

Instituto Superior de Engenharia do Porto
Departamento de Engenharia Química
Mestrado em Engenharia Química – Ramo Tecnologias de Protecção
Ambiental

IMPACTO AMBIENTAL DO PROCESSO DE TINGIMENTO DE UMA INDÚSTRIA DE CURTUMES E AVALIAÇÃO DO DESEMPENHO DA ETAR

Novembro de 2014

Mafalda Carlos Barbosa Ribeiro

Orientação:
Doutora Leonilde Cristina Morais

AGRADECIMENTOS

Agradeço em primeiro lugar à minha orientadora, Doutora Leonilde Cristina Moraes e ao Doutor António Alfredo Crispim Ribeiro, a orientação e ajuda preciosa ao longo de toda esta dissertação.

À equipa de trabalho do Laboratório de Tecnologia Química do ISEP o meu “muito obrigada” por toda a paciência, atenção e disponibilidade que tiveram para comigo ao longo dos meses em que lá trabalhei.

Também ao CIETI, agradeço por toda a disponibilidade demonstrada no decorrer de todo o trabalho.

Aos meus colegas de Mestrado, sem os quais não teria chegado aqui, um agradecimento sincero por todo o apoio e tempo disponibilizado para me ajudar.

Deixo também um agradecimento especial à Doutora Maria Madalena Freitas pelos valiosos conselhos dados para a realização do trabalho experimental com o carvão ativado.

Por fim, mas não menos importante, ao meu amigo e namorado David, um enorme obrigado por todo o apoio e paciência dados nestes longos meses de trabalho.

RESUMO

Um dos objetivos desta dissertação de mestrado foi avaliar o impacto ambiental do processo de tingimento usado na indústria de curtumes, em termos de volume de efluente produzido e sua carga poluente. Pretendeu-se também encontrar alternativas ao nível do processo de tingimento que levem a uma melhoria na qualidade do efluente produzido. Outro objetivo deste trabalho foi avaliar o funcionamento da ETAR existente na empresa JR Fontes, no que diz respeito aos parâmetros em estudo (carência química de oxigénio - CQO, pH, crómio e teor de sólidos suspensos totais - SST), propondo alterações que permitam respeitar os valores de emissão exigidos na licença de descarga da empresa.

Verificou-se que o processo de tingimento aplicado pela empresa JR Fontes é muito poluente, em termos de carga orgânica e matéria em suspensão. Este facto é comprovado pelos resultados obtidos para os três processos estudados: Montana, Galáctico e Navak. Todos os processos apresentam um efluente com pH ácido (aproximado a 3) e valores de CQO superiores a 3550 mg O₂/L, sendo o processo Navak aquele que apresenta o valor mais alto para o banho composto, 8362 mg O₂/L. Relativamente ao teor de crómio, o banho de recurtume com concentração mais elevada de crómio total é o banho 1 do processo Navak, com 2297 mg/L, sendo que a concentração destes banhos é sempre elevada, igual ou superior a 746 mg/L. No que diz respeito à matéria em suspensão, o processo Navak é novamente o mais poluente, com um valor de 3842 mg SST/L, não sendo obtidos nos outros processos, valores inferiores a 1205 mg SST/L.

Na realização de um processo alternativo de tingimento verificou-se que é possível diminuir a carga orgânica do efluente originado. A aplicação de recurtumes sintéticos deu origem a efluentes menos poluentes. O melhor valor obtido para a CQO foi de 1113 mg O₂/L, sendo obtidos valores não superiores a 7185 mg O₂/L para processos de características semelhantes aos aplicados nesta indústria.

Relativamente à ETAR, apesar das restrições ao funcionamento que esta apresenta, no geral pode ser considerada eficiente, embora não consiga atingir o objetivo pretendido de remoção para a CQO, ou seja o valor de 1100 mg O₂/L. Nos restantes parâmetros é cumprido o limite de emissão (350 mg SST/L, pH entre 6 e 9 e 2 mg Cr/L para o crómio total): os SST apresentam o valor de 98 mg SST/L, o crómio total de 1,2 mg Cr/L e o pH encontra-se entre 8 e 9.

São aqui feitas duas abordagens para solucionar os problemas existentes na ETAR. A primeira considera um ajuste no tratamento e equipamentos existentes, através da reconstrução do tanque de equalização, da substituição do coagulante por sulfato ferroso e da reconstrução do sedimentador, assim como a substituição das tubagens por umas de maior diâmetro, solucionando assim problemas de manutenção de toda a instalação e do incumprimento da legislação.

A outra abordagem implica a substituição do sistema de afinação existente, os filtros de areia e carvão ativados, por um sistema de membranas de ultrafiltração ou por dois filtros de carvão ativado. Para tratar um efluente com um valor de CQO de 3000 mg O₂/L com o carvão estudado, seriam necessários 132 kg de carvão por coluna, aproveitando-se os equipamentos existentes. No caso das membranas filtrantes, estas são eficazes, reduzindo a CQO em cerca de 70%. Ao contrário do carvão, a aplicação deste sistema implicaria a aquisição de novos equipamentos.

Futuramente propõe-se a avaliação dos vários tipos de reagentes usados no tingimento de couro de forma a aplicar no tratamento aqueles que produzam as características desejadas no produto final e a que apresentem um menor resultado de CQO. Propõe-se também o estudo de viabilidade da remoção de crómio dos banhos de recurtume e conseqüente avaliação da aplicabilidade de um tratamento biológico em substituição ou como complemento do tratamento existente.

ABSTRACT

One of the goals for this dissertation was to evaluate the environmental impact of a dyeing tannery industry, as regards the effluent volume and pollutant load. It was also studied an alternative dyeing process that lead to an improvement of quality in the produced effluent. Another goal in this project was to evaluate the wastewater treatment plant (WWTP) owned by the company, in order to perform an optimization to decrease the values of the studied parameters (chemical oxygen demand – COD, pH, chromium, total suspended solids – TSS), suggesting amendments for complying with legislation about limit emission values for discharges in a public collector.

It was found that the dyeing processes applied by the JR Fontes factory are highly pollutant, in terms of organic load and suspended matter. This fact is verified by all the results obtained for the three studied processes: Montana, Galáctico e Navak. They produce an effluent with an acid pH (approximately 3) and COD values higher than 3550 mg O₂/L, with the highest value being presented by the Navak process, 8362 mg O₂/L. As for the chromium concentration, the retanning bath of the Navak process presents the highest value, 2297 mg Cr/L, being this treatment step the worst in terms of chromium concentration, with values higher than 746 mg Cr/L. Concerning the suspended matter, the Navak process is again the most pollutant, producing 3842 mg TSS/L, not being obtained values lower than 1205 mg TSS/L in the other processes.

A dyeing alternative process showed that it is possible to decrease the organic load of the effluent. The application of synthetic retanning agents conducted to less pollutant effluents. The best value for COD was 1113 mg O₂/L, not being obtained values higher than 7185 mg O₂/L in processes with similar characteristics to those used by this industry.

Despite operation problems, the WWTP can be considered efficient, although it can't reach its goal for COD removal, the value of 1100 mg O₂/L. In the remaining parameters, the law is fulfilled (350 mg TSS/L, pH between 6 and 9 and 2 mg Cr/L for chromium): the TSS value is 98 mg TSS/L, the chromium concentration is 1,2 mg Cr/L and the pH is between 8 and 9.

There were made two approaches to solve the existent problems in the WWTP. The first one considers an adjustment in the treatment and equipment, through reconstruction of the equalization tank, changing of coagulants and replacement of

settling tank as well as all the pipes by ones of bigger diameter, thus solving maintenance issues and breaches of legislation.

The other approach implies the replacement of the refining system, the sand filters and the activated charcoal columns, by ultrafiltration membranes or two new activated charcoal filters. To treat an effluent with about 3000 mg O₂/L of COD, it is needed 132 kg of the studied activated charcoal, by reusing both existent columns. For ultrafiltration membranes, its effectiveness in reducing COD is about 70%. Unlike the activated charcoal, this treatment will imply the acquisition of new equipment.

In future work, it is proposed the evaluation of multiple kinds of reagents used in dyeing and retanning of leather, to determine those whose results resemble the products obtained in this factory and also produces an effluent with low COD values. It is as well proposed to study the feasibility of chromium recovery from retanning baths and consequent evaluation of applicability of a biological treatment, in replacement or as a complement to the existent treatment.

ÍNDICE

Agradecimentos	v
Resumo	vii
Abstract.....	ix
índice de figuras.....	xv
índice de tabelas	xvii
Nomenclatura.....	xxiii
1. Introdução	1
1.1. A empresa JR Fontes e enquadramento do trabalho.....	1
2. Estado actual da tecnologia.....	3
2.1. O processo de curtume	3
2.1.1. Carga poluente do processo de curtume.....	4
2.2. Tratamento de efluentes líquidos.....	5
2.2.1. Pré-tratamento e tratamento primário.....	6
2.2.2. Tratamento secundário.....	7
2.2.3. Tratamento terciário	7
2.2.4. A ETAR em estudo.....	8
3. Parte experimental.....	13
3.1. Recolha de amostras e sua conservação	13
3.2. Métodos e equipamentos	13
3.2.1. Caracterização dos efluentes produzidos.....	13
3.2.2. aplicação de outros processos de tratamento terciário	15
3.2.3. Processo de tingimento alternativo.....	16
4. Impacto ambiental do processo de tingimento da indústria de curtumes	17

4.1.	Descrição do processo Montana	17
4.1.1.	Caracterização dos banhos produzidos no processo montana...	18
4.2.	Descrição do processo Galáctico.....	19
4.2.1.	Caracterização dos banhos produzidos no processo Galático....	20
4.3.	Descrição do processo Navak	22
4.3.1.	Caracterização dos banhos produzidos no processo Navak.....	23
4.4.	Descrição do processo alternativo	25
4.4.1.	Caracterização dos banhos produzidos nos processos alternativos 27	
5.	Avaliação do funcionamento da ETAR.....	29
5.1.	Eficiência da ETAR.....	29
5.2.	Propostas para melhoria da ETAR	31
5.2.1.	Re-dimensionamento da ETAR	31
5.2.2.	Adição de novo tratamento terciário	33
6.	Conclusões.....	37
	Sugestões para trabalhos futuros.....	41
	Bibliografia	43
A.	Caracterização dos efluentes	45
A.1.	Crómio Total.....	45
A.2.1.	Datas de recolha e de início de análise do parâmetro crómio total 45	
A.1.1.	Curvas de calibração para determinação de crómio total.....	45
A.1.2.	Resultados experimentais do processo Montana	47
A.1.3.	Resultados experimentais do processo Galáctico	47
A.1.4.	Resultados experimentais do processo Navak.....	48

A.1.5.	Resultados experimentais da ETAR.....	48
A.1.6.	Expressões utilizadas no cálculo de crómio total	48
A.2.	CQO	50
A.2.1.	Datas de recolha e de início de análise do parâmetro CQO.....	50
A.2.2.	Resultados experimentais do processo Montana	51
A.2.3.	Resultados experimentais do processo Galáctico	52
A.2.4.	Resultados experimentais do processo Navak.....	53
A.2.5.	Resultados experimentais da Etar.....	54
A.2.6.	Expressões utilizadas no cálculo da CQO.....	55
A.3.	COT.....	56
A.3.1	Datas de recolha e de início de análise do parâmetro COT	57
A.3.2	Resultados experimentais do processo Montana	57
A.3.3	Resultados experimentais do processo Galáctico	58
A.3.4	Resultados experimentais do processo Navak.....	58
A.3.5	Resultados experimentais da ETAR.....	59
A.3.6	Expressões utilizadas no cálculo de COT	60
A.4.	pH.....	62
A.4.1	Datas de recolha e de início de análise do parâmetro pH	62
A.4.2	Resultados experimentais do processo Montana	62
A.4.3	Resultados experimentais do processo Galáctico	63
A.4.4	Resultados experimentais do processo Navak.....	63
A.4.5	Resultados experimentais da ETAR.....	64
A.4.6	Expressões utilizadas no cálculo da média de pH.....	64
A.5.	SST	65

SSV	A.5.1	Datas de recolha e de início de análise dos parâmetros SST e 65	
	A.5.2	Resultados experimentais do processo Montana	66
	A.5.3	Resultados experimentais do processo Galáctico	68
	A.5.4	Resultados experimentais do processo Navak.....	69
	A.5.5	Resultados experimentais da ETAR.....	70
	A.5.6	Expressões utilizadas no cálculo de SST e SSV.....	72
	B.	Dimensionamento da ETAR	75
	C.	Resultados experimentais obtidos no estudo do tratamento de efluentes por membranas de ultrafiltração	81
	C.1.	Caracterização do efluente	81
	C.2.	Caracterização do permeado.....	81
	C.3.	Expressões de cálculo usadas	81
	D.	Resultados experimentais obtidos no estudo do tratamento de efluentes por carvão activado	83
	D.1	Determinação do tempo de equilíbrio	83
	D.2	Construção da isoterma de adsorção.....	84
	D.3	Dimensionamento da coluna de carvão activado.....	87

ÍNDICE DE FIGURAS

Figura 2-1 Diagrama de blocos da ETAR pertencente à empresa JR Fontes.	11
Figura 3-1 Fulões de testes usados.	16
Figura A-1 Curva de calibração usada para obter os valores de concentração de crómio total no dia 22/04/2014.	46
Figura A-2 Curva de calibração usada para obter os valores de concentração de crómio total no dia 27/05/2014.	46
Figura A-3 Curva de calibração usada para obter os valores de concentração de crómio total no dia 10/06/2014.	47
Figura D-1 Representação gráfica dos pontos obtidos experimentalmente e dos ajustes aos modelos teóricos.	86
Figura D-2 Isotérmica de adsorção do carvão ativado para a adsorção de CQO, obtida através do ajuste do modelo de Langmuir.	87

ÍNDICE DE TABELAS

Tabela 2-1 Características físico-químicas usadas no projeto da ETAR e valores de emissão da licença de descarga da empresa JR Fontes.	9
Tabela 2-2 Equipamento instalado para o funcionamento da ETAR.....	9
Tabela 4-1 Volume de água gasta no decorrer do processo Montana.....	17
Tabela 4-2 Caracterização dos efluentes resultantes de cada banho, no processo Montana.	18
Tabela 4-3 Volume de água gasta no decorrer do processo Galáctico.....	20
Tabela 4-4 Caracterização dos efluentes resultantes de cada banho, no processo Galáctico.	21
Tabela 4-5 Volume de água gasta no decorrer do processo Navak.	22
Tabela 4-6 Caracterização dos efluentes resultantes de cada banho, no processo Navak.	23
Tabela 4-7 Processos alternativos.	26
Tabela 4-8 Consumos de água dos processos alternativos.....	27
Tabela 4-9 Valores da CQO obtida para os banhos compostos dos processos alternativos.	27
Tabela 5-1 Percentagens de remoção para os parâmetros em estudo para duas datas de recolha de amostra.	30
Tabela 5-2 Dimensões calculadas para os equipamentos da ETAR.	31
Tabela 5-3 Características do carvão ativado	34
Tabela A-1 Datas de recolha e de início da análise do parâmetro crómio total.	45
Tabela A-2 Concentração Vs. Absorvâncias, para cada dia em que foram efetuadas determinações de crómio total.....	45
Tabela A-3 Resultados experimentais para determinação de crómio total nos banhos 1 e 2, do processo Montana.	47

Tabela A-4 Resultados experimentais para determinação de crómio total nos banho 1, 2 e 3, do processo Galáctico.....	47
Tabela A-5 Resultados experimentais para determinação de crómio total nos banhos 1 e 2, do processo Navak.....	48
Tabela A-6 Resultados experimentais para determinação de crómio total à saída do tanque de equalização (válvula de retorno) (22/04/2014).....	48
Tabela A-7 Resultados experimentais para determinação de crómio total à saída do tanque de equalização (10/06/2014).	48
Tabela A-8 Datas de recolha e de início da análise do parâmetro CQO.....	50
Tabela A-9 Resultados experimentais para determinação da CQO no processo Montana.	51
Tabela A-10 Resultados experimentais para determinação da CQO no processo Galáctico.	52
Tabela A-11 Resultados experimentais para determinação da CQO do processo Navak.....	53
Tabela A-12 Resultados experimentais para determinação de CQO nas etapas da ETAR (08/04/2014).	54
Tabela A-13 Resultados experimentais para determinação de CQO nas etapas da ETAR (04/06/2014).	55
Tabela A-14 Datas de recolha e de início da análise do parâmetro COT.	57
Tabela A-15 Valores obtidos para a massa volúmica dos banhos do processo Montana.....	57
Tabela A-16 Resultados experimentais para determinação do COT no processo Montana.	57
Tabela A-17 Valores obtidos para a massa volúmica dos banhos do processo Galáctico.....	58
Tabela A-18 Resultados experimentais para determinação do COT no processo Galáctico.	58

Tabela A-19 Valores obtidos para a massa volúmica dos banhos do processo Navak.	58
Tabela A-20 Resultados experimentais para determinação do COT no processo Navak.	59
Tabela A-21 Valores obtidos para a massa volúmica à saída do tanque de equalização, do tanque de cal, do tanque de coagulação, do tanque de floculação e do tanque de sedimentação (15/05/2014).	59
Tabela A-22 Valores obtidos para a massa volúmica à saída do tanque de equalização, do tanque de cal, do tanque de coagulação, do tanque de floculação, do tanque de sedimentação, filtros de areia e cisternas (01/07/2014).	59
Tabela A-23 Resultados experimentais para determinação de COT nas etapas da ETAR (válvula de retorno) (15/05/2014).	60
Tabela A-24 Resultados experimentais para determinação do COT nas etapas da ETAR (01/07/2014).	60
Tabela A-25 Datas de recolha e de início da análise do parâmetro pH.	62
Tabela A-26 Resultados experimentais para determinação do pH no processo Montana.	62
Tabela A-27 Resultados experimentais para determinação do pH no processo Galáctico.	63
Tabela A-28 Resultados experimentais para determinação do pH no processo Navak.	63
Tabela A-29 Resultados experimentais para determinação do pH nas Etapas da ETAR (08/04/2014).	64
Tabela A-30 Resultados experimentais para determinação do pH nas Etapas da ETAR (04/06/2014).	64
Tabela A-31 Datas de recolha e de início da análise dos parâmetros SST e SSV.	65
Tabela A-32 Resultados experimentais para determinação de SST no processo Montana.	66

Tabela A-33 Resultados experimentais para determinação de SSV no processo Montana.	67
Tabela A-34 Resultados experimentais para determinação de SST no processo Galáctico.	68
Tabela A-35 Resultados experimentais para determinação de SSV no processo Galáctico.	68
Tabela A-36 Resultados experimentais para determinação de SST no processo Navak.	69
Tabela A-37 Resultados experimentais para determinação de SSV no processo Navak.	69
Tabela A-38 Resultados experimentais para determinação de SST nas etapas da ETAR (08/04/2014).	70
Tabela A-39 Resultados experimentais para determinação de SSV nas etapas da ETAR (08/04/2014).	70
Tabela A-40 Resultados experimentais para determinação de SST nas etapas da ETAR (05/06/2014).	71
Tabela A-41 Resultados experimentais para determinação de SSV nas etapas de ETAR (05/06/2014).	71
Tabela B-1 Concentrações de coagulantes usadas para o dimensionamento.	76
Tabela B-2 Valores de densidade e percentagem de humidade usados.	76
Tabela B-3 Massas moleculares dos compostos presentes nas equações de precipitação do hidróxido de ferro e de alcalinidade.	77
Tabela B-4 Velocidade superficial e tempo de retenção para o sedimentador.	79
Tabela C-1 Resultados experimentais e média dos mesmos, da caracterização do efluente proveniente da etapa de sedimentação.	81
Tabela C-2 Resultados experimentais e média dos mesmos, da caracterização do permeado da ultrafiltração.	81

Tabela D-1 Ensaio para determinação do tempo de equilíbrio: Identificação dos matrizes, volume de efluente, massa de carvão, CQO inicial e final, tempo de contacto e capacidade do carvão..... 84

Tabela D-2 Ensaio 1 para determinação da capacidade do carvão em função da CQO: Identificação dos matrizes, volume de efluente, massa de carvão, CQO inicial e final e capacidade do carvão..... 84

Tabela D-3 Ensaio 2 para determinação da capacidade do carvão em função da CQO: Identificação dos matrizes, volume de efluente, massa de carvão, CQO inicial e final e capacidade do carvão..... 85

Tabela D-4 Parâmetros das isotérmicas de Langmuir e de Freundlich..... 86

NOMENCLATURA

$[CQO]_{m\u00e9dia}$	Valor m\u00e9dio de CQO para o processo em estudo, obtido por m\u00e9dia das amostras de cada banho, em mg O_2/L .
$[Cr\u00f3mio\ total]_{banho\ n}$	Concentra\u00e7\u00e3o de cr\u00f3mio total para o banho n, obtida por m\u00e9dia das amostras, em mg Cr/L.
$[Cr\u00f3mio\ total]_{banho\ n,j}$	Concentra\u00e7\u00e3o de cr\u00f3mio total do banho n, amostra j, em mg Cr/L
$Abs_{Banho\ n}$	Absorv\u00e2ncia lida no espectrofot\u00f4metro de absor\u00e7\u00e3o at\u00f4mica para o banho n
b, m	Par\u00e2metros da equa\u00e7\u00e3o da reta, obtidos por regress\u00e3o linear.
CBO_5	Car\u00eancia bioqu\u00edmica de oxig\u00eanio, expressa em mg O_2/L
COT	Carbono org\u00e2nico total, expresso em mg C/L
$COT_{banho\ n}$	COT para o banho n, obtida por m\u00e9dia das amostras, em mg C/L.
$COT_{m\u00e9dia}$	Valor m\u00e9dio de COT no processo em estudo, obtido por m\u00e9dia das amostras de cada banho, em mg C/L.
CQO	Car\u00eancia qu\u00edmica de oxig\u00eanio, expressa em mg O_2/L
$CQO_{amostra\ j}$	CQO do banho n, amostra j, em mg O_2/L .
$CQO_{banho\ n}$	CQO para o banho n, obtida por m\u00e9dia das amostras, em mg O_2/L .
$CQO_{leitura\ i}$	CQO do banho n, amostra j, leitura i, em mg O_2/L .
ETAR	Esta\u00e7\u00e3o de tratamento de \u00e1guas residuais
i	N\u00famero de identifica\u00e7\u00e3o da leitura.
j	N\u00famero de identifica\u00e7\u00e3o da amostra.
Massa vol\u00famica $_{banho\ n}$	Massa vol\u00famica do banho \u00e0 temperatura ambiente, em kg/m^3
$m_{cadinho+filtro}$	Massa do cadinho e do filtro para o banho n, amostra j, em g.
$m_{cadinho+filtro+amostra}$	Massa do cadinho, filtro e amostra ap\u00f3s secagem na estufa a $105^\circ C$, em g.
$m_{cadinho+filtro+amostra\ n,j\ ap\u00f3s\ mufla}$	Massa do cadinho, filtro e amostra ap\u00f3s queima na mufla a $550^\circ C$, em g.
n	N\u00famero de identifica\u00e7\u00e3o do banho em an\u00e1lise.

