

*“Não se pode ensinar tudo a alguém, pode-se apenas
ajudá-lo a encontrar por si mesmo.”*

*Galileu Galilei,
(1564-1642)*

Esta página foi intencionalmente deixada em branco

Agradecimentos

O presente relatório de estágio de mestrado não teria sido possível sem a disponibilidade e colaboração de várias pessoas, às quais quero expressar os meus mais sinceros agradecimentos:

- Ao Dr. Alcino Martinho, pela oportunidade concedida para realizar o estágio de Mestrado em Engenharia da Energia e do Ambiente no CTIC.
- Ao Eng.º Nuno Silva, meu supervisor de estágio no CTIC, que sempre se mostrou disponível para esclarecimento de dúvidas e resolução de problemas.
- Ao Eng.º Filipe Crispim, pelo apoio, incentivo, disponibilidade e esclarecimento de dúvidas, principalmente as relacionadas com o processo produtivo da Indústria de Curtumes, entre outras.
- Ao Eng.º Rodrigo Bezerra, pelo apoio, incentivo, disponibilidade e ajuda no manuseamento dos *foulons*.
- Ao Eng.º Pedro Moleiro, pelo apoio, disponibilidade e esclarecimento de questões relacionadas com alguns ensaios de validação de métodos analíticos.
- Ao Eng.º Joaquim Gaião, pelo esclarecimento de questões relacionadas com o processo de curtume de peles e ensaios físicos nos couros tintos (ensaios de solidez à fricção a seco e a húmido e de solidez à luz).
- À técnica de laboratório Daniela Duarte, pela realização de alguns ensaios laboratoriais necessários para determinar a precisão intermédia do método analítico. E, aos restantes técnicos dos Laboratórios de Ensaios Físico-Mecânicos e de Ensaios Químicos que se mostraram sempre disponíveis para ajudar.
- Ao Professor Doutor Nelson Simões Oliveira, um agradecimento especial, pela disponibilidade, acompanhamento e apoio prestados, assim como pelo incentivo e esclarecimento de dúvidas durante o estágio e elaboração do relatório.
- Aos meus pais, que sempre me apoiaram e incentivaram em todos os momentos e decisões da minha vida, expresso um especial agradecimento. Sem vós teria sido bem mais difícil realizar este trabalho! Agradeço, também, ao meu irmão e todos os meus amigos, a força e amizade e, especialmente, a sua compreensão e incentivo.

Esta página foi intencionalmente deixada em branco

Resumo

A remoção de corantes dos efluentes industriais apresenta-se como um problema ambiental devido à elevada estabilidade dos corantes e à complexidade dos diferentes poluentes presentes nesses efluentes, que dificultam a remoção dessas espécies químicas através dos sistemas de tratamento convencionais. Nos últimos anos, diversos estudos têm considerado a sorção com materiais naturais de baixo custo, sorventes alternativos ao carvão ativado, como uma técnica promissora, contribuindo para minimizar o impacto ambiental provocado por esse tipo de poluentes. Atualmente, continua a haver bastante interesse na investigação de novos materiais sorventes de baixo custo, incluindo a possível valorização de resíduos sólidos industriais como sorventes.

O principal objetivo deste trabalho foi avaliar a capacidade de remoção de um corante reativo, em solução aquosa e em efluentes industriais, através da sorção com materiais alternativos de baixo custo, designadamente resíduos sólidos provenientes da Indústria de Curtumes e da Indústria de Extração de Pelo Animal para produção de feltros. O estudo incidiu sobre o Corante Reativo *INDACID BLUE NAVY HER* com os seguintes sorventes: Raspas *Wet-Blue*, Raspas *Wet-White* e Canhão (Pelo). Para comparação dos resultados obtidos com um sorvente convencional, o estudo incluiu o sistema Corante Reativo *INDACID BLUE NAVY HER*/Carvão Ativado Comercial.

Para que os resultados deste estudo fossem considerados confiáveis, foi desenvolvido e validado um método analítico, baseado na espectrofotometria UV-Vis, que permite determinar a concentração do Corante Reativo *INDACID BLUE NAVY HER* presente numa solução aquosa e em amostras de efluentes de tingimento reais.

Os estudos de sorção do Corante Reativo *INDACID BLUE NAVY HER* nos sorventes citados permitiram concluir que as Raspas *Wet-Blue* foi o que apresentou a melhor capacidade de sorção e eficiência de remoção do corante (85,05 %). Os resultados dos estudos da cinética de sorção desses sistemas corante/sorvente sugerem que a sorção do Corante Reativo *INDACID BLUE NAVY HER* nas Raspas *Wet-Blue*, nas Raspas *Wet-White* e no Carvão Ativado Comercial segue o modelo cinético de pseudo-segunda ordem, enquanto a sorção desse corante no Canhão (Pelo) segue o modelo cinético de *Elovich*. O ajuste do modelo de difusão intrapartícula aos resultados experimentais mostrou que, em

alguns ensaios, a difusão intrapartícula teve um contributo relevante para a resistência à transferência de massa no sorvente, limitando a velocidade do processo de sorção.

Os resultados experimentais dos estudos de equilíbrio de sorção sugerem que a sorção do corante nas Raspas *Wet-Blue* e no Carvão Ativado Comercial segue o modelo isotérmico de *Langmuir*, apresentando a capacidade máxima de sorção de 46,296 mg.g⁻¹ e de 8,467 mg.g⁻¹, respetivamente, a 40° C. Foram determinados os parâmetros termodinâmicos (ΔH° , ΔG° e ΔS°) e a energia de ativação (E_a) para os sistemas Corante Reativo *INDACID BLUE NAVY HER*/Raspas *Wet-Blue* e Corante Reativo *INDACID BLUE NAVY HER*/Carvão Ativado Comercial. Os valores desses parâmetros termodinâmicos sugerem que a sorção do corante nas Raspas *Wet-Blue* foi espontânea e que o processo de sorção foi endotérmico, sendo favorecido pelo aumento da temperatura. Os valores de ΔH° e de E_a obtidos para estes sistemas corante/sorvente sugerem que o corante foi quimicamente sorvido nas Raspas *Wet-Blue* e fisicamente sorvido na superfície do Carvão Ativado Comercial. Estudaram-se os fatores que podem influenciar a sorção do corante nas Raspas *Wet-Blue*, nomeadamente a concentração inicial da solução de corante, a quantidade de Raspas *Wet-Blue*, a temperatura, a velocidade de agitação e o pH inicial da solução de corante, para avaliar a sua influência na eficiência de remoção do corante e no mecanismo do processo de sorção.

Na fase final deste estudo, avaliou-se a tratabilidade de efluentes de tingimento reais (resultantes do tingimento de pele em *wet-blue* com o Corante Reativo *INDACID BLUE NAVY HER*) através da sorção nas Raspas *Wet-Blue* e no Carvão Ativado Comercial, estudou-se as interferências das espécies químicas presentes nestes efluentes no processo de sorção do corante, assim como a lixiviação de crómio durante estes ensaios.

Concluiu-se que as Raspas *Wet-Blue*, resíduo sólido da Indústria de Curtumes, podem ser valorizadas e usadas no tratamento de efluentes líquidos resultantes do processo de tingimento destas indústrias, pois os resultados deste estudo mostraram que as Raspas *Wet-Blue* têm potencial como material sorvente.

Palavras-chave: Espectrofotometria UV-Vis, Validação de Método Analítico, Indústria de Curtumes, Tingimento, Corantes reativos, Processo de Sorção, Raspas *Wet-Blue*, Raspas *Wet-White*, Canhão (Pelo), Cinética, Equilíbrio, Tratamento de Efluentes.

Abstract

The remotion of dyes from the industrial effluents has been an environmental problem due to the high stability of the dyes as well as to the complexity of the different kinds of pollutants found in those effluents, which difficult the removal of such chemical species by conventional treatment systems. Several studies have recently considered the sorption with low-cost natural materials, alternative sorbents to the activated carbon, as a promising technique, thus helping to minimize the environmental impact caused by this type of pollutants. Nowadays, there is a substantial interest in the investigation of new low-cost sorbent materials, including the possibility of using industrial solid wastes as sorbents.

The present work aims to evaluate the reactive dye remotion capacity, in aqueous solutions and in wastewaters, by sorption with low-cost alternative materials, namely solid wastes from Leather Industry and from Hair Animal Extraction Industry for felts production. The study has focused on the Reactive Dye INDACID BLUE NAVY HER with the following sorbents: Wet-Blue Shavings, Wet-White Shavings and Hair (*Canhão*). For comparison of the results with a conventional sorbent, it was studied the system Reactive Dye INDACID BLUE NAVY HER/Commercial Activated Carbon.

To obtain reliable results, it was developed and validated an analytical method, based on UV-Vis Spectrophotometry, to determine the Reactive Dye INDACID BLUE NAVY HER concentration in aqueous solutions and in real effluents of dyeing process samples.

The sorption studies of the Reactive Dye INDACID BLUE NAVY HER onto the sorbents above mentioned have showed that the Wet-Blue Shavings presented the best sorption capacity and removal efficiency of the dye (85,05%). The sorption kinetics data suggests that the sorption of the Reactive Dye INDACID BLUE NAVY HER onto Wet-Blue Shavings, Wet-White Shavings and Commercial Activated Carbon can be well-described by the pseudo-second-order kinetic model, while the sorption of this dye onto Hair (*Canhão*) can be described by the Elovich kinetic model. The application of the intraparticle diffusion model to the experimental data has showed that, in some cases, the intraparticle diffusion contributed significantly to the mass transfer resistance in the sorbent, controlling the sorption process velocity.

The experimental data of sorption isotherms equilibrium of the dye onto Wet-Blue Shavings and onto Commercial Activated Carbon fit well to the Langmuir model, with the maximum sorption capacities, at 40° C, 46,296 mg.g⁻¹ and 8,467 mg.g⁻¹, respectively. The thermodynamic parameters (i.e., enthalpy change (ΔH°), Gibbs free energy change (ΔG°) and entropy change (ΔS°)) and the activation energy (E_a) for the systems Reactive Dye INDACID BLUE NAVY HER/Wet-Blue Shavings and Reactive Dye INDACID BLUE NAVY HER/Commercial Activated Carbon were evaluated. The values of those thermodynamic parameters suggest that dye sorption onto Wet-Blue Shavings was spontaneous in nature and that the sorption process was endothermic, being favoured by increased temperature. The calculated values of ΔH° and E_a for these dye/sorbent systems suggest that the dye was chemically sorbed onto the Wet-Blue Shavings and physically sorbed onto the surface of Commercial Activated Carbon. The factors that can affect the sorption process of Reactive Dye INDACID BLUE NAVY HER onto Wet-Blue Shavings, namely the initial dye concentration in solution, the amount of Wet-Blue Shavings, the temperature, the stirring rate and the initial pH of the dye solution, were studied so that their influence in the removal efficiency of the dye and in the sorption process mechanism can be evaluated.

The treatability of real dyeing effluents (resulting from the dyeing process of wet-blue leather with the Reactive Dye NAVY BLUE INDACID HER) by sorption onto Wet-Blue Shavings and onto Commercial Activated Carbon, the interferences of chemical species found in these effluents in the sorption process of the dye as well as the chromium leaching during the trials were evaluated in the ultimate phase of this study.

The results obtained in this study have showed that it is possible to use Wet-Blue Shavings to remove dyes from the dyeing effluents of Leather Industry. These solid wastes from Leather Industry have proved to be an interesting alternative to more costly sorbent materials, showing that have potential as low-cost sorbent material.

Key-Words: UV-Vis Spectrophotometry, Analytical Method Validation, Leather Industry, Dyeing, Sorption Process, Reactive Dye, Wet-Blue Shavings, Wet-White Shavings, Hair (*Canhão*), Kinetic, Equilibrium, Wastewater Treatment.

Índice de Figuras

Figura 1 – Esquema de corte transversal de uma pele (Gaião & Crispim, 2013).	8
Figura 2 – Corte da derme (Gaião & Crispim, 2013).	8
Figura 3 – Fibras de colagénio (Gaião & Crispim, 2013).	10
Figura 4 – Fluxograma do processo produtivo de uma unidade de curtume de pele curtida ao cromo (descrito no Apêndice I).	14
Figura 5 – Exemplo da representação dos grupos estruturais que constituem uma molécula de um corante reativo (Rosa, 2009).	32
Figura 6 – Principais modelos de estruturas dos grupos cromóforos utilizadas em corantes reativos (Beltrame, 2006).	33
Figura 7 – Principais estruturas dos grupos reativos (Beltrame, 2006).	34
Figura 8 – Estrutura molecular da pele em <i>wet-blue</i> (Dallago, Smaniotto, & Oliveira, 2005).	58
Figura 9 – Representação gráfica da classificação das isotérmicas de sorção.	67
Figura 10 – Esquema das etapas de difusão envolvidas no processo de sorção.	72
Figura 11 – Materiais sorventes usados neste estudo.	82
Figura 12 – Ensaio de sorção realizados em processo descontínuo (<i>batch</i>).	83
Figura 13 – Representação dos modelos das cinéticas de sorção que melhor se ajustam aos resultados experimentais obtidos na sorção do corante nos sorventes raspas <i>wet-blue</i> , raspas <i>wet-white</i> , canhão ou pelo e carvão ativado comercial ($V_{sol} = 0,5 \text{ dm}^3$; $C_0 \approx 30,0 \text{ mg.dm}^{-3}$; sem alteração do pH inicial; $m_{solv} \approx 0,40 \text{ g}$; $T = 40^\circ \text{ C}$; velocidade de agitação = 100 rpm).	90
Figura 14 – Representação das isotérmicas de equilíbrio de sorção que melhor se ajustaram aos resultados experimentais obtidos na sorção do corante nas raspas <i>wet-blue</i> e no carvão ativado comercial ($V_{sol} = 0,5 \text{ dm}^3$; sem alteração do pH inicial; $m_{solv} \approx 0,40 \text{ g}$; $T = 40^\circ \text{ C}$; velocidade de agitação = 100 rpm).	100
Figura I.1 – Principais métodos ou tipos de curtume de peles e respetivos agentes de curtume utilizados.	143
Figura III.1 – Varrimento espectral na faixa de absorção 280 nm a 750 nm de quatro soluções padrão com diferentes valores de pH.	180
Figura III.2 – Varrimento espectral na faixa de absorção 280 nm a 750 nm da solução padrão 1 (Tabela III.1), da solução aquosa de dispersante (ácido naftalenosulfónico) e da solução aquosa de ácido fórmico.	181
Figura III.3 – Varrimento espectral na faixa de absorção 280 nm a 750 nm da solução padrão 1 (Tabela III.1) e da solução padrão de corante hidrolisado.	182
Figura IV.1 – Curva ou reta de calibração do corante reativo <i>INDACID BLUE NAVY HER</i>	191

