- Harari, Y. N. (2011). A maior Fraude da História. In Elsinore (Ed.), *Sapiens: História Breve da Humanidade* (1ª).
- Holloway, A. (2015). *Ancient Origins*. 4,000-Year-Old Ancient Egyptian Manuscript Measuring More than 8ft Has Been Rediscovered in Cairo. <https://www.ancient-origins.net/news-history-archaeology/4000-year-old-ancient-egyptian-manuscript-measuring-more-8ft-020526>
- Machado, M. (2012). *Indústria de Curtumes: Energia e Desenvolvimento*. Instituto Superior de Engenharia do Porto.
- Marques, A. (2018). *Economia Circular: Valorização de resíduo e otimização de processo de recurtume e tingimento*. Instituto Superior de Engenharia do Porto.
- Morais, L. (2005). *AVALIAÇÃO DA TRATABILIDADE DE EFLUENTES DA INDÚSTRIA DE CURTUMES POR OXIDAÇÃO QUÍMICA E BIOLÓGICA*. Faculdade de Engenharia da Universidade do Porto/Instituto Superior de Engenharia do Porto.
- Morais, L. (2021a). *OXIDAÇÃO QUÍMICA*. Instituto Superior de Engenharia do Porto.
- Morais, L. (2021b). *Slides Coagulação-Floculação, PRTAGU*.
- Morais, L. (2021c). *Slides EQUALIZAÇÃO E NEUTRALIZAÇÃO, PRTAGU*.
- Neves, C. (2019). *Economia circular: Caracterização e valorização de resíduos para a aplicação na indústria de curtumes*. Instituto Superior de Engenharia do Porto.
- Peters, R., & Venkatadri, R. (1993). *Chemical Oxidation Technologies: Ultraviolet*

- Light/Hydrogen Peroxide, Fenton's Reagent, and Titanium Dioxide-Assisted Photocatalysis. *HAZARDOUS WASTE & HAZARDOUS MATERIALS*, 10(2), 107–149.
- Research&Markets. (2021). *Leather Goods Market: Global Industry Trends, Share, Size, Growth, Opportunity and Forecast 2021-2026*.
[https://www.researchandmarkets.com/reports/5441854/leather-goods-market-global-industry-trends?utm_source=BW&utm_medium=PressRelease&utm_code=xrfgxg&utm_campaign=1598914+-+Global+Leather+Goods+Market+\(2021+to+2026\)+-+Industry+Trends%2C+Share%2C+Size%2C+Gr](https://www.researchandmarkets.com/reports/5441854/leather-goods-market-global-industry-trends?utm_source=BW&utm_medium=PressRelease&utm_code=xrfgxg&utm_campaign=1598914+-+Global+Leather+Goods+Market+(2021+to+2026)+-+Industry+Trends%2C+Share%2C+Size%2C+Gr)
- Santos, S. (2020). *INDÚSTRIA DOS CURTUMES: IMPACTO AMBIENTAL*. Instituto Superior de Engenharia do Porto.
- Singer, S., Mason, K., & Losos, J. (2017). The Nature of Molecules and the Properties of Water. In *Biology* (4ª Edição, pp. 17–29). McGraw Hill Education.
- Soares, E. (2021). 4.3. Processos baseados na formação de biofilmes. In *Apontamentos de Biologia e Processos Biológicos* (pp. 1–20).
- Sousa, T. (2016). *Estações de Tratamento de Águas Residuais: Conceitos e Dimensionamento*. Instituto Superior de Engenharia do Porto.
- Tchobanoglous, G., Stensel, H. D., Tsuchihashi, R., Burton, F., Abu-Orf, M., Gregory, B., & Pfrang, W. (2014). Introduction to Wastewater Treatment and Process Analysis. In L. Buczek (Ed.), *Wastewater Engineering Treatment and Resource Recovery* (5ª Edição, pp. 4–55). McGraw Hill Education.
- Woodard, F. (2006). *Industrial Waste Treatment Handbook* (Butterworth-Heinemann (ed.)). Elsevier.

7 Anexos

A Procedimentos experimentais

Neste anexo A encontram-se descritos os métodos de análise dos diferentes parâmetros dos efluentes industriais. Todas as determinações foram realizadas no Laboratório de Tecnologia do Instituto Superior de Engenharia do Porto. De frisar que todas as amostras foram previamente filtradas antes de se seguirem os procedimentos descritos no anexo.

A.1 Azoto Total

A determinação do azoto total presente no efluente foi conseguida com recurso à unidade de medição de azoto Total Nitrogen Measuring Unit (TNM-1) do equipamento Total Organic Carbon Analyzer (TOC-V_{CSN}) da Shimadzu, presente no Laboratório de Tecnologia Química do Departamento de Engenharia Química do ISEP.

Este equipamento possuía uma reta de calibração já delineada, apresentada na Figura 7-1 pelo que para garantir que a concentração presente nas amostras se enquadrava com os valores estabelecidos na reta de calibração teve de se recorrer a diluições.

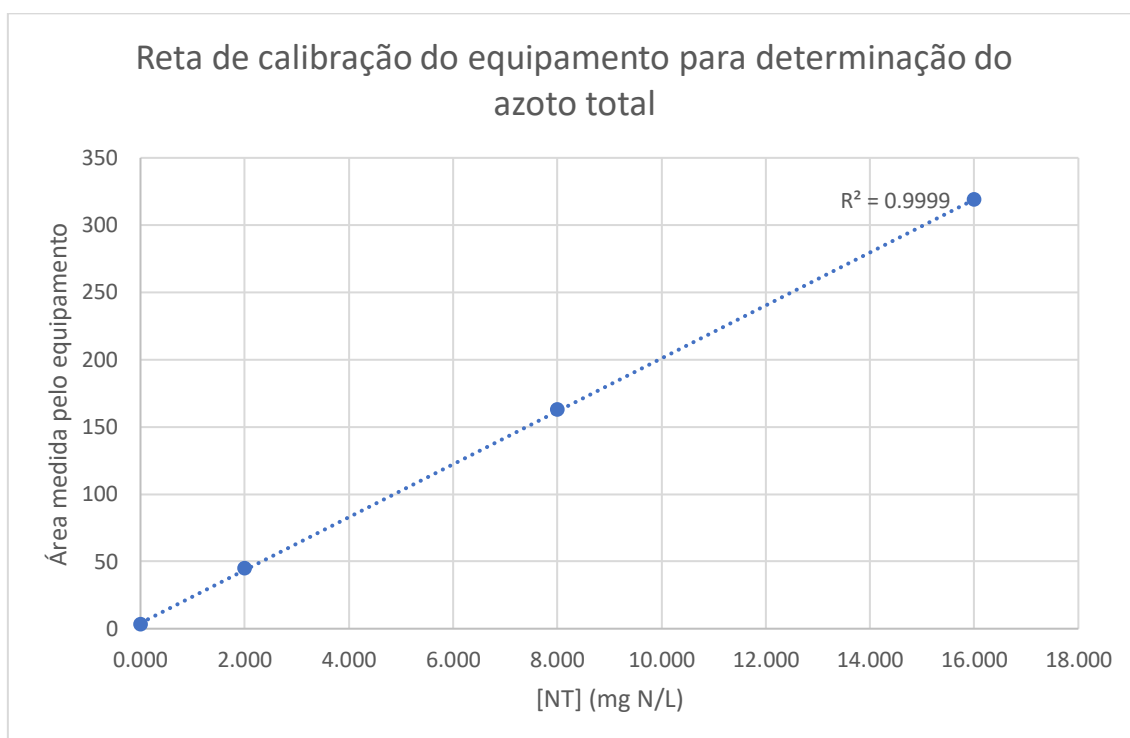


Figura 7-1 Reta de calibração do equipamento para determinação do azoto total

Finalizada a análise, o equipamento permite a obtenção dos resultados em triplicado e já com o valor médio. Com estes dados recorreu-se à Equação 7-1 para obter os resultados finais.

Equação 7-1 Determinação da concentração real de azoto total das amostras

$$[N]_{dil.} \times f.d. = [N]_{Real}$$

Onde:

$[N]_{dil.}$ - Concentração média de azoto total na amostra analisada pelo equipamento (mg N/L)

$f.d.$ - Fator de diluição aplicado

$[N]_{real}$ - Concentração obtida após multiplicação pelo fator de diluição (mg N/L)

A.2 Cr (III)

A medição do Cr (III) foi realizada de acordo com a norma *Standard Methods- 3111-B*, baseada na espectrofotometria de absorção atômica. Para este efeito foi necessário traçar uma reta de calibração com padrões de Cr (III) obtidos através da diluição de uma solução-mãe de 1000 ppm, num intervalo de concentrações entre 0,5 ppm e 6 ppm, como se apresenta na Tabela 7-1.