NWCO	<i>Nominal Molecular Weight Cut-Off</i>
pH	Potencial de hidrogénio, expresso na escala de <i>Sorensen</i>
pH _{banho n}	Valor de pH para o banho n, obtida por média das leituras, escala de <i>Sorensen</i> .
q	Capacidade do carvão ativado, expressa em mg/g _{carvão}
SBBR	<i>Sequencing batch biofilm reactor</i>
SMEWW	<i>Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater</i>
SST	Sólidos suspensos totais, expresso em mg SST/L
SST _{amostra n,j}	SST do banho n, amostra j, em mg SST/L.
SST _{banho n}	Valor de SST para o banho n, obtido por média das amostras, em mg SST/L.
SST _{média}	Valor médio de SST para o processo em estudo, obtido por média dos valores de SST de cada banho, em mg SST/L.
SSV _{amostra n,j}	SSV do banho n, amostra j, em mg SSV/L.
SSV _{banho n}	Valor de SSV para o banho n, obtido por média das amostras, em mg SSV/L.
SSV _{média}	Valor médio de SSV para o processo em estudo, obtido por média dos valores de SSV de cada banho, em mg SSV/L.
t _e	Tempo de equilíbrio, em horas.
V _{amostra n,j}	Volume da amostra, em mL.
x	Número total de amostras.
y	Número total de banhos do processo.

1. INTRODUÇÃO

A indústria de curtumes está ligada à história da humanidade, pois já no tempo das cavernas o homem usava peles como seu único agasalho. Ao longo dos tempos, esta indústria foi sofrendo inovações pelas diferentes civilizações, sendo que a maior influência portuguesa manifestou-se após os Descobrimentos com a introdução de novas substâncias vegetais (curtientes e gorduras) no processo de curtumes, provenientes dos novos mundos [1].

Em Portugal, desde o século XVI que os maiores polos aglutinadores do sector estão localizados em Guimarães, Porto e Alcanena, havendo, no entanto, indústrias em laboração em diversas regiões do país, como Alentejo, Serra da Estrela, Madeira e Lisboa [1].

Com a dimensão ambiental a ganhar importância na década de 70, foi realizado um esforço para regenerar a indústria de curtumes de forma a respeitar os padrões de qualidade ambiental [1].

1.1. A EMPRESA JR FONTES E ENQUADRAMENTO DO TRABALHO

A empresa JR Fontes, situada no concelho de Valongo, é uma empresa dedicada ao fabrico de couro. A matéria-prima é adquirida no estado de *wetblue* (couro curtido com sais de crómio) e tingida com recurso a corantes de alto esgotamento.

Mensalmente, esta empresa produz cerca de 8 toneladas de couro pronto a comercializar. Isto implica o processamento diário de cerca de 600 peles, produzindo-se em média cerca de 7 m³ de efluente líquido. É de salientar que cerca de 80% das peles tratadas são de cabra, ovelha ou mestiço, sendo os restantes 20% de outros animais de maior porte, como a vaca.

Para o tratamento do efluente líquido resultante do processo de tingimento aplicado, existe na fábrica uma ETAR – estação de tratamento de águas residuais. Esta foi construída tendo em conta o custo da instalação, o custo do tratamento por m³ de água tratada, os custos de manutenção, flexibilidade do tratamento e facilidade de operação e manutenção da instalação.

Um dos objetivos desta dissertação de mestrado será avaliar o impacto ambiental do processo de tingimento usado nesta indústria, em termos de volume de

efluente produzido e sua carga poluente. Pretende-se também propor alternativas ao nível do processo de tingimento que levem a uma melhoria na qualidade do efluente produzido.

Outro objetivo deste trabalho será avaliar o funcionamento da ETAR existente na empresa, no que diz respeito aos parâmetros em estudo (carência química de oxigênio - CQO, pH, crómio e teor de sólidos suspensos totais - SST), propondo as alterações que permitam respeitar os valores de emissão exigidos na licença de descarga da empresa.

2. ESTADO ACTUAL DA TECNOLOGIA

2.1. O PROCESSO DE CURTUME

A pele é submetida a um processo de tratamento de forma a poder ser utilizada. O processamento envolve diferentes etapas e operações, iniciando-se com a esfolia (remoção da pele do animal). Após ser retirada, a pele é submetida a processos de conservação com sal (cloreto de sódio), por secagem ou um misto dos dois, podendo também serem utilizados sistemas de conservação de curta duração por ação de agentes antissépticos. A finalidade da conservação é impedir a decomposição da pele até terem início os processos que a irão transformar no produto final. Nesta fase é obtida a pele crua que irá ser submetida a uma série de tratamentos incluídos nas seguintes etapas [3]–[5]:

- ribeira;
- curtume;
- rebaixamento;
- tinturaria;
- secagem;
- acabamento.

Nas etapas de ribeira, curtume e rebaixamento a pele é processada e transformada em couro usando processos físico-químicos e mecânicos. No fim destas etapas é obtido o couro pré-curtido, que se designa por *wetblue* quando o curtume é feito usando sais de crómio. Apesar de “couro” ser o termo mais correto a usar a partir desta fase, ao longo desta dissertação irá também ser aplicado o termo “pele” por ser vulgar o seu uso quando se trabalha com estes materiais [3], [4].

A JR Fontes adquire o couro pré-curtido e apenas processa as etapas de tinturaria, secagem e acabamento.

➤ TINTURARIA:

São efetuados tratamentos em meio aquoso com o objetivo de conferir características como textura, cor ou aptidão para a lixagem [4], [5]:

- Neutralização - produtos químicos utilizados: formiato de sódio, bicarbonato de sódio, etc.

- Recurtume - produtos químicos utilizados: sais minerais, resinas acrílicas, resinas de ureia-formol, resinas estireno-maleico, extratos vegetais, taninos sintéticos, etc.
- Tingimento (ou tinto) – utilização de corantes apropriados, no caso do *wetblue*, corantes ácidos ou diretos.
- Engorduramento - utilização de gorduras de base animal, vegetal e sintética.

Estas operações podem ser precedidas de lavagens, efetuando-se quase sempre uma lavagem final, acabando nesta fase os processos físico-químicos em meio aquoso.

➤ **SECAGEM:**

Durante a secagem as peles são submetidas às seguintes operações [4], [5]:

- escorrimento e alisamento;
- secagem.

Nesta fase a pele é normalmente designada por pele no estado *crust*.

➤ **ACABAMENTO:**

Na etapa de acabamento são executados tratamentos complementares às operações anteriores, que darão o aspeto final ao couro pronto. Estes tratamentos são uma série de operações mecânicas enunciadas de seguida [3]–[5]:

- amaciamento;
- aparação;
- lixagem;
- prensagem.

2.1.1. CARGA POLUENTE DO PROCESSO DE CURTUME

O processo produtivo do couro gera uma elevada carga poluente de efluentes líquidos e sólidos. Relativamente aos efluentes líquidos, são produzidos, em média, 30 a 35 m³ de água residual por tonelada de pele crua. Alguns dos contaminantes presentes nestas águas residuais são considerados muito tóxicos, como é o caso dos sulfuretos e do crómio; este último só é utilizado na indústria de curtumes no estado trivalente, sendo a sua toxicidade conhecida apenas no estado hexavalente. A concentração de crómio pode apresentar valores até cerca de 5000 mg Cr/L [4], [6].

Os processos de recurtume, tingimento e engorduramento têm impactos pequenos no teor de sal presente nas águas residuais destas indústrias, uma vez que este sal vem maioritariamente da etapa de ribeira. O recurtume gera efluentes com valores de SST relativamente baixos, em comparação com as etapas anteriores nas quais podem atingir 75000 mg SST/L; quanto à CQO desta etapa pode atingir valores muito altos podendo ir de 30000 mg O₂/L a 75000 mg O₂/L. Estes banhos contêm também crómio, taninos, óleos sulfonados e corantes [6]–[8].

A CQO é o parâmetro mais comumente usado na caracterização destas águas residuais, mas a determinação do Carbono Orgânico Total - COT - é mais fiável, pois a concentração de cloretos, sulfuretos e sais redutores pode afetar a determinação da CQO. A razão CBO/CQO é usada para avaliar a biodegradabilidade de um efluente, mas neste caso a determinação da CBO é controversa, uma vez que estes efluentes possuem inibidores que inibem o crescimento de microrganismos e que impedem a correta determinação deste parâmetro assim como dificultam a aplicação de tratamentos biológicos [6], [7].

Os efluentes de indústrias de curtumes são também ricos em azoto, mas pobres em fósforo [6].

Estas características apresentadas implicam uma necessidade de tratamento de todos os resíduos produzidos antes destes serem descarregados para o meio ambiente [4].

2.2. TRATAMENTO DE EFLUENTES LÍQUIDOS

O tratamento de efluentes líquidos é realizado numa ETAR. Estes tratamentos são usualmente divididos nas seguintes categorias:

- pré-tratamento;
- tratamento primário;
- tratamento secundário;
- tratamento terciário.

A seleção de um processo de tratamento ou de uma sequência de processos de tratamento depende de certos fatores, como por exemplo das características da água residual (CBO, SST, pH ou presença de materiais tóxicos), da qualidade final exigida do efluente, do custo e disponibilidade do terreno ou da consideração de futuros melhoramentos ao nível de qualidade da água exigido [9].

2.2.1. PRÉ-TRATAMENTO E TRATAMENTO PRIMÁRIO

O pré-tratamento de uma água residual implica a remoção de sólidos suspensos ou a adequação das características da água residual para descarga num corpo de água recetor ou então numa estação de tratamento de águas. O tratamento primário é realizado através de processos físicos-químicos, onde é removida matéria particulada solúvel e insolúvel do efluente. Estas duas fases de tratamento muitas vezes não são distinguidas, sendo os processos normalmente usados apresentados a seguir [9]:

- gradagem,
- sedimentação,
- flotação,
- neutralização,
- equalização,
- coagulação/floculação.

Geralmente, a gradagem é o primeiro processo que se realiza numa ETAR. Esta etapa serve para remover os sólidos grosseiros presentes no efluente que poderiam danificar os equipamentos que se encontram nas etapas seguintes ou diminuir a eficácia do tratamento. Muitas vezes é realizada também uma tamisagem, quando há necessidade de remover sólidos de dimensões mais pequenas para proteger o equipamento [9], [10].

A equalização é um método usado para evitar problemas causados pelas variações de caudal, melhorando o desempenho dos equipamentos a jusante. A equalização faz-se em tanques com agitação mecânica ou então com arejamento. Isto previne a deposição de sólidos, variações nas concentrações e também problemas de odores [9], [10].

Nas etapas de coagulação/floculação e sedimentação são adicionados agentes coagulantes e floculantes com a função de agregar as partículas, formando flocos de maior massa que sedimentam com mais facilidade e podem ser removidos. Os agentes são adicionados à água residual e misturados, podendo ser fornecida energia de agitação, seguindo para um sedimentador, onde se vão depositar as lamas formadas que seguem para um espessador, e produzindo um efluente clarificado. Foram realizadas experiências onde é demonstrada a eficiência da sedimentação simples, sendo conseguidas remoções de 40% de CQO e cerca de 80% de CBO e de

crómio. Também a coagulação por si só pode apresentar razoáveis taxas de remoção, cerca de 40% para CQO e crómio [9]–[12].

2.2.2. TRATAMENTO SECUNDÁRIO

O tratamento secundário engloba todos os processos biológicos de tratamento de águas residuais, tanto aeróbicos como anaeróbicos. Os processos usados são [9]:

- lamas ativadas;
- lagoas arejadas;
- lagoas de estabilização;
- filtros biológicos (filtros percoladores);
- discos biológicos;
- digestores anaeróbicos.

Experiências realizadas em digestores anaeróbicos demonstram a sua eficiência no tratamento de águas residuais resultantes do processo de curtume. Nos reatores biológicos, usados em série, obtiveram-se reduções da CQO e CBO entre os 70% e os 80% para um tempo de retenção hidráulico de 12h [13].

Outras experiências, aliando a coagulação com a digestão anaeróbia, produziram também bons resultados. A coagulação por si só apresenta taxas de remoção para CQO de 32%, 64% para SST, 80% para sulfuretos, 77% para crómio e 85% para a cor. A remoção de sulfuretos é muito importante pois este ião é tóxico para as bactérias anaeróbicas que degradam a matéria orgânica anaerobiamente, permitindo que a digestão anaeróbia seja realizada com sucesso, obtendo-se uma taxa de remoção de CQO de 77% [14].

Relativamente ao tratamento de efluentes provenientes do processo de curtumes em que se combinam reatores biológicos sequenciais por batelada (*Sequencing Batch Biofilm Reactor* – SBBR) com ozonização obtiveram-se remoções superiores a 97% para a remoção de CQO e SST [15].

2.2.3. TRATAMENTO TERCIÁRIO

O tratamento terciário é aplicado para se atingir uma elevada qualidade final de efluente. Os processos normalmente aplicados são [9]:

- filtração (areia, terra de diatomáceas, carvão ativado);

- permuta iónica;
- ultrafiltração;
- osmose inversa;
- eletrodialise;
- oxidação química (cloração e ozonação);
- método para remoção de nutrientes (remoção de fósforo e azoto).

A filtração usando filtros de areia é realizada para remover sólidos suspensos e pode atingir eficiências de 99%. Relativamente ao carvão ativado, a sua eficiência em conjunto com processos de coagulação é bastante elevada, podendo atingir uma remoção de CQO de 71% e de SST de 97% [9], [10], [16].

Os processos oxidativos avançados podem também ser usados no tratamento de uma água residual resultante de um processo de curtume. Experiências realizadas demonstram a eficácia do tratamento usando H_2O_2/UV , resultando na remoção de CQO na ordem dos 60%. Outras experiências usando H_2O_2/UV e Reagente de Fenton demonstram que estes tratamentos são eficazes na redução da CQO presente na água residual. Outro processo que demonstra bons resultados na remoção de CQO é a oxidação por electro-Fenton, apresentando eficiências entre os 60% e os 70% [17]–[20].

A aplicação de membranas filtrantes de ultrafiltração ou de osmose inversa (nanofiltração) no tratamento deste tipo de efluente é também considerada por alguns autores, principalmente para analisar a possibilidade de reaproveitamento da água para uso no processo fabril. As membranas de ultrafiltração apresentam eficiências mais baixas de remoção de CQO, relativamente às membranas de nanofiltração. Estas últimas podem apresentar eficiências de remoção na ordem dos 99%. As membranas de ultrafiltração podem apresentar eficiências de remoção na ordem dos 35% [21], [22].

2.2.4. A ETAR EM ESTUDO

O tratamento do efluente líquido é realizado na ETAR existente na fábrica, construída para realizar o tratamento em contínuo. Esta foi construída tendo em conta o custo da instalação, o custo do tratamento por m^3 de água tratada, os custos de manutenção, flexibilidade do tratamento e facilidade de operação e manutenção da instalação.

O projeto da ETAR baseou-se num caudal de 15 m³/dia e nas características físico-químicas descritas na Tabela 2-1.

Tabela 2-1 Características físico-químicas usadas no projeto da ETAR e valores de emissão da licença de descarga da empresa JR Fontes.

Parâmetro	Valor do parâmetro no efluente	Valor de Emissão
CBO ₅ (mg O ₂ /L)	2000	500
CQO (mg O ₂ /L)	11000	1100
SST (mg SST/L)	1000	350
Crómio (mg Cr/L)	100	2
pH	3,5	6-9

O processo de tratamento utilizado é de carácter físico-químico, sendo dividido nas seguintes fases [23]:

- **crivagem** – separação do material sólido de maiores dimensões na entrada do tanque de homogeneização, de modo a evitar sedimentos e possíveis entupimentos nas fases seguintes;
- **acumulação e homogeneização** – regularização do caudal de descarga e estabilização das diferentes cargas, para evitar perturbações nas fases seguintes;
- **elevação** – elevação do efluente do tanque de homogeneização até à unidade de tratamento físico-química;
- **coagulação/neutralização/floculação** – inicia-se com a coagulação, onde por intermédio de dois agentes coagulantes (polímero e cal hidratada) é feita a precipitação da maioria dos contaminantes existentes no efluente. É aqui feito também o acerto do pH, seguido de um processo de floculação, onde é adicionado um agente floculante (polímero) para promover a floculação dos microflocos formados;
- **decantação** – separação das lamas formadas na fase anterior;
- **desidratação de lamas**;
- **filtração e descarga de água tratada.**

Na Tabela 2-2 é apresentado o equipamento instalado para a realização dos tratamentos acima descritos.

Tabela 2-2 Equipamento instalado para o funcionamento da ETAR.

Processos	Equipamento
Crivagem	Tamisador estático com gradagem de 0,5 mm de espaçamento
Acumulação e homogeneização	Tanque de homogeneização com um sistema de homogeneização e arejamento submersível
Elevação	Bomba submersível comandada por boias de nível aplicadas no tanque de homogeneização
Coagulação Neutralização Floculação Decantação	Monobloco de clarificação/sedimentação com lamelas, equipado com reactor agitado, volume de 3000 L. Sistema de controlo de pH. Bomba doseadora de agentes coagulante e floculante. Reservatórios com 125 L de capacidade para preparação e dosagem do agente floculante e acerto de pH. Bomba doseadora de neutralizador. Reservatório de 200 L de capacidade com agitação para preparação e dosagem de agente coagulante.
Desidratação das lamas	Espessador de lamas com 5000 L de capacidade e filtro-prensa.
Filtração	Filtro de carvão ativado.

Com o decorrer do tempo ocorreram alguns problemas no funcionamento da ETAR que se traduziram numa incapacidade em atingir o objetivo previsto, o cumprimento dos limites impostos pela licença de descarga. Tal facto levou a alterações ao nível do equipamento, nomeadamente:

- O reservatório de preparação e dosagem dos agentes químicos foi substituído por um de maiores dimensões (500 L), pois o existente não tinha volume suficiente para a preparação da quantidade necessária dos agentes químicos.
- Foi adicionado um filtro de areia antes do filtro de carvão ativado para facilitar o tratamento realizado pelo carvão, impedindo que este sature rapidamente.
- Foram acrescentadas 3 cisternas para armazenar a água depois de passar pelo filtro de carvão ativado, para possibilitar uma maior redução dos parâmetros controlados antes da descarga para o coletor municipal. Isto aconteceu pois foi verificado que, quando o efluente

Impacto ambiental do processo de tingimento de uma indústria de curtumes e avaliação do desempenho da ETAR

era armazenado antes da descarga, os parâmetros analisados reduziam e atingiam os valores desejados.

Na Figura 2-1 é apresentado um diagrama de blocos da ETAR, após as alterações referidas.

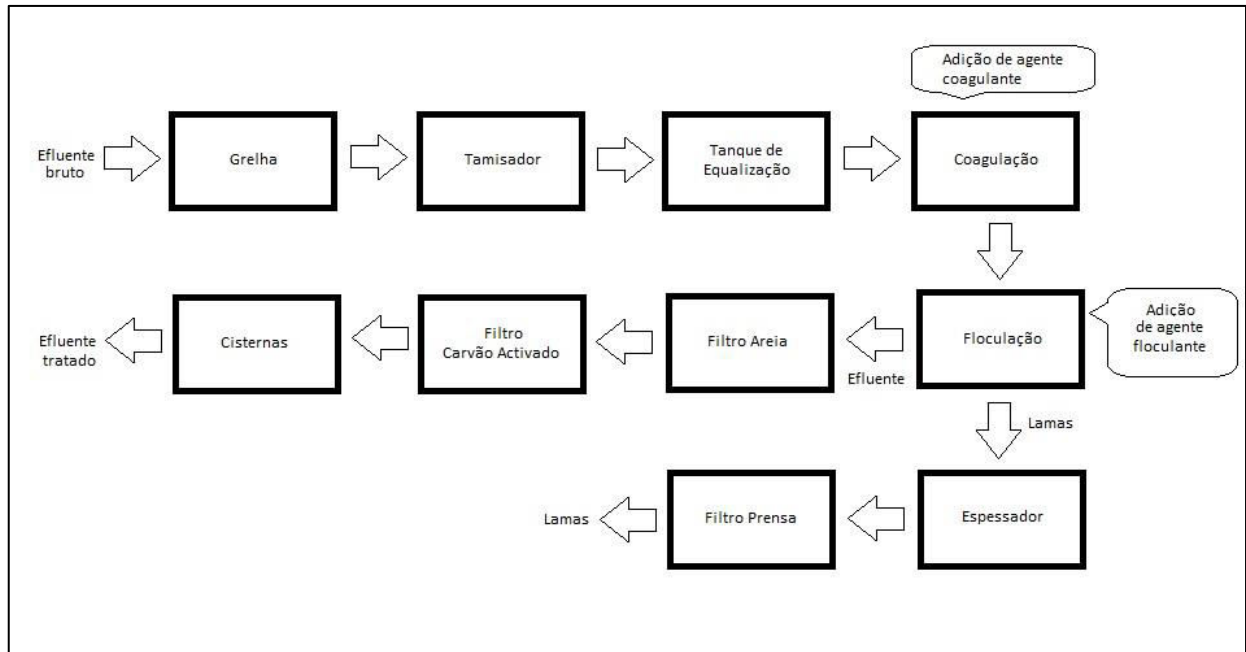


Figura 2-1 Diagrama de blocos da ETAR pertencente à empresa JR Fontes.