Figura IV.2 – Método de Adição Padrão para as amostras 1 e 2.	192
Figura IV.3 – Intervalo de linearidade ou intervalo linear.	193
Figura IV.4 – Desvio Padrão Relativo (RSD (%)) ou Coeficiente de Variação (CV (%)) dos Padrões.	200
Figura IV.5 – Representação das incertezas padrão combinadas das concentrações dos padrões preparados.	201
Figura IV.6 – Representação da incerteza expandida da concentração dos padrões preparados.	202
Figura IV.7 – Retas de calibração do corante reativo <i>INDACID BLUE NAVY HER</i> de dois operadores diferentes (DD e LS).	204
Figura V.1 – Ajuste dos modelos cinéticos de sorção aos resultados experimentais obtidos para a sorção do corante nas raspas <i>wet-blue</i> ($V_{sol} = 0,5 \text{ dm}^3$; $C_0 \approx 30,0 \text{ mg.dm}^{-3}$; sem alteração do pH inicial; $m_{sor} = 0,4018 \text{ g}$; $T = 40^\circ \text{ C}$; velocidade de agitação = 100 rpm).	211
Figura V.2 – Representação do ajuste dos modelos das cinéticas de sorção aos resultados experimentais obtidos durante a sorção do corante nas raspas <i>wet-blue</i> ($V_{sol} = 0,5 \text{ dm}^3$; $C_0 \approx 30,0 \text{ mg.dm}^{-3}$; sem alteração do pH inicial; $m_{sor} = 0,4018 \text{ g}$; $T = 40^\circ \text{ C}$; velocidade de agitação = 100 rpm).	211
Figura V.3 – Ajuste dos modelos cinéticos de sorção aos resultados experimentais obtidos para a sorção do corante nas raspas <i>wet-white</i> ($V_{sol} = 0,5 \text{ dm}^3$; $C_0 \approx 30,0 \text{ mg.dm}^{-3}$; sem alteração do pH inicial; $m_{sor} = 0,4021 \text{ g}$; $T = 40^\circ \text{ C}$; velocidade de agitação = 100 rpm).	213
Figura V.4 – Representação do ajuste dos modelos das cinéticas de sorção aos resultados experimentais obtidos durante a sorção do corante nas raspas <i>wet-white</i> ($V_{sol} = 0,5 \text{ dm}^3$; $C_0 \approx 30,0 \text{ mg.dm}^{-3}$; sem alteração do pH inicial; $m_{sor} = 0,4021 \text{ g}$; $T = 40^\circ \text{ C}$; velocidade de agitação = 100 rpm).	213
Figura V.5 – Ajuste dos modelos cinéticos de sorção aos resultados experimentais obtidos para a sorção do corante no canhão (pelo) ($V_{sol} = 0,5 \text{ dm}^3$; $C_0 \approx 30,0 \text{ mg.dm}^{-3}$; sem alteração do pH inicial; $m_{sor} = 0,4022 \text{ g}$; $T = 40^\circ \text{ C}$; velocidade de agitação = 100 rpm).	215
Figura V.6 – Representação do ajuste dos modelos das cinéticas de sorção aos resultados experimentais obtidos durante a sorção do corante no canhão (pelo) ($V_{sol} = 0,5 \text{ dm}^3$; $C_0 \approx 30,0 \text{ mg.dm}^{-3}$; sem alteração do pH inicial; $m_{sor} = 0,4022 \text{ g}$; $T = 40^\circ \text{ C}$; velocidade de agitação = 100 rpm).	215
Figura V.7 – Ajuste dos modelos cinéticos de sorção aos resultados experimentais obtidos para a sorção do corante no carvão ativado comercial ($V_{sol} = 0,5 \text{ dm}^3$; $C_0 \approx 30,0 \text{ mg.dm}^{-3}$; sem alteração do pH inicial; $m_{sor} = 0,4023 \text{ g}$; $T = 40^\circ \text{ C}$; velocidade de agitação = 100 rpm).	217
Figura V.8 – Representação do ajuste dos modelos das cinéticas de sorção aos resultados experimentais obtidos durante a sorção do corante no carvão ativado comercial ($V_{sol} = 0,5 \text{ dm}^3$; $C_0 \approx 30,0 \text{ mg.dm}^{-3}$; sem alteração do pH inicial; $m_{sor} = 0,4023 \text{ g}$; $T = 40^\circ \text{ C}$; velocidade de agitação = 100 rpm).	217
Figura V.9 – Ajuste dos modelos das isotérmicas de <i>Langmuir</i> e de <i>Freundlich</i> aos resultados experimentais obtidos nos ensaios de equilíbrio de sorção do corante nas raspas <i>wet-blue</i> ($V_{sol} = 0,5 \text{ dm}^3$; sem alteração do pH inicial; $m_{sor} \approx 0,40 \text{ g}$; $T = 40^\circ \text{ C}$; velocidade de agitação = 100 rpm).	220

Figura V.10 – Representação do ajuste dos modelos das isotérmicas de <i>Langmuir</i> e de <i>Freundlich</i> aos resultados experimentais obtidos nos ensaios de equilíbrio de sorção do corante nas raspas <i>wet-blue</i> ($V_{sol} = 0,5 \text{ dm}^3$; sem alteração do pH inicial; $m_{sor} \approx 0,40 \text{ g}$; $T = 40^\circ \text{ C}$; velocidade de agitação = 100 rpm).	220
Figura V.11 – Ajuste dos modelos das isotérmicas de <i>Langmuir</i> e de <i>Freundlich</i> aos resultados experimentais obtidos nos ensaios de equilíbrio de sorção do corante no carvão ativado comercial ($V_{sol} = 0,5 \text{ dm}^3$; sem alteração do pH inicial; $m_{sor} \approx 0,40 \text{ g}$; $T = 40^\circ \text{ C}$; velocidade de agitação = 100 rpm).	221
Figura V.12 – Representação do ajuste dos modelos das isotérmicas de <i>Langmuir</i> e de <i>Freundlich</i> aos resultados experimentais obtidos nos ensaios de equilíbrio de sorção do corante no carvão ativado comercial ($V_{sol} = 0,5 \text{ dm}^3$; sem alteração do pH inicial; $m_{sor} \approx 0,40 \text{ g}$; $T = 40^\circ \text{ C}$; velocidade de agitação = 100 rpm).	222
Figura V.13 – Evolução da concentração de corante em solução durante a sorção nas raspas <i>wet-blue</i> para diferentes concentrações iniciais da solução de corante ($V_{sol} = 0,5 \text{ dm}^3$; sem alteração do pH inicial; $m_{sor} \approx 0,40 \text{ g}$; $T = 40^\circ \text{ C}$; velocidade de agitação = 100 rpm).	224
Figura V.14 – Representação das cinéticas de sorção do corante nas raspas <i>wet-blue</i> que melhor se ajustam aos resultados experimentais obtidos com diferentes concentrações iniciais da solução de corante ($V_{sol} = 0,5 \text{ dm}^3$; sem alteração do pH inicial; $m_{sor} \approx 0,40 \text{ g}$; $T = 40^\circ \text{ C}$; velocidade de agitação = 100 rpm).	224
Figura V.15 – Velocidades iniciais de sorção, h_0 , do corante nas raspas <i>wet-blue</i> para diferentes concentrações iniciais da solução de corante, C_0 , ($V_{sol} = 0,5 \text{ dm}^3$; sem alteração do pH inicial; $m_{sor} \approx 0,40 \text{ g}$; $T = 40^\circ \text{ C}$; velocidade de agitação = 100 rpm).	226
Figura V.16 – Evolução da concentração de corante em solução durante a sorção nas raspas <i>wet-blue</i> para diferentes quantidades de raspas <i>wet-blue</i> ($V_{sol} = 0,5 \text{ dm}^3$; $C_0 \approx 30,0 \text{ mg.dm}^{-3}$; sem alteração do pH inicial; $T = 40^\circ \text{ C}$; velocidade de agitação = 100 rpm).	228
Figura V.17 – Representação das cinéticas de sorção do corante nas raspas <i>wet-blue</i> que melhor se ajustam aos resultados experimentais obtidos com diferentes quantidades de raspas <i>wet-blue</i> ($V_{sol} = 0,5 \text{ dm}^3$; $C_0 \approx 30,0 \text{ mg.dm}^{-3}$; sem alteração do pH inicial; $T = 40^\circ \text{ C}$; velocidade de agitação = 100 rpm).	228
Figura V.18 – Evolução da concentração de corante em solução durante a sorção nas raspas <i>wet-blue</i> obtida a diferentes temperaturas ($V_{sol} = 0,5 \text{ dm}^3$; $C_0 \approx 30,0 \text{ mg.dm}^{-3}$; sem alteração do pH inicial; $m_{sor} \approx 0,40 \text{ g}$; velocidade de agitação = 100 rpm).	232
Figura V.19 – Representação das cinéticas de sorção do corante nas raspas <i>wet-blue</i> que melhor se ajustam aos resultados experimentais obtidos a diferentes temperaturas ($V_{sol} = 0,5 \text{ dm}^3$; $C_0 \approx 30,0 \text{ mg.dm}^{-3}$; sem alteração do pH inicial; $m_{sor} \approx 0,40 \text{ g}$; velocidade de agitação = 100 rpm).	232
Figura V.20 – Evolução da concentração de corante em solução durante a sorção no carvão ativado comercial obtida a diferentes temperaturas ($V_{sol} = 0,5 \text{ dm}^3$; $C_0 \approx 30,0 \text{ mg.dm}^{-3}$; sem alteração do pH inicial; $m_{sor} \approx 0,40 \text{ g}$; velocidade de agitação = 100 rpm).	235
Figura V.21 – Representação das cinéticas de sorção do corante no carvão ativado comercial que melhor se ajustam aos resultados experimentais obtidos a diferentes temperaturas ($V_{sol} = 0,5 \text{ dm}^3$; $C_0 \approx 30,0 \text{ mg.dm}^{-3}$; sem alteração do pH inicial; $m_{sor} \approx 0,40 \text{ g}$; velocidade de agitação = 100 rpm).	236

Figura V.22 – Representação da equação de <i>Van't Hoff</i> para determinar os parâmetros termodinâmicos ΔH° e ΔS° de sorção do corante nos sorventes raspas <i>wet-blue</i> e carvão ativado comercial ($V_{\text{sol}} = 0,5 \text{ dm}^3$; $C_0 \approx 30,0 \text{ mg.dm}^{-3}$; sem alteração do pH inicial; $m_{\text{sor}} \approx 0,40 \text{ g}$; velocidade de agitação = 100 rpm).....	239
Figura V.23 – Representação da equação de <i>Arrhenius</i> na forma linear para determinar a energia de ativação de sorção do corante nos sorventes raspas <i>wet-blue</i> e carvão ativado comercial ($V_{\text{sol}} = 0,5 \text{ dm}^3$; $C_0 \approx 30,0 \text{ mg.dm}^{-3}$; sem alteração do pH inicial; $m_{\text{sor}} \approx 0,40 \text{ g}$; velocidade de agitação = 100 rpm).....	240
Figura V.24 – Evolução da concentração de corante em solução durante a sorção nas raspas <i>wet-blue</i> obtida a diferentes velocidades de agitação ($V_{\text{sol}} = 0,5 \text{ dm}^3$; $C_0 \approx 30,0 \text{ mg.dm}^{-3}$; sem alteração do pH inicial; $m_{\text{sor}} \approx 0,40 \text{ g}$; $T = 40^\circ \text{ C}$).	242
Figura V.25 – Representação das cinéticas de sorção do corante nas raspas <i>wet-blue</i> que melhor se ajustam aos resultados experimentais obtidos a diferentes velocidades de agitação ($V_{\text{sol}} = 0,5 \text{ dm}^3$; $C_0 \approx 30,0 \text{ mg.dm}^{-3}$; sem alteração do pH inicial; $m_{\text{sor}} \approx 0,40 \text{ g}$; $T = 40^\circ \text{ C}$).....	242
Figura V.26 – Evolução da concentração de corante em solução durante a sorção no carvão ativado comercial obtida a diferentes velocidades de agitação ($V_{\text{sol}} = 0,5 \text{ dm}^3$; $C_0 \approx 30,0 \text{ mg.dm}^{-3}$; sem alteração do pH inicial; $m_{\text{sor}} \approx 0,40 \text{ g}$; $T = 40^\circ \text{ C}$).	245
Figura V.27 – Representação das cinéticas de sorção do corante no carvão ativado comercial que melhor se ajustam aos resultados experimentais obtidos a diferentes velocidades de agitação ($V_{\text{sol}} = 0,5 \text{ dm}^3$; $C_0 \approx 30,0 \text{ mg.dm}^{-3}$; sem alteração do pH inicial; $m_{\text{sor}} \approx 0,40 \text{ g}$; $T = 40^\circ \text{ C}$).....	246
Figura V.28 – Evolução da concentração de corante em solução durante a sorção nas raspas <i>wet-blue</i> obtida com soluções de corante a diferentes valores de pH ($V_{\text{sol}} = 0,5 \text{ dm}^3$; $C_0 \approx 30,0 \text{ mg.dm}^{-3}$; $m_{\text{sor}} \approx 0,40 \text{ g}$; $T = 40^\circ \text{ C}$; velocidade de agitação = 100 rpm).	249
Figura V.29 – Representação das cinéticas de sorção do corante nas raspas <i>wet-blue</i> que melhor se ajustam aos resultados experimentais obtidos com soluções de corante a diferentes valores de pH ($V_{\text{sol}} = 0,5 \text{ dm}^3$; $C_0 \approx 30,0 \text{ mg.dm}^{-3}$; $m_{\text{sor}} \approx 0,40 \text{ g}$; $T = 40^\circ \text{ C}$; velocidade de agitação = 100 rpm).....	249
Figura V.30 – Relação entre pH inicial da solução e pH final da solução durante a sorção do corante nas raspas <i>wet-blue</i> ($V_{\text{sol}} = 0,5 \text{ dm}^3$; $C_0 \approx 30,0 \text{ mg.dm}^{-3}$; $m_{\text{sor}} \approx 0,40 \text{ g}$; $T = 40^\circ \text{ C}$; velocidade de agitação = 100 rpm).....	251