Tabela 7-1 Preparação das soluções padrão para obtenção de uma reta de calibração

Padrão	Concentração (ppm)	Volume solução-mãe (ml)	Volume ácido nítrico 1% (ml)	Volume total (ml)
1	0,5	0,025	49,975	50
2	1	0,05	49,95	50
3	2	0,1	49,9	50
4	4	0,2	49,8	50
5	6	0,3	49,7	50

Com estes resultados, recorreu-se ao espectrofotómetro de absorção atômica GBC presente no Laboratório de Tecnologia do Departamento de Engenharia Química para traçar a curva de calibração apresentada na Figura 7-2.

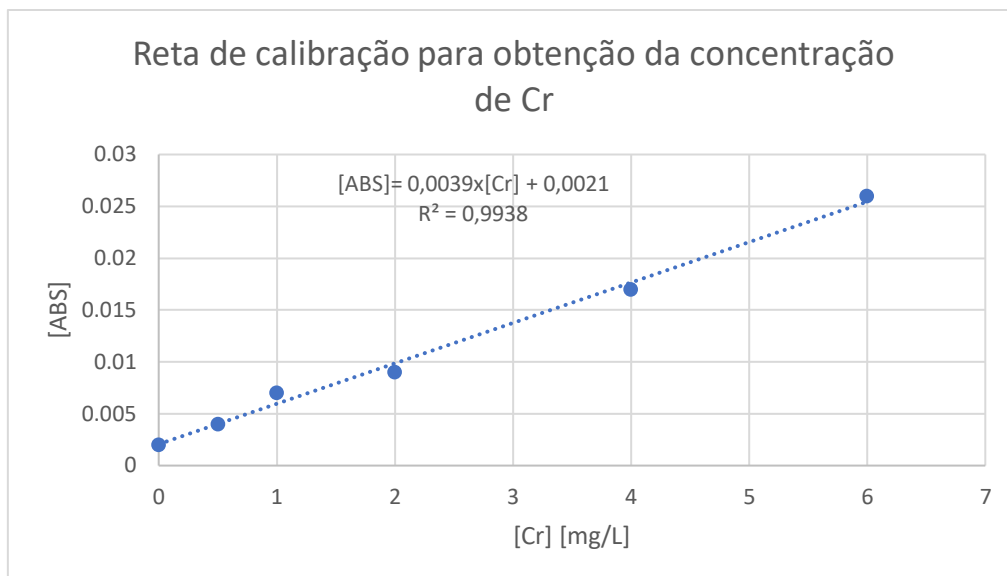


Figura 7-2 Reta de calibração para obtenção da concentração de Cr (III)

Obtida esta curva de calibração, procedeu-se à análise das amostras de efluente recolhidas, sendo a concentração de Cr (III) determinada de acordo com a Equação 7-2.

Equação 7-2 Determinação do Cr presente nas amostras com base no valor medido de absorvância pelo equipamento

$$[Cr] = \frac{[ABS] - 0,0021}{0,0039}$$

Onde

- [Cr]- Concentração de Cr (III) na amostra analisada pelo equipamento (mg Cr/L)
- [ABS]- Absorvância medida pelo equipamento

Em alguns casos foi necessária a diluição de efluentes para que os resultados estivessem contidos no intervalo de valores estabelecidos na reta de calibração, sendo deste modo aplicada a Equação 7-3.

Equação 7-3 Determinação da concentração real de Cr das amostras

$$[Cr]_{dil.} \times f \cdot d = [Cr]_{Real}$$

Onde:

- $[Cr]_{dil}$ -concentração de Cr (III) na amostra analisada pelo equipamento (mg Cr/L)
- $[Cr]_{real}$ -concentração de Cr (III) obtida após multiplicação pelo fator de diluição (mg Cr/L)

A.3 COT

A determinação do COT presente no efluente foi conseguida com recurso ao equipamento Total Organic Carbon Analyzer (TOC-VCSN) da Shimadzu, presente no Laboratório de Tecnologia do Departamento de Engenharia Química do ISEP. Este equipamento possuía retas de calibração já delineada, tanto para a determinação do CT como para o CI apresentada na Figura 7-3 e Figura 7-4. Em alguns casos teve de se recorrer à diluição dos efluentes para os resultados estarem contidos nos valores das retas de calibração.

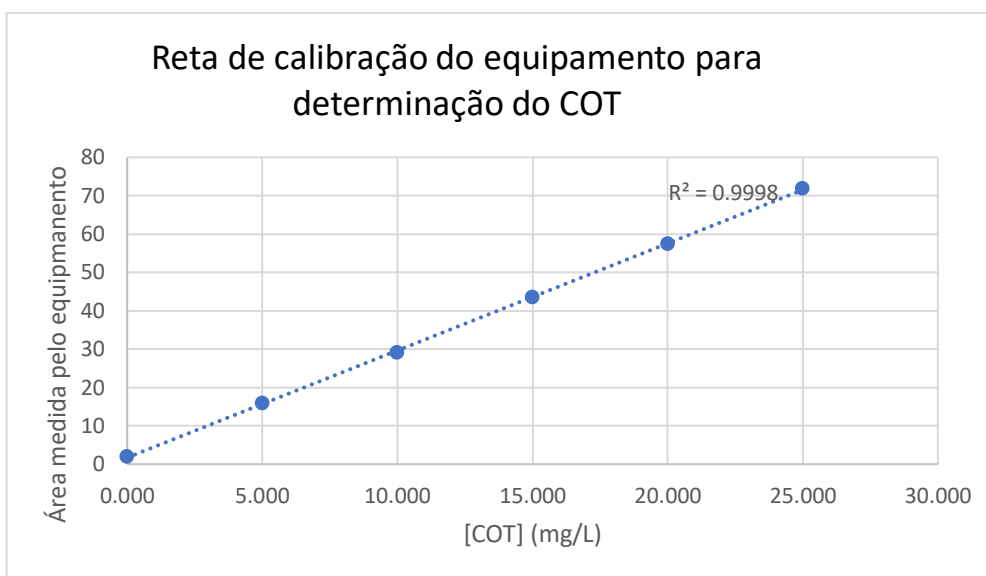


Figura 7-3 Reta de calibração do equipamento para determinação do COT

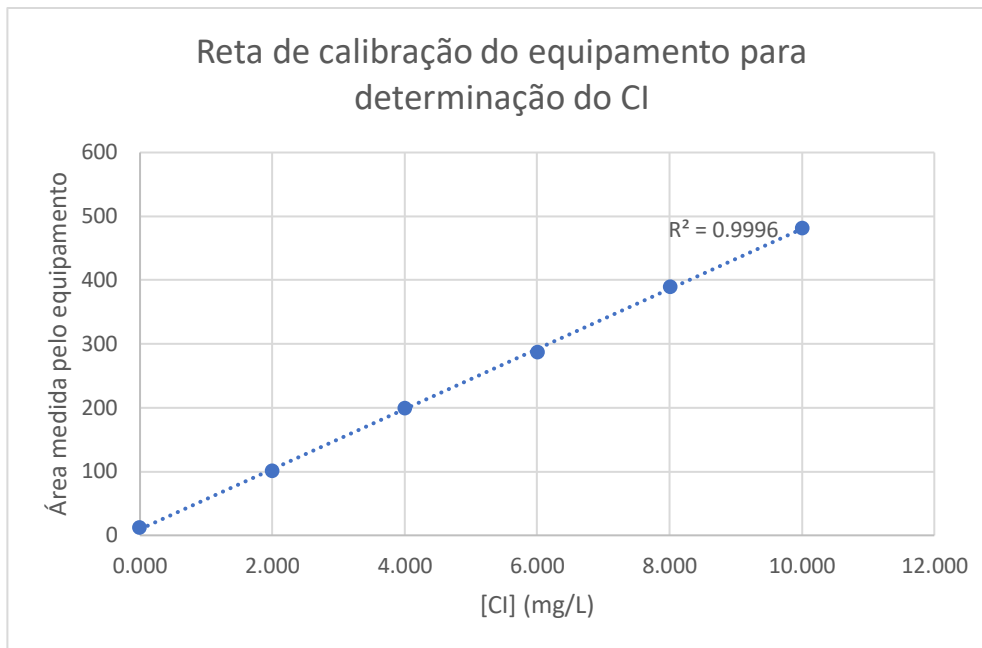


Figura 7-4 Reta de calibração do equipamento para determinação do CI

Este equipamento realiza a medição em triplicado do CT do efluente, e posteriormente a medição em triplicado do CI presente. Com estes dois valores, procede ao cálculo do COT através de uma subtração, apresentada na Equação 7-4.