3. PARTE EXPERIMENTAL

A parte experimental deste trabalho abordou duas áreas:

- Processo de tingimento
- ETAR

No que diz respeito ao processo de tingimento, foram determinadas as necessidades de água do processo (total e em cada etapa) bem como as características do efluente produzido em cada etapa. O estudo incidiu sobre três processos de tingimento empregues na fábrica sazonalmente, que originam efluentes problemáticos. Foi ainda realizado o estudo de um processo de tingimento alternativo aos processos usados que origine um efluente com carga orgânica inferior.

Quanto ao estudo da ETAR foram determinadas as características do efluente à entrada da mesma e à saída de cada um dos processos de tratamento. Foi avaliada a viabilidade da aplicação de processos de tratamento terciário alternativos aos existentes (uso de membranas de ultrafiltração e adsorção por carvão ativado).

3.1. RECOLHA DE AMOSTRAS E SUA CONSERVAÇÃO

Para determinar as características do efluente produzido, foi recolhida pela fábrica uma amostra de 1,5 L de cada etapa/banho.

Para se proceder à realização dos ensaios que avaliam os tratamentos sugeridos no subcapítulo 5.2 foi necessário recolher um maior volume de efluente, neste caso proveniente de uma única etapa da ETAR, a etapa de sedimentação. O volume total de efluente recolhido foi cerca de 8 L.

3.2. MÉTODOS E EQUIPAMENTOS

Neste subcapítulo são especificados os métodos analíticos usados na realização do trabalho experimental, bem como os equipamentos utilizados.

3.2.1. CARACTERIZAÇÃO DOS EFLUENTES PRODUZIDOS

Ao longo deste trabalho experimental foram analisados vários parâmetros com o objetivo de caracterizar os efluentes em estudo: gerados na fábrica, na ETAR e ao longo dos processos alternativos de tingimento e tratamento.

Todos os resultados apresentados tiveram em conta o facto das amostras analisadas serem pouco homogéneas. Para minimizar o erro introduzido por este facto, os valores apresentados são uma média de resultados experimentais obtidos em cada parâmetro, tendo sido realizadas no mínimo duas análises para cada parâmetro/banho.

A determinação da CQO foi realizada segundo o *Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater* (SMEWW), método 5220D. A digestão foi realizada num digestor da CQO HACH e a leitura num espectrofotómetro de leitura direta HACH DR 2000. A CQO analisada é solúvel, ou seja, para a realização destes ensaios a amostra foi filtrada. Por se tratar de um efluente com muita matéria em suspensão e com elevada viscosidade, o processo de filtração tornou-se impraticável. Assim, de forma a facilitar o processo recorreu-se a filtros de café, por apresentarem um baixo custo e serem eficientes na remoção da matéria em suspensão.

As determinações da CQO pelo método usado podem ser influenciadas pela presença de sais redutores. Por isso, de forma a avaliar melhor a matéria orgânica presente no efluente foi também determinado o COT – carbono orgânico total. O COT foi determinado no analisador de carbono orgânico total Shimadzu TOC-V CSN, com módulo de amostras sólidas SSM-5000A. Apesar da amostra ser líquida, recorreu-se ao módulo do analisador de COT para amostras sólidas para assegurar que o aparelho não era danificado por nenhuma partícula de pequenas dimensões que possa não ter sido filtrada. Neste caso a amostra não foi pipetada mas sim pesada. Por forma a possibilitar a conversão dos dados de mg/kg para mg/L foi determinada a densidade da amostra filtrada recorrendo a um densímetro.

A determinação de crómio total foi feita recorrendo ao espectrofotómetro de absorção atómica (*Varian SpectrAA 300*), depois da amostra digerida em ácido nítrico concentrado (5 mL de ácido/50 mL de amostra). Foram digeridas duas amostras de cada banho.

O pH foi determinado na amostra por filtrar, recorrendo ao medidor de pH Metrohm 632. A determinação de pH foi realizada segundo o *Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater* (SMEWW), método 4500-H+B (eletrometria).

A determinação de SST foi realizada segundo o SMEWW, método 2540 D (gravimetria). A determinação de SSV foi realizada segundo o SMEWW, método 2540 E (gravimetria). Foram usadas a estufa Binder e muflas Vulcan A-550 e Nabertherm B-150.

3.2.2. APLICAÇÃO DE OUTROS PROCESSOS DE TRATAMENTO TERCIÁRIO

A avaliação dos processos de tratamento terciário estudados foi realizada através do parâmetro CQO, cuja determinação está descrita em 3.2.1.

3.2.2.1. MEMBRANAS DE ULTRAFILTRAÇÃO

Nos ensaios em que se utilizaram membranas de ultrafiltração usou-se o aparelho de testes KOCH LABCELL – F-1 e a membrana KOCH HFK-131, 10 000 NWCO (*Nominal Molecular Weight Cut-Off*), que opera numa gama de pH entre 2 e 10, a uma temperatura máxima de 55°C. Foi filtrado um volume de 300 mL de amostra, tendo sido realizados 2 ensaios.

A membrana foi limpa, antes e após a filtração e entre ensaios, com as soluções de limpeza descritas no manual de utilização (solução aquosa de HNO₃ 0,2%, solução aquosa de NaOH 2% e água desionizada). As lavagens antes e após a filtração foram realizadas em ciclos de 30 minutos, seguindo a sequência: 100 mL HNO₃ – 100 mL H₂O – 100 mL NaOH – 100 mL H₂O. As lavagens entre ensaios foram realizadas em ciclos de 10 minutos, seguindo a mesma ordem.

3.2.2.2. ADSORÇÃO POR CARVÃO ACTIVADO

Para a avaliação da remoção de CQO por carvão ativado foi necessária a construção da isotérmica de equilíbrio do carvão ativado de acordo com os seguintes pontos:

- Determinação do tempo de equilíbrio, t_e (h):
 - Num agitador orbital, foram colocados 3 matrizes com 250 mL de amostra e diferentes massas de carvão ativado. Ao longo do tempo foram retiradas amostras e determinada a CQO das mesmas, até se obterem valores constantes. O t_e é o tempo para o qual se obteve o primeiro valor constante de CQO.
- Determinação da capacidade do carvão, q (mg/g_{carvão}) em função da CQO (mg O₂/L):
 - Num agitador orbital, foram colocados matrizes com 25,00 mL de amostra com CQO constante e variando a massa de carvão ou então com massa de carvão constante e variando a CQO.

Ao fim de um tempo t_e foram recolhidas duas amostras de cada matraz sendo determinada a CQO.

- Construção de um gráfico com os pontos experimentais e ajuste a um modelo teórico para obtenção dos parâmetros da equação.

3.2.3. PROCESSO DE TINGIMENTO ALTERNATIVO

Foram realizados ensaios com o objetivo de avaliar a eficácia do processo alternativo de tingimento estudado. Essa avaliação incidiu sobre duas vertentes: a carga poluente dos efluentes gerados e as propriedades da pele produzida.

Foi realizado o tratamento à escala laboratorial (aproximadamente 100g de pele), em fulões de testes, de peles de mestiço (animal resultante do cruzamento entre cabras e bodes) não rebaixadas, seguindo as formulações/condições apresentadas no subcapítulo 4.4. Os ensaios decorreram no CIETI (Centro de Inovação para a Engenharia e Tecnologia Industrial), ISEP. Um fulão é uma máquina com um tambor rotativo, semelhante a uma máquina de lavar roupa, onde se efetuam os tratamentos da pele em meio aquoso, sendo possível controlar a temperatura e a velocidade de rotação.



Figura 3-1 Fulões de testes usados.

4. IMPACTO AMBIENTAL DO PROCESSO DE TINGIMENTO DA INDÚSTRIA DE CURTUMES

A empresa JR Fontes produz couro a partir de couro pré-tratado adquirido no estado *wetblue*. O tingimento do couro segue uma determinada sequência de tratamentos de acordo com as características do couro a tratar e do produto que se pretende obter no fim.

Para avaliar a carga poluente desta indústria de curtumes em particular foram analisados três processos de tingimento usados pela empresa, pelo facto de se tratarem dos mais poluentes. Os processos em estudo são:

- Montana;
- Galáctico;
- Navak.

O processo de tingimento é realizado por bateladas (banhos). O efluente produzido, ou banho, é descartado ao fim de cada batelada, não sendo utilizado para qualquer outro fim. Cada banho é descarregado para o tanque de equalização, sendo misturado com o efluente neste contido (aproximadamente 50 m³ de efluente).

4.1. DESCRIÇÃO DO PROCESSO MONTANA

Este processo é realizado em 5 banhos e apresenta um consumo de água total de 4500 L, conforme a Tabela 4-1. Esta quantidade de água é usada em função do fulão, e neste caso foram tratadas 200 peles de cabra, obtendo-se assim um consumo de água de 22,5 L/pele.

Tabela 4-1 Volume de água gasta no decorrer do processo Montana.

Volume de água gasta (L)		
Banho 1	500	11%
Banho 2	1000	22%
Banho 3	1000	22%
Banho 4	1000	22%
Banho 5	1000	22%
Total	4500	100%

No banho 1 é feito o recurtume do couro com água, corante preto e crómio a uma temperatura entre 30 e 40°C.

No banho 2 é feita a neutralização com água, bicarbonato de sódio e formiato de sódio a uma temperatura entre 30 e 40°C.

No banho 3 é feito o tingimento para penetração da cor usando água, amoníaco, corante preto, gordura e ácido fórmico a 40°C.

No banho 4 é feita a fixação da cor com água, corante e ácido fórmico.

No banho 5 realiza-se uma lavagem final com água.

4.1.1. CARACTERIZAÇÃO DOS BANHOS PRODUZIDOS NO PROCESSO MONTANA

Neste subcapítulo apresentam-se os resultados experimentais da caracterização dos efluentes produzidos durante o processo Montana. São também apresentados os resultados do banho composto, que se trata de uma mistura de todos os banhos produzidos em proporções correspondentes ao volume de efluente.

Os resultados obtidos para os parâmetros em análise são apresentados na Tabela 4-2. No anexo A é possível ver os resultados experimentais que deram origem a estes valores, bem como expressões de cálculo usadas.

Tabela 4-2 Caracterização dos efluentes resultantes de cada banho, no processo Montana.

	CQO (mg O ₂ /L)	COT (mg C/L)	Crómio total (mg Cr/L)	pH	SST (mg SST/L)
Banho 1	2952	3494	745,6	2,71	1882
Banho 2	2709	3218	66,08	5,21	381
Banho 3	9306	4174	-	3,52	1879
Banho 4	4339	5648	-	2,84	820
Banho 5	3375	5235	-	2,60	135
Média	4712	4449	-	3,45	904
Banho composto	3552	5876	-	2,94	1205

De acordo com os resultados obtidos (Tabela 4-2), os banhos com carga orgânica mais elevada são os banhos 3, 4 e 5, correspondendo aos banhos de tingimento, fixação e lavagem final, tomando os valores de 9306 mg O₂/L, 4339 mg O₂/L e 3375 mg O₂/L respetivamente. O banho composto apresenta um valor de CQO mais baixo que o valor da média ponderada, respetivamente 3552 mg O₂/L e 4712 mg O₂/L, mas no entanto apresenta um valor de COT mais elevado (5876 mg C/L) do que a média ponderada (4449 mg C/L). A interação entre os compostos existentes em cada um dos banhos pode justificar esta diferença, assim como, no caso da CQO, a presença de sais redutores que interferem na determinação da CQO.

Foi avaliada a quantidade de crómio no banho 1 e no banho 2, pois no banho 1 é feito o recurtume da pele usando um sal de crómio. Verifica-se que a concentração de crómio total no segundo banho é ainda significativa (66 mg Cr/L), apesar de neste banho não ser adicionado nenhum composto contendo crómio.

Os banhos apresentam um pH ácido. O banho 2 é o que apresenta o pH mais elevado por ser o banho de neutralização, banho esse onde se pretende que o pH esteja perto do valor 6. O banho composto e a média ponderada apresentam valores próximos de pH, respetivamente 2,94 e 3,45, sugerindo que a interação entre os compostos existentes nos banhos não é significativa para este parâmetro.

Os banhos com maior teor de sólidos em suspensão são os banhos 1 e 3, respetivamente, o banho de recurtume (1882 mg SST/L) e de tingimento (1879 mg SST/L). Neste parâmetro existe uma grande diferença de valores entre a média ponderada e o banho composto, que toma o valor de 904 mg SST/L. Este facto pode ser explicado pela dificuldade em homogeneizar os banhos para realizar os ensaios de determinação de SST, tanto para os banhos individuais como para o banho composto, sendo aqui introduzido um erro.

No geral, todo este processo de tingimento é muito poluente apresentando um pH ácido e um elevado teor de matéria orgânica (3552 mg O₂/L), sempre acima dos limites exigidos pela licença. No entanto é possível apontar os banhos de tingimento e de recurtume como os mais poluentes pelo seu teor de matéria orgânica (9306 mg O₂/L no caso do banho de recurtume), de sólidos em suspensão (3494 mg SST/L e 4174 mg SST/L) e pela concentração de crómio (746 mg Cr/L).

4.2. DESCRIÇÃO DO PROCESSO GALÁCTICO

Este processo é realizado em 6 banhos e apresenta um consumo de água total de 5600 L, conforme a Tabela 4-3. Esta quantidade de água é usada em função do fulão, e neste caso foram tratadas 600 peles de ovelha, obtendo-se assim um consumo de água de 9,3 L/pele.

Tabela 4-3 Volume de água gasta no decorrer do processo Galáctico.

Volume água gasta (L)		
Banho 1	1000	18%
Banho 2	1000	18%
Banho 3	1000	18%
Banho 4	1000	18%
Banho 5	800	14%
Banho 6	800	14%
Total	5600	100%

No banho 1 são feitas duas lavagens com água e um desengordurador a 40°C.

No banho 2 é feito o pré-recurtume com água, crómio, corante preto e formiato de sódio a 30°C.

No banho 3 é feita a neutralização e o recurtume com água, formiato de sódio, bicarbonato de sódio e uma resina a uma temperatura entre 30 a 40°C.

No banho 4 é feito o tingimento e o engorduramento com água, amoníaco, corante preto, gordura, ácido fórmico, a 40°C para o tingimento e subindo a temperatura para 55°C no engorduramento.

No banho 5 é feito o tingimento de superfície com água, corante e ácido fórmico.

No banho 6 é feita a lavagem final com 800 L água.

4.2.1. CARACTERIZAÇÃO DOS BANHOS PRODUZIDOS NO PROCESSO GALÁTICO

Neste subcapítulo apresentam-se os resultados experimentais da caracterização dos efluentes produzidos durante o processo Galáctico. São também apresentados os resultados do banho composto, que se trata de uma mistura de todos os efluentes produzidos em proporções correspondentes ao volume de efluente.

Os resultados obtidos para os parâmetros em análise são apresentados na Tabela 4-4. No anexo A é possível ver os resultados experimentais que deram origem a estes valores, bem como expressões de cálculo usadas.

Tabela 4-4 Caracterização dos efluentes resultantes de cada banho, no processo Galáctico.

	CQO (mg O ₂ /L)	COT (mg C/L)	Crómio total (mg Cr/L)	pH	SST (mg SST/L)
Banho 1	12360	7207	330	2,93	7324
Banho 2	5580	3316	1674	3,46	1957
Banho 3	5745	3529	314	5,68	2798
Banho 4	6895	4176	-	4,20	302
Banho 5	5453	3727	-	3,40	904
Banho 6	2993	3584	-	3,03	418
Média	6667	4299	-	3,82	2400
Banho composto	2917	5212	-	3,64	1720

De acordo com os resultados obtidos, os banhos com mais carga orgânica são os banhos 1 e 4, respetivamente, os banhos de lavagem (12360 mg O₂/L) e tingimento/engorduramento (6895 mg O₂/L). Este processo de tingimento apresenta uma carga orgânica mais elevada do que o processo com a fórmula Montana. O banho composto apresenta um valor de CQO (2917 mg O₂/L) muito próximo do banho 6 (2993 mg O₂/L), afastado do valor da média ponderada (6667 mg O₂/L) e mais baixo que esta. Relativamente ao COT, acontece o mesmo que no processo Montana, o valor da média ponderada (4299 mg C/L) é mais baixo que o valor obtido no banho composto (5212 mg C/L). A interação entre os compostos existentes em cada um dos banhos poderá justificar esta diferença, assim como, no caso da CQO, a presença de sais redutores que interferem na determinação da CQO.

Foi avaliada a quantidade de crómio nos três primeiros banhos. No banho 1 é feita a lavagem da pele, que estando no estado *wetblue* produz resíduos com crómio originando uma concentração de crómio total de 330 mg Cr/L. No banho 2 é feito um pré-recurtume recorrendo a sais de crómio justificando assim o valor obtido de 1674 mg Cr/L de crómio total. No banho 3 não é usado crómio no recurtume, mas sim uma resina. Apesar disto é obtida uma concentração alta de crómio total, 314 mg Cr/L, pois o fulão ainda contém resíduos de crómio do banho anterior.

Os banhos apresentam um pH ácido. O banho 3 é o que apresenta o pH mais elevado por ser o banho de neutralização, banho esse onde se pretende que o pH esteja perto do valor 6. O banho composto e a média ponderada apresentam um valor próximo de pH (3,64 e 3,82 respetivamente), sugerindo, tal como no processo Montana, que a interação entre os compostos existentes nos banhos não é significativa para este parâmetro.

Os banhos com maior teor de sólidos em suspensão são os banhos 1 e 3, respetivamente o banho de lavagem (7324 mg SST/L) e de neutralização/recurtume (2798 mg SST/L). Neste parâmetro existe uma diferença de valores entre a média

ponderada (2400 mg SST/L) e o banho composto (1720 mg SST/L). Este facto pode ser explicado pela dificuldade em homogeneizar os banhos para realizar os ensaios de determinação de SST, tanto para os banhos individuais como para o banho composto, sendo aqui introduzido um erro. Os SST apresentam um valor para a média ponderada superior aos obtidos para o banho composto.

O processo é muito poluente apresentando um pH ácido e um elevado teor de matéria orgânica (2917 mg O₂/L), tal como no processo estudado anteriormente, sempre superior ao limite imposto pela licença de descarga. Pelos valores obtidos em todos os parâmetros, tanto para as médias como para os banhos compostos, o processo Galáctico é mais poluente que o processo Montana. Esta diferença nos dois processos pode ser justificada pelo tipo e quantidade de pele tratada, que no caso do processo Montana se tratavam de 200 peles de cabra e no caso do processo Galáctico de 600 peles de ovelha, originando-se no último processo uma maior carga orgânica. Esta diferença de quantidades e tipo de pele origina também um consumo de água diferente, 22,5 L/pele no caso do processo Montana e 9,3 L/pele no caso do processo Galáctico. A diminuição no consumo de água pode introduzir um fator de concentração no efluente produzido e também contribuir para que no processo Galáctico os valores sejam, no geral, mais elevados.

4.3. DESCRIÇÃO DO PROCESSO NAVAK

Este processo é realizado em 5 banhos e apresenta um consumo de água total de 4700 L, conforme a Tabela 4-5. Esta quantidade de água é usada em função do fulão, e neste caso foram tratadas 200 peles de vaca, obtendo-se assim um consumo de água de 23,5 L/pele.

Tabela 4-5 Volume de água gasta no decorrer do processo Navak.

Volume água gasta (L)		
Banho 1	1000	21%
Banho 2	1000	21%
Banho 3	1000	21%
Banho 4	1000	21%
Banho 5	700	15%
Total	4700	100%

No banho 1 é feito o pré-recurtume da pele com água, corante preto/*bordeaux*, crómio e formiato de sódio.

No banho 2 é feita a neutralização e recurtume da pele com água, bicarbonato sódico, formiato de sódio e recurtume a uma temperatura 30 a 40°C.

No banho 3 é feito o tingimento e engorduramento com água, amoníaco, penetrador, corante preto/*bordeaux*, gordura e ácido fórmico a uma temperatura entre 50 e 60°C.

No banho 4 é feita a fixação da cor com água, corante preto/*bordeaux* e ácido fórmico a 40°C.

No banho 5 realiza-se uma lavagem final com água.

4.3.1. CARACTERIZAÇÃO DOS BANHOS PRODUZIDOS NO PROCESSO NAVAK

Neste subcapítulo apresentam-se os resultados experimentais da caracterização dos efluentes produzidos durante o processo Navak. São também apresentados os resultados do banho composto, que se trata de uma mistura de todos os efluentes produzidos em proporções correspondentes ao volume de efluente.

Os resultados obtidos para os parâmetros em análise são apresentados na Tabela 4-6. No anexo A é possível ver os resultados experimentais que deram origem a estes valores, bem como expressões de cálculo usadas.

Tabela 4-6 Caracterização dos efluentes resultantes de cada banho, no processo Navak.

	CQO (mg O ₂ /L)	COT (mg C/L)	Crómio total (mg Cr/L)	pH	SST (mg SST/L)
Banho 1	6653	2863	2297	2,86	1785
Banho 2	3168	2288	96	6,19	414
Banho 3	18433	9391	-	3,87	872
Banho 4	7421	5395	-	2,92	796
Banho 5	2103	1888	-	3,04	315
Média	7904	4523	-	3,82	870
Banho composto	8362	4767	-	3,45	3842

De acordo com os resultados obtidos, os banhos com mais carga orgânica são os banhos 3 e 4, respetivamente, os banhos de tingimento/engorduramento (18433 mg O₂/L) e fixação da cor (7421 mg O₂/L). Dos processos estudados, este é o que apresenta carga orgânica mais elevada. O banho composto (8362 mg O₂/L) apresenta um valor de CQO próximo do valor da média ponderada (7904 mg O₂/L) e mais alto que esta. Relativamente ao COT o valor da média ponderada (4523 mg C/L) é também próximo do valor obtido no banho composto (4767 mg C/L). Neste caso, a

interação entre os compostos existentes em cada um dos banhos não é muito significativa uma vez que a diferença entre média e banho composto é pequena.

Foi avaliada a quantidade de crómio nos banhos 1 e 2, pois no banho 1 é feito o pré-recurtume da pele usando um sal de crómio. Verifica-se que a concentração de crómio total no segundo banho é ainda significativa (96 mg Cr/L), apesar de neste banho não ser adicionado nenhum composto contendo crómio. Embora significativa, nota-se, nesta formulação, que a diminuição de concentração de crómio do banho onde é aplicado o recurtume para o banho seguinte é maior que nos processos anteriores.