Índice de Tabelas

Tabela 1 – Resíduos sólidos, efluentes líquidos e efluentes gasosos produzidos ao longo do processo produtivo da Indústria de Curtumes (Silva N. , 2009).....	13
Tabela 2 – Classificação dos resíduos sólidos resultantes do processo industrial de curtume ao crómio de acordo com os códigos LER apresentados na Portaria n.º 209/2004, de 3 de março.....	17
Tabela 3 – Classificação dos efluentes líquidos resultantes do processo industrial de curtume ao crómio de acordo com os códigos LER apresentados na Portaria n.º 209/2004, de 3 de março.....	17
Tabela 4 – Valores dos parâmetros de descarga das águas residuais do setor dos curtumes (em g.m ⁻³), aplicáveis no Concelho de Alcanena	18
Tabela 5 – Principais poluentes (Silva N. , 2009) e respetivos potenciais impactes ambientais de cada fase da Indústria de Curtumes.	20
Tabela 6 – Possibilidades de aproveitamento e destino final dos resíduos sólidos provenientes do processo produtivo da Indústria de Curtumes (Silva N. , 2009).....	23
Tabela 7 – Classificação dos corantes de acordo com o modo como são fixados à fibra nos processos de tingimento (adaptado de (Guaratini & Zanoni, 2000), (Gupta & Suhas, 2009) e de (Luís, 2009)).	30
Tabela 8 – Capacidades máximas de sorção, q_m (mg.g ⁻¹), de sorventes de baixo custo usados na remoção de corantes reativos ((Crini, 2008); (Gupta & Suhas, 2009)).	55
Tabela 9 – Comparação das capacidades máximas de sorção (q_m em mg.g ⁻¹) entre os sorventes obtidos a partir dos resíduos sólidos da Indústria de Curtumes e carvão ativado comercial (CAC).	57
Tabela 10 – Os dois modelos das isotérmicas de equilíbrio de sorção ((Ho, Porter, & Mckay, 2002); (Crini, 2005); (Babalola, Babarinde, Oninla, & Popoola, 2008); (Crini & Badot, 2008); (Rocha, Nascimento, Campos, Silva, & Duarte, 2012)) usados neste trabalho.	68
Tabela 11 – Os três modelos cinéticos ((Ho & Mckay, 2004); (Ho S. Y., 2006); (Crini & Badot, 2008); (Pinzón-Bedoya & V., 2009); (Qiu, LV, Pan, Zhang, Zhang, & Zhang, 2009)) e o modelo de difusão ((Mori & Cassella, 2009); (Zheng, Liu, Zheng, Liang, & Liu, 2009); (Gottipati & Mishra, 2010); (Rocha, Nascimento, Campos, Silva, & Duarte, 2012); (Martins, Schimmel, Santos, & Silva, 2013)) usados neste trabalho.	73
Tabela 12 – Parâmetros estatísticos e funções erro para comparação do ajuste dos modelos cinéticos de sorção e do ajuste das isotérmicas de equilíbrio de sorção aos resultados experimentais ((Ho, Ng, & Mckay, 2000); (Ho, Porter, & Mckay, 2002); (Cheng, et al., 2008); (Boparai, Joseph, & O'Carroll, 2011); (Gottipati & Mishra, 2010); (Martins, Schimmel, Santos, & Silva, 2013)).	78
Tabela 13 – Propriedades físicas do carvão ativado comercial.	80
Tabela 14 – Características químicas das raspas <i>wet-blue</i>	80
Tabela 15 – Características químicas das raspas <i>wet-white</i>	81
Tabela 16 – Planeamento e apresentação das condições dos ensaios realizados para estudar os fatores que influenciam a sorção do corante nas raspas <i>wet-blue</i> e no carvão ativado comercial. ..	85

Tabela 17 – Constantes de cada modelo para cada um dos sorventes ($V_{\text{sol}} = 0,5 \text{ dm}^3$; $C_0 \approx 30,0 \text{ mg.dm}^{-3}$; sem alteração do pH inicial; $m_{\text{sor}} \approx 0,40 \text{ g}$; $T = 40^\circ \text{ C}$; velocidade de agitação = 100 rpm).....	88
Tabela 18 – Resultados da eficiência de remoção do corante pelos sorventes raspas <i>wet-blue</i> , raspas <i>wet-white</i> , canhão (pelo) e carvão ativado comercial ($V_{\text{sol}} = 0,5 \text{ dm}^3$; $C_0 \approx 30,0 \text{ mg.dm}^{-3}$; sem alteração do pH inicial; $m_{\text{sor}} \approx 0,40 \text{ g}$; $T = 40^\circ \text{ C}$; velocidade de agitação = 100 rpm).....	96
Tabela 19 – Equações dos modelos das isotérmicas de <i>Langmuir</i> e de <i>Freundlich</i> , ajustados aos resultados experimentais obtidos nos ensaios de equilíbrio de sorção do corante nas raspas <i>wet-blue</i> e no carvão ativado comercial, e respetivos parâmetros.....	99
Tabela II.1 – Caracterização dos coeficientes de correlação da curva de calibração (Brito, Amarante, Polese, & Ribeiro, 2003).....	158
Tabela II.2 – Planificação dos ensaios de robustez de acordo com o Teste de YOUNDEN (Relacre - Associação de Laboratórios Acreditados de Portugal, 2000).....	176
Tabela III.1 – Soluções padrão e respetivos valores de pH.	180
Tabela III.2 – Preparação dos padrões para determinar a reta de calibração.....	184
Tabela III.3 – Valores dos fatores de estudo em cada ensaio de robustez do primeiro conjunto de ensaios.....	186
Tabela III.4 – Valores dos fatores de estudo em cada ensaio de robustez do segundo conjunto de ensaios.....	187
Tabela IV.1 – Valores de absorvância obtidos para a construção da curva ou reta de calibração do corante reativo <i>INDACID BLUE NAVY HER</i>	190
Tabela IV.2 – Valores de absorvância dos padrões P1 e P16 e respetivas variâncias, tendo em conta a realização de três réplicas, isto é, três leituras da absorvância de cada padrão.....	194
Tabela IV.3 – Resultados do Teste de Mandel admitindo que a função de calibração é linear ($\text{Abs} = 0,0105 [\text{Padrão}] + 0,0007$).	195
Tabela IV.4 – Resultados do Teste de Mandel admitindo que a função de calibração é polinomial, isto é, que se ajusta a uma função quadrática (polinómio de 2.º grau). ($\text{Abs} = -0,000001 [\text{Padrão}]^2 + 0,010574 [\text{Padrão}] + 0,000365$).....	196
Tabela IV.5 – Parâmetros para avaliação do limite de deteção (LD) e do limite de quantificação (LQ).	198
Tabela IV.6 – Os erros ou incertezas dos equipamentos de medição utilizados para preparar os padrões usados na construção das retas de calibração.....	201
Tabela IV.7 – Retas de calibração das sete preparações diferentes dos dezasseis padrões.....	202
Tabela IV.9 – Valores de absorvância do padrão P6, fazendo variar o <i>operador</i> (DD e LS) e o <i>tempo</i> (15 dias), utilizadas na determinação da precisão intermédia.....	205
Tabela IV.10 – Outros parâmetros para avaliação da precisão intermédia do método analítico. .	205
Tabela IV.11 – Seis retas de calibração do padrão de corante reativo <i>INDACID BLUE NAVY HER</i> obtidas por leitura dos valores de absorvância dos mesmos dezasseis padrões ao longo de 16 dias.	206

Tabela IV.12 – Valores de absorvância, de concentração e do efeito de cada fator de estudo sobre o método analítico do primeiro conjunto de quatro ensaios de robustez.....	207
Tabela IV.13 – Valores de absorvância, de concentração e do efeito de cada fator de estudo sobre o método analítico do segundo conjunto de quatro ensaios de robustez.....	207
Tabela V.1 – Evolução da quantidade de corante sorvido por unidade de massa de raspas <i>wet-blue</i> ($V_{\text{sol}} = 0,5 \text{ dm}^3$; $C_0 \approx 30,0 \text{ mg.dm}^{-3}$; sem alteração do pH inicial; $m_{\text{sor}} = 0,4018 \text{ g}$; $T = 40^\circ \text{ C}$; velocidade de agitação = 100 rpm).....	210
Tabela V.2 – Evolução da quantidade de corante sorvido por unidade de massa de raspas <i>wet-white</i> ($V_{\text{sol}} = 0,5 \text{ dm}^3$; $C_0 \approx 30,0 \text{ mg.dm}^{-3}$; sem alteração do pH inicial; $m_{\text{sor}} = 0,4021 \text{ g}$; $T = 40^\circ \text{ C}$; velocidade de agitação = 100 rpm).....	212
Tabela V.3 – Evolução da quantidade de corante sorvido por unidade de massa de canhão (pelo) ($V_{\text{sol}} = 0,5 \text{ dm}^3$; $C_0 \approx 30,0 \text{ mg.dm}^{-3}$; sem alteração do pH inicial; $m_{\text{sor}} = 0,4022 \text{ g}$; $T = 40^\circ \text{ C}$; velocidade de agitação = 100 rpm).....	214
Tabela V.4 – Evolução da quantidade de corante sorvido por unidade de massa de carvão ativado comercial ($V_{\text{sol}} = 0,5 \text{ dm}^3$; $C_0 \approx 30,0 \text{ mg.dm}^{-3}$; sem alteração do pH inicial; $m_{\text{sor}} = 0,4023 \text{ g}$; $T = 40^\circ \text{ C}$; velocidade de agitação = 100 rpm).....	216
Tabela V.5 – Formas lineares dos modelos cinéticos de pseudo-primeira ordem, pseudo-segunda ordem e <i>Elovich</i> e do modelo de difusão intrapartícula, obtidas após o ajuste aos resultados experimentais dos ensaios de sorção do corante nos sorventes raspas <i>wet-blue</i> , raspas <i>wet-white</i> , canhão (pelo) e carvão ativado comercial, e os respectivos coeficientes de correlação.	218
Tabela V.6 – Parâmetros estatísticos (r^2 ; s^2 ; χ^2 ; MDPM e AAD (%)) determinados para cada modelo que foi ajustado aos resultados experimentais da sorção do corante em cada sorvente: raspas <i>wet-blue</i> , raspas <i>wet-white</i> , canhão (pelo) e carvão ativado comercial ($V_{\text{sol}} = 0,5 \text{ dm}^3$; $C_0 \approx 30,0 \text{ mg.dm}^{-3}$; sem alteração do pH inicial; $m_{\text{sor}} \approx 0,40 \text{ g}$; $T = 40^\circ \text{ C}$; velocidade de agitação = 100 rpm).	218
Tabela V.7 – Valores experimentais obtidos nos ensaios de equilíbrio de sorção do corante nas raspas <i>wet-blue</i> ($V_{\text{sol}} = 0,5 \text{ dm}^3$; sem alteração do pH inicial; $m_{\text{sor}} \approx 0,40 \text{ g}$; $T = 40^\circ \text{ C}$; velocidade de agitação = 100 rpm).	219
Tabela V.8 – Valores experimentais obtidos nos ensaios de equilíbrio de sorção do corante no carvão ativado comercial ($V_{\text{sol}} = 0,5 \text{ dm}^3$; sem alteração do pH inicial; $m_{\text{sor}} \approx 0,40 \text{ g}$; $T = 40^\circ \text{ C}$; velocidade de agitação = 100 rpm).....	221
Tabela V.9 – Parâmetros estatísticos e funções erro (r^2 ; χ^2 ; SAE; ARE; AAD (%) e HYBRD) determinados para cada modelo de isotérmica de equilíbrio de sorção e sorvente (raspas <i>wet-blue</i> e carvão ativado comercial).....	222
Tabela V.10 – Valores experimentais da sorção do corante nas raspas <i>wet-blue</i> para diferentes concentrações iniciais da solução de corante ($V_{\text{sol}} = 0,5 \text{ dm}^3$; sem alteração do pH inicial; $m_{\text{sor}} \approx 0,40 \text{ g}$; $T = 40^\circ \text{ C}$; velocidade de agitação = 100 rpm).	223
Tabela V.11 – Constantes de cada modelo que foi ajustado aos resultados experimentais obtidos no estudo do efeito da concentração inicial da solução de corante na sorção com as raspas <i>wet-blue</i> ($V_{\text{sol}} = 0,5 \text{ dm}^3$; sem alteração do pH inicial; $m_{\text{sor}} \approx 0,40 \text{ g}$; $T = 40^\circ \text{ C}$; velocidade de agitação = 100 rpm).	225