Equação 7-4 Determinação do carbono organico total na amostra por parte do equipmaneto utilizado

$$[CT]_{dil.} - [CI]_{dil.} = [COT]_{dil.}$$

Onde:

- $[CT]_{dil.}$ - Concentração média de CT na amostra analisada pelo equipamento (mg/L)
- $[CI]_{dil.}$ - Concentração média de CI na amostra analisada pelo equipamento (mg/L)
- $[COT]_{dil.}$ - Concentração média de COT na amostra analisada pelo equipamento (mg/L)

A obtenção da concentração de COT real do efluente foi obtida com aplicação da Equação 7-5.

$$[COT]_{dil.} \times f \cdot d = [COT]_{Real}$$

Onde:

- $[COT]_{real}$ - Concentração obtida após multiplicação pelo fator de diluição (mg/L)

A.4 CQO

Para efeito de determinação da CQO, seguiu-se o método colorimétrico, de acordo com a norma *Standard Methods-5220-D*. Procurou-se realizar estes ensaios logo no próprio dia da recolha da amostra, devido à possibilidade de degradação mediante armazenamento prolongado. Para a determinação deste parâmetro, ocorreu uma oxidação inicial do efluente com recurso à adição dos reagentes apresentados na Tabela 7-2.

Tabela 7-2 Reagentes adicionados para oxidação do efluente

Reagente	Volume utilizado (mL)
Amostra (Efluente ou Água para Branco)	2,5
Solução digestora de dicromato de potássio e sulfato de mercúrio	3,5
Solução Catalisadora de ácido sulfúrico e sulfato de prata	1,5

Após a adição dos reagentes, as amostras são digeridas durante duas horas a uma temperatura de 150 °C, em reatores específicos. Finalizado o período de digestão, os tubos têm de ser arrefecidos até temperatura ambiente e posteriormente homogeneizados. A determinação propriamente dita é realizada com recurso ao espectrofotómetro DR/2000. O equipamento apresenta uma curva de calibração definida entre os [20-1000 mg O₂/L], pelo que houve necessidade de diluição das diferentes amostras recolhidas. Cada amostra foi lida 3 a 5 vezes, tendo o cuidado de variar a posição do tubo, pois estes apresentam

uma fonte de erro bastante considerável quando medidos na mesma posição. Para cálculo da CQO utilizou-se a Equação 7-6.

Equação 7-6 Determinação da concentração real de CQO das amostras

$$[CQO]_{dil.} \times f \cdot d = [CQO]_{Real}$$

Onde:

- $[CQO]_{dil.}$ - Concentração média de CQO na amostra analisada pelo equipamento (mg O₂/L)
- $[CT]_{real.}$ - Concentração real de CQO após multiplicação pelo fator de diluição (mg O₂/L)

A.5 pH

O parâmetro pH foi lido sempre no dia da recolha das amostras, de acordo com a norma *Standard Methods-4500-B*, por método eletrométrico.

De forma a garantir a uniformidade dos resultados obtidos ao longo do tempo, procurou-se utilizar sempre o mesmo medidor de pH, neste caso o medidor multi-parâmetro Consort C1010. Antes da medição do pH nos efluentes, realizava-se uma calibração do equipamento, que consistia nos seguintes passos:

1. Imersão do eléctrodo na solução tampão de pH 4 até estabilização
2. Limpeza e secagem do eléctrodo
3. Imersão do eléctrodo na solução tampão de pH 7 até estabilização
4. Limpeza e secagem do eléctrodo

Após este processo, as amostras estavam prontas a ser analisadas. Após cada amostra analisada procurou-se limpar e secar o eléctrodo com água desionizada, de modo a não existir possíveis interferências.

A.6 SST

De forma a calcular o teor de SST nas amostras a analisar, foi seguida a norma *Standard methods-2450-D*, baseada em métodos de gravimetria. Inicialmente coloca-se em estufa a 105 °C vários filtros de poros de 47mm, durante um período de 2 a 3 horas. Após isto,

estes filtros são recolhidos e pesados individualmente numa balança analítica através de um conjunto constituído por eles e um vidro de relógio. Posteriormente, coloca-se o filtro num sistema de filtração por vácuo, filtrando um determinado volume de amostra a analisar. Após esta etapa, coloca-se os filtros contendo os resíduos da amostra novamente no vidro de relógio, numa estufa a 103-105 °C, sendo arrefecido em exsicador e pesado até atingir um valor constante. Atingida essa etapa, aplica-se a Equação 7-7.

Equação 7-7 Determinação da concentração de SST presente nas amostras

$$SST = \frac{m_3 - m_4}{V_2} \times 1000$$

Onde:

- SST- teor de SSTs presentes na amostra analisada (mg/L)
- m₃- massa média do conjunto vidro de relógio, filtro e resíduo seco da amostra (g)
- m₄- massa média do conjunto vidro de relógio e filtro (g)
- V₂- volume de amostra utilizado (L)

A.7 Procedimento de Reação de Fenton

De forma a realizar este procedimento, primeiramente ajustou-se o efluente para os valores de pH pretendidos para cada ensaio. Em seguida:

1. Primeiro, adiciona-se o sulfato de ferro heptahidratado, podendo ser necessário um reajuste do pH, devido a uma ligeira acidificação por parte deste
2. Imediatamente a seguir, coloca-se o volume de peróxido de hidrogénio estipulado para as condições operatórias definidas previamente.

Em algumas ocasiões, esta reação promove a formação de espumas, sendo necessária a adição de uma a duas gotas de octanol, um composto com propriedades tensioativas (impede a formação de espumas). A Figura 7-5 apresenta a instalação experimental, composta por um banho termostático e um reator encamisado. Ao iniciar a reação são colocados sensores de pH, temperatura e ORP, de forma a controlar os parâmetros. Em todos os ensaios realizados, as condições operatórias são definidas previamente

(temperatura, pH inicial, razão $[\text{Fe}^{2+} : \text{H}_2\text{O}_2]$ em massa), de acordo com a quantidade de CQO analisada ou prevista no efluente.

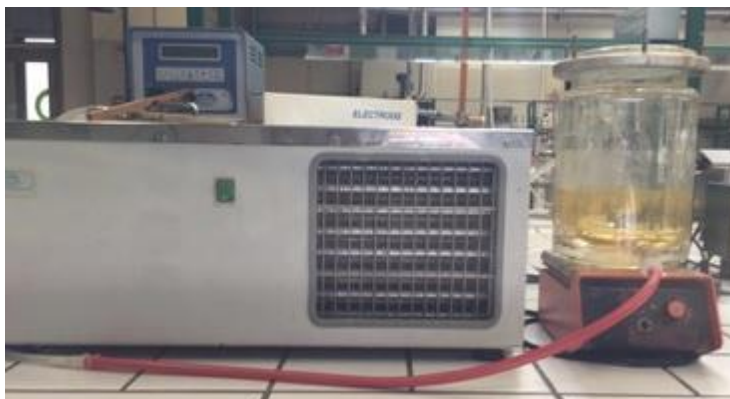


Figura 7-5 Sistema convencional para aplicação da reação de Fenton.

B Dados relativos à caracterização inicial e avaliação global do tratamento

Neste anexo encontram-se apresentados todos os resultados obtidos para efeitos de caracterização inicial do efluente de entrada na ETAR, assim como a percentagem de remoção associada ao tratamento global da ETAR. A percentagem de remoção foi determinada de acordo com a Equação 7-8.

Equação 7-8 Determinação da percentagem de remoção para os parâmetros analisados

$$\frac{[x]E_{Entrada} - [x]E_{Saída T16}}{[x]E_{Entrada}} \times 100\%_{remoção}$$

Onde:

- [x]E_{Entrada}-Concentração do parâmetro no efluente à entrada da estação de tratamento (mg x/L)
- [x]E_{SaídaT16}-Concentração do parâmetro no efluente à saída do tanque 16 (mg x/L)

Os resultados encontram-se disponibilizados na Tabela 7-3, Tabela 7-4 e Tabela 7-5

Tabela 7-3 Valores obtidos para os diferentes parâmetros analisados nas amostras recolhidas a 16/mar e respetivas percentagens de remoção

Parâmetro	Amostras recolhidas a 16/mar				Observações (E _{SaídaT16})
	E _{Entrada}	E _{SaídaT5}	E _{SaídaT16}	%Remoção	
Densidade águas (kg/m ³)	1003,67	1010,33	1000,32	N/A	Nada a acrescentar
Azoto total (mg N/L)	819,30	252,45	251,95	69	Acima do VLE
Cr (mg Cr/L)	55,90	5,62	2,28	96	Ligeiramente acima do VLE
COT (mg/L)	4422,10	1317,20	1297,40	71	Nada a acrescentar
CQO (mg O ₂ /L)	7050,00	3423,33	2006,67	72	Acima do VLE
pH	3,28	6,35	7,87	N/A	Dentro do intervalo estabelecido no VLE
SSTs (mg/L)	260,00	102,67	110,67	57	Ligeiramente acima do VLE

Tabela 7-4 Valores obtidos para os diferentes parâmetros analisados nas amostras recolhidas a 22/mar e respetiva percentagem de remoção

Amostras recolhidas a 22/mar					
Parâmetro	E_{Entrada}	E_{SaídaT5}	E_{SaídaT16}	%Remoção	Observações (E_{SaídaT16})
Densidade águas (kg/m ³)	1003,67	1010,33	1000,32	N/A	Nada a acrescentar
Azoto total (mg N/L)	819,30	252,45	251,95	69	Acima do VLE
Cr (mg Cr/L)	55,90	5,62	2,28	96	Ligeiramente acima do VLE
COT (mg/L)	4422,10	1317,20	1297,40	71	Nada a acrescentar
CQO (mg O ₂ /L)	7050,00	3423,33	2006,67	72	Acima do VLE
pH	3,28	6,35	7,87	N/A	Dentro do intervalo estabelecido no VLE
SSTs (mg/L)	260,00	102,67	110,67	57	Ligeiramente acima do VLE