Os banhos apresentam um pH ácido. O banho 2 é o que apresenta o pH mais elevado (6,19) por ser o banho de neutralização. O banho composto (3,45) e a média ponderada (3,82) apresentam um valor próximo de pH, sugerindo, tal como nos processos anteriores, que a interação entre os compostos existentes nos banhos não é significativa para este parâmetro.

O banho com maior teor de sólidos em suspensão é o banho 1, o banho de pré-recurtume (1785 mg SST/L). Neste parâmetro existe uma diferença significativa de valores entre a média ponderada (870 mg SST/L) e o banho composto (3842 mg SST/L). Este facto pode ser explicado pela dificuldade em homogeneizar os banhos para realizar os ensaios de determinação de SST, tanto para os banhos individuais como para o banho composto, sendo aqui introduzido um erro. Os SST apresentam um valor para a média ponderada inferior ao obtido para o banho composto.

Este processo de tingimento é muito poluente apresentando um pH ácido e um elevado teor de matéria orgânica (8362 mg O₂/L), tal como nos anteriores, sempre superior ao limite imposto pela licença de descarga. Das três fórmulas estudadas, esta é a mais poluente no que diz respeito à CQO e ao teor de sólidos em suspensão.

Temos novamente um processo com uma diferença no tipo e quantidade de pele tratada: 200 peles de vaca. Perante os resultados obtidos pode-se afirmar que a pele de vaca, em comparação com a de cabra, origina uma maior carga orgânica. O consumo de água é diferente e superior aos processos anteriores, 23,5 L/pele no caso do processo Navak contra 22,5 L/pele e 9,6 L/pele nos processos Montana e Galáctico respetivamente.

4.4. DESCRIÇÃO DO PROCESSO ALTERNATIVO

Foram testados oito processos alternativos aos da empresa JR Fontes com o intuito de obter banhos com valores de CQO mais baixos. Sendo a CQO o parâmetro mais problemático para a ETAR, foi este o parâmetro escolhido para a avaliação dos banhos compostos obtidos.

Na Tabela 4-7 são enumerados os processos realizados, dando ênfase ao número de banhos e às etapas de cada banho. Com a exceção dos processos 7 e 8, designados por compactos (3 banhos), o trabalho realizado baseou-se no número de banhos que a empresa aplica, por norma, nos seus processos. Os reagentes usados foram escolhidos de forma a obter um produto com uma textura macia, o mais parecido possível com a textura obtida pela JR Fontes.

Estes processos foram aplicados em duas fases separadas. Na primeira fase foram aplicados os processos 1, 2, 3 e 4 em peles de mestiço, que após secas e estiradas foram amaciadas e apresentadas na empresa em conjunto com os valores de carga orgânica dos efluentes produzidos. Os resultados obtidos levaram à realização de novos tingimentos, para avaliar desta vez a diferença entre a gordura aplicada pela fábrica e gorduras aplicadas nestes processos alternativos. Realizou-se então a segunda fase, aplicando-se os processos 5, 6, 7 e 8, os últimos dos quais compactos, para verificar se era possível reduzir a carga orgânica com a realização de menos banhos.

Impacto ambiental do processo de tingimento de uma indústria de curtumes e avaliação do desempenho da ETAR

Tabela 4-7 Processos alternativos.

Processo	Número de banhos realizados	Banhos	Etapas em cada banho
1	5	Banho 1	lavagem
		Banho 2	neutralização com bicarbonato de sódio e formiato de sódio + enzima
		Banho 3	lavagem
		Banho 4	recurtume sintético + engorduramento (gorduras compostas por ésteres, derivados de ésteres e ácidos gordos) + tingimento (corante turquesa)
		Banho 5	lavagem
2	6	Banho 1	lavagem
		Banho 2	neutralização com bicarbonato de sódio e formiato de sódio + enzima
		Banho 3	lavagem
		Banho 4	recurtume vegetal + engorduramento (gorduras compostas por ésteres, derivados de ésteres e ácidos gordos) + tingimento (corante navy)
		Banho 5	tingimento (corante navy)
		Banho 6	lavagem
3	5	Banho 1	lavagem
		Banho 2	neutralização com bicarbonato de sódio e formiato de sódio
		Banho 3	lavagem
		Banho 4	recurtume sintético + engorduramento (gorduras compostas por ésteres, derivados de ésteres e ácidos gordos) + tingimento (corante turquesa)
		Banho 5	lavagem
4	6	Banho 1	lavagem
		Banho 2	neutralização com bicarbonato de sódio e formiato de sódio
		Banho 3	lavagem
		Banho 4	recurtume vegetal + engorduramento (gorduras compostas por ésteres, derivados de ésteres e ácidos gordos) + tingimento (corante navy)
		Banho 5	tingimento (corante navy)
		Banho 6	lavagem
5	5	Banho 1	lavagem
		Banho 2	neutralização com bicarbonato de sódio e formiato de sódio
		Banho 3	lavagem
		Banho 4	recurtume sintético + engorduramento (gorduras compostas por ésteres, derivados de ésteres e ácidos gordos) + tingimento (corante castanho)
		Banho 5	lavagem
6	5	Banho 1	lavagem
		Banho 2	neutralização com bicarbonato de sódio e formiato de sódio
		Banho 3	lavagem
		Banho 4	recurtume sintético + engorduramento (gordura composta por derivados de sulfoesteres) + tingimento (corante castanho)
		Banho 5	lavagem
7	3	Banho 1	lavagem
		Banho 2	neutralização com bicarbonato de sódio, formiato de sódio e neutralizante + recurtume sintético + engorduramento (gorduras compostas por ésteres, derivados de ésteres e ácidos gordos) + tingimento (corante rosa)
		Banho 3	lavagem
8	3	Banho 1	lavagem
		Banho 2	neutralização com bicarbonato de sódio, formiato de sódio e neutralizante + recurtume sintético + engorduramento (gordura composta por derivados de sulfoesteres) + tingimento (corante rosa)
		Banho 3	lavagem

Na Tabela 4-8 são apresentados os consumos de água dos processos realizados e descritos na Tabela 4.7.

Tabela 4-8 Consumos de água dos processos alternativos.

Identificação do processo	Consumo de água (L/kg_{pele})
1	17
2	19
3	17
4	19
5	17
6	17
7	11
8	11

Como não foi possível determinar o consumo de água por massa de pele dos processos aplicados pela JR Fontes, não é possível avaliar se o consumo de água nos processos alternativos é de alguma forma diferente ou não. Verifica-se no entanto que com a realização dos processos compostos reduz-se o consumo de água do processo, uma vez que são eliminadas lavagens intermédias.

4.4.1. CARACTERIZAÇÃO DOS BANHOS PRODUZIDOS NOS PROCESSOS ALTERNATIVOS

Neste subcapítulo apresentam-se os resultados experimentais da caracterização dos efluentes produzidos durante os processos alternativos. São apenas apresentados os resultados do banho composto, que se trata de uma mistura de todos os efluentes produzidos em proporções correspondentes ao volume de efluente.

Os resultados obtidos para a CQO são apresentados na Tabela 4-9.

Tabela 4-9 Valores da CQO obtida para os banhos compostos dos processos alternativos.

Identificação do processo	CQO (mg O₂/L)
1	1113
2	2612
3	1692
4	3277
5	7185
6	4093
7	12150
8	6647

É possível verificar que metade dos processos alternativos estudados produziram efluentes de carga orgânica mais baixa do que os efluentes obtidos nos processos da empresa JR Fontes. Trata-se dos processos 1, 2, 3 e 4.

Os processos com recurtumes de origem vegetal, processos 2 e 4, produziram efluentes com maiores valores de CQO (2612 mg O₂/L e 3277 mg O₂/L respetivamente) do que os processos com recurtumes de origem sintética, os processos 1 e 3 (1113 mg O₂/L e 1692 mg O₂/L respetivamente). Relativamente à maciez da pele e à cor obtidas no final, a enzima não produziu diferenças significativas, visuais e ao toque, que justifiquem a sua aplicação, apesar de, nos processos onde foi usada (1 e 2), terem sido obtidos valores mais baixos de CQO em comparação com os dois processos onde não foi usada a enzima (processos 3 e 4).

Os processos 5, 6, 7 e 8 apresentam uma carga orgânica superior aos processos da empresa JR Fontes. Nestes processos esteve em análise a gordura usada na fábrica (gordura composta por derivados de sulfoesteres, designada comercialmente por gordura TIS), usando como termo de comparação a gordura usada nos processos alternativos.

Verificou-se que nos processos onde foi aplicada a gordura TIS, os efluentes produzidos eram menos carregados (processos 6 e 8, com CQO's de 4093 mg O₂/L e 6647 mg O₂/L, respetivamente), do que aqueles onde foi usada a gordura escolhida para os processos alternativos (processos 5 e 7, com 7185 mg O₂/L e 12150 mg O₂/L, respetivamente). Visualmente verifica-se que a aplicação da gordura TIS possibilitou uma melhor absorção da cor, uma vez que as peles obtidas nos processos 6 e 8 apresentavam uma cor mais intensa.

Ao contrário do esperado, os processos compactos (processos 7 e 8) são os que produzem um efluente mais carregado. Isto deve-se provavelmente à diminuição no consumo de água, que é de 11 L/kg_{pele}, em comparação com 17 L/kg_{pele} e 19 L/kg_{pele} dos restantes processos.

É de salientar que a pele usada nas diferentes fases tinha características diferentes, nomeadamente, a pele usada na primeira fase era muito mais seca ao toque do que a pele usada na segunda. Tal facto influencia tanto as características do produto final como as características do efluente, pois uma pele mais pesada (mais húmida) implica uma maior quantidade de reagentes, uma vez que o cálculo da massa de reagentes a usar é feita em função da massa de pele.

Posto isto, verifica-se que é possível a redução da carga orgânica do efluente produzido em cada processo como foi demonstrado pelos processos 1, 2, 3 e 4, sendo que o uso da gordura TIS não aumenta a CQO, relativamente à gordura dos processos alternativos.

5. AVALIAÇÃO DO FUNCIONAMENTO DA ETAR

Esta parte do trabalho teve como objetivo avaliar a eficiência da ETAR da empresa JR Fontes. A amostragem foi realizada pela fábrica, com um intervalo de aproximadamente um mês, não tendo sido possível garantir que as amostras fossem recolhidas exatamente nos mesmos locais, devido a problemas que ocorreram no funcionamento da ETAR durante esse período:

- Recolha de 08/04/2014:
 - Não foi possível recolher amostra à entrada do tamisador uma vez que este não estava a funcionar corretamente.
 - A amostra do tanque de equalização foi retirada na válvula de retorno. O efluente é bombeado do tanque de equalização e o seu caudal só é controlado antes de entrar no tanque de cal. O excesso retorna ao tanque de equalização através duma tubagem de retorno e é recolhido nesta fase.
 - A última amostra recolhida foi à saída do tanque de sedimentação uma vez que a bomba que possibilitava a passagem do efluente tratado nesta etapa pelos dois filtros a jusante (areia e carvão ativado) não estava em funcionamento, sendo esta a descarga para o coletor municipal.
- Recolha de 13/05/2014
 - Não foi possível recolher amostra à entrada do tamisador, uma vez que este não estava a funcionar corretamente.
 - Para avaliar a diferença entre a recolha na válvula de retorno e no próprio tanque de equalização foram recolhidas duas amostras relativas ao tanque de equalização, uma na válvula e outra diretamente do tanque.
 - Foi recolhida uma amostra à saída do tanque de sedimentação.
 - O filtro de carvão ativado não estava em funcionamento, logo não foi recolhida amostra para esta etapa.
 - Não foi possível recolher uma amostra entre a saída do filtro de areia e as cisternas, pelo que ultima amostra avalia o conjunto filtro de areia-cisternas.

5.1. EFICIÊNCIA DA ETAR

Na Tabela 5-1 são apresentados os valores obtidos para a eficiência da ETAR nas duas datas de recolha. No anexo A é possível consultar os valores dos parâmetros dos efluentes que permitiram a determinação da eficiência da ETAR, bem como expressões de cálculo usadas.

Tabela 5-1 Percentagens de remoção para os parâmetros em estudo para duas datas de recolha de amostra.

Parâmetro	Data de recolha: 08/04/2014			Data de recolha: 13/05/2014		
	Valores à entrada	Percentagens de remoção (%)	Valores à saída	Valores à entrada	Percentagens de remoção (%)	Valores à saída
CQO	3054 mg O ₂ /L	32	2085 mg O ₂ /L	4018 mg O ₂ /L	29	3430 mg O ₂ /L
SST	430 mg SST/L	77	93 mg SST/L	521 mg SST/L	51	160 mg SST/L
Crómio total	115 mg Cr/L	99	1,2 mg Cr/L	107 mg Cr/L	99	1,2 mg Cr/L
COT	2828 mg C/L	35	1837 mg C/L	3028 mg C/L	15	2866 mg C/L

A ETAR apresenta uma eficiência de remoção mais elevada em CQO na primeira recolha (32%). No subcapítulo 2.2.1 a bibliografia apresentada refere que a eficiência para remoção de CQO num processo de coagulação/floculação seguido de sedimentação, o caso em estudo, são esperadas remoções na ordem dos 40%. Face aos valores obtidos neste estudo, pode se afirmar que a ETAR é eficiente no que diz respeito à remoção de CQO, embora os valores à saída (2085 mg O₂/L na primeira recolha e 3430 mg O₂/L na segunda recolha) não cumpram o valor limite imposto. Na segunda recolha o valor de eficiência (29%) não contabiliza a etapa de filtração e as cisternas, verificando-se uma diminuição significativa neste parâmetro entre a etapa de sedimentação e de filtração (3430 mg O₂/L à saída do sedimentador e 1874 mg O₂/L à saída da cisterna). Se for considerada a etapa de filtração e cisterna, na segunda recolha a remoção de CQO sobe para 62%.

A remoção de crómio manteve-se constante e muito eficiente nas duas recolhas de amostra, atingindo o valor de 99%.

Segundo a bibliografia consultada [14], a percentagem de remoção de SST num processo de coagulação é de cerca de 64%. A eficiência de remoção de SST na primeira recolha é de 77%, sendo portanto mais elevada que o valor apontado como possível pela bibliografia. Na segunda recolha é obtido um valor mais baixo na eficiência (51%) e se for considerada a etapa de filtração e cisterna a eficiência baixa ainda mais, atingindo os 11%. Isto deve-se possivelmente à acumulação de sólidos nas cisternas, que ao fim de um certo tempo são arrastados pelo efluente tratado.

A eficiência de remoção de COT baixa na segunda recolha, de 35% para 15%. Se for considerada a etapa de filtração e cisterna, a eficiência sobe para 48% tal como acontece com a CQO. Não foram encontrados dados bibliográficos relativos à remoção de COT por processos de coagulação/floculação/sedimentação em efluentes deste tipo, que suportem os resultados experimentais obtidos.

Apesar das restrições que a ETAR possui, quando comparada com valores bibliográficos esta pode ser considerada eficiente, embora não consiga atingir o objetivo pretendido de remoção para a CQO, ou seja o valor de 1100 mg O₂/L. Nos restantes parâmetros é cumprido o limite de emissão (350 mg SST/L, pH entre 6 e 9 e 2 mg Cr/L para o crómio total): os SST apresentam o valor de 98 mg SST/L, o crómio total de 1,2 mg Cr/L e o pH encontra-se entre 8 e 9.

5.2. PROPOSTAS PARA MELHORIA DA ETAR

De forma a melhorar o tratamento efetuado e obter valores de CQO permitidos pela legislação, são feitas duas abordagens:

- redimensionamento da ETAR;
- adição de um novo tratamento terciário.

Nestas abordagens foi considerado um caudal de efluente diário de 20 m³, tendo em conta o caudal usado no projeto original da ETAR (15 m³/dia) e observações feitas por parte da empresa de que esse caudal é por vezes ultrapassado.

5.2.1. REDIMENSIONAMENTO DA ETAR

Apesar de o tratamento aplicado a este efluente ser eficaz, não é o suficiente para atingir os objetivos pretendidos, no que diz respeito à CQO. Acresce que os critérios de projeto, que serviram de base ao dimensionamento da ETAR (descritos em 2.2.4), sofreram alterações. Tendo em conta estes factos, foram redimensionados alguns dos equipamentos instalados, cujos valores são apresentados na Tabela 5-2. No anexo B é possível consultar os cálculos e todas as considerações que deram origem às dimensões apresentadas.

Tabela 5-2 Dimensões calculadas para os equipamentos da ETAR.

Equipamento	Dimensões	
	Volume	Altura (m)
Tanque equalização	60 m ³	-
Câmara de coagulação	7 L	0,21
Câmara de floculação	417 L	0,810
Espessador de lamas	12 m ³	
Sedimentador	1,25 m ³	1,5

Relativamente ao tanque de equalização, este foi dimensionado para um tempo de retenção de 3 dias, obtendo-se um valor superior ao volume do tanque existente, que é de cerca de 50 m³. Uma vez que o sistema de tamisagem não é eficiente, pois não remove os sólidos grosseiros, e a bomba de arejamento não está em funcionamento propõe-se a construção de um novo tanque de equalização com maior volume e características que o aproximem de um decantador e que permitam a resolução de alguns dos problemas existentes:

- declive, no fundo, que permita a deposição de sólidos sedimentáveis;
- comporta que permita uma fácil remoção das lamas acumuladas no fundo do tanque (atualmente não existe possibilidade de remoção fácil destas lamas);
- topo do tanque aberto para permitir arejamento natural;
- construção de uma cobertura, aproveitando os muros existentes no local, de forma a evitar que a água da chuva faça transbordar o tanque;
- aplicação de bomba de superfície, exterior ao tanque para facilitar manutenção, que contenha uma boia de nível, permitindo assim que o efluente aspirado seja sempre o sobrenadante.

Estas alterações ao tanque de equalização permitem a eliminação de sistemas de gradagem/tamisagem, bombas para arejamento/agitação e facilitam a manutenção do tanque em termos de remoção de lamas acumuladas no fundo.

A ETAR possui três tanques de pequenas dimensões, onde é feita a adição de coagulante polimérico, cal e floculante. De forma a diminuir o número de equipamentos para minimizar a manutenção dos mesmos e escolhendo manter o uso de cal, visto que é muito eficiente na remoção do crómio, foi recalculado o sistema de coagulação/floculação usando como coagulantes o sulfato ferroso (coagulante usado anteriormente pela empresa e produzindo bons resultados) e a cal, sendo adotadas apenas duas câmaras para adição de reagentes.

Relativamente à câmara de coagulação optou-se por considerar critérios de dimensionamento de um tanque de mistura rápida, obtendo-se um volume de 7 L contra os atuais 125 L.

A câmara de floculação dimensionada apresenta dimensões superiores (417 L) em relação à que se encontra instalada atualmente (125 L). Foram considerados critérios de dimensionamento de um tanque de mistura lenta, com um tempo de retenção de 30 minutos, que podem justificar a diferença encontrada, uma vez que são desconhecidos os critérios de dimensionamento da câmara existente.

O sedimentador existente é lamelar e são desconhecidas as dimensões das lamelas, necessárias ao cálculo das características de um sedimentador lamelar [24]. São apenas conhecidas as suas dimensões externas, como área superficial e altura. Apesar da sedimentação lamelar ser mais eficiente, o equipamento existente possui alguns problemas de manutenção e, tendo em conta a eficiência de remoção de CQO obtida nesta etapa e discutida no subcapítulo 5.1, os dados bibliográficos do subcapítulo 2.2.1, que referem eficiências de remoção na ordem dos 40% para uma sedimentação simples, e a facilidade de construção e manutenção de um sedimentador simples, foi dimensionado um sedimentador simples e não um lamelar. A área superficial obtida para o sedimentador simples é de $0,83 \text{ m}^2$ e a altura de 1,5 m.

O espessador de lamas existente tornou-se insuficiente, ao considerar as novas dimensões para as etapas de coagulação/floculação e sedimentação e também o caudal de efluente a tratar. O espessador dimensionado possui um volume de 16 m^3 e está dimensionado para reter lamas até 2 dias.

O redimensionamento da ETAR implicaria também a substituição das tubagens por umas de maior diâmetro, uma vez que as existentes entopem com frequência trazendo problemas ao funcionamento e à manutenção de toda a instalação.

Não foram redimensionados os filtros de areia e de carvão ativado uma vez que também é objetivo deste trabalho o tratamento por carvão ativado, como hipótese de substituição dos filtros existentes por dois novos filtros de carvão ativado.

5.2.2. ADIÇÃO DE NOVO TRATAMENTO TERCIÁRIO

Existem diversos tratamentos terciários que podem ser aqui aplicados, tal como é referido no subcapítulo 2.2.3. Foram estudadas duas hipóteses:

- carvão ativado;
- membranas de ultrafiltração.

Ambas as hipóteses são consideradas para aplicação à saída da etapa de sedimentação, pelo que o efluente recolhido e submetido a tratamento, foi o de saída desta etapa.

5.2.2.1. CARVÃO ACTIVADO

Nesta fase foi estudada a aplicação do carvão ativado no tratamento do efluente em causa, de forma a substituir o filtro de carvão ativado existente por um novo. O carvão em estudo é um carvão comercial (Riedel-del Haën, nº 18002) cujas características se encontram na Tabela 5-3.

Tabela 5-3 Características do carvão ativado

Característica
Número de iodo 919 mg _{iodo adsorvido} /mg _{carvão}

A coluna existente possui um volume de cerca de 361 L. Para este equipamento, a massa de carvão necessária para tratar o efluente, com um valor de CQO de 3000 mg O₂/L a um caudal diário máximo de 20 m³, é de 132 kg. Dado existirem duas colunas de dimensões iguais, seria necessário o dobro do carvão ativado, ou seja 264 kg (132 kg em cada coluna). Recomenda-se a aplicação de um carvão ativado com características semelhantes às do carvão em estudo.

Seguindo esta possibilidade de tratamento, as colunas estariam a trabalhar em paralelo, possibilitando assim a regeneração do carvão de uma coluna enquanto a outra está em serviço, não sendo necessário parar a ETAR para que esta operação se realize.

5.2.2.2. MEMBRANAS DE ULTRAFILTRAÇÃO

Foi avaliada a eficiência de membranas de ultrafiltração no tratamento do efluente em estudo através da análise da CQO, uma vez que este parâmetro, tal como já foi referido, é aquele que no fim da ETAR se encontra acima do limite descrito pela licença.