Tabela V.12 – Valores de s , RSD (%) e eficiência de sorção obtidos com os resultados experimentais relativos ao estudo do efeito da concentração inicial da solução de corante na sorção com as raspas <i>wet-blue</i> ($V_{sol} = 0,5 \text{ dm}^3$; sem alteração do pH inicial; $m_{sor} \approx 0,40 \text{ g}$; $T = 40^\circ \text{ C}$; velocidade de agitação = 100 rpm).....	225
Tabela V.13 – Parâmetros estatísticos (s^2 , χ^2 , MDPM e AAD (%)) determinados para cada modelo que foi ajustado aos resultados experimentais obtidos no estudo do efeito da concentração inicial da solução de corante na sorção com as raspas <i>wet-blue</i> ($V_{sol} = 0,5 \text{ dm}^3$; sem alteração do pH inicial; $m_{sor} \approx 0,40 \text{ g}$; $T = 40^\circ \text{ C}$; velocidade de agitação = 100 rpm).....	226
Tabela V.14 – Valores experimentais da sorção do corante nas raspas <i>wet-blue</i> para diferentes quantidades de sorvente ($V_{sol} = 0,5 \text{ dm}^3$; $C_0 \approx 30,0 \text{ mg.dm}^{-3}$; sem alteração do pH inicial; $T = 40^\circ \text{ C}$; velocidade de agitação = 100 rpm).....	227
Tabela V.15 – Constantes de cada modelo que foi ajustado aos resultados experimentais obtidos no estudo do efeito da quantidade de raspas <i>wet-blue</i> ($V_{sol} = 0,5 \text{ dm}^3$; $C_0 \approx 30,0 \text{ mg.dm}^{-3}$; sem alteração do pH inicial; $T = 40^\circ \text{ C}$; velocidade de agitação = 100 rpm).....	229
Tabela V.16 – Valores de s , RSD (%) e eficiência de sorção obtidos com os resultados experimentais relativos ao estudo do efeito da quantidade de raspas <i>wet-blue</i> ($V_{sol} = 0,5 \text{ dm}^3$; $C_0 \approx 30,0 \text{ mg.dm}^{-3}$; sem alteração do pH inicial; $T = 40^\circ \text{ C}$; velocidade de agitação = 100 rpm).....	229
Tabela V.17 – Parâmetros estatísticos (s^2 , χ^2 , MDPM e AAD (%)) determinados para cada modelo que foi ajustado aos resultados experimentais obtidos no estudo do efeito da quantidade de raspas <i>wet-blue</i> ($V_{sol} = 0,5 \text{ dm}^3$; $C_0 \approx 30,0 \text{ mg.dm}^{-3}$; sem alteração do pH inicial; $T = 40^\circ \text{ C}$; velocidade de agitação = 100 rpm).....	230
Tabela V.18 – Valores experimentais da sorção do corante nas raspas <i>wet-blue</i> a diferentes temperaturas ($V_{sol} = 0,5 \text{ dm}^3$; $C_0 \approx 30,0 \text{ mg.dm}^{-3}$; sem alteração do pH inicial; $m_{sor} \approx 0,40 \text{ g}$; velocidade de agitação = 100 rpm).....	231
Tabela V.19 – Constantes de cada modelo que foi ajustado aos resultados experimentais obtidos no estudo do efeito da temperatura na sorção com as raspas <i>wet-blue</i> ($V_{sol} = 0,5 \text{ dm}^3$; $C_0 \approx 30,0 \text{ mg.dm}^{-3}$; sem alteração do pH inicial; $m_{sor} \approx 0,40 \text{ g}$; velocidade de agitação = 100 rpm).....	233
Tabela V.20 – Valores de s , RSD (%) e eficiência de sorção obtidos com os resultados experimentais relativos ao estudo do efeito da temperatura na sorção com as raspas <i>wet-blue</i> ($V_{sol} = 0,5 \text{ dm}^3$; $C_0 \approx 30,0 \text{ mg.dm}^{-3}$; sem alteração do pH inicial; $m_{sor} \approx 0,40 \text{ g}$; velocidade de agitação = 100 rpm).....	233
Tabela V.21 – Parâmetros estatísticos (s^2 , χ^2 , MDPM e AAD (%)) determinados para cada modelo que foi ajustado aos resultados experimentais obtidos no estudo do efeito da temperatura na sorção com as raspas <i>wet-blue</i> ($V_{sol} = 0,5 \text{ dm}^3$; $C_0 \approx 30,0 \text{ mg.dm}^{-3}$; sem alteração do pH inicial; $m_{sor} \approx 0,40 \text{ g}$; velocidade de agitação = 100 rpm).....	234
Tabela V.22 – Valores experimentais da sorção do corante no carvão ativado comercial a diferentes temperaturas ($V_{sol} = 0,5 \text{ dm}^3$; $C_0 \approx 30,0 \text{ mg.dm}^{-3}$; sem alteração do pH inicial; $m_{sor} \approx 0,40 \text{ g}$; velocidade de agitação = 100 rpm).....	235
Tabela V.23 – Constantes de cada modelo que foi ajustado aos resultados experimentais obtidos no estudo do efeito da temperatura na sorção com o carvão ativado comercial ($V_{sol} = 0,5 \text{ dm}^3$; $C_0 \approx 30,0 \text{ mg.dm}^{-3}$; sem alteração do pH inicial; $m_{sor} \approx 0,40 \text{ g}$; velocidade de agitação = 100 rpm).....	236

Tabela V.24 – Valores de s , RSD (%) e eficiência de sorção obtidos com os resultados experimentais relativos ao estudo do efeito da temperatura na sorção com o carvão ativado comercial ($V_{sol} = 0,5 \text{ dm}^3$; $C_0 \approx 30,0 \text{ mg.dm}^{-3}$; sem alteração do pH inicial; $m_{sor} \approx 0,40 \text{ g}$; velocidade de agitação = 100 rpm).....	237
Tabela V.25 – Parâmetros estatísticos (s^2 , χ^2 , MDPM e AAD (%)) determinados para cada modelo que foi ajustado aos resultados experimentais obtidos no estudo do efeito da temperatura na sorção com o carvão ativado comercial ($V_{sol} = 0,5 \text{ dm}^3$; $C_0 \approx 30,0 \text{ mg.dm}^{-3}$; sem alteração do pH inicial; $m_{sor} \approx 0,40 \text{ g}$; velocidade de agitação = 100 rpm).....	237
Tabela V.26 – Valores experimentais usados na determinação dos parâmetros termodinâmicos para a sorção do corante nas raspas <i>wet-blue</i> ($V_{sol} = 0,5 \text{ dm}^3$; $C_0 \approx 30,0 \text{ mg.dm}^{-3}$; sem alteração do pH inicial; $m_{sor} \approx 0,40 \text{ g}$; velocidade de agitação = 100 rpm).....	238
Tabela V.27 – Valores experimentais usados na determinação dos parâmetros termodinâmicos para a sorção do corante no carvão ativado comercial ($V_{sol} = 0,5 \text{ dm}^3$; $C_0 \approx 30,0 \text{ mg.dm}^{-3}$; sem alteração do pH inicial; $m_{sor} \approx 0,40 \text{ g}$; velocidade de agitação = 100 rpm).....	238
Tabela V.28 – Parâmetros termodinâmicos para a sorção do corante nas raspas <i>wet-blue</i> ($V_{sol} = 0,5 \text{ dm}^3$; $C_0 \approx 30,0 \text{ mg.dm}^{-3}$; sem alteração do pH inicial; $m_{sor} \approx 0,40 \text{ g}$; velocidade de agitação = 100 rpm).....	239
Tabela V.29 – Parâmetros termodinâmicos para a sorção do corante no carvão ativado comercial ($V_{sol} = 0,5 \text{ dm}^3$; $C_0 \approx 30,0 \text{ mg.dm}^{-3}$; sem alteração do pH inicial; $m_{sor} \approx 0,40 \text{ g}$; velocidade de agitação = 100 rpm).....	240
Tabela V.30 – Valores experimentais da sorção do corante nas raspas <i>wet-blue</i> a diferentes velocidades de agitação ($V_{sol} = 0,5 \text{ dm}^3$; $C_0 \approx 30,0 \text{ mg.dm}^{-3}$; sem alteração do pH inicial; $m_{sor} \approx 0,40 \text{ g}$; $T = 40^\circ \text{ C}$).....	241
Tabela V.31 – Constantes de cada modelo que foi ajustado aos resultados experimentais obtidos no estudo do efeito da velocidade de agitação na sorção com as raspas <i>wet-blue</i> ($V_{sol} = 0,5 \text{ dm}^3$; $C_0 \approx 30,0 \text{ mg.dm}^{-3}$; sem alteração do pH inicial; $m_{sor} \approx 0,40 \text{ g}$; $T = 40^\circ \text{ C}$).....	243
Tabela V.32 – Valores de s , RSD (%) e eficiência de sorção obtidos com os resultados experimentais relativos ao estudo do efeito da velocidade de agitação na sorção com as raspas <i>wet-blue</i> ($V_{sol} = 0,5 \text{ dm}^3$; $C_0 \approx 30,0 \text{ mg.dm}^{-3}$; sem alteração do pH inicial; $m_{sor} \approx 0,40 \text{ g}$; $T = 40^\circ \text{ C}$).....	243
Tabela V.33 – Parâmetros estatísticos (s^2 , χ^2 , MDPM e AAD (%)) determinados para cada modelo que foi ajustado aos resultados experimentais obtidos no estudo do efeito da velocidade de agitação na sorção com as raspas <i>wet-blue</i> ($V_{sol} = 0,5 \text{ dm}^3$; $C_0 \approx 30,0 \text{ mg.dm}^{-3}$; sem alteração do pH inicial; $m_{sor} \approx 0,40 \text{ g}$; $T = 40^\circ \text{ C}$).....	244
Tabela V.34 – Valores experimentais da sorção do corante no carvão ativado comercial a diferentes velocidades de agitação ($V_{sol} = 0,5 \text{ dm}^3$; $C_0 \approx 30,0 \text{ mg.dm}^{-3}$; sem alteração do pH inicial; $m_{sor} \approx 0,40 \text{ g}$; $T = 40^\circ \text{ C}$).....	245
Tabela V.35 – Constantes de cada modelo que foi ajustado aos resultados experimentais obtidos no estudo do efeito da velocidade de agitação na sorção com o carvão ativado comercial ($V_{sol} = 0,5 \text{ dm}^3$; $C_0 \approx 30,0 \text{ mg.dm}^{-3}$; sem alteração do pH inicial; $m_{sor} \approx 0,40 \text{ g}$; $T = 40^\circ \text{ C}$).....	246
Tabela V.36 – Valores de s , RSD (%) e eficiência de sorção obtidos com os resultados experimentais relativos ao estudo do efeito da velocidade de agitação na sorção com o carvão	

ativado comercial ($V_{\text{sol}} = 0,5 \text{ dm}^3$; $C_0 \approx 30,0 \text{ mg.dm}^{-3}$; sem alteração do pH inicial; $m_{\text{sor}} \approx 0,40 \text{ g}$; $T = 40^\circ \text{ C}$).	247
Tabela V.37 – Parâmetros estatísticos (s^2 , χ^2 , MDPM e AAD (%)) determinados para cada modelo que foi ajustado aos resultados experimentais obtidos no estudo do efeito da velocidade de agitação na sorção com o carvão ativado comercial ($V_{\text{sol}} = 0,5 \text{ dm}^3$; $C_0 \approx 30,0 \text{ mg.dm}^{-3}$; sem alteração do pH inicial; $m_{\text{sor}} \approx 0,40 \text{ g}$; $T = 40^\circ \text{ C}$).	247
Tabela V.38 – Valores experimentais da sorção de corante nas raspas <i>wet-blue</i> em soluções de corante com diferentes valores de pH ($V_{\text{sol}} = 0,5 \text{ dm}^3$; $C_0 \approx 30,0 \text{ mg.dm}^{-3}$; $m_{\text{sor}} \approx 0,40 \text{ g}$; $T = 40^\circ \text{ C}$; velocidade de agitação = 100 rpm).....	248
Tabela V.40 – Valores de s , RSD (%) e eficiência de sorção obtidos com os resultados experimentais relativos ao estudo do efeito do pH inicial da solução na sorção com as raspas <i>wet-blue</i> ($V_{\text{sol}} = 0,5 \text{ dm}^3$; $C_0 \approx 30,0 \text{ mg.dm}^{-3}$; $m_{\text{sor}} \approx 0,40 \text{ g}$; $T = 40^\circ \text{ C}$; velocidade de agitação = 100 rpm).....	250
Tabela V.41 – Parâmetros estatísticos (s^2 , χ^2 , MDPM e AAD (%)) determinados para cada modelo que foi ajustado aos resultados experimentais obtidos no estudo do efeito do pH inicial da solução na sorção com as raspas <i>wet-blue</i> ($V_{\text{sol}} = 0,5 \text{ dm}^3$; $C_0 \approx 30,0 \text{ mg.dm}^{-3}$; $m_{\text{sor}} \approx 0,40 \text{ g}$; $T = 40^\circ \text{ C}$; velocidade de agitação = 100 rpm).....	251
Tabela V.42 – Resultados do processo de sorção do corante presente nas amostras de efluentes de tingimento reais com os sorventes raspas <i>wet-blue</i> e carvão ativado comercial ($V_{\text{amostra}} = 0,5 \text{ dm}^3$; $T = 40^\circ \text{ C}$; velocidade de agitação = 100 rpm).....	252
Tabela V.43 – Resultados do processo de sorção do corante presente nas amostras de efluentes de tingimento reais com as raspas <i>wet-blue</i> ($V_{\text{amostra}} = 0,5 \text{ dm}^3$; $T = 40^\circ \text{ C}$; velocidade de agitação = 100 rpm), após diminuição dos valores de pH das amostras.....	252
Tabela VII.1 – Resultados das análises químicas às soluções aquosas de corante antes e após os ensaios de sorção com os sorventes raspas <i>wet-blue</i> e carvão ativado comercial.....	258
Tabela VII.2 – Resultados das análises químicas às amostras de efluentes de tingimento reais antes e após os ensaios de sorção com os sorventes raspas <i>wet-blue</i> e carvão ativado comercial.....	258