Tabela 7-5 Valores obtidos para os diferentes parâmetros analisados nas amostras recolhidas a 29/mar e respetiva percentagem de remoção

Amostras recolhidas a 29/mar					
Parâmetro	E_{Entrada}	E_{SaídaT5}	E_{SaídaT16}	%Remoção	Observações (E_{SaídaT16})
Densidade águas (kg/m ³)	1003,67	1010,33	1000,32	N/A	Nada a acrescentar
Azoto total (mg N/L)	819,30	252,45	251,95	69	Acima do VLE
Cr (mg Cr/L)	55,90	5,62	2,28	96	Ligeiramente acima do VLE
COT (mg/L)	4422,10	1317,20	1297,40	71	Nada a acrescentar
CQO (mg O ₂ /L)	7050,00	3423,33	2006,67	72	Acima do VLE
pH	3,28	6,35	7,87	N/A	Dentro do intervalo estabelecido no VLE
SSTs (mg/L)	260,00	102,67	110,67	57	Ligeiramente acima do VLE

C Dados relativos à avaliação extensiva da ETAR

Neste anexo encontram-se apresentados os principais resultados obtidos para efeitos de avaliação extensiva do tratamento realizado na ETAR, assim como a percentagem de remoção associada ao tratamento global da ETAR, mediante adição da etapa de fitorremediação. A percentagem de remoção foi determinada de acordo com a Equação 7-9.

Equação 7-9 Determinação da percentagem de remoção para os parâmetros analisados

$$\frac{[x]E_{Equalizado} - [x]E_{Saída Fito}}{[x]E_{Equalizado}} \times 100 = \%_{remoção}$$

Onde:

- $[x]E_{Equalizado}$ -Concentração do parâmetro no efluente à saída do tanque de equalização (mg x/L)
- $[x]E_{SaídaFito}$ -Concentração do parâmetro no efluente à saída da zona de fitorremediação (mg x/L)

Os resultados encontram-se disponibilizados na Tabela 7-6, Tabela 7-7 e Tabela 7-8.

Tabela 7-6 Valores obtidos para os diferentes parâmetros analisados nas amostras recolhidas a 5/abr e respetiva percentagem de remoção

Amostras recolhidas a 5/abr						
Parâmetro	E_{Bruto}	E_{Equalizado}	E_{SaídaT5}	E_{SaídaT16}	E_{SaídaFito}	%Remoção
Azoto total (mg N/L)	260,40	235,20	164,40	224,60	233,20	1
COT (mg/L)	1800,00	1673,40	912,20	985,00	738,00	56
CQO (mg O ₂ /L)	2706,33	3260,30	1426,67	2001,67	1526,67	53

Tabela 7-7 Valores obtidos para os diferentes parâmetros analisados nas amostras recolhidas a 12/abr e respetiva percentagem de remoção

Amostras recolhidas a 12/abr						
Parâmetro	E_{Bruto}	E_{Equalizado}	E_{SaídaT5}	E_{SaídaT16}	E_{SaídaFito}	%Remoção
Azoto total (mg N/L)	246,20	209,40	198,30	235,40	209,50	0
COT (mg/L)	1567,87	1734,40	1346,10	1283,90	724,80	58
CQO (mg O ₂ /L)	1784,00	3127,00	1846,00	1791,00	1532,00	51

Tabela 7-8 Valores obtidos para os diferentes parâmetros analisados nas amostras recolhidas a 19/abr e respetiva percentagem de remoção

Amostras recolhidas a 19/abr						
Parâmetro	E_{Bruto}	E_{Equalizado}	E_{SaídaT5}	E_{SaídaT16}	E_{SaídaFito}	%Remoção
Azoto total (mg N/L)	134,80	89,73	102,27	94,90	86,60	3
COT (mg/L)	893,40	776,03	612,27	487,00	315,70	59
CQO (mg O ₂ /L)	513,00	708,00	128,00	397,00	193,00	73

D Dados relativos ao estudo da influência da adição de H₂O₂ no tratamento realizado ao longo dos tanques 16 e 16A

Neste anexo encontram-se apresentados os principais resultados obtidos para as concentrações dos parâmetros em estudo e respectivas percentagens de remoção mediante a adição em contínuo do agente oxidante H₂O₂ ao longo dos tanques 16 e 16A. A percentagem de remoção foi determinada de acordo com a Equação 7-10.

Equação 7-10 Determinação da percentagem de remoção para os parâmetros analisados

$$\frac{[x]E_{SaídaT15} - [x]E_{SaídaT16A}}{[x]E_{SaídaT15}} \times 100 = \%_{remoção}$$

Onde:

- [x]E_{SaídaT15}-Concentração do parâmetro no efluente à saída do tanque 15 (mg x/L)
- [x]E_{SaídaT16A}-Concentração do parâmetro no efluente à saída do tanque 16A (mg x/L)

Os resultados encontram-se disponibilizados na Tabela 7-9, Tabela 7-10 e Tabela 7-11.

Tabela 7-9 Valores obtidos para os diferentes parâmetros analisados nas amostras recolhidas a 5/abr e respetiva percentagem de remoção

Amostras recolhidas a 5/abr			
Parâmetro	E_{SaídaT15}	E_{SaídaT16A}	%Remoção
Azoto total (mg N/L)	176,13	191,13	-9
COT (mg/L)	1001,20	1098,90	-10
CQO (mg O ₂ /L)	1368,33	1329,17	3

Tabela 7-10 Valores obtidos para os diferentes parâmetros analisados nas amostras recolhidas a 12/abr e respetiva percentagem de remoção

Amostras recolhidas a 12/abr			
Parâmetro	E_{SaídaT15}	E_{SaídaT16A}	%Remoção
Azoto total (mg N/L)	212,50	213,30	0
COT (mg/L)	1347,30	1309,30	3
CQO (mg O ₂ /L)	1816,00	1930,00	-6

Tabela 7-11 Valores obtidos para os diferentes parâmetros analisados nas amostras recolhidas a 19/abr e respetiva percentagem de remoção

Amostras recolhidas a 19/abr			
Parâmetro	E_{SaídaT15}	E_{SaídaT16A}	%Remoção
Azoto total (mg N/L)	94,67	109,47	-16
COT (mg/L)	542,60	572,20	-5
CQO (mg O ₂ /L)	222,50	432,50	-94

E Dados relativos ao estudo do processo de arejamento prolongado como tecnologia de tratamento

Neste anexo encontram-se apresentados os principais resultados obtidos para as concentrações dos parâmetros em estudo e respectivas percentagens de remoção mediante a aplicação de um processo laboratorial de arejamento prolongado. A percentagem de remoção foi determinada de acordo com a Equação 7-11.

Equação 7-11 Determinação da percentagem de remoção para os parâmetros analisados

$$\frac{[x]_{t_0} - [x]_{t_{48}}}{[x]_{t_0}} \times 100 = \%_{\text{Remoção}(48h)}$$

Onde:

- $[x]_{t_0}$ -Concentração do parâmetro no efluente no instante de tempo de 0h sujeito a arejamento prolongado (mg x/L)
- $[x]_{t_{48}}$ -Concentração do parâmetro no efluente no instante de tempo de 48h sujeito a arejamento prolongado (mg x/L)

Os resultados encontram-se na Tabela 7-12.

Tabela 7-12 Concentrações e percentagens de remoção finais dos diferentes parâmetros na amostra analisada ao longo de um intervalo de tempo de 48 h sujeito a arejamento em comparação com o tratamento global aplicado na ETAR.

Tempo (h)	CT (mg/L)	COT (mg/L)	Azoto Total (mg N/L)	CQO (mg O₂/L)
0	794	781,8	0,347	1900
0,25	749,6	743,4	0,327	3912,5
0,5	777,6	777,4	0,348	1392,5
1	807,6	807,6	0,379	1827,5
2	817	817	0,397	2627,5
4	809,8	808,4	0,405	2142,5
8	774	774	0,391	2005
24	779	779	0,38	1982,5
48	809	809	0,364	3802,5
%Remoção _{O(48h)}	-2%	-3%	-5%	-100%
%Remoção _(Fitorremediação)	9%	51%	-144%	56%

F Dados relativos ao estudo do tratamento do efluente com recurso à reação de Fenton

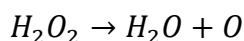
Neste anexo encontram-se os principais resultados obtidos ao longo do tratamento do efluente com recurso à reação de Fenton

F.1 Procedimento para a determinação da quantidade de reagentes a utilizar nos ensaios de reação de Fenton

As etapas realizadas para obtenção das quantidades (volúmica e mássica) de reagentes a utilizar para ser efetuada a reação de Fenton são as seguintes:

1. Determinar o CQO inicial ou assumir um valor próximo, com base em medições anteriores (no primeiro conjunto de ensaios, obteve-se uma concentração média no efluente de 1,6092g O₂/L. No segundo e terceiro conjunto de ensaios assumiu-se uma concentração média de 3,5g O₂/L no efluente)
2. Determinar com este valor a massa de H₂O₂ puro a ser utilizada para o volume de efluente a tratar (neste caso 500mL), de acordo com a Equação 7-12 e Equação 7-13.