Nos dois ensaios realizados, foram obtidas taxas de remoção de CQO na ordem dos 70%, ligeiramente mais alta no primeiro ensaio do que no segundo. Isto pode dever-se ao uso da membrana, que no segundo ensaio já tinha na sua superfície a matéria retida do primeiro ensaio e que não foi retirada pela lavagem intermédia. No

anexo C é possível ver os resultados experimentais que deram origem aos valores apresentados, assim como expressões de cálculo usadas.

Os resultados comprovam a eficácia deste tratamento na remoção de CQO, tendo sido atingidos valores mais elevados do que aqueles referidos pela bibliografia [22], na ordem dos 35%. É de salientar que estes valores dependem da capacidade de retenção da membrana, pois membranas mais porosas retêm menos matéria orgânica.

6. CONCLUSÕES

O processo de tingimento aplicado pela empresa JR Fontes é muito poluente, em termos de carga orgânica e matéria em suspensão. Este facto é comprovado pelos resultados obtidos para os três processos estudados: Montana, Galáctico e Navak.

Todos os processos apresentam um efluente com pH ácido (próximo de 3) e valores de CQO superiores a 3550 mg O₂/L, sendo o processo Navak aquele que apresenta o valor mais alto, 8362 mg O₂/L. Relativamente ao teor de crómio, o banho de recurtume com concentração mais elevada de crómio total é o banho 1 do processo Navak, com 2297 mg Cr/L, sendo que a concentração destes banhos é sempre elevada, igual ou acima de 746 mg Cr/L. No que diz respeito à matéria em suspensão, o processo Navak é novamente o mais poluente, com um valor de 3842 mg SST/L, não sendo obtidos valores nos outros processos, para este parâmetro, inferiores a 1205 mg SST/L.

Considera-se, portanto, o processo Navak o mais poluente. A diferença obtida entre os três processos pode ser justificada pelo tipo e quantidade de pele usada, que no caso do processo Montana se tratava de 200 peles de cabra, no caso do processo Galáctico de 600 peles de ovelha e no caso do processo Navak de 200 peles de vaca, originando-se no último processo uma maior carga orgânica em virtude das características da pele e das quantidades de reagentes aplicadas tendo em vista o produto final que se pretende obter. Estas diferenças na quantidade e tipo de pele usada vão originar um consumo de água também diferente: 22,5 L/pele no processo Montana, 9,3 L/pele no processo Galáctico e 23,5 L/pele no processo Navak.

Na realização de um processo alternativo de tingimento verificou-se que é possível diminuir a carga orgânica do efluente originado. Nos processos alternativos que originaram efluentes menos poluentes foram aplicados recurtumes sintéticos e a gordura TIS, gordura já usada pela empresa. O melhor valor obtido para a CQO foi 1113 mg O₂/L, sendo obtidos valores numa gama entre 1113 mg O₂/L e 7185 para processos de características semelhantes aos aplicados nesta indústria.

Foi também analisada a possibilidade de aplicação de um processo compacto, com redução do número de banhos e, conseqüentemente, do consumo de água. Este processo originou efluentes com qualidade muito inferior, com CQOs entre 6647 mg O₂/L e 12150 mg O₂/L, mas apresentou uma melhoria significativa quanto ao consumo de água, uma vez que reduziu este consumo de 17 L/kg_{pele} e 19 L/kg_{pele} para 11 L/kg_{pele}. Quanto ao produto obtido, no que diz respeito à cor final conseguida,

visualmente verificou-se que com a aplicação da gordura TIS houve uma melhor penetração do corante, tal como era pretendido pela fábrica. Verificou-se também que as características iniciais da pele, nomeadamente a humidade, influenciam tanto as características do produto final como as características do efluente.

Relativamente à ETAR, apesar de alguns problemas de funcionamento, no geral pode ser considerada eficiente, embora não consiga atingir o objetivo pretendido de remoção para a CQO, ou seja o valor de 1100 mg O₂/L. Nos restantes parâmetros é cumprido o limite de emissão (350 mg SST/L, pH entre 6 e 9 e 2 mg Cr/L para o crómio total): os SST apresentam o valor de 98 mg SST/L, o crómio total de 1,2 mg Cr/L e o pH encontra-se entre 8 e 9.

São aqui feitas duas abordagens, sugerindo alterações no sentido de melhorar o funcionamento da ETAR. A primeira considera um ajuste no tratamento e equipamentos existentes, através do redimensionamento dos mesmos e da alteração de alguns reagentes:

- Tanque de equalização - tempo de retenção de 3 dias, volume de 60 m³. Propõe-se a construção de um novo tanque de equalização com maior volume e características que o aproximem de um decantador e que permitam a eliminação de sistemas de gradagem/tamisagem e bombas para arejamento/agitação, facilitando também a sua manutenção em termos de remoção de lamas:
 - Declive no fundo que permita a deposição de sólidos sedimentáveis;
 - Comporta que permita uma fácil remoção das lamas acumuladas no fundo do tanque;
 - Topo do tanque aberto para permitir arejamento natural;
 - Construção de uma cobertura, aproveitando os muros existentes no local, de forma a evitar que a água da chuva faça transbordar o tanque;
 - Aplicação de bomba de superfície, exterior ao tanque para facilitar manutenção, que contenha uma boia de nível, permitindo assim que o efluente aspirado seja sempre o sobrenadante.
- Coagulação/floculação/sedimentação - de forma a diminuir o número de equipamentos e minimizar a necessidade de manutenção dos mesmos são adotadas apenas duas câmaras (7 L câmara de

coagulação, 417 L câmara de floculação) para adição de reagentes. Escolhendo manter o uso de cal, visto que é muito eficiente na remoção do crômio, foi recalculado o sistema de coagulação/floculação usando como coagulantes o sulfato ferroso e a cal. Pelos dados bibliográficos disponíveis e dificuldades de manutenção do equipamento, o sedimentador dimensionado é um decantador simples (área superficial de 0,83 m² e 1,5 m de altura). O espessador de lamas teria 12 m³ e poderia reter lamas até 2 dias.

O redimensionamento da ETAR implicaria também a substituição das tubagens por umas de maior diâmetro, uma vez que as existentes entopem com frequência trazendo problemas ao funcionamento e à manutenção de toda a instalação.

A segunda abordagem implica a substituição do sistema de afinação existente, os filtros de areia e carvão ativados, por um sistema de membranas de ultrafiltração ou por dois filtros de carvão ativado. Para tratar um efluente com um valor de CQO de 3000 mg O₂/L com o carvão estudado, seriam necessários 132 kg de carvão por coluna, aproveitando-se os equipamentos existentes. No caso das membranas filtrantes, estas são eficazes, reduzindo cerca de 70% a CQO. Ao contrário do carvão, a aplicação deste sistema implicaria a aquisição de novos equipamentos.

Posto isto, sugere-se a otimização do uso de reagentes bem como do consumo de água em todos os processos da fábrica por forma a minimizar a CQO dos efluentes produzidos, facilitando desta forma o tratamento dos mesmos. Relativamente à ETAR, sugere-se a reconstrução do tanque de equalização e do sistema de coagulação/floculação/sedimentação, realizando-se antes um estudo de viabilização dos coagulantes propostos neste trabalho. Para aplicação de um novo tratamento final, sugere-se o estudo do número de ciclos de regeneração que o carvão pode sofrer antes de ter de ser substituído, por forma a avaliar economicamente a viabilidade de um tratamento por carvão ativado versus o uso de membranas de ultrafiltração.

SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS

À luz dos resultados obtidos propõem-se a avaliação dos diferentes tipos de produtos envolvidos no tingimento do couro, no sentido de determinar quais os que produzem menor CQO, assim como uma otimização dos processos de tingimento aplicados pela fábrica para minimizar a quantidade de reagentes usados e o consumo de água.

Propõe-se também o estudo sobre recuperação de crómio nos banhos de recurtume, possibilitando assim uma diminuição do teor de crómio no tanque de equalização da ETAR, assim como a avaliação da possibilidade de aplicação de um tratamento biológico em substituição ou como complemento do tratamento físico-químico existente.

BIBLIOGRAFIA

- [1] Centro Tecnológico das Indústrias do Couro, “História do Curtume.” [Online]. Available: http://www.ctic.pt/index.php?option=com_content&view=article&id=102&Itemid=121. [Accessed: 26-Feb-2014].
- [2] Ministério do Ambiente, “Decreto-Lei nº236/98 de 1 de Agosto,” in *Diário da Republica*, 1998.
- [3] M. Menda, “Tratamento químico de couros e peles,” *Conselho Regional de Química*. [Online]. Available: http://www.crq4.org.br/couros_e_peles. [Accessed: 26-Feb-2014].
- [4] A. Crispim, “Optimização do Processo de Curtume na Perspectiva da Redução da Carga Poluente e da Reciclagem ou Recuperação de Materiais,” Universidade do Minho, 2000.
- [5] H. Gnamm, *Fabricación de curtidos: manual de consulta para el técnico y de texto para las escuelas profesionales*. Barcelona: Gustavo Gili, S.A., 1945, p. 493.
- [6] G. Lofrano, S. Meriç, G. E. Zengin, and D. Orhon, “Chemical and biological treatment technologies for leather tannery chemicals and wastewaters: a review.,” *The Science of the total environment*, vol. 461–462, pp. 265–81, Sep. 2013.
- [7] M. . Aloy, A. . Folachier, and B. . Vulliermet, *Tannery and pollution*. Lyon: Centre technique du cuir, 1976.
- [8] L. C. de P. Morais, “Avaliação da tratabilidade de efluentes da indústria de curtumes por oxidação química,” Universidade do Porto, 2005.
- [9] R. Ramalho, *Introduction to Wastewater Treatment Processes*, 2^a ed. Londres: Academic Press Limited, 1983.
- [10] Metcalf and Eddy, *Wastewater Engineering: Treatment and Reuse*, 4^a ed. Nova Iorque: McGraw-Hill Education, 2003, p. 1819.
- [11] Z. Song, C. J. M. Williams, and R. G. J. Edyvean, “Sedimentation of tannery wastewater,” *Water research*, vol. 34, no. 7, pp. 2171–2176, 2000.
- [12] Z. Song, C. . Williams, and R. G. . Edyvean, “Treatment of tannery wastewater by chemical coagulation,” *Desalination*, vol. 164, no. 3, pp. 249–259, Apr. 2004.
- [13] M. a. El-Sheikh, H. I. Saleh, J. R. Flora, and M. R. AbdEl-Ghany, “Biological tannery wastewater treatment using two stage UASB reactors,” *Desalination*, vol. 276, no. 1–3, pp. 253–259, Aug. 2011.
- [14] Z. Song, C. J. Williams, and R. G. J. Edyvean, “Coagulation and anaerobic digestion of tannery wastewater,” vol. 79, no. January, pp. 1–6, 2001.

- [15] C. Di Iaconi, a Lopez, R. Ramadori, a C. Di Pinto, and R. Passino, "Combined chemical and biological degradation of tannery wastewater by a periodic submerged filter (SBBR).," *Water research*, vol. 36, no. 9, pp. 2205–14, May 2002.
- [16] G. M. Ayoub, a. Hamzeh, and L. Semerjian, "Post treatment of tannery wastewater using lime/bittern coagulation and activated carbon adsorption," *Desalination*, vol. 273, no. 2–3, pp. 359–365, Jun. 2011.
- [17] T. P. Sauer, L. Casaril, A. L. B. Oberziner, H. J. José, and R. D. F. P. M. Moreira, "Advanced oxidation processes applied to tannery wastewater containing Direct Black 38-- elimination and degradation kinetics.," *Journal of hazardous materials*, vol. 135, no. 1–3, pp. 274–9, Jul. 2006.
- [18] S. G. Schrank, H. J. José, R. F. P. M. Moreira, and H. F. Schröder, "Elucidation of the behavior of tannery wastewater under advanced oxidation conditions.," *Chemosphere*, vol. 56, no. 5, pp. 411–23, Aug. 2004.
- [19] U. Kurt, O. Apaydin, and M. T. Gonullu, "Reduction of COD in wastewater from an organized tannery industrial region by Electro-Fenton process.," *Journal of hazardous materials*, vol. 143, no. 1–2, pp. 33–40, May 2007.
- [20] S. G. Schrank, H. J. José, R. F. P. M. Moreira, and H. F. Schröder, "Applicability of Fenton and H₂O₂/UV reactions in the treatment of tannery wastewaters.," *Chemosphere*, vol. 60, no. 5, pp. 644–55, Jul. 2005.
- [21] J. Roig, J. Font Vallès, X. Marginet, M. Jorba, L. Ollé Otero, A. Bacardit Dalmases, and R. Puig Vidal, "Waste water reutilization in the leather industry using membrane technology." 2009.
- [22] J. A. Mendoza-Roca, M. V. Galiana-Aleixandre, J. Lora-García, and A. Bes-Piá, "Purification of tannery effluents by ultrafiltration in view of permeate reuse," *Separation and Purification Technology*, vol. 70, no. 3, pp. 296–301, Jan. 2010.
- [23] Ventil Aqua, "JR Fontes e Filhos, Lda - Tratamento dos efluentes líquidos industriais," 2006.
- [24] Degrémont and s.a, *Water Treatment Handbook, Volume 1*. Degrémont, 1991, p. 1459.

ANEXOS

A. CARACTERIZAÇÃO DOS EFLUENTES

Neste anexo são apresentados os dados experimentais e expressões de cálculo referentes às caracterizações de efluentes discutidas nos capítulos 4 e 0.

A.1. CRÓMIO TOTAL

Apresentam-se os resultados experimentais relativos à determinação de crómio total.

A.2.1. DATAS DE RECOLHA E DE INÍCIO DE ANÁLISE DO PARÂMETRO CRÓMIO TOTAL

Tabela A-1 Datas de recolha e de início da análise do parâmetro crómio total.

Processo	Data	
	Recolha Amostra	Início da análise
Montana	03/04/2014	22/04/2014
Galáctico	08/04/2014	22/04/2014
Navak	13/05/2014	10/06/2014
ETAR	08/04/2014	22/04/2014
	13/05/2014	10/06/2014

A.1.1. CURVAS DE CALIBRAÇÃO PARA DETERMINAÇÃO DE CRÓMIO TOTAL

Tabela A-2 Concentração Vs. Absorvâncias, para cada dia em que foram efetuadas determinações de crómio total.

Concentração (mg Cr/L)	Padrões Cr				
	0,5	1	2	4	6
22/04/2014	0,007	0,014	0,028	0,053	0,076
Absorvância 27/05/2014	0,008	0,016	0,031	0,053	0,077
10/06/2014	0,004	0,008	0,016	0,030	0,042

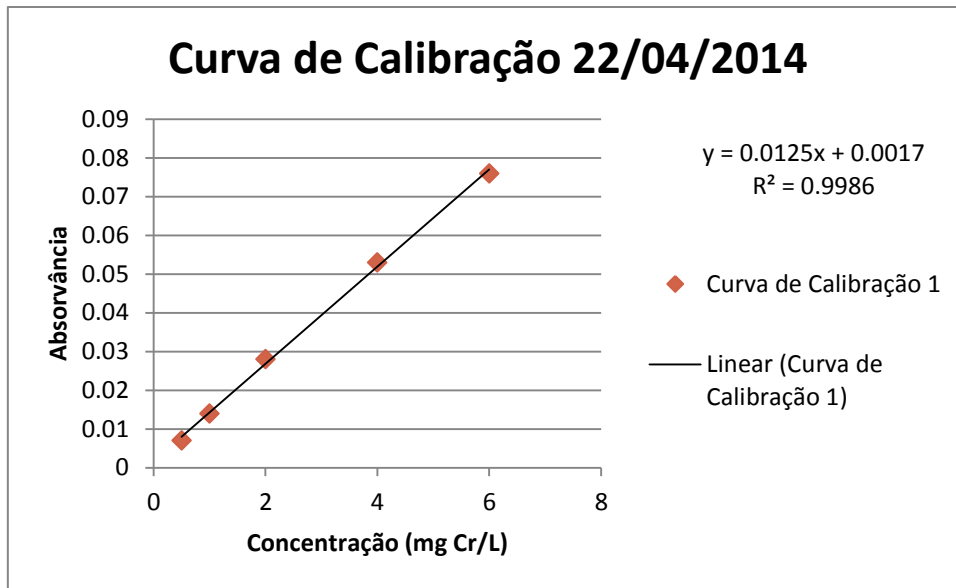


Figura A-1 Curva de calibração usada para obter os valores de concentração de crómio total no dia 22/04/2014.

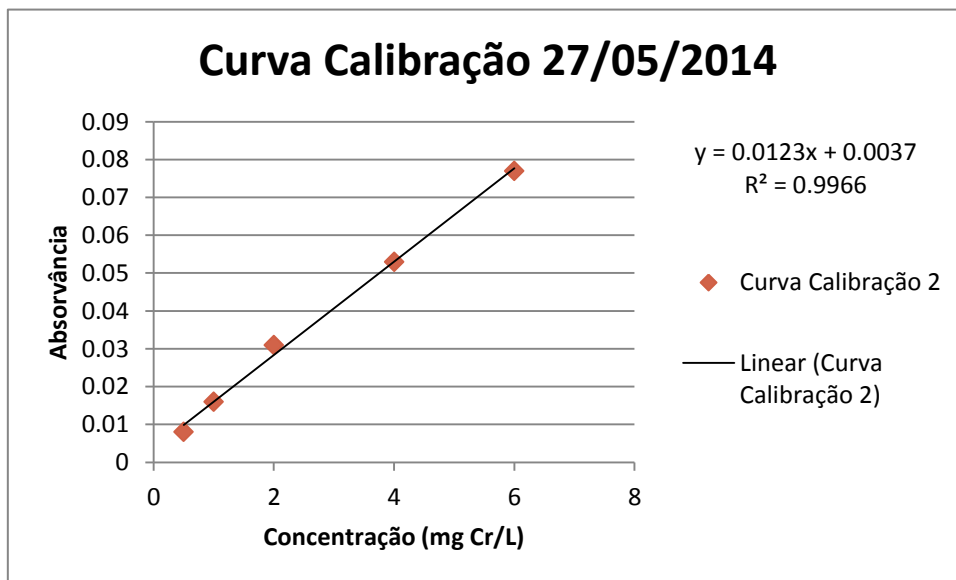


Figura A-2 Curva de calibração usada para obter os valores de concentração de crómio total no dia 27/05/2014

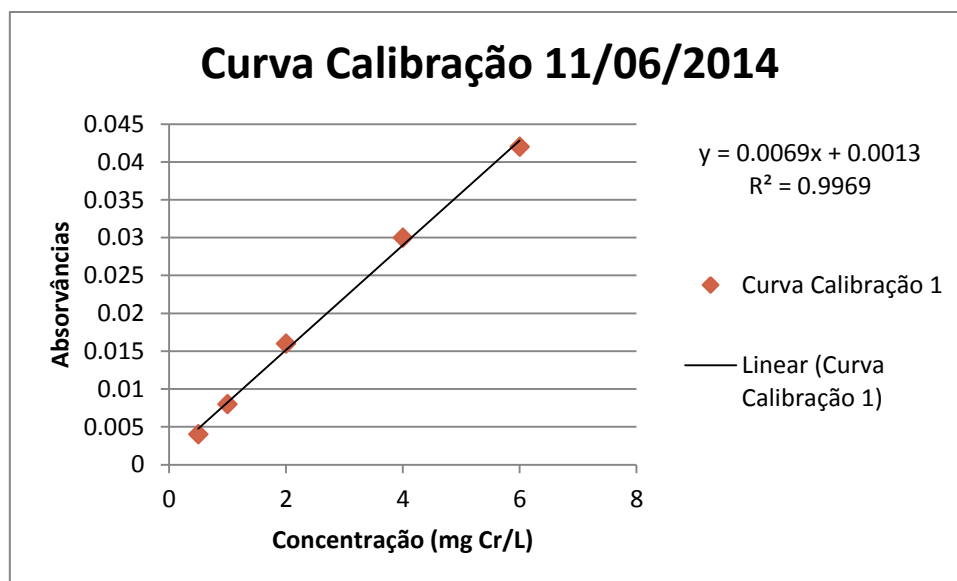


Figura A-3 Curva de calibração usada para obter os valores de concentração de crómio total no dia 10/06/2014

A.1.2. RESULTADOS EXPERIMENTAIS DO PROCESSO MONTANA

Tabela A-3 Resultados experimentais para determinação de crómio total nos banhos 1 e 2, do processo Montana.

Banho	Amostra	Volume amostra (mL)	Volume Ácido (mL)	Diluição (x)								Crómio total (mg Cr/L)
				Sem diluição		20		40		400		
				Abs	Conc (mg Cr/L)	Abs	Conc (mg Cr/L)	Abs	Conc (mg Cr/L)	Abs	Conc (mg Cr/L)	
1	1	50,00	5	1,308	-	-	-	0,277	-	0,024	1,784	745,6
	2	50,00	5	1,305	-	-	-	0,244	-	0,026	1,944	
2	1	50,00	5	0,747	-	0,044	3,384	-	-	-	-	66,08
	2	50,00	5	0,72	-	0,042	3,224	-	-	-	-	

A.1.3. RESULTADOS EXPERIMENTAIS DO PROCESSO GALÁCTICO

Tabela A-4 Resultados experimentais para determinação de crómio total nos banhos 1, 2 e 3, do processo Galáctico.

Banho	Amostra	Volume amostra (mL)	Volume Ácido (mL)	Diluição (x)						Crómio total (mg Cr/L)
				Sem diluição		40		400		
				Abs	Conc (mg Cr/L)	Abs	Conc (mg Cr/L)	Abs	Conc (mg Cr/L)	
1	1	50,00	5	1,276	-	0,109	-	0,012	0,824	329,6
	2	50,00	5	1,256	-	0,127	-	0,012	0,824	
2	1	50,00	5	1,321	-	0,518	-	0,055	4,264	1674

Impacto ambiental do processo de tingimento de uma indústria de curtumes e avaliação do desempenho da ETAR

	2	50,00	5	1,3 21	-	0,55	-	0,05 3	4,104	
3	1	50,00	5	1,2 77	-	0,15 1	-	0,01 3	0,904	313,6
	2	50,00	5	1,2 59	-	0,11 4	-	0,01	0,664	

A.1.4. RESULTADOS EXPERIMENTAIS DO PROCESSO NAVAK

Tabela A-5 Resultados experimentais para determinação de crómio total nos banhos 1 e 2, do processo Navak.