Lista de Siglas

A₀	Fator pré-exponencial independente da temperatura da equação de <i>Arrhenius</i>	(g.mg ⁻¹ .min ⁻¹)
Abs	Absorvância	
$\overline{\text{Abs}}$	Absorvância média	
C	Concentração de sorvato na fase líquida	(mg.dm ⁻³) ou (mg/L)
C₀	Concentração inicial de sorvato na fase líquida	(mg.dm ⁻³) ou (mg/L)
C_e ou C_{e,solução}	Concentração de sorvato na fase líquida em equilíbrio com a sua concentração na superfície do sorvente	(mg.dm ⁻³) ou (mg/L)
C_{e,sorvente}	Concentração de sorvato na fase sólida (sorvente) no equilíbrio	(mg.dm ⁻³) ou (mg/L)
C_f	Concentração final de sorvato na fase líquida	(mg.dm ⁻³) ou (mg/L)
CV (%)	Coefficiente de variação	
CV_m (%)	Coefficiente de variação do método analítico	
E_a	Energia de ativação	(kJ.mol ⁻¹)
h₀	Velocidade inicial de sorção do modelo cinético de pseudo-segunda ordem	(mg.g ⁻¹ .min ⁻¹)
I	Constante ou parâmetro relacionado com a espessura da camada limite de fluido que envolve as partículas de sorvente	(mg.g ⁻¹)
k_{sor}	Constante de velocidade de sorção	(min ⁻¹)
k_{in}	Constante de velocidade de difusão intrapartícula	(mg.g ⁻¹ .min ^{-1/2})
k₁	Constante de velocidade de sorção de pseudo-primeira ordem	(min ⁻¹)
k₂	Constante de velocidade de sorção de pseudo-segunda ordem	(mg.g ⁻¹ .min ⁻¹)
K	Constante de equilíbrio de sorção	
K_L	Constante de sorção de <i>Langmuir</i>	(dm ³ .mg ⁻¹)
K_F	Constante de sorção de <i>Freundlich</i> , relacionada com a capacidade de sorção	((mg.g ⁻¹).(dm ³ .mg ⁻¹) ^{1/n})
m_{sor}	Massa de sorvente	(g)

n	Constante de sorção de <i>Freundlich</i> , relacionada com a intensidade de sorção	
pH_e	pH da fase fluida no equilíbrio de sorção	
q	Massa de sorvato sorvida por unidade de massa de sorvente <i>ou</i> quantidade de sorvato na fase sólida	(mg.g ⁻¹)
q_e	Massa de sorvato sorvida por unidade de massa de sorvente no equilíbrio <i>ou</i> quantidade de sorvato na fase sólida no equilíbrio	(mg.g ⁻¹)
q_{e exp}	Massa de sorvato sorvida por unidade de massa de sorvente no equilíbrio <i>ou</i> quantidade de sorvato na fase sólida no equilíbrio obtida experimentalmente	(mg.g ⁻¹)
q_m ou Q_{máx}	Massa de sorvato sorvida por unidade de massa de sorvente, formando uma monocamada completa na sua superfície	(mg.g ⁻¹)
q_t	Massa de sorvato sorvida por unidade de massa de sorvente no instante <i>t</i> <i>ou</i> quantidade de sorvato na fase sólida no instante <i>t</i>	(mg.g ⁻¹)
R	Constante universal dos gases perfeitos	(8,314 J.mol ⁻¹ .K ⁻¹)
R_L	Fator de separação adimensional <i>ou</i> parâmetro de equilíbrio	
R² ou r²	Coefficiente de correlação linear	
RSD (%)	Estimativa do desvio padrão relativo	
s	Estimativa do desvio padrão absoluto	
s²	Variância	
S_a	Desvio padrão da ordenada na origem a	
S_b	Desvio padrão do declive b	
S_i (T.O.)	Desvio padrão de precisão intermédia relativo, fazendo variar o tempo e o operador	
S_m	Desvio padrão do método analítico	
S_{y/x}	Desvio padrão residual da reta de regressão	
t	Tempo	(min. ou h)
T	Temperatura	(K ou °C)
V_{sol}	Volume da solução	(dm ³)
α	Velocidade inicial de sorção do modelo de <i>Elovich</i>	(mg.g ⁻¹ .min ⁻¹)
β	Constante do modelo de <i>Elovich</i> , relacionada com a	(g.mg ⁻¹)

extensão da cobertura da superfície de sorvente e com a energia de ativação da sorção química

χ^2	<i>Chi</i> -quadrado (coeficiente de correlação não linear)	
λ	Comprimento de onda	(nm)
ΔG°	Variação da energia livre de <i>Gibbs</i>	(kJ.mol ⁻¹)
ΔH°	Variação de entalpia	(kJ.mol ⁻¹)
ΔS°	Variação de entropia	(kJ.mol ⁻¹ .K ⁻¹)
AAD (%)	Percentagem do Desvio Médio Absoluto	(%)
AOX	Compostos Orgânicos Halogenados	
APIC	Associação Portuguesa dos Industriais de Curtumes	
ARE	Média Relativa do Erro	
AUSTRA	Associação dos Utilizadores do Sistema de Tratamento de Águas Residuais de Alcanena	
CAE	Classificação das Atividades Económicas	
CBO	Carência Bioquímica de Oxigénio	(mg O ₂ .dm ⁻³)
COVs	Compostos Orgânicos Voláteis	
CQO	Carência Química de Oxigénio	(mg O ₂ .dm ⁻³)
CTIC	Centro Tecnológico das Indústrias do Couro	
ESTG	Escola Superior de Tecnologia e Gestão de Leiria	
ETAR	Estação de Tratamento de Águas Residuais	
HYBRD	Função Erro Fracionário Composto	
IAPMEI	Instituto de Apoio às Pequenas e Médias Empresas	
INETI	Instituto Nacional de Engenharia e Tecnologia Industrial	
IPQ	Instituto Português da Qualidade	
ISO	Organismo Internacional de Normalização / Padronização	
LD	Limite de Detecção	
LER	Lista Europeia dos Resíduos	
LQ	Limite de Quantificação	
MTD	Melhores Tecnologias Disponíveis	
POAs	Processos de Oxidação Avançada	
PDPM	Percentagem do Desvio Padrão de Marquardt	
PE	Procedimento de Ensaio	
P. I.	Ponto Isoelétrico da Pele	
PME's	Pequenas e Médias Empresas	

SAE	Soma dos Erros Absolutos	
SIRECRO	Sistema de Recuperação do Crómio	
SST	Sólidos Suspensos Totais	(mg.dm ⁻³)
ST	Sólidos Totais	(mg.dm ⁻³)
UPI	Unidade de Pré-Tratamento de Efluentes Industriais	
UV	Ultravioleta	

Índice

DEDICATÓRIA	I
AGRADECIMENTOS.....	III
RESUMO	V
ABSTRACT	VII
ÍNDICE DE FIGURAS	IX
ÍNDICE DE TABELAS	XIII
LISTA DE SIGLAS	XIX
ÍNDICE	XXIII
1. INTRODUÇÃO	1
1.1 OBJETIVOS	2
1.2 ATIVIDADES DESENVOLVIDAS NO ESTÁGIO	3
1.3 APRESENTAÇÃO DO CTIC.....	4
2. INDÚSTRIA DE CURTUMES	5
2.1 EVOLUÇÃO HISTÓRICA DO PROCESSO DE CURTUME	5
2.2 CARACTERIZAÇÃO DA INDÚSTRIA DE CURTUMES EM PORTUGAL E EM ALCANENA	6
2.3 A PELE.....	7
2.3.1 ESTRUTURA DA PELE	7
2.3.2 FIBRAS DE COLAGÉNIO.....	9
2.3.3 PONTO ISOELÉTRICO DA PELE (P. I.)	10
2.4 DESCRIÇÃO DO PROCESSO PRODUTIVO DA INDÚSTRIA DE CURTUMES	11
2.4.1 TINGIMENTO	12
2.5 LEGISLAÇÃO APLICÁVEL À DEPOSIÇÃO DE RESÍDUOS SÓLIDOS E À DESCARGA DE EFLUENTES LÍQUIDOS PARA O SETOR DOS CURTUMES	16
3. TRATAMENTO DOS RESÍDUOS SÓLIDOS E EFLUENTES LÍQUIDOS PRODUZIDOS NA INDÚSTRIA DE CURTUMES.....	19
3.1 PRINCIPAIS IMPACTES AMBIENTAIS CAUSADOS PELA INDÚSTRIA DE CURTUMES.....	19
3.2 ESTADO DE ARTE.....	22
3.2.1 PROCESSOS DE TRATAMENTO E/OU APROVEITAMENTO DOS RESÍDUOS SÓLIDOS DA INDÚSTRIA DE CURTUMES.....	22
3.2.2 PROCESSOS DE TRATAMENTO DOS EFLUENTES LÍQUIDOS DA INDÚSTRIA DE CURTUMES.....	23
3.2.3 NOVAS TECNOLOGIAS NA GESTÃO DE EFLUENTES LÍQUIDOS E DE RESÍDUOS SÓLIDOS DA INDÚSTRIA DE CURTUMES.....	25
4. CORANTES.....	27
4.1 CORANTES	27

4.2	FIXAÇÃO DOS CORANTES	28
4.3	CLASSIFICAÇÃO DOS CORANTES	29
4.4	CORANTES REATIVOS	31
4.4.1	ESTRUTURA DOS CORANTES REATIVOS	31
4.4.1.1	GRUPO CROMÓFORO	32
4.4.1.2	GRUPO SOLUBILIZANTE	32
4.4.1.3	GRUPO REATIVO	33
4.4.2	TINGIMENTO COM CORANTES REATIVOS	35
4.5	TOXICIDADE	39
4.5.1	ASPETOS TOXICOLÓGICOS NA SAÚDE HUMANA	39
4.5.2	ASPETOS ECOLÓGICOS	40
4.6	TECNOLOGIAS DISPONÍVEIS PARA REMOVER CORANTES DOS EFLUENTES LÍQUIDOS	41
4.6.1	TRATAMENTOS BIOLÓGICOS	42
4.6.2	TRATAMENTOS QUÍMICOS	43
4.6.3	TRATAMENTOS FÍSICOS	44
5.	DESENVOLVIMENTO E VALIDAÇÃO DO MÉTODO ANALÍTICO PARA QUANTIFICAR O CORANTE REATIVO INDACID BLUE NAVY HER NOS EFLUENTES DO PROCESSO DE TINGIMENTO DA PELE EM WET-BLUE	47
5.1	OBJETIVOS E ÂMBITO DA VALIDAÇÃO DO MÉTODO ANALÍTICO	47
5.2	DISCUSSÃO DOS PRINCIPAIS RESULTADOS	48
5.3	CONCLUSÃO	51
6.	ESTUDOS DE SORÇÃO	53
6.1	INTRODUÇÃO	53
6.2	ESTADO DE ARTE	53
6.3	SORÇÃO	59
6.4	FATORES QUE INFLUENCIAM A SORÇÃO	61
6.5	EQUILÍBRIO DE SORÇÃO	65
6.6	PARÂMETROS TERMODINÂMICOS DO PROCESSO DE SORÇÃO	69
6.7	ENERGIA DE ATIVAÇÃO DE SORÇÃO (E_A)	70
6.8	CINÉTICA DE SORÇÃO	71
6.8.1	MODELO CINÉTICO DE PSEUDO-PRIMEIRA ORDEM	74
6.8.2	MODELO CINÉTICO DE PSEUDO-SEGUNDA ORDEM	74
6.8.3	MODELO CINÉTICO DE ELOVICH	75
6.8.4	MODELO DA DIFUSÃO INTRAPARTÍCULA	75
6.9	COMPARAÇÃO DAS ISOTÉRMICAS DE EQUILÍBRIO E DOS MODELOS CINÉTICOS DE SORÇÃO	77
6.10	METODOLOGIA	79
6.10.1	CORANTE	79
6.10.2	SORVENTES	79
6.10.3	PRODUTOS AUXILIARES DE TINGIMENTO	81

6.10.4	PREPARAÇÃO DE SOLUÇÕES DE CORANTE E EFLUENTES REAIS	82
6.10.5	MÉTODOS ANALÍTICOS	82
6.10.6	ESTUDOS SOBRE A REMOÇÃO DE CORANTE	83
6.10.7	ESTUDOS CINÉTICOS DE SORÇÃO	84
6.10.8	ESTUDOS DE EQUILÍBRIO DE SORÇÃO	84
6.10.9	ESTUDO DOS FATORES QUE INFLUENCIAM A SORÇÃO	85
6.10.10	ESTUDOS DE REMOÇÃO DE CORANTE REATIVO EM AMOSTRAS DE EFLUENTES DE TINGIMENTO REAIS E DE INTERFERÊNCIAS.....	86
6.11	RESULTADOS E DISCUSSÃO	87
6.11.1	ESTUDOS DA CINÉTICA DE SORÇÃO.....	87
6.11.1.1	MODELO CINÉTICO DE PSEUDO-PRIMEIRA ORDEM	89
6.11.1.2	MODELO CINÉTICO DE PSEUDO-SEGUNDA ORDEM	90
6.11.1.3	MODELO CINÉTICO DE <i>ELOVICH</i>	93
6.11.1.4	MODELO DE DIFUSÃO INTRAPARTÍCULA	94
6.11.2	ESTUDOS SOBRE A EFICIÊNCIA DE REMOÇÃO DE CORANTE	96
6.11.3	ESTUDOS DE EQUILÍBRIO DE SORÇÃO	98
6.11.4	EFEITO DOS FATORES QUE INFLUENCIAM A SORÇÃO	102
6.11.4.1	EFEITO DA CONCENTRAÇÃO INICIAL DE CORANTE (C_0)	102
6.11.4.2	EFEITO DA QUANTIDADE DE SORVENTE (M_{SOR}).....	103
6.11.4.3	EFEITO DA TEMPERATURA (T)	104
6.11.4.3.1	PARÂMETROS TERMODINÂMICOS	105
6.11.4.3.2	ENERGIA DE ATIVAÇÃO DE SORÇÃO (E_A).....	106
6.11.4.4	EFEITO DA VELOCIDADE DE AGITAÇÃO.....	107
6.11.4.5	EFEITO DO PH	108
6.11.5	ESTUDO DAS INTERFERÊNCIAS NA SORÇÃO DO CORANTE.....	110
6.11.6	ESTUDO DE LIXIVIAÇÃO DE CRÓMIO	112
6.12	CONCLUSÕES	113
7.	CONCLUSÕES E SUGESTÕES PARA TRABALHO FUTURO.....	117
7.1	CONCLUSÕES	117
7.2	ARTIGOS A PUBLICAR.....	120
7.3	SUGESTÕES PARA TRABALHO FUTURO.....	120
8.	BIBLIOGRAFIA.....	123
	APÊNDICE I – PROCESSO PRODUTIVO DE UMA UNIDADE INDUSTRIAL DE CURTUMES	133
I.1.	RECEÇÃO.....	133
I.2.	FASE DE RIBEIRA	133
I.2.1.	MOLHO/REMOLHO	133
I.2.2.	PELAME E CALEIRO.....	134
I.2.3.	DESCARNA MECÂNICA	136