Equação 7-12 Processo de decomposição do peróxido de hidrogénio, necessário para efeitos de cálculo



Equação 7-13 Cálculo da massa de H₂O₂ puro a utilizar para 0,5L de efluente

$$m_{H_2O_2\text{puro}} = \frac{CQO_{Ex} \times MM_{H_2O_2}}{MM_O} \times 0,5$$

Onde:

- CQO_{Ex}- concentração de CQO medida ou assumida no efluente (g O₂/L)
- MM_O- Massa molecular de um átomo de oxigénio (16g/mol)
- MM_{H₂O₂}- Massa molecular da molécula H₂O₂ (34g/mol)
- m_{H₂O₂puro}- massa de H₂O₂ puro a aplicar (g)

3. Com a massa de solução de H₂O₂ puro calculada, determinar a massa de solução a aplicar, através da Equação 7-14.

Equação 7-14 Determinação da massa de solução oxidante a aplicar

$$m_{H_2O_2Dil.} = \frac{m_{H_2O_2puro}}{\%_{m/m}}$$

Onde:

- $M_{H_2O_2Dil.}$ - massa de H_2O_2 diluído a aplicar (g)
- $\%_{m/m}$ - percentagem massa/massa do reagente (neste caso 35%)

4. Com o valor da massa de H_2O_2 diluído calculado, determinar o volume de solução a aplicar através da Equação 7-15

Equação 7-15 Determinação do volume de solução de oxidante a aplicar

$$V_{H_2O_2Dil.} = \frac{m_{H_2O_2Dil.}}{\rho_{H_2O_2}}$$

Onde:

- $V_{H_2O_2Dil.}$ - Volume de H_2O_2 diluído a aplicar (mL)
- $\rho_{H_2O_2}$ - massa volúmica do H_2O_2 diluído

5. Com a massa de solução de H_2O_2 determinada, calcular a massa teórica de ferro (II) a ser utilizada para a reação, de acordo com a Equação 7-16

Equação 7-16 Determinação da massa teórica de ferro (II) a ser aplicada

$$R_m[Fe^{2+}:H_2O_2] = \frac{m_{Fe^{2+}}}{m_{H_2O_2puro}}$$

Onde:

- $R_m [Fe^{2+}:H_2O_2]$ - Razão mássica entre o ferro (II) e a massa de H_2O_2 pura a utilizar
- $m_{Fe^{2+}}$ - massa de ferro (II) teoricamente necessária a utilizar

6. Com a massa de ferro (II) teoricamente necessária, converter este valor para a quantidade mássica necessária de sulfato de ferro heptahidratado a utilizar, de acordo com a Equação 7-17

Equação 7-17 Determinação da massa de sulfato de ferro heptahidratado a aplicar

$$m_{FeSO_4 \cdot 7H_2O} = \frac{m_{Fe^{2+}} \times MM_{FeSO_4 \cdot 7H_2O}}{MM_{Fe^{2+}}}$$

Onde:

- $m_{FeSO_4 \cdot 7H_2O}$ - massa de sulfato de ferro heptahidratado (g)
 - $MM_{FeSO_4 \cdot 7H_2O}$ - massa molar do sulfato de ferro heptahidratado (278,01 g/mol)
 - $MM_{Fe^{2+}}$ - massa molar do ferro (II) (55,845 g/mol)
7. Após este conjunto de etapas, os valores de reagentes a aplicar estão encontrados, e pode-se então proceder à realização dos ensaios.

Frisa-se no anexo em questão que todas as amostras tratadas com recurso à reação de Fenton sofreram um processo de filtração a vácuo prévio à dita reação.

F.2 Dados relativos à ação do Reagente de Fenton como agente primário

Neste sub-anexo encontram-se na Tabela 7-13 os valores medidos para a variação da temperatura e pH ao longo do tempo no primeiro conjunto de ensaios realizados.

Tabela 7-13 Valores medidos para a variação da temperatura e pH ao longo do tempo

Tempo (min)	Ensaio 1.1		Ensaio 1.2		Ensaio 1.3		Ensaio 1.4	
	pH	T (°C)	pH	T (°C)	pH	T (°C)	pH	T (°C)
0	5	19,8	5,01	20	5	20,4	3,12	20,8
1	2,82	23,6	2,75	23	2,79	23,6	2,76	23,9
2	2,69	23,3	2,56	23	2,74	23,3	2,72	24
3	2,63	23,1	2,54	23	2,72	23,6	2,7	24,2
4	2,61	22,7	2,52	22	2,69	23,5	2,7	24
5	2,6	22,6	2,5	22	2,68	23,3	2,68	23,8
7	2,58	22	2,47	22	2,65	22,8	2,63	23,2
9	2,55	21,7	2,46	21	2,64	22,7	2,61	23,3
11	2,54	21,5	2,45	21	2,63	22,3	2,59	22,4
13	2,54	21,1	2,44	21	2,63	22,1	2,57	22,7
15	2,52	21	2,43	21	2,63	21,2	2,57	22,3
20	2,51	20,4	2,42	20	2,62	20,8	2,55	22,3
25	2,5	20,6	2,4	20	2,62	20,5	2,54	22,1
30	2,49	20,3	2,4	20	2,62	20,7	2,53	21,6
35	2,49	20	2,4	20	2,61	20	2,52	21,7
40	2,48	20,6	2,4	20	2,61	20,2	2,51	21,6

As principais concentrações obtidas para os diferentes parâmetros estudados encontram-se apresentadas na Tabela 7-14.

Tabela 7-14 Principais concentrações obtidas para os diferentes parâmetros estudados ao longo dos diferentes ensaios analisados

Parâmetro	E _{SaídaT5}	E _{SaídaFito}	Ensaio	Ensaio	Ensaio	Ensaio
			1.1	1.2	1.3	1.4
Azoto total (mg N/L)	42,60	42,60	97,28	106,74	103,74	105,26
COT (mg/L)	270,20	260,20	377,10	514,48	447,78	411,78
CT (mg/L)	1165,80	1136,00	440,20	566,80	530,60	468,20
CI (mg/L)	895,60	875,80	63,10	52,32	82,82	56,42
CQO (mg O ₂ /L)	1609,17	1383,33	626,67	674,33	731,67	749,67

As percentagens de remoção associadas a cada parâmetro em estudo para os diferentes ensaios realizados encontram-se na Tabela 7-15. Estas foram calculadas de acordo com Equação 7-18

Equação 7-18 Determinação da percentagem de remoção para os parâmetros analisados

$$\frac{[x]E_{SaídaT5} - [x]E_{Ex1}}{[x]E_{SaídaT5}} \times 100 = \%_{remoção}$$

Onde:

- $[x]E_{SaídaT5}$ -Concentração do parâmetro no efluente à saída do tanque 5 (mg x/L)
- $[x]E_{Ex1}$ -Concentração do parâmetro na amostra analisada (Saída Fitorremediação e Ensaios 1.1 a 1.4) (mg x/L)

Tabela 7-15 Comparação das percentagens de remoção obtidas entre os diferentes ensaios realizados e o tratamento atualmente aplicado na ETAR

	%Remoção_{CQO}	%Remoção_{CT}	%Remoção_{COT}	%Remoção_{Azoto total}
ESaídaFito	14	3	4	0
Ensaio 1.1	61	62	-40	-128
Ensaio 1.2	58	51	-90	-151
Ensaio 1.3	55	54	-66	-144
Ensaio 1.4	53	60	-52	-147

F.3 Dados relativos à ação do Reagente de Fenton como agente de pré-tratamento aplicando a concentração estequiométrica de reagentes

Neste sub-anexo encontram-se na Tabela 7-16 os valores medidos para a variação da temperatura e pH ao longo do tempo, para o segundo conjunto de ensaios.