Banho	Amostra	Volume Amostra (mL)	Volume Ácido (mL)	Diluição (x)						Crómio total (mg Cr/L)
				Sem diluição		50		500		
				Abs	Conc (mg Cr/L)	Abs	Conc (mg Cr/L)	Abs	Conc (mg Cr/L)	
1	1	50,00	5	1,220	-	0,332	-	0,034	4,739	2297
	2	50,00	5	1,222	-	0,304	-	0,032	4,449	
2	1	50,00	5	0,603	-	0,014	1,841	-	-	96
	2	50,00	5	0,564	-	0,015	1,986	-	-	

A.1.5. RESULTADOS EXPERIMENTAIS DA ETAR

Tabela A-6 Resultados experimentais para determinação de crómio total à saída do tanque de equalização (válvula de retorno) (22/04/2014).

Etapa	Amostra	Volume Amostra (mL)	Volume Ácido (mL)	Diluição (x)				Crómio total (mg Cr/L)
				Sem diluição		20		
				Abs	Conc (mg Cr/L)	Abs	Conc (mg Cr/L)	
Tanque Equalização (válvula de retorno)	1	50,00	5	0,993	-	0,075	5,864	114,9
	2	50,00	5	0,991	-	0,072	5,624	
Tanque Sedimentação	1	50,00	10	0,016	1,000	-	-	1,163
	2	50,00	10	0,020	1,325	-	-	

Tabela A-7 Resultados experimentais para determinação de crómio total à saída do tanque de equalização (10/06/2014).

Etapa	Amostra	Volume Amostra (mL)	Volume Ácido (mL)	Diluição (x)				Crómio total (mg Cr/L)
				Sem diluição		50		
				Abs	Conc (mg Cr/L)	Abs	Conc (mg Cr/L)	
Tanque Equalização	1	50,00	5	0,579	-	0,013	1,696	81,2
	2	50,00	5	0,572	-	0,012	1,551	
Tanque Equalização (válvula de retorno)	1	50,00	5	0,708	-	0,016	2,130	106,5
	2	50,00	5	0,724	-	0,016	2,130	
Tanque Sedimentação	1	50,00	10	0,014	1,841	-	-	1,551
	2	50,00	10	0,010	1,261	-	-	

A.1.6. EXPRESSÕES UTILIZADAS NO CÁLCULO DE CRÓMIO TOTAL

$$[Crómio\ total]_{banho\ n,j} = \frac{Abs_{Banho\ n,j} - b}{m}$$

Equação A-1

$$[Crómio\ total]_{banho\ n} = \sum_{j=1}^2 \frac{[Crómio\ total]_{banho\ n,j}}{j}$$

Equação A-2

$$taxa\ de\ remoção = \frac{[Crómio\ total]_{tanque\ equalização} - [Crómio\ total]_{sedimentação}}{[Crómio\ total]_{tanque\ equalização}} \times 100$$

Equação A-3

Onde:

$[Crómio\ total]_{banho\ n,j}$ - Concentração de crómio total do banho n, amostra j, em mg Cr/L

$Abs_{Banho\ n}$ - Absorvância lida no espectrofotómetro de absorção atómica para o banho n

b, m - Parâmetros da equação da recta, obtidos por regressão linear (gráficos e equações obtidas apresentadas no anexo A.2.1).

n - Número de identificação do banho em análise.

j - Número de identificação da amostra.

$[Crómio\ total]_{banho\ n}$ - Concentração de crómio total para o banho n, obtida por média das amostras, em mg Cr/L.

A.2. CQO

Neste anexo são apresentados os resultados experimentais relativos à determinação da CQO.

A.2.1. DATAS DE RECOLHA E DE INÍCIO DE ANÁLISE DO PARÂMETRO CQO

Tabela A-8 Datas de recolha e de início da análise do parâmetro CQO.

	Data	
Processo	Recolha da amostra	Início da análise
Montana	03/04/2014	04/04/2014
Galáctico	08/04/2014	10/04/2014
Navak	13/05/2014	04/06/2014
ETAR	08/04/2014	08/04/2014
	13/05/2014	04/06/2014

A.2.2. RESULTADOS EXPERIMENTAIS DO PROCESSO MONTANA

Tabela A-9 Resultados experimentais para determinação da CQO no processo Montana.

Banho	Diluição (x)	CQO (mg O ₂ /L)				Média
		Amostra 1	Amostra 2			
1	10	301		316		2952
		302	301	316	316	
		301		316		
	20	133		149		
		134	133	148	148	
		133		148		
2	10	312		273		2709
		312	312	273	273	
		313		274		
	20	123		126		
		123	123	126	126	
		123		126		
3	10	901		868		9306
		902	901	867	868	
		901		868		
	20	609		522		
		608	609	522	522	
		609		522		
4	20	575		402		4339
		574	575	402	402	
		575		402		
	40	297		317		
		297	297	316	316	
		297		316		
5	10	428		399		3375
		428	428	399	399	
		428		400		
	5	887		929		
		887	887	929	929	
		888		930		
Composto	10	371		338		3552
		372	371	337	338	
		370		338		
	20	150		171		
		151	150	171	171	
		149		170		
Composto	10	348		362		
		349	348	362	362	

Os valores identificados a amarelo na Tabela A-9 não foram considerados no cálculo da média por terem ocorrido erros experimentais na determinação dos mesmos.

A.2.3. RESULTADOS EXPERIMENTAIS DO PROCESSO GALÁCTICO

Tabela A-10 Resultados experimentais para determinação da CQO no processo Galáctico.

Banho	Diluição (x)	CQO (mg O ₂ /L)				Média
		Amostra 1	Amostra 2			
1	10	1047		1151		12360
		1047	1047	1151	1151	
		1048		1152		
	20	604		632		
		604	604	632	632	
		604		632		
2	10	568		560		5580
		568	568	559	559	
		568		559		
	20	249		303		
		249	249	303	303	
		250		303		
3	10	553		651		5745
		554	554	650	650	
		554		650		
	20	261		286		
		261	261	286	286	
		261		286		
4	10	618		832		6895
		618	618	832	832	
		618		832		
	20	317		337		
		317	317	337	337	
		317		337		
5	10	571		511		5453
		571	571	512	512	
		572		512		
	20	234		315		
		234	234	315	315	
		234		315		
6	10	290		306		2993
		290	290	306	306	
		290		306		
	20	155		146		
		155	155	145	146	
		155		146		
Composto	10	272		278		2917
		272	272	378	311,3	
		272		278		

Os valores sublinhados a amarelo na Tabela A-10 não entraram no cálculo da média porque se encontram fora da gama de linearidade da curva de calibração do aparelho.

A.2.4. RESULTADOS EXPERIMENTAIS DO PROCESSO NAVAK

Tabela A-11 Resultados experimentais para determinação da CQO do processo Navak.

Banho	Diluição (x)	CQO (mg O ₂ /L)				Média
		Amostra 1	Amostra 2	Amostra 1	Amostra 2	
1	10	691		608		6495
		691	691	608	608	
		691		608		
	20	346		335		
		346	346	335	335	
		346		335		
2	10	320		297		3085
		320	320	297	297	
		320		297		
	20	161		164		
		161	161	164	164	
		161		164		
3	10	1234		1258		12460
		1234	1234	1258	1258	
		1234		1258		
	20	1163		1109		
		1163	1163	1109	1109	
		1163		1109		
4	50	347		390		18433
		347	347	391	390	
		347		390		
	10	690		653		
		691	691	652	652	
		691		652		
20	408		404			
	409	409	404	404		
	409		404			
5	10	200		216		2080
		200	200	216	216	
		200		216		
	20	97		115		
		97	97	116	116	
		97		116		
Composto	10	777		825		8013
		778	778	825	825	
		778		825		
	20	444		427		
		444	444	427	427	
		444		427		

Os valores sublinhados a amarelo na Tabela A-11 não entraram no cálculo da média porque se encontram fora da gama de linearidade da curva de calibração do aparelho.

A.2.5. RESULTADOS EXPERIMENTAIS DA ETAR

Tabela A-12 Resultados experimentais para determinação de CQO nas etapas da ETAR (08/04/2014).

Etapa	Diluição (x)	CQO (mg O ₂ /L)				Média	
		Amostra 1	Amostra 2	Amostra 1	Amostra 2		
Tanque Equalização (válvula de retorno)	10	326		284		3052	
		327	327	283	284		
		327		284			
	20	156		149			3054
		156	156	150	150		
		156		150			
Tanque Coagulação	10	296		301		2864	
		296	296	301	301		
		296		301			
	4	725		646			2742
		722	723	649	648		
		722		649			
Tanque Cal	4	591		648		2479	
		591	591	649	649		
		591		649			
	2	1111		1061		2615	
		1112	1111	1061	1061		
		1111		1062			
Tanque Floculação	10	291		259		2750	
		291	291	259	259		
		291		259			
	4	561		733		2587	
		560	560	733	733		
		560		733			
2	1060		1012		2328		
	1061	1060	1011	1012			
	1060		1012				
10	213		201		2068		
	213	213	201	201			
	212		201				
Tanque Sedimentação	4			630		2521	
			-	631	630		
				630			
	2	935		994		1928	
		934	935	993	993		
		936		993			
4	572		583		2311		
	572	572	583	583			
	573		583				
10	227	227	176	177	2017		

Impacto ambiental do processo de tingimento de uma indústria de curtumes e avaliação do desempenho da ETAR

226 177
227 177

Os valores sublinhados a amarelo na Tabela A-12 não entraram no cálculo da média porque se encontram fora da gama de linearidade da curva de calibração do aparelho.

Tabela A-13 Resultados experimentais para determinação de CQO nas etapas da ETAR (04/06/2014).

Etapa	Diluição (x)	CQO (mg O ₂ /L)			Média
		Amostra 1	Amostra 2		
Tanque Equalização	10	432		441	4821
		433	433	441	
		433		441	
	20	238		290	
		237	237	290	
		237		290	
Tanque Equalização (válvula de retorno)	10	401		388	4018
		401	401	387	
		401		387	
	20	180		230	
		179	179	230	
		179		230	
Tanque Coagulação + Cal	10	375		284	3383
		375	375	284	
		375		284	
	20	187		160	
		187	187	160	
		187		160	
Tanque Floculação	10	310		273	2864
		310	310	272	
		310		272	
	5	569		558	
		569	569	557	
		569		558	
Tanque Sedimentação	10	334		319	3430
		333	333	319	
		333		319	
	5	658		781	
		658	658	781	
		658		781	
Filtro areia + Cisternas	10	229		198	1874
		229	229	198	
		229		198	
	5	386		417	
		386	386	416	
		386		416	

A.2.6. EXPRESSÕES UTILIZADAS NO CÁLCULO DA CQO

$$CQO_{amostra\ n,j} = \frac{\sum_{i=1}^3 CQO_{leitura\ i}}{3} \times \text{factor diluição}$$

Equação A-4

$$CQO_{banho\ n} = \frac{\sum_{j=1}^x CQO_{amostra\ j}}{x}$$

Equação A-5

$$CQO_{média} = \frac{\sum_{n=1}^y CQO_{banho\ n}}{y}$$

Equação A-6

$$taxa\ de\ remoção = \frac{CQO_{tanque\ equalização} - CQO_{sedimentação}}{CQO_{tanque\ equalização}} \times 100$$

Equação A-7

Onde:

$CQO_{amostra\ j}$ - CQO do banho n, amostra j, em mg O₂/L.

$CQO_{leitura\ i}$ - CQO do banho n, amostra j, leitura i, em mg O₂/L.

$CQO_{banho\ n}$ - CQO para o banho n, obtida por média das amostras, em mg O₂/L.

$[CQO]_{média}$ - Valor médio de CQO o processo em estudo, obtida por média das amostras de cada banho, em mg O₂/L.

n - Número de identificação do banho em análise.

j - Número de identificação da amostra.

i - Número de identificação da leitura.

x - Número total de amostras.

y - Número total de banhos do processo.

A.3. COT

Neste anexo são apresentados os resultados experimentais relativos à determinação de COT.

Em todos os resultados apresentados de COT, o valor obtido é na realidade o valor de CT – carbono total. Foram realizadas determinações de carbono inorgânico, mas este não era detetável pelo aparelho, pelo que foi considerado desprezável e tomados os valores de CT como valores de COT.

A.3.1 DATAS DE RECOLHA E DE INÍCIO DE ANÁLISE DO PARÂMETRO COT

Tabela A-14 Datas de recolha e de início da análise do parâmetro COT.

Processo	Recolha da amostra	Início da análise
Montana	03/04/2014	13/05/2014
Galáctico	08/04/2014	20/04/2014
Navak	13/05/2014	01/07/2014
ETAR	08/04/2014	15/05/2014
	13/05/2014	01/07/2014

A.3.2 RESULTADOS EXPERIMENTAIS DO PROCESSO MONTANA

Tabela A-15 Valores obtidos para a massa volúmica dos banhos do processo Montana.

	Massa volúmica da amostra a 20°C (kg/m ³)
Banho 1	1010
Banho 2	1002
Banho 3	1004
Banho 4	1010
Banho 5	1006
Banho composto	1007

Tabela A-16 Resultados experimentais para determinação do COT no processo Montana.

Banho	Amostra	m _{amostra} (g)	COT (mg C/kg amostra)		Média
			COT (mg C)		
1	1	0,1861	0,901	4841	3460
	2	0,2755	0,842	3056	
	3	0,4094	1,016	2482	
2	1	0,3325	1,209	3636	3212
	2	0,3809	1,139	2990	
	3	0,5164	1,554	3009	
3	1	0,4817	1,978	4106	4157
	2	0,3693	1,643	4449	
	3	0,5345	2,093	3916	
4	1	0,3551	2,024	5700	5592
	2	0,3605	2,121	5883	
	3	0,516	2,679	5192	
5	1	0,5258	2,290	4355	5204

Impacto ambiental do processo de tingimento de uma indústria de curtumes e avaliação do desempenho da ETAR

	2	0,7015	4,074	5808	
	3	0,6838	2,767	4047	
	4	0,5555	3,398	6117	
	5	0,6466	3,680	5691	
	1	0,7572	4,287	5662	
Composto	2	0,5021	3,523	7017	5835
	3	0,4186	2,021	4828	

A.3.3 RESULTADOS EXPERIMENTAIS DO PROCESSO GALÁCTICO

Tabela A-17 Valores obtidos para a massa volúmica dos banhos do processo Galáctico.

Massa volúmica da amostra a 20°C (kg/m ³)	
Banho 1	1008
Banho 2	1017
Banho 3	1019
Banho 4	1018
Banho 5	1014
Banho 6	1005
Banho composto	1011

Tabela A-18 Resultados experimentais para determinação do COT no processo Galáctico.

Banho	Amostra	m _{amostra} (g)	COT (mg C/kg amostra)		Média
			COT (mg C)		
1	1	0,7443	5,328	7158	7150
	2	0,4389	3,073	7002	
	3	0,5167	3,767	7290	
2	1	0,7186	2,604	3624	3261
	2	0,6943	2,494	3592	
	3	0,5623	1,443	2566	
3	1	0,6508	2,290	3519	3463
	2	0,6796	2,206	3246	
	3	0,6165	2,235	3625	
4	1	0,3449	1,491	4323	4103
	2	0,5168	2,012	3893	
	3	0,4260	1,743	4092	
5	1	0,7058	2,645	3748	3676
	2	0,8182	2,887	3528	
	3	0,5851	2,195	3751	
6	1	0,458	1,418	3096	3566
	2	0,3785	1,647	4351	
	3	1,0494	3,680	3507	
	4	0,7375	2,781	3771	
	5	0,4733	1,469	3104	
Composto	1	0,6163	2,924	4744	5155
	2	0,3335	1,832	5493	
	3	0,4028	2,106	5228	

A.3.4 RESULTADOS EXPERIMENTAIS DO PROCESSO NAVAK

Impacto ambiental do processo de tingimento de uma indústria de curtumes e avaliação do desempenho da ETAR

Tabela A-19 Valores obtidos para a massa volúmica dos banhos do processo Navak.

Massa volúmica da amostra a 20°C (kg/m ³)	
Banho 1	1022
Banho 2	1010
Banho 3	1007
Banho 4	1007
Banho 5	1010
Banho composto	1011

Tabela A-20 Resultados experimentais para determinação do COT no processo Navak.

Banho	Amostra	m _{amostra} (g)	COT (mg C/kg amostra)		Média
			COT (mg C)		
1	1	0,5686	1,698	2986	2801
	2	0,7681	2,218	2888	
	3	0,9694	2,452	2529	
2	1	0,7281	1,589	2182	2265
	2	0,5359	1,259	2349	
	3	0,8854	2,005	2265	
3	1	0,7955	6,135	7712	9325
	2	0,7242	6,803	9394	
	3	0,8084	7,176	8877	
	4	0,9300	10,37	11151	
	5	0,7781	7,387	9494	
4	1	0,8419	4,344	5160	5357
	2	0,5431	3,229	5945	
	3	0,9787	4,978	5086	
	4	0,5650	2,959	5237	
5	1	0,8959	1,636	1826	1869
	2	0,6658	1,293	1942	
	3	0,7979	1,467	1839	
Composto	1	0,7569	3,438	4542	4715
	2	0,7553	3,593	4757	
	3	0,6999	3,391	4845	

A.3.5 RESULTADOS EXPERIMENTAIS DA ETAR

Tabela A-21 Valores obtidos para a massa volúmica à saída do tanque de equalização, do tanque de cal, do tanque de coagulação, do tanque de floculação e do tanque de sedimentação (15/05/2014).

Massa volúmica da amostra a 20°C (kg/m ³)	
Tanque de equalização (válvula de retorno)	1005
Tanque Coagulação	1004
Tanque Cal	1004
Tanque Floculação	1005
Tanque Sedimentação	1002

Impacto ambiental do processo de tingimento de uma indústria de curtumes e avaliação do desempenho da ETAR

Tabela A-22 Valores obtidos para a massa volúmica à saída do tanque de equalização, do tanque de cal, do tanque de coagulação, do tanque de floculação, do tanque de sedimentação, filtros de areia e cisternas (01/07/2014).

Massa volúmica da amostra a 20°C (kg/m ³)	
Tanque Equalização	1007
Tanque de equalização (válvula de retorno)	1006
Tanque Coagulação + Cal	1002
Tanque Floculação	1006
Tanque Sedimentação	1001
Filtros de Areia + Cisternas	1002

Tabela A-23 Resultados experimentais para determinação de COT nas etapas da ETAR (válvula de retorno) (15/05/2014).

Etapa	Amostra	m _{amostra} (g)	COT (mg C/kg amostra)		Média
			COT (mg C)		
Tanque de Equalização (válvula de retorno)	1	0,6707	1,768	2636	2828
	2	1,0594	2,404	2269	
	3	0,6446	2,232	3463	
	4	0,8573	2,841	3314	
	5	0,7486	1,839	2457	
Tanque Coagulação	1	0,8348	1,465	1755	2041
	2	0,9202	1,893	2057	
	3	0,8874	1,865	2102	
	4	0,7390	1,662	2249	
Tanque Cal	1	0,5634	1,249	2217	2199
	2	0,7125	1,458	2046	
	3	0,4353	1,092	2509	
	4	0,5933	1,200	2023	
Tanque Floculação	1	0,5410	1,404	2595	2898
	2	0,4528	1,353	2988	
	3	0,6999	2,177	3110	
Tanque Sedimentação	1	0,6260	1,221	1950	1837
	2	0,7839	1,425	1818	
	3	0,9782	1,706	1744	

Tabela A-24 Resultados experimentais para determinação do COT nas etapas da ETAR (01/07/2014).

Etapa	Amostra	m _{amostra} (g)	COT (mg C/kg amostra)		Média
			COT (mg C)		
Tanque de Equalização	1	0,5672	2,067	3644	3371
	2	1,1013	3,375	3065	
	3	0,6366	2,168	3406	
Tanque de Equalização (válvula de retorno)	1	0,7171	2,252	3140	3028
	2	0,8593	2,532	2947	
	3	0,7975	2,390	2997	
Tanque Coagulação + Cal	1	0,7012	1,816	2590	2701
	2	0,4884	1,427	2922	
	3	0,7036	1,823	2591	
Tanque Sedimentação	1	0,8551	2,432	2844	2866
	2	1,0427	2,871	2753	
	3	0,6115	1,834	2999	

Filtros de Areia + Cisternas	1	0,8203	1,443	1759	1748
	2	0,4973	1,063	2138	
	3	0,9783	1,492	1525	
	4	0,9758	1,534	1572	

A.3.6 EXPRESSÕES UTILIZADAS NO CÁLCULO DE COT

$$COT_{banho\ n} = \frac{\sum_{j=1}^x COT_{amostra\ j}}{x} * massa\ volúmica_{banho\ n} * 10^{-3}$$

Equação A-8

$$COT_{média} = \frac{\sum_{n=1}^y COT_{banho\ n}}{y}$$

Equação A-9

$$taxa\ de\ remoção = \frac{COT_{tanque\ equalização} - COT_{sedimentação}}{COT_{tanque\ equalização}} \times 100$$

Equação A-10

Onde:

$COT_{banho\ n}$ – COT para o banho n, obtida por média das amostras, em mg C/L.

$COT_{média}$ – Valor médio de COT para o processo em estudo, obtido por média das amostras de cada banho, em mg C/L.

Massa volúmica $_{banho\ n}$ – Massa volúmica do banho à temperatura ambiente, em kg/m^3

n – Número de identificação do banho em análise.

j – Número de identificação da amostra.

x – Número total de amostras.

y - Número total de banhos do processo.

A.4. pH

Neste anexo são apresentados os resultados experimentais relativos à determinação de pH.

A.4.1 DATAS DE RECOLHA E DE INÍCIO DE ANÁLISE DO PARÂMETRO pH

Tabela A-25 Datas de recolha e de início da análise do parâmetro pH.

Processo	Recolha da amostra	Início da análise
Montana	03/04/2014	04/04/2014
Galáctico	08/04/2014	10/04/2014
Navak	13/05/2014	05/06/2014
ETAR	08/04/2014	08/04/2014
	13/05/2014	04/06/2014

A.4.2 RESULTADOS EXPERIMENTAIS DO PROCESSO MONTANA

Tabela A-26 Resultados experimentais para determinação do pH no processo Montana.