I.2.4. DIVISÃO	136
I.3. FASE DE CURTUME	137
I.3.1. DESENCALAGEM.....	137
I.3.2. PURGA (OU “LIXO”).....	138
I.3.3. PIQUELAGEM	139
I.3.4. DESENGORDURAMENTO	141
I.3.5. CURTUME.....	142
I.3.6. ESCORRIMENTO MECÂNICO	146
I.3.7. DIVISÃO E REBAIXAMENTO	147
I.4. FASE DE RECURTUME OU PÓS-CURTUME	147
I.4.1. NEUTRALIZAÇÃO	148
I.4.2. RECURTUME.....	149
I.4.3. TINGIMENTO	149
I.4.4. ENGORDURAMENTO	150
I.4.5. REPOUSAR, ESCORRER E ESTIRAR.....	150
I.4.6. SECAGEM	151
I.5. FASE DE ACABAMENTO	152
I.5.1. AMACIAR E PREGAR	152
I.5.2. APARAÇÃO.....	153
I.5.3. LIXAGEM	153
I.5.4. PRENSAR E GRAVAR	153
I.5.5. REVESTIMENTO DA SUPERFÍCIE (PIGMENTAR).....	153
I.5.6. SELEÇÃO, MEDIÇÃO E EMPACOTAMENTO	154
APÊNDICE II – DEFINIÇÃO DOS PARÂMETROS DE DESEMPENHO PARA VALIDAÇÃO DO MÉTODO ANALÍTICO.....	155
II.1. SELETIVIDADE E ESPECIFICIDADE	155
II.2. CURVAS OU RETAS DE CALIBRAÇÃO	157
II.3. SENSIBILIDADE	160
II.4. LINEARIDADE	161
II.4.1. LINEARIDADE E INTERVALO LINEAR	161
II.4.2. TESTE DE HOMOGENEIDADE DAS VARIÂNCIAS	162
II.4.3. TESTE DE MANDEL.....	163
II.5. LIMIARES ANALÍTICOS DO MÉTODO ANALÍTICO	164
II.5.1. LIMITE DE DETECÇÃO (LD)	164
II.5.2. LIMITE DE QUANTIFICAÇÃO (LQ)	166
II.6. INTERVALO DE MEDIÇÃO	167
II.7. PRECISÃO	168
II.7.1. PRECISÃO	168

II.7.2. INCERTEZA PADRÃO COMBINADA.....	170
II.7.3. INCERTEZA EXPANDIDA.....	170
II.7.4. REPETIBILIDADE	171
II.7.5. PRECISÃO INTERMÉDIA	172
II.8. ESTABILIDADE DA SOLUÇÃO	174
II.9. ROBUSTEZ.....	175
APÊNDICE III – METODOLOGIA EXPERIMENTAL PARA VALIDAÇÃO DO MÉTODO ANALÍTICO.....	179
III.1 REAGENTES.....	179
III.2 EQUIPAMENTOS	179
III.3 PREPARAÇÃO DAS SOLUÇÕES	179
III.4 MEDIÇÕES NO ESPECTROFOTÓMETRO UV-VIS	180
III.5 PLANEAMENTO E DESCRIÇÃO DOS ENSAIOS REALIZADOS PARA VALIDAÇÃO DO MÉTODO ANALÍTICO	183
III.5.1 CURVA OU RETA DE CALIBRAÇÃO	184
III.5.2 SELETIVIDADE E ESPECIFICIDADE.....	184
III.5.3 LINEARIDADE E INTERVALO LINEAR.....	185
III.5.4 PRECISÃO: REPETIBILIDADE.....	185
III.5.5 PRECISÃO: PRECISÃO INTERMÉDIA	185
III.5.6 ESTABILIDADE DA SOLUÇÃO	186
III.5.7 ROBUSTEZ.....	186
III.6 QUANTIFICAÇÃO DA CONCENTRAÇÃO DE CORANTE REATIVO <i>INDACID BLUE NAVY HER</i> PRESENTE NAS AMOSTRAS DE EFLUENTES REAIS DO PROCESSO DE TINGIMENTO DA PELE EM <i>WET-BLUE</i>	187
APÊNDICE IV – APRESENTAÇÃO E DISCUSSÃO DOS RESULTADOS DOS ENSAIOS PARA VALIDAÇÃO DO MÉTODO ANALÍTICO	189
IV.1 CURVA OU RETA DE CALIBRAÇÃO	189
IV.2 SELETIVIDADE E ESPECIFICIDADE.....	191
IV.3 SENSIBILIDADE.....	192
IV.4 LINEARIDADE E INTERVALO LINEAR.....	193
IV.4.1 TESTE DE HOMOGENEIDADE DAS VARIÂNCIAS.....	193
IV.4.2 TESTE DE MANDEL	195
IV.5 LIMITES DE DETECÇÃO E DE QUANTIFICAÇÃO	198
IV.6 INTERVALO DE MEDIÇÃO	199
IV.7 PRECISÃO.....	199
IV.7.1 PRECISÃO.....	199
IV.7.2 INCERTEZA PADRÃO COMBINADA.....	200
IV.7.3 INCERTEZA EXPANDIDA.....	201
IV.7.4 REPETIBILIDADE	202
IV.7.5 PRECISÃO INTERMÉDIA.....	204

IV.8	ESTABILIDADE DA SOLUÇÃO	206
IV.9	ROBUSTEZ	206
IV.10	QUANTIFICAÇÃO DA CONCENTRAÇÃO DE CORANTE REATIVO <i>INDACID BLUE NAVY HER</i> PRESENTE EM AMOSTRAS DE EFLUENTES REAIS DO PROCESSO DE TINGIMENTO DE PELES EM <i>WET-BLUE</i>	208
	APÊNDICE V – RESULTADOS DOS ENSAIOS E ESTUDOS DE SORÇÃO	209
V.1.	ENSAIOS CINÉTICOS.....	210
V.1.1.	RASPAS <i>WET-BLUE</i>	210
V.1.2.	RASPAS <i>WET-WHITE</i>	212
V.1.3.	CANHÃO (PELO)	214
V.1.4.	CARVÃO ATIVADO COMERCIAL	216
V.1.5.	RESULTADOS DOS ENSAIOS CINÉTICOS COM OS QUATRO SORVENTES	218
V.2.	ISOTÉRMICAS DE EQUILÍBRIO DE SORÇÃO	219
V.2.1.	RASPAS <i>WET-BLUE</i>	219
V.2.2.	CARVÃO ATIVADO COMERCIAL	221
V.2.3.	RESULTADOS DOS PARÂMETROS ESTATÍSTICOS E FUNÇÕES ERRO DETERMINADOS PARA AS ISOTÉRMICAS DE EQUILÍBRIO DE SORÇÃO	222
V.3.	EFEITO DA CONCENTRAÇÃO INICIAL DA SOLUÇÃO DE CORANTE (C_0)	223
V.3.1.	RASPAS <i>WET-BLUE</i>	223
V.4.	EFEITO DA QUANTIDADE DE SORVENTE (M_{SOR})	227
V.4.1.	RASPAS <i>WET-BLUE</i>	227
V.5.	EFEITO DA TEMPERATURA (T).....	231
V.5.1.	RASPAS <i>WET-BLUE</i>	231
V.5.2.	CARVÃO ATIVADO COMERCIAL	235
V.5.3.	PARÂMETROS TERMODINÂMICOS	238
V.5.4.	ENERGIA DE ATIVAÇÃO DE SORÇÃO (E_A).....	240
V.6.	EFEITO DA VELOCIDADE DE AGITAÇÃO	241
V.6.1.	RASPAS <i>WET-BLUE</i>	241
V.6.2.	CARVÃO ATIVADO COMERCIAL	245
V.7.	EFEITO DO PH.....	248
V.7.1.	RASPAS <i>WET-BLUE</i>	248
V.8.	ESTUDO DAS INTERFERÊNCIAS NA SORÇÃO DO CORANTE	252
	APÊNDICE VI – FORMULAÇÕES DE FOULON	253
VI.1.	FORMULAÇÃO DE <i>FOULON</i> DA AMOSTRA 1 DOS ESTUDOS DE SORÇÃO.....	254
VI.2.	FORMULAÇÃO DE <i>FOULON</i> DA AMOSTRA 2 DOS ESTUDOS DE SORÇÃO.....	255
	APÊNDICE VII – MÉTODOS E RESULTADOS DAS ANÁLISES QUÍMICAS ÀS SOLUÇÕES DE CORANTE E ÀS AMOSTRAS DE EFLUENTES DE TINGIMENTO REAIS	257
VII.1.	MÉTODOS DE ANÁLISE QUÍMICA.....	257
VII.2.	RESULTADOS PARA A SOLUÇÃO AQUOSA DE CORANTE.....	258

VII.3. RESULTADOS PARA AS AMOSTRAS DE EFLUENTES DE TINGIMENTO REAIS 258

Esta página foi intencionalmente deixada em branco

Introdução

Atualmente, as questões ambientais são um desafio para a humanidade e, portanto, para a maioria das indústrias. Temas como a sustentabilidade, a ecologia, a toxicologia e a proteção da saúde são cada vez mais abordados nas diversas atividades industriais, e como tal também na Indústria de Curtumes. Esta indústria, a mais antiga ao nível da valorização de resíduos e subprodutos, constitui um dos setores produtivos com maiores impactos ambientais, pois gera grandes quantidades de resíduos sólidos e efluentes líquidos. Produz pele curtida e acabada a partir de peles de animais que resultam do abate de animais criados para produção de carne, permitindo assim a valorização de resíduos provenientes dos matadouros, que de outra forma, iriam ser colocados em aterros, com os problemas ambientais e económicos que lhe estariam associados. Nesta perspetiva, a Indústria de Curtumes presta à sociedade o importante serviço de dar destino a um resíduo. Porém, esta atividade apresenta também aspetos negativos, como a utilização de algumas tecnologias de produção tradicionais e pouco “amigas” do ambiente, que produzem grandes quantidades de efluentes líquidos (constituídos por elevadas cargas orgânicas, produtos e substâncias não biodegradáveis e nocivos para os ecossistemas), assim como elevadas quantidades de resíduos sólidos contendo cromo e outros compostos potencialmente tóxicos.

Com a evolução do processo de curtume de peles e o desenvolvimento das Melhores Tecnologias Disponíveis (MTD), é possível reduzir os resíduos e efluentes na fonte. Contudo, as alternativas à utilização do processo de curtume mineral (curtume com sais básicos de cromo) ainda carecem de mais desenvolvimentos e validações técnico-económicas. Sendo assim, os resíduos com cromo irão permanecer nesta indústria durante largos anos.

No que respeita aos resíduos sólidos curtidos, atualmente em Portugal o destino final é o aterro (ao contrário de outros países europeus, não é efetuado qualquer tipo de tratamento e ou valorização dos mesmos). Quanto aos efluentes líquidos, uns são tratados nas próprias empresas e outros, são pré-tratados nestas e, posteriormente, encaminhados para unidades de tratamento final. É o caso da AUSTRA em Alcanena, onde se encontra um sistema composto por ETAR, aterro de lamas e de Resíduos Sólidos Industriais e uma unidade de recuperação de cromo, a SIRECRO.

1.1 Objetivos

O presente trabalho resulta da conjugação de diversos fatores, nomeadamente das diversas atividades realizadas durante o estágio no CTIC, no âmbito do 2.º ano do Mestrado em Engenharia da Energia e do Ambiente, em particular: da realização de ensaios de recurtume e tingimento da pele em *wet-blue* com corantes reativos; do atual destino final dos resíduos sólidos curtidos (principalmente, raspas *wet-blue*) e dos efluentes líquidos da Indústria de Curtumes; do conhecimento existente sobre o processo produtivo deste setor e do conhecimento de diversos estudos científicos que visam usar sorventes de baixo custo para reduzir a carga poluente dos efluentes industriais.

Daí que, este trabalho tivesse como objetivos realizar estudos e testar soluções de valorização de resíduos sólidos (raspas *wet-blue*, raspas *wet-white* e pelo (canhão)) e de tratamento de efluentes líquidos da Indústria de Curtumes, que possam minimizar os problemas ambientais desta indústria. Esses objetivos foram concretizados através da análise da redução do impacto ambiental causado pelo processo de tingimento da pele em *wet-blue* após sorção do corante reativo (*INDACID BLUE NAVY HER*) presente nos efluentes desse processo, usando como sorventes os resíduos sólidos supracitados e, para comparação dos resultados obtidos com um sorvente convencional usou-se o carvão ativado comercial.

Numa primeira fase, desenvolveu-se e validou-se um método analítico para quantificar o corante reativo (*INDACID BLUE NAVY HER*) presente numa solução aquosa e em amostras de efluentes do processo de tingimento. Numa segunda fase, estudou-se a eficiência de sorção com as raspas *wet-blue*, raspas *wet-white*, pelo (canhão) e carvão ativado comercial, procedendo-se à determinação das respetivas cinéticas de sorção. Numa terceira fase, o estudo incidiu sobre o sorvente que apresentou a melhor eficiência de remoção do corante e sobre o carvão ativado comercial, determinando-se as isotérmicas de sorção e os parâmetros termodinâmicos, estudando-se os efeitos do pH, da temperatura, da agitação, da concentração inicial da solução de corante e da massa de sorvente usada no processo de sorção. Por fim, determinou-se a eficiência de remoção do corante reativo (*INDACID BLUE NAVY HER*) presente em amostras de efluentes de tingimento reais, usando o sorvente que apresentou a melhor eficiência e comparando os resultados obtidos com os do carvão ativado comercial, estudou-se as interferências dos produtos químicos e substâncias presentes nestes efluentes no processo de sorção do corante reativo, assim como a lixiviação de crómio durante estes ensaios.