Tabela 7-16 Valores medidos para a variação da temperatura e pH ao longo do tempo

Tempo (min)	Ensaio 2.1		Ensaio 2.2		Ensaio 2.3		Ensaio 2.4		Ensaio 2.5		Ensaio 2.6	
	pH	T (°C)	pH	T (°C)	pH	T (°C)	pH	T (°C)	pH	T (°C)	pH	T (°C)
0	3,16	19,7	4,98	20,5	3,02	20,3	3,02	24,7	3,02	24,7	5,03	24,5
1	2,04	25,7	2,1	26,4	2,18	25	1,9	30,8	2,06	29,5	2	30,5
2	2	25,7	2	26,6	2,14	25,2	1,86	31	2	29,8	1,9	30,8
3	1,95	25,6	1,96	26,5	2,09	25,4	1,81	30,8	1,94	29,8	1,81	30,7
4	1,93	25,3	1,94	26,1	2,04	25,2	1,76	30,3	1,9	29,4	1,77	30,2
5	1,9	25	1,9	25,5	2,04	24,9	1,75	29,7	1,86	29	1,76	29,7
7	1,9	24,8	1,9	25,2	2,01	24,9	1,72	29,5	1,86	29,2	1,74	29,5
9	1,89	24,2	1,87	24,9	2	24,5	1,72	28,8	1,83	28,7	1,74	29,2
11	1,86	24,2	1,86	24,6	1,99	24,3	1,72	28,4	1,81	28,4	1,73	28,8
13	1,86	23,5	1,86	24,3	1,96	24,2	1,72	28,2	1,81	28,2	1,73	28,2
15	1,86	23,5	1,86	24	1,95	23,7	1,72	28,1	1,81	27,9	1,72	27,9
20	1,86	22,9	1,86	23,3	1,95	23,3	1,72	27,4	1,81	27,3	1,72	27,3
25	1,86	22,7	1,86	22,8	1,95	23,3	1,7	26,9	1,8	27,1	1,72	26,6
30	1,86	22,1	1,86	22,4	1,95	22,7	1,7	26,6	1,8	26,8	1,72	26,3
Vmáx	3,16	25,7	4,98	26,6	3,02	25,4	3,02	31	3,02	29,8	5,03	30,8
Vmín	1,84	19,7	1,82	20,5	1,9	20,3	1,67	24,7	1,76	24,7	1,7	24,5
Δ	1,32	6	3,16	6,1	1,12	5,1	1,35	6,3	1,26	5,1	3,33	6,3

Onde:

- Vmáx- Valor máximo
- Vmín- Valor mínimo
- Δ - Diferença de variação entre Vmáx e Vmín

As principais concentrações obtidas para os diferentes parâmetros estudados encontram-se divididos em resultados sem etapa de sedimentação, apresentados na Tabela 7-17 e resultados com etapa de sedimentação, na Tabela 7-18.

Tabela 7-17 Principais concentrações obtidas sem etapa de sedimentação para os diferentes parâmetros estudados ao longo dos diferentes ensaios analisados

Parâmetro	Sem etapa de sedimentação							
	E _{Equalizado}	E _{SaídaFito}	Ensaio	Ensaio	Ensaio	Ensaio	Ensaio	Ensaio
			2.1	2.2	2.3	2.4	2.5	2.6
Azoto total (mg N/L)	73,40	77,40	-	97,00	90,65	95,75	101,25	88,65
COT (mg/L)	883,40	583,00	-	429,15	375,55	426,55	414,65	430,75
CQO (mg O ₂ /L)	1577,00	1284,00	-	587,00	456,40	544,00	561,8	535,2

Tabela 7-18 Principais concentrações obtidas com etapa de sedimentação para os diferentes parâmetros estudados ao longo dos diferentes ensaios analisados

Parâmetro	Com etapa de sedimentação							
	E _{Equalizado}	E _{SaídaFito}	Ensaio	Ensaio	Ensaio	Ensaio	Ensaio	Ensaio
			2.1	2.2	2.3	2.4	2.5	2.6
Azoto total (mg N/L)	73,40	77,40	76,95	76,35	81,05	68,50	85,55	67,35
COT (mg/L)	883,40	583,00	255,90	329,90	311,50	352,40	340,05	289,50
CQO (mg O ₂ /L)	1577,00	1284,00	354,80	390,80	464,20	437,80	460,4	475

As percentagens de remoção associadas a cada parâmetro em estudo para os diferentes ensaios realizados encontram-se Tabela 7-19, sem etapa de sedimentação e na Tabela 7-20, com etapa de sedimentação. Estas foram calculadas de acordo com a Equação 7-19.

Equação 7-19 Determinação da percentagem de remoção para os parâmetros analisados

$$\frac{[x]E_{Equalizado} - [x]E_{Ex2}}{[x]E_{Equalizado}} \times 100 = \%_{remoção}$$

Onde:

- [x]E_{Equalizado}- Concentração do parâmetro no efluente à saída do tanque de equalização (mg x/L)

- [X]E_{Ex2}- Concentração do parâmetro na amostra analisada (Saída Fitorremediação e Ensaio 2.1 a 2.6) (mg x/L)

Tabela 7-19 Comparação das percentagens de remoção obtidas entre os diferentes ensaios realizados sem etapa de sedimentação e o tratamento atualmente aplicado na ETAR

Sem etapa de sedimentação			
	%Remoção_{COO}	%Remoção_{COT}	%Remoção_{Azoto total}
ESaídaFito	19	34	-5
Ensaio 2.1	-	-	-
Ensaio 2.2	63	51	-32
Ensaio 2.3	71	57	-24
Ensaio 2.4	66	52	-30
Ensaio 2.5	64	53	-38
Ensaio 2.6	66	51	-21

Tabela 7-20 Comparação das percentagens de remoção obtidas entre os diferentes ensaios realizados com sedimentação e o tratamento atualmente aplicado na ETAR

Com etapa de sedimentação			
	%Remoção_{COO}	%Remoção_{COT}	%Remoção_{Azoto total}
ESaídaFito	19	34	-5
Ensaio 2.1	78	71	-5
Ensaio 2.2	75	63	-4
Ensaio 2.3	71	65	-10
Ensaio 2.4	72	60	7
Ensaio 2.5	71	62	-17
Ensaio 2.6	70	67	8

F.4 Dados relativos à ação do Reagente de Fenton como agente de pré-tratamento aplicando metade da concentração estequiométrica de reagentes

Neste sub-anexo encontram-se na tabela os valores medidos para a variação da temperatura, pH, na Tabela 7-21 e ORP, na Tabela 7-22, ao longo do tempo estipulado para a reação de Fenton, para o terceiro conjunto de ensaios.

Tabela 7-21 Valores medidos para a variação da temperatura e pH ao longo do tempo

Tempo (min)	Ensaio 3.1		Ensaio 3.2		Ensaio 3.3		Ensaio 3.4		Ensaio 3.5		Ensaio 3.6	
	pH	T (°C)	pH	T (°C)	pH	T (°C)	pH	T (°C)	pH	T (°C)	pH	T (°C)
-												
0	3,1	24,5	3,06	24,5	4,82	24,5	3,13	20,2	3,1	20,4	4,81	20,5
1	2,65	28,6	2,72	27,1	2,53	28,6	2,6	24,8	2,78	23,1	2,74	24,8
2	2,63	28,7	2,71	27	2,44	28,9	2,57	24,8	2,71	23,5	2,62	25,3
3	2,61	28,4	2,7	27,1	2,4	28,6	2,56	24,3	2,67	23,8	2,57	25,1
4	2,61	28,3	2,7	27	2,36	28,4	2,56	24	2,66	23,9	2,54	24,3
5	2,59	27,9	2,68	26,9	2,36	28,4	2,56	23,3	2,66	23,8	2,53	24,1
6	2,58	27,9	2,65	26,9	2,35	27,8	2,56	23,5	2,64	23,4	2,52	23,6
7	2,57	27,6	2,65	26,7	2,34	27,8	2,56	22,7	2,65	23,4	2,51	23,5
8	2,57	27,4	2,65	26,8	2,33	27,3	2,57	22,5	2,64	23,1	2,5	23,2
9	2,57	27,2	2,61	26,8	2,33	27,2	2,56	22,1	2,63	22,7	2,49	22,5
10	2,57	27,1	2,57	26,5	2,32	26,8	2,56	22,2	2,64	22,8	2,49	22,6
12	2,56	26,7	2,58	26,5	2,32	26,3	2,56	21,7	2,64	22,1	2,49	21,9
14	2,56	26,4	2,58	26,4	2,32	26,5	2,56	21,7	2,64	21,6	2,45	21,5
16	2,56	26	2,58	26,4	2,32	26,1	2,55	21,3	2,66	21,3	2,48	21,4
18	2,56	26	2,55	26,2	2,32	25,9	2,55	21,1	2,65	21,5	2,48	21,2
20	2,56	25,5	2,58	26,3	2,32	25,8	2,55	20,6	2,65	21,3	2,48	20,8
25	2,55	25,4	2,55	26,1	2,32	25,3	2,53	20,6	2,64	20,8	2,47	20,4
30	2,55	25,4	2,55	26	2,32	25,1	2,53	20,1	2,64	20,3	2,46	20,6
Vmáx	3,1	28,7	3,06	27,1	4,82	28,9	3,13	24,8	3,1	23,9	4,81	25,3
Vmín	2,55	24,5	2,55	24,5	2,32	24,5	2,53	20,1	2,63	20,3	2,45	20,4
Δ	0,55	4,2	0,51	2,6	2,5	4,4	0,6	4,7	0,47	3,6	2,36	4,9

Tabela 7-22 Valores medidos para a variação do ORP ao longo do tempo

Tempo (min)	Ensaio 3.1	Ensaio 3.2	Ensaio 3.3	Ensaio 3.4	Ensaio 3.5	Ensaio 3.6
-	ORP (mV)	ORP (mV)	ORP (mV)	ORP (mV)	ORP (mV)	ORP (mV)
0	3	-	43	355	319	80
1	12	-	558	553	528	470
2	13	-	560	564	536	531
3	12	-	563	572	541	549
4	12	-	563	567	542	558
5	13	-	558	560	543	561
6	12	-	548	552	546	563
7	11	-	538	545	548	565
8	11	-	531	538	548	565
9	10	-	524	533	550	563
10	11	-	528	530	552	560
12	9	-	528	525	553	546
14	8	-	522	521	543	538
16	9	-	519	519	541	531
18	8	-	516	518	531	526
20	9	-	514	516	526	521
25	8	-	511	514	516	516
Vmáx	9	-	509	511	509	514
Vmín	13	0	563	572	553	565
Δ	3	0	43	355	319	80

As principais concentrações obtidas para os diferentes parâmetros estudados encontram-se apresentados na Tabela 7-23.