Banho	pH	Média
1	2,71	2,71
	2,71	
	2,71	
2	5,19	5,21
	5,22	
	5,22	
3	3,52	3,52
	3,52	
	3,53	
4	2,84	2,84
	2,84	
	2,84	
5	2,60	2,60
	2,60	
	2,60	
Composto	2,94	2,94

2,94
2,94

A.4.3 RESULTADOS EXPERIMENTAIS DO PROCESSO GALÁCTICO

Tabela A-27 Resultados experimentais para determinação do pH no processo Galáctico.

Banho	pH	Média
1	2,93	2,93
	2,93	
	2,93	
2	3,46	3,46
	3,46	
	3,46	
3	5,67	5,68
	5,68	
	5,68	
4	4,20	4,20
	4,20	
	4,20	
5	3,40	3,40
	3,40	
	3,40	
6	3,03	3,03
	3,03	
	3,03	
Composto	3,64	3,64
	3,64	
	3,65	

A.4.4 RESULTADOS EXPERIMENTAIS DO PROCESSO NAVAK

Tabela A-28 Resultados experimentais para determinação do pH no processo Navak.

Banho	pH	Média
1	2,87	2,86
	2,85	
	2,86	
2	6,16	6,19
	6,20	
	6,20	
3	3,87	3,87
	3,87	
	3,87	

Impacto ambiental do processo de tingimento de uma indústria de curtumes e avaliação do desempenho da ETAR

	2,92	
4	2,92	2,92
	2,92	
	3,04	
5	3,04	3,04
	3,04	
	3,45	
Composto	3,46	3,45
	3,45	

A.4.5 RESULTADOS EXPERIMENTAIS DA ETAR

Tabela A-29 Resultados experimentais para determinação do pH nas Etapas da ETAR (08/04/2014).

Etapa	pH	Média
Tanque Equalização (válvula de retorno)	3,60	3,61
	3,62	
	3,62	
Tanque Coagulação	3,50	3,50
	3,50	
	3,50	
Tanque Cal	9,23	9,24
	9,24	
	9,24	
Tanque Floculação	8,98	8,98
	8,98	
	8,98	
Tanque Sedimentação	9,17	9,16
	9,16	
	9,16	

Tabela A-30 Resultados experimentais para determinação do pH nas Etapas da ETAR (04/06/2014).

Etapa	pH	Média
Tanque Equalização	2,97	2,98
	2,99	
	2,99	
Tanque Equalização (válvula de retorno)	3,01	3,01
	3,01	
	3,01	
Tanque Coagulação + Cal	7,91	7,92
	7,92	
	7,92	
Tanque Floculação	8,41	8,41
	8,41	
	8,41	
Tanque Sedimentação	8,27	8,27
	8,26	
	8,27	
Filtro de areia + Cisternas	7,65	7,66

7,66

7,66

A.4.6 EXPRESSÕES UTILIZADAS NO CÁLCULO DA MÉDIA DE pH

$$pH_{banho\ n} = \frac{\sum_{i=1}^3 pH_{leitura\ i}}{3}$$

Equação A-11

$$pH_{média} = \frac{\sum_{n=1}^y pH_{banho\ n}}{y}$$

Equação A-12

Onde:

$pH_{banho\ n}$ – Valor de pH para o banho n, obtida por média das leituras, escala de *Sorensen*.

n – Número de identificação do banho em análise.

i – Número de identificação da leitura.

y - Número total de banhos do processo.

A.5. SST

Neste anexo são apresentados os resultados experimentais relativos à determinação de SST.

Este anexo contém também os resultados experimentais obtidos para os SSV. Este parâmetro não foi discutido no relatório pois foi apenas determinado com a intenção de analisar o tratamento biológico do efluente, mas tal não foi concretizado.

A.5.1 DATAS DE RECOLHA E DE INÍCIO DE ANÁLISE DOS PARÂMETROS SST E SSV

Tabela A-31 Datas de recolha e de início da análise dos parâmetros SST e SSV.

Processo	Recolha da amostra	Início da análise
Montana	03/04/2014	04/04/2014
Galáctico	08/04/2014	10/04/2014
Navak	13/05/2014	05/06/2014

Impacto ambiental do processo de tingimento de uma indústria de curtumes e avaliação do desempenho da ETAR

ETAR	08/04/2014	08/04/2014
	13/05/2014	05/06/2014

A.5.2 RESULTADOS EXPERIMENTAIS DO PROCESSO MONTANA

Tabela A-32 Resultados experimentais para determinação de SST no processo Montana.

Banho	Amostra	m _{cadinho+filtro} (g)	m _{cadinho+filtro+amostra} (g)	m SST (g)	Vamostra (mL)	SST (mg SST/L)	
							Média
1	1	32,5361	32,5493	0,0132	15	880	1882
	2	29,6102	29,6161	0,0059	15	393	
	3	29,7561	29,8147	0,0586	25	2344	
	4	27,3322	27,3677	0,0355	25	1420	
2	1	25,7092	25,6985	-0,0107	15		381
	2	29,2584	29,2670	0,0086	15	573	
	3	25,6605	25,6018	-0,0587	25		
	4	24,6401	24,6447	0,0046	16	287	
	5	25,5054	25,5130	0,0076	16	475	
3	1	28,2875	28,3111	0,0236	15	1573	1879
	2	24,6435	24,6755	0,0320	15	2133	
	3	24,6398	24,6733	0,0335	15	2233	
	4	32,6422	32,6666	0,0244	16	1525	
4	1	29,7654	29,7742	0,0088	25	352	820
	2	25,7075	25,7170	0,0095	25	380	
	3	20,6466	20,6715	0,0249	40	623	
	4	28,2803	28,3210	0,0407	40	1018	
5	1	28,4942	28,4946	0,0004	25	16	135
	2	29,9294	29,9068	-0,0226	25	-904	
	3	28,2823	28,2936	0,0113	120	94	
	4	32,5339	32,5449	0,011	120	92	
	5	32,536	32,5461	0,0101	100	101	
	6	29,2544	29,2713	0,0169	100	169	
Composto	1	27,3377	27,3583	0,0206	20	1030	1205
	2	32,6458	32,6657	0,0199	20	995	
	3	28,2813	28,371	0,0897	65	1380	

Impacto ambiental do processo de tingimento de uma indústria de curtumes e avaliação do desempenho da ETAR

Tabela A-33 Resultados experimentais para determinação de SSV no processo Montana.

Banho	Amostra	m _{cadinho+filtro+amostra} (g)	m SSV (g)	Vamostra (mL)	SSV (mg SSV/L)	
						Média
1	1	32,5345	0,0148	15	987	1666
	2	29,6043	0,0118	15	787	
	3	29,762	0,0527	25	2108	
	4	27,3371	0,0306	25	1224	
2	1	25,5797	0,1188	15	7920	150
	2	29,2574	0,0096	15	640	
	3	25,5819	0,0199	25	796	
	4	24,6419	0,0028	16	175	
	5	25,5110	0,0020	16	125	
3	1	28,2867	0,0244	15	1627	1773
	2	24,642	0,0335	15	2233	
	3	24,6411	0,0322	15	2147	
	4	32,6442	0,0224	16	1400	
4	1	29,7632	0,011	25	440	743
	2	25,7064	0,0106	25	424	
	3	20,6481	0,0234	40	585	
	4	28,2850	0,036	40	900	
5	1	28,2137	0,2809	25	11236	21
	2	29,6621	0,2447	25	9788	
	3	28,2820	0,0116	120	97	
	4	32,5333	0,0116	120	97	
	5	32,5371	0,009	100	90	
	6	29,2561	0,0152	100	152	
Composto	1	27,3381	0,0202	20	1010	1118
	2	32,6458	0,0199	20	995	
	3	28,2913	0,0797	65	1226	

Os valores sublinhados a amarelo nas tabelas do anexo A.5.1 não entraram no cálculo da média porque apresentam erros experimentais.

A.5.3 RESULTADOS EXPERIMENTAIS DO PROCESSO GALÁCTICO

Tabela A-34 Resultados experimentais para determinação de SST no processo Galáctico.

Banho	Amostra	SST (mg SST/L)					Média
		m _{cadinho+filtro} (g)	m _{cadinho+filtro+amostra} (g)	m SST (g)	Vamostra (mL)		
1	1	29,7370	29,8173	0,0803	15	5353	7324
	2	32,5345	32,6193	0,0848	15	5653	
	3	20,6456	20,7895	0,1439	16	8994	
2	1	25,6084	25,6421	0,0337	31	1087	1957
	2	29,2547	29,3353	0,0806	31	2600	
	3	27,3339	27,3733	0,0394	30	1313	
3	1	28,2205	28,2487	0,0282	11	2564	2798
	2	28,2863	28,3111	0,0248	11	2255	
	3	28,2291	28,2692	0,0401	12	3342	
4	1	29,7623	29,7780	0,0157	50	314	302
	2	25,7057	25,7202	0,0145	50	290	
5	1	29,6009	29,6410	0,0401	50	802	904
	2	24,6449	24,6952	0,0503	50	1006	
6	3	29,6206	29,6523	0,0317	70	453	418
	1	20,6448	20,6630	0,0182	50	364	
	2	19,6508	19,6590	0,0082	50	164	
Composto	3	32,6479	32,6987	0,0508	70	726	1720
	1	27,3344	27,3665	0,0321	20	1605	
	2	32,6477	32,6844	0,0367	20	1835	

Tabela A-35 Resultados experimentais para determinação de SSV no processo Galáctico.

Banho	Amostra	SSV (mg SSV/L)				Média
		m _{cadinho+filtro+amostra} (g)	m SSV (g)	Vamostra (mL)		
1	1	29,6644	0,1529	15	10193	6679
	2	32, 5395	0,0798	15	5320	
	3	20, 6609	0,1286	16	8037	
2	1	25,5806	0,0615	31	1984	1703
	2	29,2634	0,0719	31	2319	
	3	27,3407	0,0326	30	1087	
3	1	28,219	0,0297	11	2700	2043
	2	28,2942	0,0169	11	1536	
	3	28,2386	0,0306	12	2550	
4	1	29,7668	0,0112	50	224	210
	2	25,7104	0,0098	50	196	
5	1	29,6051	0,0359	50	718	794
	2	24,6517	0,0435	50	870	
	3	29,6038	0,0485	70	693	

Impacto ambiental do processo de tingimento de uma indústria de curtumes e avaliação do desempenho da ETAR

6	1	20,6458	0,0172	50	344	387
	2	19,6514	0,0076	50	152	
	3	32,6521	0,0466	70	666	
Composto	1	27,3401	0,0264	20	1320	1450
	2	32,6528	0,0316	20	1580	

Os valores sublinhados a amarelo nas tabelas do anexo A.5.3 não entraram no cálculo da média porque apresentam erros experimentais.

A.5.4 RESULTADOS EXPERIMENTAIS DO PROCESSO NAVAK

Tabela A-36 Resultados experimentais para determinação de SST no processo Navak.

Banho	Amostra	SST (mg SST/L)					Média
		m _{cadinho+filtro} (g)	m _{cadinho+filtro+amostra} (g)	m SST (g)	Vamostra (mL)		
1	1	29,9490	29,9759	0,0269	26	1035	1785
	2	29,2528	29,2840	0,0312	26	1200	
	3	27,3151	27,3767	0,0616	26	2369	
2	1	27,7512	27,7586	0,0074	21	352	414
	2	29,6965	29,6993	0,0028	21	133	
	3	28,0811	28,0911	0,0100	21	476	
3	1	24,6411	24,6794	0,0383	41	934	872
	2	27,4897	27,5229	0,0332	41	810	
4	1	32,5328	32,5597	0,0269	32	841	796
	2	32,6421	32,6669	0,0248	33	752	
5	1	29,7482	29,7566	0,0084	35	240	315
	2	25,5385	25,5333	-0,0052	33	-158	
	3	27,4927	27,5048	0,0121	31	390	
Composto	1	28,2859	28,3281	0,0422	14	3014	3842
	2	28,2292	28,2659	0,0367	14	2621	
	3	27,7842	27,8589	0,0747	16	4669	

Tabela A-37 Resultados experimentais para determinação de SSV no processo Navak.

Banho	Amostra	SSV (mg SSV/L)				Média
		m _{cadinho+filtro+amostra} (g)	m SSV (g)	Vamostra (mL)		
1	1	29,6855	0,2904	26	11169	1460
	2	29,2591	0,0249	26	958	
	3	27,3257	0,0510	26	1962	
2	1	27,7541	0,0045	21	214	274
	2	29,6132	0,0861	21	4100	
	3	28,0841	0,007	21	333	
3	1	24,6431	0,0363	41	885	828
	2	27,4913	0,0316	41	771	
4	1	32,5344	0,0253	32	791	745
	2	32,6438	0,0231	33	700	
5	1	29,7485	0,0081	35	231	304
	2	25,5041	0,0292	33	885	
	3	27,4931	0,0117	31	377	
Composto	1	28,2915	0,0366	14	2614	3548
	2	28,2233	0,0426	14	3043	
	3	27,7872	0,0717	16	4481	

Os valores sublinhados a amarelo nas tabelas do anexo A.5.4 não entraram no cálculo da média porque apresentam erros experimentais.

A.5.5 RESULTADOS EXPERIMENTAIS DA ETAR

Tabela A-38 Resultados experimentais para determinação de SST nas etapas da ETAR (08/04/2014).

Etapa	Amostra	SST (mg SST/L)					Média
		m cadinho+filtro (g)	m cadinho+filtro+amostra (g)	m SST (g)	Vamostra (mL)		
Tanque Equalização (válvula de retorno)	1	21,6550	21,6637	0,0087	51	171	430
	2	27,4926	27,5026	0,0100	51	196	
	3	29,2550	29,2731	0,0181	51	355	
	4	24,6438	24,6691	0,0253	50	506	
Tanque Coagulação	1	27,7515	27,7861	0,0346	50	692	687
	2	29,0226	29,0567	0,0341	50	682	
Tanque Cal	1	26,8557	26,9572	0,1015	50	2030	2133
	2	27,8078	27,9196	0,1118	50	2236	
	3	28,3306	28,3940	0,0634	50	1268	
Tanque Floculação	1	23,7146	23,7819	0,0673	40	1682	1736
	2	29,2938	29,3654	0,0716	40	1790	
Tanque Sedimentação	1	22,6883	22,6937	0,0054	50	108	98
	2	28,0834	28,0878	0,0044	50	88	

Tabela A-39 Resultados experimentais para determinação de SSV nas etapas da ETAR (08/04/2014).

Etapas	Amostra	SSV (mg SSV/L)					Média
		m cadinho+filtro+amostra (g)	m SSV (g)	Vamostra (mL)			
Tanque Equalização (válvula de retorno)	1	21,6531	0,0106	51	208	392	
	2	27,4913	0,0113	51	222		
	3	29,2563	0,0168	51	329		
	4	24,6464	0,0227	50	454		
Tanque Coagulação	1	27,753	0,0331	50	662	662	
	2	29,0236	0,0331	50	662		
Tanque Cal	1	26,9025	0,0547	50	1094	1152	
	2	27,8591	0,0605	50	1210		
	3	28,2606	0,1334	50	2668		
Tanque Floculação	1	23,7452	0,0367	40	917	944	
	2	29,3266	0,0388	40	970		
Tanque Sedimentação	1	22,6884	0,0053	50	106	93	
	2	28,0838	0,004	50	80		

Impacto ambiental do processo de tingimento de uma indústria de curtumes e avaliação do desempenho da ETAR

Tabela A-40 Resultados experimentais para determinação de SST nas etapas da ETAR (05/06/2014).

Etapa	Amostra	m		m SST (g)	Vamostra (mL)	SST (mg SST/L)	
		cadinho+filtro (g)	cadinho+filtro+amostra (g)			Média	
Tanque Equalização (válvula de retorno)	1	25,6869	25,7048	0,0179	47	381	521
	2	29,6139	29,6349	0,0210	52	404	
	3	27,4449	27,4573	0,0124	46	270	
Tanque Equalização	1	25,5075	25,5249	0,0174	41	424	325
	2	28,2855	28,3274	0,0419	54	776	
	3	25,6800	25,6928	0,0128	48	267	
Tanque Coagulação + Cal	1	29,731	29,8252	0,0942	41	2298	3338
	2	27,4508	27,6478	0,197	45	4378	
Tanque Floculação	1	27,8052	27,9346	0,1294	62	2087	2702
	2	27,3296	27,5551	0,2255	68	3316	
Tanque Sedimentação	1	32,5356	32,5572	0,0216	101	214	160
	2	24,6438	24,6540	0,0102	97	105	
Filtro de areia + Cisternas	1	29,6805	29,7166	0,0361	150	241	289
	2	27,4905	27,5410	0,0505	150	337	

Tabela A-41 Resultados experimentais para determinação de SSV nas etapas de ETAR (05/06/2014).

Etapas	Amostra	m		m SSV (g)	Vamostra (mL)	SSV (mg SSV/L)	
		cadinho+filtro+amostra (g)				Média	
Tanque Equalização (válvula de retorno)	1	25,6871		0,0177	47	377	469
	2	29,6095		0,0254	52	488	
	3	27,4457		0,0116	46	252	
Tanque Equalização	1	25,5039		0,0210	41	512	314
	2	28,2899		0,0375	54	694	
	2	25,6811		0,0117	48	244	
Tanque Coagulação + Cal	1	29,7961		0,0291	41	710	1028
	2	27,5872		0,0606	45	1347	
Tanque Floculação	1	27,8926		0,0420	62	677	846
	2	27,4861		0,0690	68	1015	
Tanque Sedimentação	1	32,5507		0,0065	101	64	47
	2	24,6511		0,0029	97	30	
Filtro de areia + Cisternas	1	29,7026		0,0140	150	93	82
	2	27,5304		0,0106	150	71	

Os valores sublinhados a amarelo nas tabelas do anexo A.5.5 não entraram no cálculo da média porque apresentam erros experimentais.

A.5.6 EXPRESSÕES UTILIZADAS NO CÁLCULO DE SST E SSV

Cálculo de SST

$$SST_{amostra\ n,j} = \frac{(m_{cadinho+filtro\ n,j} - m_{cadinho+filtro\ n,j}) \times 1000}{V_{amostra\ n,j} \times 10^{-3}}$$

Equação A-13

$$SST_{banho\ n} = \frac{\sum_{j=1}^x SST_{amostra\ n,j}}{x}$$

Equação A-14

$$SST_{média} = \frac{\sum_{n=1}^y SST_{banho\ n}}{y}$$

Equação A-15

$$taxa\ de\ remoção = \frac{SST_{tanque\ equalização} - SST_{sedimentação}}{SST_{tanque\ equalização}} \times 100$$

Equação A-16

Onde:

$SST_{amostra\ n,j}$ - SST do banho n, amostra j, em mg SST/L.

$SST_{banho\ n}$ - SST para o banho n, obtido por média das amostras, em mg SST/L.

$SST_{média}$ - Valor médio de SST para o processo em estudo, obtido por média dos valores de SST de cada banho, em mg SST/L.

$m_{\text{cadinho+filtro}}$ – massa do cadinho e do filtro para o banho n , amostra j , em g.

$m_{\text{cadinho+filtro+amostra}}$ – massa do cadinho, filtro e amostra após secagem na estufa a 105°C , em g.

$V_{\text{amostra } n,j}$ – volume da amostra, em mL.

n – Número de identificação do banho em análise.

j – Número de identificação da amostra.

x – Número total de amostras.

y - Número total de banhos do processo.

Cálculo de SSV

$$SSV_{\text{amostra } n,j} = \frac{(m_{\text{cadinho+filtro+amostra } n,j} - m_{\text{cadinho+filtro+amostra } n,j \text{ após mufla}}) \times 10^3}{V_{\text{amostra } n,j} \times 10^{-3}}$$

Equação A-17

$$SSV_{\text{banho } n} = \frac{\sum_{j=1}^x SSV_{\text{amostra } n,j}}{x}$$

Equação A-18

$$SSV_{\text{média}} = \frac{\sum_{n=1}^y SSV_{\text{banho } n}}{y}$$

Equação A-19

$$\text{taxa de remoção} = \frac{SSV_{\text{tanque equalização}} - SSV_{\text{sedimentação}}}{SSV_{\text{tanque equalização}}} \times 100$$

Equação A-20

Onde:

$SSV_{\text{amostra } n,j}$ - SSV do banho n , amostra j , em mg SSV/L.

$SSV_{\text{banho } n}$ – Valor de SSV para o banho n , obtido por média das amostras, em mg SSV/L.

$SSV_{m\acute{e}dia}$ – Valor médio de SSV para o processo em estudo, obtido por média dos valores de SSV de cada banho, em mg SSV/L.

$m_{cadinho+filtro+amostra}$ – massa do cadinho, filtro e amostra após secagem na estufa a 105C, em g.

$m_{cadinho+filtro+amostra\ n,j}$ após mufla – massa do cadinho, filtro e amostra após queima na mufla a 550C, em g.

$V_{amostra\ n,j}$ – volume da amostra, em mL.

n – Número de identificação do banho em análise.

j – Número de identificação da amostra.

x – Número total de amostras.

y - Número total de banhos do processo.

B. DIMENSIONAMENTO DA ETAR

Para a obtenção dos resultados apresentados no subcapítulo 5.2.1 foi necessária a realização de cálculos baseados na bibliografia [10]. Neste anexo estão descritos todos os cálculos realizados e considerações que conduziram a esses resultados.

Tendo em conta as características do efluente usadas no projeto da ETAR existente e a caracterização dos vários efluentes realizada no âmbito desta tese, foi considerado para o presente dimensionamento que o efluente tem como característica um teor de sólidos suspensos totais de 4000 mg SST/L.

O caudal de efluente considerado é superior ao do projeto atual, sendo o seu valor de 20 m³/dia. Este valor foi arbitrado tendo em conta o caudal anterior, 15 m³/dia, o volume de efluente que um processo de tingimento produz, entre 4 m³ e 6 m³ e ainda informações fornecidas pelo operador/responsável da ETAR

Como base dos cálculos de dimensionamento, foram realizados os balanços de massa. Foi considerado que a etapa de equalização seria a primeira etapa neste novo projeto, arbitrando-se uma remoção de 15% para o teor de sólidos, tendo em conta que as características do tanque de equalização o aproximariam de um decantador primário. À etapa de coagulação/floculação/sedimentação, atribuiu-se uma percentagem de remoção de 80%. Estas percentagens foram arbitradas considerando os valores de remoção referidos pela bibliografia [11], [12], [14] e nas percentagens de remoção determinadas no decorrer desta tese.