1.2 Atividades desenvolvidas no estágio

Ao longo do estágio foram realizadas as seguintes atividades:

- Integração no CITC e conhecimento das atividades desenvolvidas e do processo industrial de curtume (consulta de documentação técnica e visita a algumas empresas);
- Tradução do “Regulamento de aceitabilidade de resíduos para descarga na rede de esgotos” AQUARNO SPA (consórcio de *Santa Croce s/ Arno, Fucecchio e Castelfranco*, Itália);
- Elaboração de uma *check-list* de avaliação da conformidade legal (Ambiente) para empresas industriais, anexa em CD. Esta *check-list* foi concebida numa folha de cálculo excel, na qual se compilou a legislação ambiental e se identificou os correspondentes requisitos a monitorizar: avaliação de impacte ambiental, contabilidade ambiental, contraordenações, emissão de ruído, emissões atmosféricas, equipamentos sob pressão, geral, licenciamento industrial, resíduos e subprodutos, segurança contra incêndios, utilização de energia, utilização de matérias-primas e recursos naturais, e utilização de substâncias perigosas. É um documento não exaustivo, que pode ser adaptado à realidade de cada empresa (alguns diplomas podem ou não ser aplicáveis à empresa ou pode ser necessário incluir outros específicos da sua atividade);
- Realização de ensaios de otimização do processo de recurtume e tingimento da pele em *wet-blue* com corantes reativos (exemplo: corante reativo *INDACID BLUE NAVY HER*) – Algumas das formulações de *foulon* destes ensaios são apresentadas no **Apêndice VI**;
- Realização de ensaios físico-mecânicos, de forma a aferir a qualidade do tingimento da pele, nomeadamente: ensaios de solidez à fricção a seco e a húmido e de solidez à luz;
- Acompanhamento da assistência técnica realizada em algumas empresas em matérias do foro ambiental (exemplo: preenchimento do SIRAPA/SILIAMB);
- Desenvolvimento e validação do método analítico para determinar a quantidade do corante reativo (*INDACID BLUE NAVY HER*) usado na otimização do processo de tingimento, que permanece nos banhos de tingimento descarregados nos efluentes desta indústria, cujos estudos/ensaios e resultados são apresentados no **Capítulo 5 e Apêndices II, III e IV**;
- Realização de estudos e testes de valorização de resíduos sólidos da Indústria de Curtumes e de outras indústrias (raspas *wet-blue*, raspas *wet-white* e pelo (canhão)), a utilizar no tratamento de efluentes líquidos provenientes do processo de tingimento com o corante reativo (*INDACID BLUE NAVY HER*), cujos estudos/testes e resultados são apresentados no **Capítulo 6 e Apêndices V e VII**.

1.3 Apresentação do CTIC

O CTIC foi fundado em 1992, por iniciativa da APIC e de 54 empresas de curtumes, com a participação do Estado, através do IAPMEI, INETI e IPQ, constituindo-se como uma infraestrutura tecnológica, promotora e catalisadora da valorização e inovação tecnológica da Indústria de Curtumes nacional (CTIC - Centro Tecnológico das Indústrias do Couro, 2012).

Os seus associados são principalmente empresas de curtumes, representando cerca de 90 % da produção nacional. O CTIC situa-se em Alcanena, colocando-o no centro da maior concentração de empresas de curtumes do país (mais de 80 % da indústria nacional) (CTIC - Centro Tecnológico das Indústrias do Couro, 2012).

O CTIC dispõe de modernas instalações e laboratórios tecnologicamente equipados e preparados para dar resposta às solicitações dos seus clientes (Laboratório de Ensaio Físico-Mecânicos; Laboratório de Ensaio Químicos; Laboratório de Microbiologia; Núcleo de Tecnologias Ambientais; Núcleo de Acústica e Ruído; Unidade de Produção Tecnológica).

As suas atividades desenvolvem-se principalmente nas seguintes áreas (CTIC - Centro Tecnológico das Indústrias do Couro, 2012):

- Apoio técnico e tecnológico às empresas do setor ou de setores afins ou complementares;
- Investigação aplicada e desenvolvimento experimental, com vista à sua transferência para as empresas industriais;
- Melhoria da qualidade do produto, dos processos e das empresas (sistemas de gestão da qualidade das empresas, normalização, metrologia e certificação);
- Formação técnica e tecnológica especializada e divulgação de informação;
- Realização de trabalhos de desenvolvimento que conduzam à redução da poluição através de medidas preventivas e ou otimização dos processos de tratamento de efluentes.

Indústria de Curtumes

2.1 Evolução histórica do processo de curtume

O uso de peles pelo Homem perde-se na história e remonta há muitos milhares de anos. As primeiras peças de vestuário usadas há cerca de 50000 anos eram peles de animais que tinham sido mortos para servirem de alimento. Nessa época, o clima era bastante severo, sendo as noites muito frias e os dias mais quentes, pelo que o Homem rapidamente se apercebeu de que poderia aproveitar estas pele para servirem de agasalho ao seu corpo. Mais tarde, o Homem passou a utilizar as peles em outras aplicações, como por exemplo na caça, na construção de abrigos e cabanas, na construção de canoas, etc. (Gaião & Crispim, 2013).

Suspeita-se que primeiro, as peles dos animais terão sido usadas tal e qual, sem qualquer tratamento de conservação após a esfolação, até que o Homem descobriu que pela simples adição de sais e/ou por desidratação da pele, esta se conservava por mais tempo. Assim, passaram a raspar a carne das peles após a sua esfolação, a colocá-las ao Sol para secar e/ou a esfregá-las com sal para evitar o seu apodrecimento, e a untá-las com óleos e gorduras para torná-las maleáveis e mais resistentes à água (Gaião & Crispim, 2013).

O primeiro processo de curtume das peles, terá passado pela adição de cinzas das fogueiras (ricas em sais) que desidratam a pele, reduzindo o ataque das bactérias responsáveis pela putrefação da matéria orgânica. Com a evolução, passou a recorrer-se a dois processos de curtume das peles. Num, as peles eram mergulhadas em sumos de cascas de árvores e raízes, que continham taninos, designado por processo de curtume vegetal. No outro, era utilizada uma mistura de sal e alúmen, designado por processo de curtume mineral. Porém, qualquer destes processos era demorado. Até meados do século XIX, os processos de curtume e de tinturaria não sofreram grande evolução. Na década de 1850, começaram a utilizar-se sais de crómio como mordentes, que devido às suas propriedades curtientes resultaram na obtenção de couros tingidos muito mais resistentes (ao uso, ao tempo e à lavagem). Em 1856 deu-se um grande progresso, quando William H. Perkin tentou fazer a síntese do quinino, tendo apenas produzido uma substância negra e insolúvel. Perkin, extraiu desta substância negra uma substância purpúrea – a malvaína (primeiro corante sintético), que descobriu tingir a seda. A partir dessa data, passaram a produzir-se novas famílias de corantes. Em 1869 e em 1878,

descobriram-se os processos para sintetizar os corantes naturais da garança e do índigo, respetivamente. Comercializados pela primeira vez em 1876, os corantes azo orgânicos, foram os mais eficazes dos novos corantes sintéticos. Atualmente, constituem o maior grupo de corantes, entre os cerca de 7000 que estão à nossa disposição (Gaião & Crispim, 2013).

Com a revolução industrial, passou a usar-se o vapor como fonte de energia nos primeiros *foulons* de curtir. Nesta época, tornou-se mais fácil extrair os taninos das plantas e transportá-los a grandes distâncias. A partir desta altura, todo o processo de curtume das peles começou a ser mais rápido. Em 1884, Augustus Schultz descobriu um processo de curtume “por crómio” em duas fases, utilizando sais de crómio em vez de alúmen. Em 1893, o químico Martin Dennis introduziu um processo mais rápido de curtume da pele por crómio numa fase única, que é praticamente idêntico ao que é usado hoje em dia (Gaião & Crispim, 2013).

2.2 Caracterização da Indústria de Curtumes em Portugal e em Alcanena

A indústria de curtumes é uma das mais antigas e tradicionais de Portugal. Aqui, os primeiros indícios do que viria a ser esta indústria surgem nos séculos XVI e XVII, com uma concentração de artesãos dos curtumes em Guimarães, Porto e Alcanena. No século XVIII, com D. João V, aparecem as primeiras unidades de manufatura de pele curtida em Portugal. Mas, a Indústria dos Curtumes só nasce verdadeiramente em Portugal em meados do século XIX como resultado da revolução industrial. Nos finais desse século começa a surgir a utilização da tecnologia de curtume ao crómio. No século XX, a Indústria de Curtumes continua a evoluir com a conversão tecnológica da maioria das unidades de curtume a vegetal para curtume ao crómio, e com a realização de investimentos na modernização e aumento da capacidade produtiva (APIC & CTIC, 2003).

A partir da década de 1970 a problemática ambiental assume importância no desenvolvimento desta indústria, realizando-se investimentos significativos para regenerar o setor em termos ambientais e preparando-o para respeitar os elevados padrões de qualidade ambiental. Nos últimos tempos, a par da consolidação da sua estratégia ambiental, o setor de curtumes português tem diversificado os destinos setoriais e geográficos da sua produção e tem vindo a posicionar-se nos segmentos de maior valor acrescentado, nos quais o design, a moda, e as exigências de qualidade do produto final são determinantes para o sucesso das empresas (APIC & CTIC, 2003).

A atual importância económica desta indústria resulta do fato de grande parte da sua produção se destinar à Indústria de Calçado (85-90 %), que é uma das principais exportadoras nacionais.

Em Portugal esta atividade económica, que se insere nas classificações CAE 15111 e 15113, compreende cerca de 73 unidades. A maioria dessas empresas são de pequena dimensão (PME's), mas existem algumas com maior dimensão (cerca de 20 %). Mais de 80 % das empresas de curtumes (aproximadamente 60) situam-se no concelho de Alcanena devido às características próprias da região, tais como a abundância de água, temperaturas elevadas, clima seco e solos com baixa produtividade, sendo responsáveis por cerca de 80 % da produção nacional. Na região do Porto situa-se o segundo maior conjunto destas empresas (cerca de 7 %), distribuindo-se as restantes por vários pontos do país (Silva N. , 2009). Atualmente, a tendência é manter ou reforçar a concentração geográfica desta indústria, permitindo assim maior economia ao nível da criação de infraestruturas de tratamento dos efluentes líquidos comuns, de deposição dos resíduos sólidos em aterros sanitários e, ainda, de empresas de suporte (fornecedoras de produtos químicos e de serviços de manutenção).

A maioria das unidades de curtumes do nosso país dedica-se principalmente à transformação da pele de bovino em pele curtida para a Indústria do Calçado, existindo também unidades especializadas na produção de pele curtida para vestuário, marroquinaria, artigos de viagem e de uso pessoal, de estofos para mobiliário, de estofos e outras aplicações para a Indústria Automóvel, no fabrico de solas, entre outras aplicações (Silva N. , 2009).

2.3 A pele

2.3.1 Estrutura da pele

A pele, estrutura externa do corpo dos animais, é heterogénea, geralmente coberta com pelos ou lã e formada por várias camadas sobrepostas. A sua estrutura diferencia-se de uma espécie para outra e ainda dentro da pele do mesmo animal, dependendo da zona do corpo. Contudo, é essencialmente similar para os mamíferos, tais como os bovinos, ovinos e equinos (Gaião & Crispim, 2013). Portanto, no presente estudo toma-se como estrutura tipo a pele bovina fresca, tendo em conta que depois de curtida a sua estrutura se modifica.

Para conhecer a estrutura interna da pele é necessário efetuar cortes transversais da mesma (Figura 1), que se submetem a diversas técnicas de contraste de modo a diferenciar os seus

elementos constituintes quando observados ao microscópio. Atendendo ao apresentado na Figura 1, a pele pode-se subdividir transversalmente partindo do exterior para o interior, em três grandes zonas: a epiderme, a derme e o tecido subcutâneo ou endoderme.

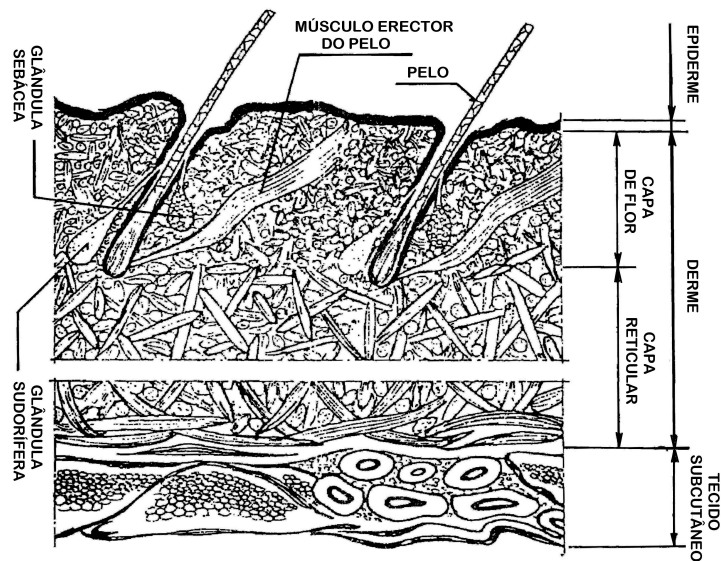


Figura 1 – Esquema de corte transversal de uma pele (Gaião & Crispim, 2013).

A **epiderme** (constituída pelas capas córnea, granular e de Malpighi), que corresponde aproximadamente a 1 % da espessura total da pele em bruto, é uma capa delgada e estratificada (Figura 2), eliminada nas operações de pelame e caleiro do processo de curtume.

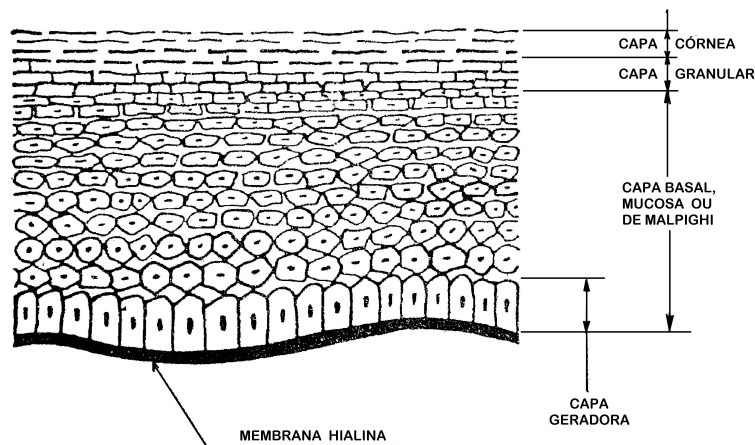


Figura 2 – Corte da derme (Gaião & Crispim, 2013).