Tabela 7-23 Principais concentrações obtidas para os diferentes parâmetros estudados ao longo dos diferentes ensaios analisados

Parâmetro	E _{Equalizado}	E _{SaídaFito}	Ensaio	Ensaio	Ensaio	Ensaio	Ensaio	Ensaio
			3.1	3.2	3.3	3.4	3.5	3.6
Azoto total (mg N/L)	84,60	206,80	85,65	85,90	82,85	73,10	79,60	70,90
COT (mg/L)	1108,40	538,60	543,25	494,00	543,65	511,25	534,95	791,60
CQO (mg O ₂ /L)	2117,00	928,00	844,20	805,40	839,80	628,00	747,8	799,8

As percentagens de remoção associadas a cada parâmetro em estudo para os diferentes ensaios realizados encontram-se na Tabela 7-24. Estas foram calculadas de acordo com Equação 7-20.

Equação 7-20 Determinação da percentagem de remoção para os parâmetros analisados

$$\frac{[x]E_{Equalizado} - [x]E_{Ex3}}{[x]E_{Equalizado}} \times 100 = \%_{remoção}$$

Onde:

- [x]E_{Equalizado}- Concentração do parâmetro no efluente à saída do tanque de equalização (mg x/L)
- [x]E_{Ex3}- Concentração do parâmetro na amostra analisada (Saída Fitorremediação e Ensaios 3.1 a 3.6) (mg x/L)

Tabela 7-24 Comparação das percentagens de remoção obtidas entre os diferentes ensaios realizados e o tratamento atualmente aplicado na ETAR

	%Remoção _{CQO}	%Remoção _{COT}	%Remoção _{Azoto total}
E _{SaídaFito}	56	51	-144
Ensaio 3.1	60	51	-1
Ensaio 3.2	62	55	-2
Ensaio 3.3	60	51	2
Ensaio 3.4	70	54	14
Ensaio 3.5	65	52	6
Ensaio 3.6	62	29	16

G Dimensionamento teórico de um processo de lamas ativadas

Para efeitos auxiliares no que toca à projeção do sistema de lamas ativadas, foi utilizado o seguinte esboço, apresentado na Figura 7-6.

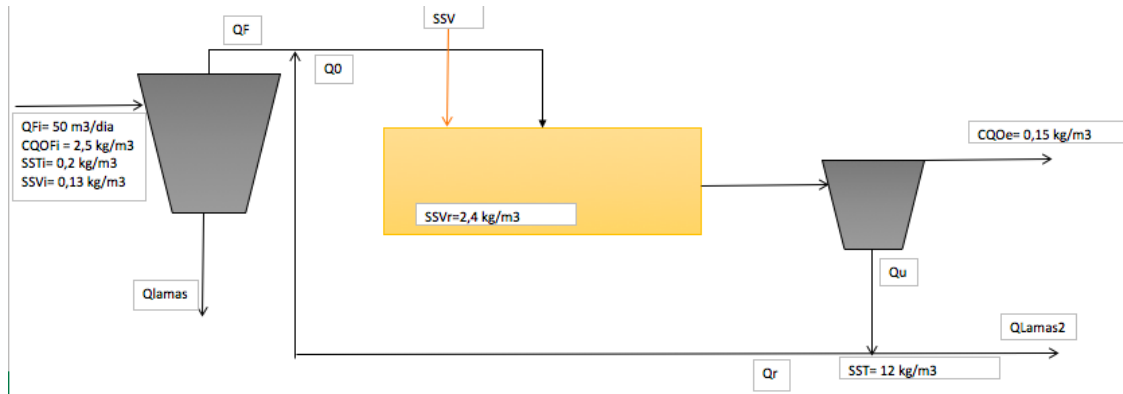


Figura 7-6 Esboço do sistema de lamas ativadas utilizado para o dimensionamento teórico

Este dimensionamento foi realizada admitindo os seguintes pressupostos:

- Etapa de tratamento primário admite 60% de remoção de sólidos e 40% de CQO
- Lamas primárias com uma densidade de 1,01 e 99% de humidade
- Q de 50 m³/dia admitido na ETAR
- 2500 mg CQO/L (2,5 kg CQO/m³)
- 200 mg/L de SSTs (0,2 kg/m³) e 130 mg/L de sólidos suspensos voláteis (0,13 kg/m³)
- SST_r= SST_e de 12 kg/m³
- SSV_R de 2,4 kg/m³
- Admissão de arejamento prolongado para efeitos de dimensionamento

O primeiro passo consiste em determinar o caudal de lamas produzido teoricamente na etapa de tratamento primário, pelo que se utiliza a Equação 7-21

Equação 7-21 Determinação do caudal de lamas produzido

$$Q_{lamas} = \frac{SST_{Fi} \times 0,6 + SSV_{Fi} \times 0,6}{1 - x} \times \frac{Q_{Fi}}{\rho_{lamas}}$$

$$Q_{lamas} = \frac{0,2 \times 0,6 + 0,13 \times 0,6}{1 - 0,99} \times \frac{50}{1010} = 0,98 \text{ m}^3_{lamas}/dia$$

Onde:

- SST_{Fi}- Concentração de SSTs à entrada do tratamento primário
- SSV_{Fi}- Concentração de sólidos suspensos voláteis à entrada do tratamento primário
- Q_F- Caudal admitido à entrada do tratamento primário
- ρ_{lamas}- Massa volúmica das lamias
- x- Humidade das lamias em fração mássica

Após o cálculo do Q_{Lamas} pode ser obtido o valor do caudal efetivo admitido no reator, através da Equação 7-22.

Equação 7-22 Determinação do caudal efetivo no reator

$$Q_F = Q_{Fi} - Q_{Lamas}$$

$$Q_F = 50 - 0,98 = 49,02 \text{ m}^3/dia$$

Onde

- Q_F- Caudal admitido à entrada do reator de arejamento (m³/dia)
- Q_{Lamas}- Caudal de lamias produzido ao longo do tratamento primário (m³/dia)

Com este valor de Q_F, pode-se calcular o volume do tanque de arejamento, através da Equação 7-23.

Equação 7-23 Determinação do volume do tanque de arejamento

$$V_{Tanque} = \frac{Q_F \times (CQO_{Fi} - CQO_e)}{A/M \times SSV_R}$$

$$V_{Tanque} = \frac{49,02 \times (1,5 - 0,15)}{0,3 \times 2,4} = 91,88 \text{ m}^3 \text{ de reator}$$

Onde:

- CQO_{Fi} - Concentração de CQO à entrada do tanque ($kg\ O_2/m^3$)
- CQO_e - Concentração de CQO à saída do tanque ($kg\ O_2/m^3$)
- A/M- Razão razão caudal mássico diário de alimento/massa de microrganismos no reator ($kg\ CQO/(kg\ SSV.dia)$).
- SSV_R - Concentração de biomassa no tanque de lamas ativadas (g/L)

Para determinar a razão de recirculação (r_r) admitida para este sistema, recorreu-se à Equação 7-24.

Equação 7-24 Determinação da razão de recirculação do sistema

$$r_r = \frac{SSV_R}{SST_r - SSV_R}$$

$$r_r = \frac{2,4}{12 - 2,4} = 0,25$$

Onde:

- SSV_R - Concentração de biomassa à saída do tanque de reação (g/L)

Com esta r_r calculada, podemos através da Equação 7-25 determinar o caudal de recirculação do sistema

Equação 7-25 Determinação do caudal de recirculação do sistema

$$Q_r = r_r \times Q_F$$

$$Q_r = 0,25 \times 49,02 = 12,26\ m^3/dia$$

Onde:

- Q_r -Caudal de recirculação (m^3/dia)

Com o valor de Q_r , podem ser calculados o valor do caudal de funcionamento do sistema na sua globalidade, Q_0 , de acordo com a Equação 7-26 e a quantidade de substrato na sua globalidade, S_0 , através da Equação 7-27.