O dimensionamento do tanque de equalização não foi realizado da maneira convencional [10]. Para que tal fosse possível seria necessária a existência de um registo de caudais semanal ou mensal e tal registo não existe. Optou-se por fazer uma estimativa através do caudal diário estimado de 20 m³/dia, arbitrando um tempo de retenção de 3 dias e usando a expressão:

$$V = Q \times t_r$$

Equação B-1

Posto isto, seguindo as indicações bibliográficas [10], foi dimensionado o sistema de coagulação através do uso do sulfato ferroso e da cal. Tendo em conta as características físico-químicas do efluente, foram estimados valores para a concentração de sulfato ferroso e de cal a partir dos valores típicos usados para águas

residuais industriais: sulfato ferroso entre 100 g/m³ e 800 g/m³, sabendo que a alcalinidade requerida para que a reação ocorra é de 0,58 g/m³ para 1 g/m³ de sulfato ferroso e que cal requerida é de 0,27 g/m³ para 1 g/m³ de sulfato ferroso [10]. Partindo do princípio de que será necessário adicionar cal suficiente para precipitar o hidróxido férrico e para fornecer a alcalinidade necessária, estimaram-se os valores da Tabela B-1.

Tabela B-1 Concentrações de coagulantes usadas para o dimensionamento.

Reagente	Concentração (g/m ³)
Sulfato ferroso	600
Cal	700

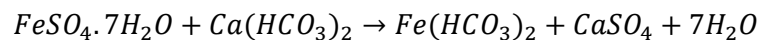
Dada a ausência de dados relativos à densidade e percentagem de humidade das lamas geradas, foram estimados valores de acordo com valores esperados para este tipo de efluentes, apresentados na Tabela B-2.

Tabela B-2 Valores de densidade e percentagem de humidade usados.

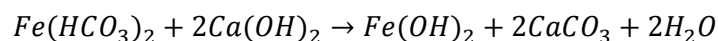
Parâmetro	Valor
Percentagem de humidade	99 %
Densidade	1,01

As reações químicas seguintes permitem o cálculo do volume de lamas produzido:

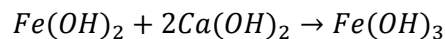
Reações de precipitação do hidróxido de ferro



Equação B-2

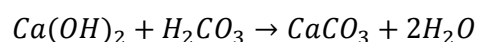


Equação B-3

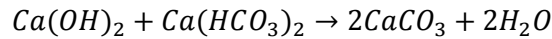


Equação B-4

Reações de alcalinidade



Equação B-5



Equação B-6

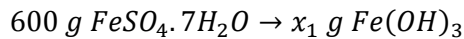
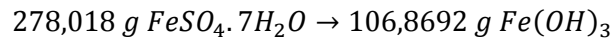
Para prosseguir é necessário conhecer as massas moleculares dos compostos, apresentadas na Tabela B-3.

Tabela B-3 Massas moleculares dos compostos presentes nas equações de precipitação do hidróxido de ferro e de alcalinidade.

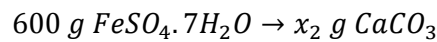
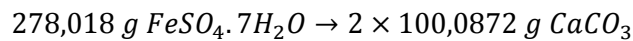
Composto	Massa molecular (g/mol)
FeSO ₄ ·7H ₂ O	278
Ca(HCO ₃) ₂	162
Fe(HCO ₃) ₂	178
Ca(OH) ₂	74
Fe(OH) ₂	90
Fe(OH) ₃	107
CaCO ₃	100

Com as reações químicas (Equação B-2, Equação B-3, Equação B-4, Equação B-5, Equação B-6) e as massas moleculares apresentadas e sabendo a percentagem de remoção de sólidos suspensos por coagulação, é possível calcular a massa de lamas:

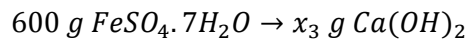
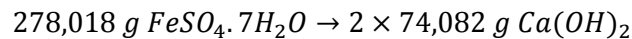
Base de cálculo: 1 m³



$$x_1 = 231 \text{ g } Fe(OH)_3$$



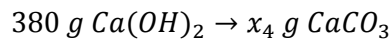
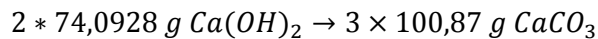
$$x_2 = 432 \text{ g } CaCO_3$$



$$x_3 = 320 \text{ g } Ca(OH)_2$$

$$m(Ca(OH)_2 \text{ por reagir}) = 700 - 320 = 380 \text{ g } Ca(OH)_2$$

A cal que não reagiu irá reagir segundo as reações de alcalinidade:



$$x_4 = 770 \text{ g CaCO}_3$$

Posto isto, a concentração de sólidos resultantes da precipitação de carbonato de cálcio é dada por:

$$[\text{Sólidos CaCO}_3] = x_2 + x_4 - \text{solubilidade CaCO}_3 = 432 + 770 - 15 = 1187 \text{ g/m}^3$$

A este valor soma-se o hidróxido férrico precipitado e os sólidos contidos no efluente e que vão precipitar também:

$$\begin{aligned} [\text{Sólidos lamas}] &= [\text{SST removidos}] \times 10^{-3} + [\text{Sólidos CaCO}_3] \times 10^{-3} + x_1 \times 10^{-3} \\ &= 4,13 \text{ kg/m}^3 \end{aligned}$$

Com o caudal de efluente, a percentagem de humidade e a massa volúmica das lamas obtém-se o caudal de lamas produzido:

$$m (\text{sólidos lamas}) = [\text{Sólidos lamas}] \times Q = 4,13 * 20 = 83 \text{ kg/dia}$$

$$m (\text{lamas}) = \frac{m (\text{sólidos lamas})}{1 - \text{humidade}} = \frac{83}{1 - 0,99} = 8276 \text{ kg/dia}$$

$$Q (\text{lamas}) = \frac{m (\text{lamas})}{\text{massa volúmica}} = \frac{8276}{1010} = 8 \text{ m}^3/\text{dia}$$

Seguindo o raciocínio usado no tanque de equalização, representado na Equação B-1, arbitrou-se um tempo de retenção de 2 dias e obteve-se o volume de 16 m³ para o espessador.

Os cálculos relativos aos coagulantes e conseqüente volume de espessador de lamas são baseados em valores teóricos e necessitam de uma otimização experimental para ajustar as concentrações de reagentes aqui mencionadas ao efluente em causa. Esta otimização pode levar a alterações no volume de espessador determinado.

Para o dimensionamento das câmaras de coagulação e de floculação recorreu-se novamente à expressão da Equação B-1, considerando critérios de tanque de mistura rápida e de mistura lenta, respetivamente. Para a câmara de coagulação foi, portanto, arbitrado um tempo de retenção de 30 segundos e para a câmara de

floculação foi arbitrado um tempo de retenção de 30 minutos. Foram considerados tanques cilíndricos e dimensionada a sua altura recorrendo ao *Solver* do programa *Excel*:

$$V_{câmara} = \pi r^2 \times h \Leftrightarrow h = \frac{V_{câmara}}{\pi r^2}$$

Equação B-7

$$A = \pi r^2 + \pi r^2 + 2\pi r h \Leftrightarrow A = 2\pi r^2 + 2 \frac{V_{câmara}}{r}$$

Equação B-8

$$\frac{dA}{dr} = 4\pi r + 2 \frac{V_{câmara}}{r^2}$$

Equação B-9

Igualando a expressão da Equação B-9 a zero, obtém-se o valor do raio r e consequentemente da altura do tanque.

No que diz respeito à sedimentação, foi considerado o dimensionamento de um sedimentador simples, ou seja um decantador. Foram definidas a velocidade superficial e o tempo de retenção de acordo com valores típicos para este tipo de equipamento (Tabela B-4).

Tabela B-4 Velocidade superficial e tempo de retenção para o sedimentador.

Parâmetro	Valor
Velocidade superficial	1 m/h
Tempo de retenção	1,5 h

Sabendo que o caudal se relaciona com a velocidade superficial e a área de acordo com a Equação B-10, foi determinada a área superficial do decantador (0,83 m²).

$$Q = A \times v$$

Equação B-10

Com o valor do tempo de retenção, recorreu-se novamente à expressão da Equação B-1 e determinou-se o volume do decantador (1,25 m³). Dividindo este valor pela área superficial foi possível obter a altura (1,5 m).

C. RESULTADOS EXPERIMENTAIS OBTIDOS NO ESTUDO DO TRATAMENTO DE EFLUENTES POR MEMBRANAS DE ULTRAFILTRAÇÃO

Neste anexo são apresentados os resultados experimentais relativos ao estudo do tratamento do efluente por membranas de ultrafiltração.

C.1. CARACTERIZAÇÃO DO EFLUENTE

Tabela C-1 Resultados experimentais e média dos mesmos, da caracterização do efluente proveniente da etapa de sedimentação.

Diluição (x)	CQO (mg O ₂ /L)		
	Amostra 1	Amostra 2	Média
4	645	643	2607
	646	676	
	652	648	

C.2. CARACTERIZAÇÃO DO PERMEADO

Tabela C-2 Resultados experimentais e média dos mesmos, da caracterização do permeado da ultrafiltração.

Ensaio	CQO (mg O ₂ /L)		
	Amostra 1	Amostra 2	Média
1	729	693	711
	719	701	
	724	699	
2	847	826	831
	839	820	
	835	821	

C.3. EXPRESSÕES DE CÁLCULO USADAS

$$CQO = \frac{\sum_{j=1}^2 \left(\frac{\sum_{i=1}^3 CQO_{amostrai,j}}{3} \right)}{2}$$

Equação C-1

$$taxa\ de\ remoção = \frac{CQO_{efluente} - CQO_{permeado}}{CQO_{permeado}} \times 100$$

Equação C-2

Onde

CQO – CQO do efluente ou permeado, obtida por média das amostras,
em mg O₂/L.

j – Número de identificação da amostra.

i – Número de identificação da leitura.

D. RESULTADOS EXPERIMENTAIS OBTIDOS NO ESTUDO DO TRATAMENTO DE EFLUENTES POR CARVÃO ACTIVADO

Neste anexo são apresentados os resultados experimentais que conduziram à determinação do carvão necessário para tratar o efluente desta indústria.

D.1 DETERMINAÇÃO DO TEMPO DE EQUILÍBRIO

Para a determinação do tempo de equilíbrio foram colocados 3 matrizes com diferentes massas de carvão ativado em contacto com um determinado volume de efluente. Foi usado um volume grande de efluente para ser possível retirar várias amostras do mesmo matraz sem afetar significativamente o equilíbrio. Foi planeado retirar no máximo 10 amostras de 2,5 ml para um volume total de 250 ml, introduzindo portanto um erro máximo de 10%. No entanto não foi necessário recolher as 10 amostras mas apenas 6.

Na Tabela D-1 estão identificados os matrizes com o respectivo volume e massa de carvão ativado pesado, assim como a CQO inicial do efluente, o tempo ao fim do qual foi retirada a amostra, a CQO final da amostra e a capacidade do carvão. Este último dado foi calculado:

$$q = \frac{(CQO_{final} - CQO_{inicial}) / V_{efluente}}{m_{carvão}}$$

Equação D-1

Impacto ambiental do processo de tingimento de uma indústria de curtumes e avaliação do desempenho da ETAR

Tabela D-1 Ensaios para determinação do tempo de equilíbrio: Identificação dos matrizes, volume de efluente, massa de carvão, CQO inicial e final, tempo de contacto e capacidade do carvão.

Matraz	V efluente (ml)	m carvão (g)	CQO inicial (mg O ₂ /L)	Amostragem	Tempo (h)	CQO final (mg O ₂ /L)	q (mg/g)
1	250	1,5278	592	1	1,03	429	27
				2	3,4	419	28
				3	4,27	348	40
				4	27,4	168	69
				5	30,1	214	62
				6	52,4	160	71
2	250	2,9592	592	1	1,0	446	12
				2	3,4	405	16
				3	4,3	288	26
				4	27,4	167	36
				5	30,1	234	30
				6	52,4	167	36
3	250	0,144	592	1	1,0	463	224
				2	3,4	435	272
				3	4,3	401	331
				4	27,4	325	463
				5	30,1	498	163
				6	52,4	371	383

De acordo com os dados obtidos foi determinado um tempo de equilíbrio, t_e , de aproximadamente 28h, excluindo o matraz 3 não permitiu retirar nenhuma conclusão.

D.2 CONSTRUÇÃO DA ISOTERMICA DE ADSORÇÃO

Para a determinação da capacidade do carvão em função da CQO foram realizados 2 ensaios. No primeiro ensaio foram colocados 6 matrizes com diferentes massas de carvão para um mesmo volume de efluente pretendendo-se obter diferentes quantidades adsorvidas para diferentes CQO's.

Tabela D-2 Ensaio 1 para determinação da capacidade do carvão em função da CQO: Identificação dos matrizes, volume de efluente, massa de carvão, CQO inicial e final e capacidade do carvão.

Matraz	V efluente (ml)	m Carvão (g)	CQO inicial (mg O ₂ /L)	CQO final (mg O ₂ /L)	q (mg/g)
2	25	0,0185	592	255	456
1	25	0,0308	592	210	310
3	25	0,0496	592	112	242
4	25	0,0957	592	56	140
5	25	0,0637	592	120	185
6	25	0,079	592	106	154

Uma vez que os pontos obtidos não foram conclusivos e não abrangiam uma gama alta de valores de CQO foi realizado um segundo ensaio. Neste caso foram

postos 8 matrizes (2 conjuntos de 4) com um mesmo volume de efluente, mantendo constante a massa de CQO em cada conjunto, variando desta vez a CQO inicial.

Tabela D-3 Ensaio 2 para determinação da capacidade do carvão em função da CQO: Identificação dos matrizes, volume de efluente, massa de carvão, CQO inicial e final e capacidade do carvão.

Matraz	V efluente (ml)	m Carvão (g)	CQO inicial (mg O ₂ /L)	CQO final (mg O ₂ /L)	q (mg/g)
1	25	0,1004	1699	1257	110
2	25	0,1012	2415	1847	140
3	25	0,1017	747	883	-33
4	25	0,1003	2627	1763	215
5	25	0,0498	1699	899	401
6	25	0,0504	2415	1459	474
7	25	0,0498	747	319	215
8	25	0,0506	2627	1889	365

Para obter os parâmetros da equação da isotérmica foram ajustados dois modelos teóricos: o modelo de Freundlich e o modelo de Langmuir.

$$\frac{q}{q_m} = \frac{KC}{1 + KC}$$

Equação D-2 Modelo de adsorção de Langmuir.

$$\frac{q}{q_m} = bC^{1/n}$$

Equação D-3 Modelo de adsorção de Freundlich

Onde:

q – capacidade do carvão, mg/g_{carvão}

q_m – capacidade da monocamada, mg/g_{carvão}

K – constante de equilíbrio de adsorção, L/mg

C – concentração de adsorvato, mg Cr/L.

b, n – constantes da equação de Freundlich.

O ajuste foi realizado pelo método da minimização do somatório dos resíduos quadrados obtendo-se os parâmetros apresentados na Tabela D-4.

Tabela D-4 Parâmetros das isotérmicas de Langmuir e de Freundlich.

Parâmetros	Modelo de Langmuir	Modelo de Freundlich
q_m (mg/g _{carvão})	486	-
K (L/mg)	0,00485	-
B	-	44,6
N	-	3,22

Para verificar qual seria o melhor ajuste foram representados os pontos obtidos experimentalmente e os pontos obtidos com os dois modelos teóricos. Na Figura D-1 é possível visualizar a representação gráfica de todos os pontos.

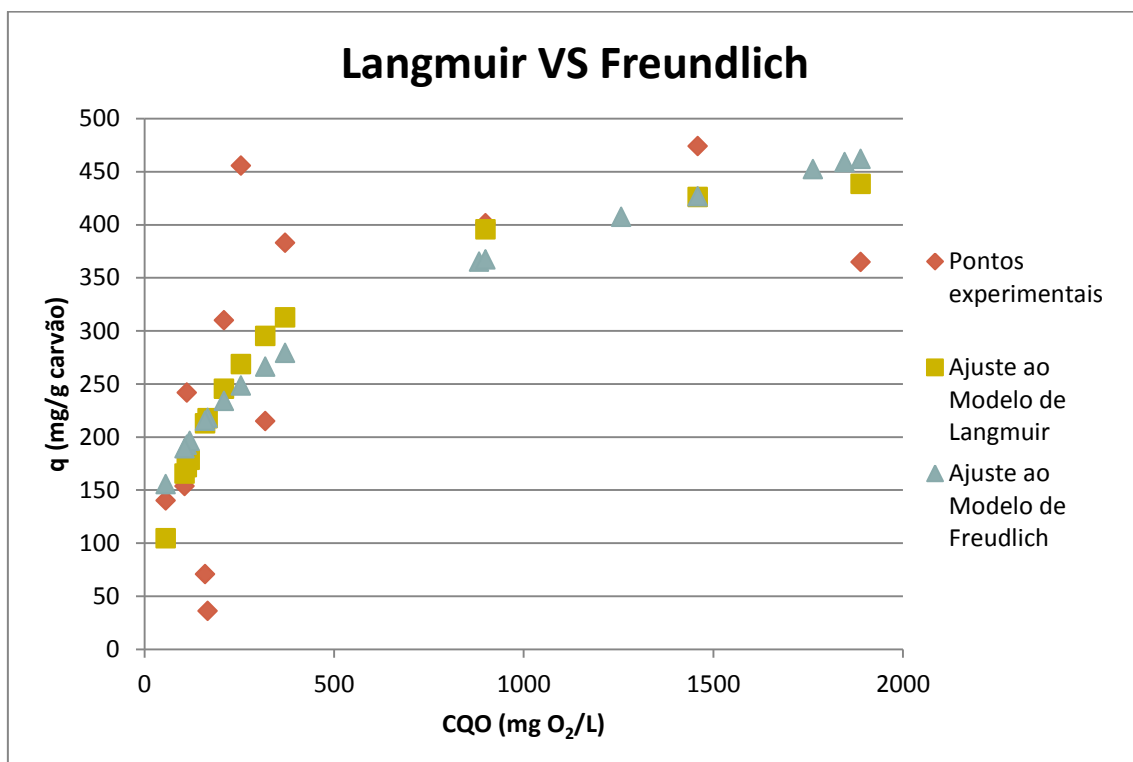


Figura D-1 Representação gráfica dos pontos obtidos experimentalmente e dos ajustes aos modelos teóricos.

Pelo somatório dos resíduos, o modelo de Langmuir apresenta o menor valor de somatório, pelo que se considerou este o melhor ajuste. Visualmente confirma-se esta opção. Construiu-se a isotérmica de adsorção representada na Figura D-2, usando a equação de Langmuir.

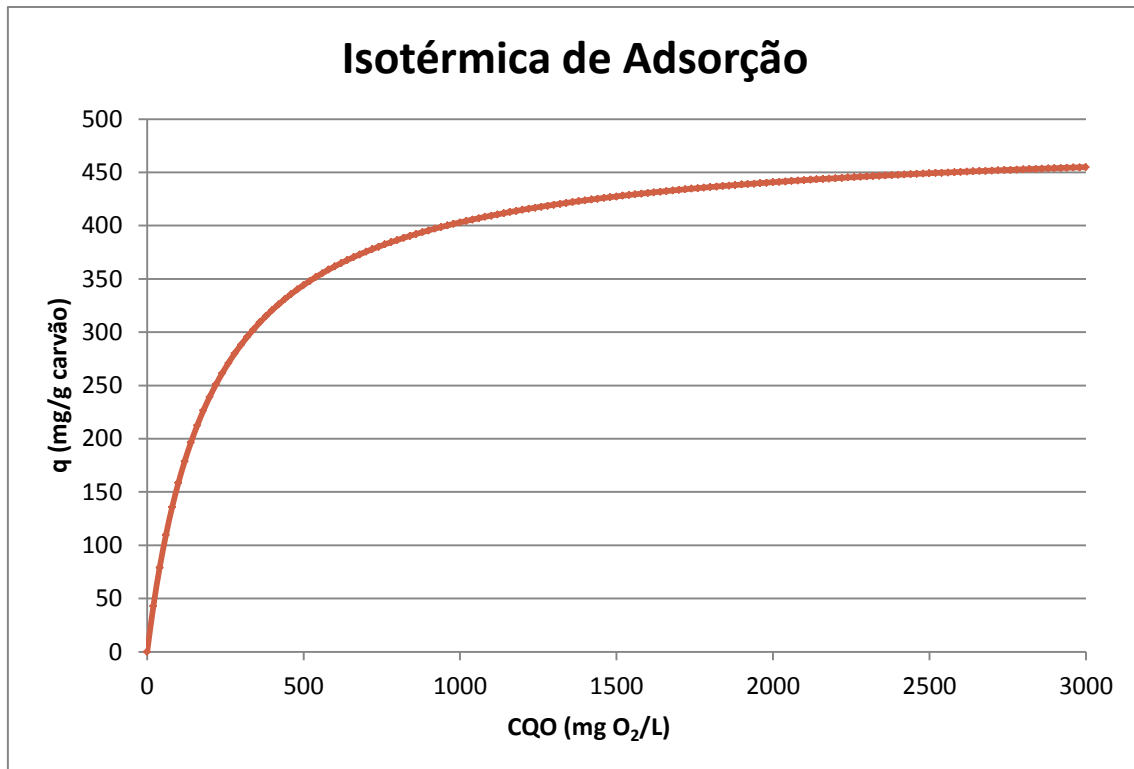


Figura D-2 Isotérmica de adsorção do carvão ativado para a adsorção de CQO, obtida através do ajuste do modelo de Langmuir.

D.3 DIMENSIONAMENTO DA COLUNA DE CARVÃO ACTIVADO

Considerando uma CQO de entrada na coluna de carvão de 3000 mg O₂/L, de acordo com a remoção considerada para a etapa de sedimentação dimensionada no subcapítulo 5.2.1, calculou-se q através da equação da isotérmica.

A massa diária de carvão necessária para realizar este tratamento é obtida conhecendo o valor da CQO inicial, o volume de efluente a tratar e capacidade do carvão. Esta massa de carvão representa um volume diário de 176 L (obtido recorrendo à massa volúmica aparente, 0,75 g/mL, determinada experimentalmente). A coluna existente possui um volume de 361 L, resultando num tempo de saturação de 2 dias.