O pelo, a lã, as unhas e os cornos são do tipo córneo e têm a sua origem na epiderme. Destas produções epidérmicas, o pelo é a mais importante para o processo de curtume. A raiz do pelo encontra-se alojada dentro de umas bolsas formadas por uma dobra da epiderme, chamada de folículos pilosos (Figura 1). Caso se deseje, a lã e o cabelo (pelo) podem ser separados e ou eliminados na pele nas operações de pelame e caleiro do processo de curtume.

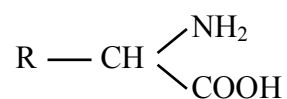
A **derme** constitui a parte principal da pele, e representa aproximadamente 84 % da espessura total da pele em bruto, é a capa que se encontra situada imediatamente abaixo da epiderme e

que se estende até à capa subcutânea ou endoderme. Esta capa encontra-se separada da epiderme através da membrana Hialina (Figura 2). A membrana Hialina constitui a “*flor da pele curtida*” e apresenta o típico “poro” ou “grão” característico da pele de cada tipo de animal. A derme é, portanto, a parte da pele aproveitável para a fabricação de pele curtida. Na derme podem distinguir-se duas capas, a *capa de flor* e a *capa reticular*. A *capa de flor* estende-se desde a membrana Hialina até aproximadamente à base dos folículos pilosos. É quimicamente formada por fibras de colagénio e por bastantes fibras elásticas, que servem para reforçar a sua estrutura. Esta capa condiciona o aspeto da pele acabada, contribuindo essencialmente para a sua aparência estética. A *capa reticular* é formada por fibras grossas que se entrecruzam, formando um ângulo aproximado de 45° em relação à superfície da pele. É principalmente constituída por fibras de colagénio e tem algumas fibras elásticas distribuídas uniformemente em toda a sua espessura. Na zona mais próxima da endoderme a quantidade de fibras elásticas aumenta. No final desta capa existe uma membrana que dá resistência ao *crute*, designada por *capa terminal*. A *capa reticular* é constituída ainda por vasos sanguíneos e nervos, sendo uma estrutura predominantemente fibrosa (Gaião & Crispim, 2013).

A **endoderme**, que ocupa aproximadamente 15 % da espessura total da pele em bruto, elimina-se mecanicamente na operação de descarna, que tem lugar na fase de ribeira do processo de curtume. A endoderme é a parte da pele que assegura a união com o corpo do animal (Gaião & Crispim, 2013).

2.3.2 Fibras de colagénio

A estrutura fibrosa da derme é formada essencialmente por um entrelaçado irregular de fibras de colagénio (Figura 3). A unidade estrutural básica dessas fibras é a molécula de colagénio, estrutura proteica composta por três cadeias polipeptídicas, formadas por aminoácidos, entrelaçadas em forma de hélice tripla, onde se distinguem dois grupos principais: o amina e o carboxilo (Silver, 2009). Porém, as moléculas de colagénio não aparecem sozinhas, mas em fibrilas (Figura 3). Um aminoácido apresenta a seguinte fórmula química geral:



Um aminoácido é caracterizado pela presença dos grupos: -NH₂, grupo amina, que é a parte básica ou alcalina; -COOH, grupo carboxilo, que é a função ácida; -R, grupo radical. Os

aminoácidos diferenciam-se uns dos outros segundo a natureza do grupo $-R$. Ligam-se formando longas cadeias, que constituem a estrutura proteica, através do grupo amina ($-NH_2$) de um aminoácido com o grupo carboxilo ($-COOH$) de outro. A proteína formada depende da natureza dos aminoácidos que entram na sua composição. Assim, uma molécula proteica é bastante complexa e pode conter 15 a 20 aminoácidos (Gaião & Crispim, 2013).

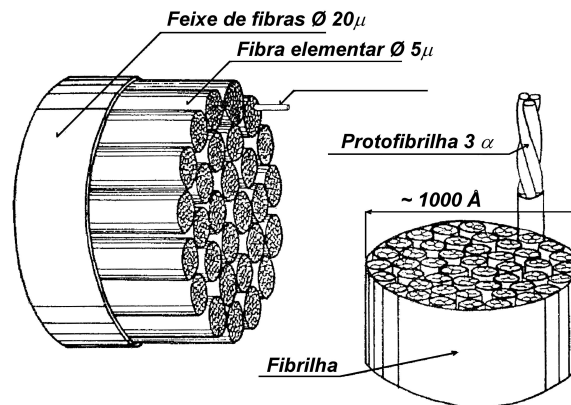


Figura 3 – Fibras de colágeno (Gaião & Crispim, 2013).

De todas as proteínas que constituem a pele, 94 a 95 % são de colágeno, 1 % de elastina, 1 a 2 % de queratina e as restantes são proteínas não fibrosas. Portanto, o colágeno, a elastina e a queratina são classificadas de proteínas fibrosas. A queratina é a proteína que forma o pelo e a epiderme, essencialmente constituída pelo aminoácido cistina que lhe proporciona grande estabilidade, já que possui uma ligação por ponte dissulfureto. Assim, as moléculas de queratina são insolúveis em água, mas hidrolisam-se facilmente por ação de substâncias redutoras em meio alcalino, as quais rompem as pontes dissulfureto. O colágeno distingue-se das outras proteínas da pele devido ao seu alto teor em hidroxiprolina, sendo insolúvel em água. Ao contrário da queratina, o colágeno resiste bem à ação dos agentes redutores em meio básico, pois não contém o aminoácido cistina (Gaião & Crispim, 2013).

2.3.3 Ponto Isoelétrico da Pele (P. I.)

A pele é constituída maioritariamente por fibras de colágeno que são formadas por estruturas proteicas (longas cadeias de aminoácidos ligados através dos grupos amina ($-NH_2$), grupo básico, e carboxilo ($-COOH$), grupo ácido). Quando as fibras de colágeno estão reativas apresentam o grupo amina na forma $-NH_3^+$ e o grupo carboxilo na forma $-COO^-$. A presença destes grupos confere caráter anfotérico à pele, pois esta possui na sua estrutura centros básicos e centros ácidos, e sendo assim, pode agir nas reações iónicas como ácido e como

base dependendo do pH do meio em que se encontra, e, portanto, do tipo de produtos químicos existentes nesse meio. É frequente considerar-se que o pH global da pele varia em função do pH do meio. Assim, em meios muito ácidos (pH = 2) a carga da pele será fortemente positiva (grupos $-\text{NH}_3^+$ em excesso) e em meios muito básicos (pH = 12) a sua carga será fortemente negativa (grupos $-\text{COO}^-$ em excesso) (Gaião & Crispim, 2013). Como estas variações da carga global da pele estão diretamente relacionadas com o pH do meio em que se encontra, existe um valor de pH do meio, onde a pele é colocada, no qual as cargas dos grupos amina e carboxilo se compensam entre si – designado por ponto isoelétrico da pele (P. I.), nesta situação é frequente dizer-se que a pele tem “pH neutro” (mas, esse pH da pele é diferente do comum pH neutro da água, 7 a 25° C). No ponto isoelétrico, a pele apresenta várias propriedades, nomeadamente o mínimo poder de inchamento, o mínimo poder de reação com ácidos e bases, o mínimo valor de pressão osmótica e a viscosidade mínima (Gaião & Crispim, 2013). O valor do ponto isoelétrico do colagénio é alterado pelos tratamentos químicos realizados nas diferentes etapas do processo de curtume da pele.

2.4 Descrição do Processo Produtivo da Indústria de Curtumes

A pele curtida é obtida a partir do curtume de peles em bruto de animais abatidos nos matadouros, e, por isso, a maior parte das peles curtidas são de bovinos, ovinos e caprinos.

As peles em bruto são convertidas em peles curtidas e ou acabadas num processo complexo que envolve um conjunto de operações manuais e mecânicas e de processos físico-químicos, estabilizando as proteínas da pele, tornando-a imputrescível e conferindo-lhe características e propriedades apropriadas (macieza, flexibilidade, resistência, textura e natureza impermeável, etc.) para o fabrico de produtos de uso comum (Silva N. , 2009); (Gaião & Crispim, 2013)). Esta série de operações sequenciais que se colocam a montante (preparar a pele para o curtume) e a jusante (conferir características finais ao produto) do curtume propriamente dito, podem dividir o processo produtivo em quatro fases principais: **Ribeira**, que engloba a preparação da pele para curtume através de processos químicos e mecânicos; **Curtume** propriamente dito, onde a pele é estabilizada, resultando um material azulado, quando o agente de curtume usado é o crómio, designado por *wet-blue*; **Recurtume**, na qual se regulariza a espessura da pele por processos mecânicos, se procede à neutralização, recurtume, tingimento, engorduramento, secagem e amaciamento da pele curtida, obtendo-se

o produto já semi-acabado; e, por fim o **Acabamento**, no qual se faz a preparação final da pele por processos de tratamento superficial, de modo a melhorar as características relacionadas com o tato, cor, brilho e textura superficial ((Silva N. , 2009); (Gaião & Crispim, 2013)).

Relativamente ao processo industrial de curtume, um dos critérios de classificação comuns desta indústria refere-se ao tipo de agente de curtume utilizado nesse processo. São três os principais tipos de processo de curtume, dependendo do agente de curtume usado: **curtume mineral**, sendo mais comum o curtume ao crómio (sais básicos de crómio), mas podem também ser utilizados sais de alumínio, de zircónio, de titânio, de magnésio, de ferro, silicatos, etc. (Gaião & Crispim, 2013); **curtume vegetal**, que utiliza taninos vegetais, sendo mais frequente a utilização de extratos de quebracho, de castanheiro e de mimosa (Gaião & Crispim, 2013); e, **curtume sintético**, que utiliza alguns compostos orgânicos não vegetais como agentes de curtume, tais como taninos sintéticos e aldeídos (Gaião & Crispim, 2013). O tipo de processo de curtume mais utilizado é o curtume ao crómio, pois apesar de se conhecerem outros agentes de curtume mineral, já referidos, nenhum consegue produzir uma pele curtida com as mesmas características que os sais básicos de crómio (Silva N. , 2009). As etapas do processo produtivo de uma unidade de curtume de pele curtida ao crómio são apresentadas genericamente no fluxograma da Figura 4 ((Silva N. , 2009); (Gaião & Crispim, 2013)). Os principais resíduos sólidos, efluentes líquidos e efluentes gasosos gerados em cada uma dessas etapas são apresentados na Figura 4. Faz-se uma breve descrição de cada etapa do processo produtivo da Indústria de Curtumes (Figura 4) no **Apêndice I**.

De seguida explica-se de forma mais detalhada o processo de tingimento da pele em *wet-blue*, pois será a operação do processo industrial de curtume com maior ênfase neste trabalho.

2.4.1 Tingimento

Na operação de tingimento confere-se cor à pele, superficial ou totalmente penetrada, utilizam-se, para tal, uma variedade de tipos de corantes apropriados, de modo a que a pele curtida apresente a cor desejada (Gaião & Crispim, 2013).

A pele curtida, constituída por fibras de colagénio curtidas (fibra de ligações entrelaçadas (reticulada) numa tripla hélice que tem os grupos carboxilo (-COOH) e amina (-NH₂) como grupos ativos), é anfotérica (Gaião & Crispim, 2013). Nem todos os grupos carboxilo e amina possuem carga, pois eles podem estar ou não ionizados, dependendo do tratamento prévio e do pH do atual meio. Num meio com pH ácido ($pH_{\text{meio}} < P. I.$), as fibras de colagénio curtidas

contêm uma enorme densidade de cargas catiónicas ($-\text{NH}_3^+$), tornando-se reativas com estruturas químicas aniónicas através de atrações electrostáticas ou ligações iónicas.

Tabela 1 – Resíduos sólidos, efluentes líquidos e efluentes gasosos produzidos ao longo do processo produtivo da Indústria de Curtumes (Silva N. , 2009).

Etapas	Resíduos sólidos	Efluentes líquidos	Efluentes gasosos
Receção e Aparação	Recortes de pele em bruto		
Molho/Remolho		Excrementos de animais; soro de sangue; proteínas solúveis; produtos tensoativos; cloreto de sódio; carbonato ou hidróxido de sódio; bactericidas.	Emissões difusas e odores
Pelame e Caleiro	Restos de pelo e lã, não dissolvidos; gorduras	Sulfuretos e sulfidratos de sódio; proteínas; hidróxidos (de cálcio, regra geral)	Gás sulfídrico (H_2S), em determinadas condições
Descarna e Divisão	Pelo; lã; carnaças, aparas e <i>crutes</i> em tripa		
Desencalagem e Purga		Sais de cálcio e amónio; enzimas; azoto amoniacal	
Piquelagem		Cloreto de sódio; ácidos orgânicos (ácido fórmico, regra geral); ácidos inorgânicos (ácido sulfúrico, regra geral)	
Curtume (com crómio)		Licores esgotados contendo crómio; salinidade (cloreto e sulfato de sódio, em geral); sais de crómio; carbonatos e/ou bicarbonatos de sódio; fibras de pele curtidas em suspensão; gorduras emulsionadas	
Divisão/ Rebaixamento	Raspas e retalhos em <i>wet-blue</i>		
Neutralização		Sais neutros; sintéticos neutralizantes; sais de crómio; partículas de crómio em suspensão	
Recurtume/ Tingimento/ Engorduramento		Taninos; corantes; aldeídos; resinas acrílicas; gorduras; emulsionantes; ácido fórmico; outros produtos específicos	
Aparação e Lixagem	Pó de lixa; aparas em <i>crust</i>		
Aparar	Aparas de pele acabada		