Equação 7-26 Determinação do caudal de funcionamento do sistema

$$Q_0 = Q_F + Q_r$$

$$Q_0 = 49,02 + 12,26 = 61,28 \text{ m}^3/\text{dia}$$

Equação 7-27 Determinação da quantidade de substrato para o sistema em contínuo

$$S_0 = \frac{Q_F \times S_F \times 0,4 + Q_r \times S_e}{Q_0}$$

$$S_0 = \left(\frac{(49,02 \times (2,5 \times 0,4)) + (12,26 \times 0,15)}{61,28} \right) = 1,23 \text{ kg}_{CQO}/\text{m}^3$$

Em relação aos gastos com oxigénio necessários para teoricamente viabilizar o processo, estes são calculados de acordo com a Equação 7-28.

Equação 7-28 Cálculos teóricos do consumo de oxigénio do sistema de lamas ativadas

$$m_{O_2}^T = a \times Q_0 \times (S_0 - S_e) + b \times SSV_R \times V_{Tanque} + [R_c + R_n]$$

$$m_{O_2}^T = 0,57 \times 61,28 \times (1,23 - 0,15) + 0,1 \times 2,4 \times 91,88 \dots = 71,73 \text{ kg}_{O_2}/\text{dia}$$

Onde:

- Massa de oxigénio utilizada para oxidação do substrato por unidade de massa de carga orgânica removida (kg O_2 /kg CQO removido)
- b – Massa de oxigénio consumida por unidade de tempo e por unidade de massa de SSV no reator (processo de respiração endógena) (kg O_2 /dia.kg SSV no reator)
- [$R_c + R_n$]- massa de oxigénio necessária para oxidar imediatamente alguns reductores (0,5 a 5% da CQO) e massa de oxigénio necessária para oxidar amónia

a nitrato. Foi assumido no cálculo que estes dois parâmetros representam 20% do total consumido nas parcelas anteriores

Para o cálculo do volume em excesso de lamas produzidas, primeiro precisou-se de quantificar teoricamente a quantidade de sólidos voláteis produzidos, utilizando-se a Equação 7-29.

Equação 7-29 Cálculo da quantidade de sólidos voláteis produzidos

$$\Delta_{SSV_P} = Y \times (S_0 - S_e) \times Q_0 - k_d \times SSV_r \times V_{Tanque}$$

$$\Delta_{SSV_P} = 0,57 \times (1,23 - 0,15) \times 61,28 - 0,05 \times 2,4 \times 91,88 = 26,68$$

Onde:

- Y – Quantidade, em massa, de biomassa produzida por unidade de massa de substrato removido kg SSVprod./ kg CQO removido
- k_d – taxa de mortalidade dos microrganismos - Fração dos sólidos suspensos voláteis oxidada, por unidade de tempo, durante o processo de respiração endógena (kg SSV destr./ dia. kg SSV no reator)

Com este valor, podemos inferir o caudal de lamas produzido, através da Equação 7-30.

Equação 7-30 Determinação do caudal de lamas produzido pelo decantador do sistema de lamas ativadas

$$Q_{Lamas2} = \frac{\Delta_{SSV_P}}{SST_e}$$

$$Q_{Lamas2} = \frac{26,68}{12} = 2,22 \text{ m}^3_{Lamas}/dia$$

Onde o total de lamas produzidas se define pela Equação 7-31.

Equação 7-31 Determinação do total de lamas globalmente produzido

$$Q_{Lamas\ Total} = Q_{Lamas} + Q_{Lamas2}$$

$$Q_{Lamas\ Total} = 0,98 + 2,22 = 3,2\ m^3_{Lamas}/dia$$

Sabendo o caudal de lamas produzido ao longo do sistema de lamas ativadas e o caudal de recirculação, podemos determinar o caudal que é decantado, Q_u através da Equação 7-32.

Equação 7-32 Determinação do caudal de lamas decantado pelo sistema

$$Q_u = Q_{Lamas2} + Q_r$$

$$Q_u = 2,22 + 12,26 = 14,48\ m^3/dia$$

Sabendo o caudal decantado, infere-se que o caudal que é descarregado, Q_e , é o seguinte, através da Equação 7-33.

Equação 7-33 Determinação do caudal descarregado pelo sistema

$$Q_e = Q_0 - Q_u$$

$$Q_e = 49,02 - 14,48 = 34,54\ m^3/dia$$

Com este valor de caudal descarregado, e assumindo uma velocidade superficial máxima de 0,5 m/h, obtém-se o valor da área necessária para o decantador, através da Equação 7-34.

Equação 7-34 Determinação do valor da área necessária do decantador

$$A_{Decantador} = \frac{Q_e/h}{v}$$

$$A_{Decantador} = \frac{34,54/24}{0,5} = 2,88m^2$$

Os resultados obtidos para os diferentes parâmetros são apenas um dimensionamento teórico. Como tal, não podem ser levados como um verdadeiro indicador de que este tratamento no efluente real tratado será efetivamente uma possibilidade viável.

G.1 Parâmetros de projeto e dimensionamento utilizados nesta projeção

Na Figura 7-7 apresenta-se os valores relativos aos parâmetros de projeto e eficiência de remoção consultados e aplicados nesta projeção teórica.

– Lamas ativadas (parâmetros de projeto e eficiências de remoção)

	ds/dt	$X_{v,a}$ (g/L)	a/m (kg CBO ₅ /kg SSV/dia)	% remoção CBO ₅	r	t _h (h)	Idade das Lamas (d)
Baixa carga (arejamento prolongado)	fase endógena	3,0 – 6,0	0,10 – 0,25 (0,03 – 0,135)	85 – 98 (75 – 95)	0,5 – 1,5	20 – 30 (18 – 36)	20 – 60 (20 – 30)
Média carga (arejamento convencional)	retardada	2,0 – 3,0	0,3 – 0,7 (0,2 – 0,6)	85 – 95	0,25 – 1	3 – 5	5 – 15
Alta carga (arejamento rápido)	crecimento exponencial	0,6 – 1,0	1,5 – 5,0 (0,4 – 1,5)	60 – 75 (75 – 90)	1 – 5	1,5 – 3 (2 – 4)	5 – 10

$X_{v,a}$ – Concentração de biomassa no tanque de lamas ativadas

a/m – razão caudal mássico diário de alimento/massa de microrganismos no reator
(relação entre quantidade de alimento disponível para os microrganismos e os microrganismos existentes no licor misto = $CBO_5 \cdot Q_{afluente} / SSV \cdot V_{tanque}$)

r – razão de recirculação

t_h – tempo de residência hidráulico (tempo que o licor misto permanece no interior do tanque) = $V_{tanque} / Q_{afluente}$

Idade das lamas - período de tempo em que os microrganismos (biomassa) permanecem no sistema
(razão entre a massa de SSV do sistema e a produção líquida da biomassa = $X_{v,a} \cdot V / \Delta X_v$)

Figura 7-7 Valores relativos aos parâmetros de projeto e eficiência de remoção de um sistema de lamas ativadas

Na Figura 7-8 apresentam-se parâmetros de calculo consultados e utilizados para a realização desta projeção teórica.

Tabela 1 – Lamas ativadas (parâmetros de cálculo)

Parâmetros	SSV		Fator de carga	Coeficientes			
	β (%)	$X_{v,a}$ (g/L)		a/m (kg CBO ₅ /kg SSV.dia)	Biomassa		Oxigênio
			Y kg SSV prod./ kg CBO ₅ removido		k_d (kg SSV destr./ dia. kg SSV no reator)	a (kg O ₂ / kg CBO ₅ removido)	b (kg O ₂ / dia.kg SSV no reator)
Baixa carga (arejamento prolongado)	60 – 70	3,0 – 6,0	0,10 – 0,25 (0,03 – 0,135)	0,60	0,05	0,55	0,06
Média carga (arejamento convencional)	70	2,0 – 3,0 (1,4-2,0)	0,3 – 0,7 (0,2 – 0,5)	0,57	0,05	0,50	0,08
Alta carga (arejamento rápido)	70	0,6 – 1,0	0,4 - 1,5 (1,5 – 5,0)	0,55	0,07	0,40	0,10

β - razão sólidos suspensos voláteis / sólidos suspensos totais

$X_{v,a}$ - Concentração de biomassa no tanque de lamas ativadas (g/L)

a/m - razão caudal mássico diário de alimento/massa de microrganismos no reator

Y - quantidade, em massa, de biomassa produzida por unidade de massa de substrato removido

k_d - taxa de mortalidade dos microrganismos - Fração dos sólidos suspensos voláteis oxidada, por unidade de tempo, durante o processo de respiração endógena

a - massa de oxigênio utilizada para oxidação do substrato por unidade de massa de carga orgânica removida

b - massa de oxigênio consumida por unidade de tempo e por unidade de massa de SSV no reator (processo de respiração endógena)

Figura 7-8 Valores relativos aos parâmetros de cálculo de um sistema de lamas ativadas