

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



**DESENVOLVIMENTO DE PROCESSO DE
DEPILAÇÃO DE PELE CAPRINA SEM
DESTRUIÇÃO DO PÊLO E AVALIAÇÃO DO
SEU IMPACTO AMBIENTAL**

JOANA FILIPA DE CARVALHO COSTA

PORTO

NOVEMBRO 2009

O homem é o único responsável tanto pela degradação como pela preservação do meio ambiente. (Autor anónimo)

Agradecimentos

Gostaria de agradecer a todos aqueles que, de uma forma ou de outra, contribuíram para a concretização desta dissertação, principalmente:

- Ao Doutor Alfredo Crispim, meu orientador por todo o apoio e empenho para a realização deste trabalho.

- À empresa de Curtumes Fabrícios pelo fornecimento das peles sem as quais era impossível a concretização deste projecto.

- Ao Centro Tecnológico das Indústrias do Couro (CTIC) pela disponibilidade na execução dos ensaios em escala piloto.

- À Doutora Nídea Caetano, Eng.^a Paula Capeto e à Eng.^a Magda Marques pela colaboração sempre presente.

- Por fim e não por menos importância, aos meus pais, a quem devo tudo o que sou hoje e ao esforço que eles tiveram para me oferecerem este curso. Aos meus irmãos (Fábio e Mariana), namorado (Eduardo) e à minha prima Cláudia por me acompanharem, apoiando e estimulando a realização de mais esta etapa.

Resumo

O meio ambiente é uma grande preocupação mundial existindo cada vez mais imposições legais no sentido de o proteger. Torna-se assim necessário que as indústrias adotem e desenvolvam processos alternativos mais limpos.

A indústria de curtumes transforma a pele animal em couro, material resistente à putrefacção e com estabilidade térmica suficiente para ser manufacturado nas indústrias do calçado, estofos, vestuário e marroquinaria. A transformação referida é efectuada através duma série de processos entre os quais o caleiro, processo que visa depilar a pele e promover o relaxamento da estrutura fibrilar, tem um papel importante.

O processo de caleiro produz um efluente bastante poluente. Tendo em conta esse facto, este trabalho teve como objectivo desenvolver processos de depilação de pele caprina sem destruição do pêlo, com vista à redução da quantidade de sulfureto e sulfidrato de sódio utilizada e da carga poluente do efluente. Além disso, o processo permite a recuperação do pêlo e este pode ser reaproveitado como fertilizante orgânico, hidrolisado de queratina, compostagem, etc.

Todo o trabalho foi realizado tomando por base um processo de caleiro padrão utilizado industrialmente, alterando-o de forma a obter um processo de caleiro óptimo de depilação sem destruição do pêlo com e sem utilização de enzimas.

Numa primeira fase, desenvolveu-se um processo de depilação sem destruição do pêlo normalmente utilizado para a pele de bovino que foi adaptado com resultados positivos, designado de processo sem enzimas. Numa segunda fase, desenvolveu-se um processo enzimático em que se utilizou uma protease (Erhavit DMC), uma lipase (Defat 50) e uma amilase (Mayzme SD-L); este processo deu bons resultados tal como o anterior.

A redução da quantidade de sulfureto de sódio foi de 33% e 53% para o processo sem enzimas e processo com enzimas, respectivamente, em relação ao processo padrão. O efeito dos processos na carga poluente, à escala piloto, comprova uma redução de 37% nos SST, 37% nos SDT, 60% na CQO, 9% no S^{2-} e 73% no Azoto para o processo sem enzimas e uma redução de 93% nos SST, 63% nos SDT, 69% na CQO, 69% no S^{2-} e 83% no Azoto para o processo com enzimas, quando comparados com o processo padrão.

Uma análise de custos, com incidência apenas nos agentes químicos utilizados, permitiu concluir a existência de uma redução de custos anuais de 30% para o processo com enzimas e de 13% para o processo sem enzimas, quando comparados com o processo padrão. Como conclusão, os processos desenvolvidos apresentam um grande potencial para serem explorados industrialmente.

Abstract

The environment is a global concern. There are more and more legal charges as an effort to protect the environment. So, it becomes necessary that companies develop and adapt alternative and cleaner processes.

The leather industry turns animal skin in leather that is a resistant material to the putrefaction and with enough thermal stability to be manufactured in footwear, upholstery, clothing and other leather goods manufacturing. This transformation takes place through a series of processes including liming, important process which aims to unhair the skin and promote relaxation of its structure.

The liming process produces a very pollutant effluent. Given that, this thesis aimed to study the environmental effect of unhairing the goat skin without destroying the hair, in order to reduce the amount of sodium sulphide and sodium hydrogen sulphide used in liming and the pollution load of wastewater. Furthermore, the process allows the hair recovery which can be reused as an organic fertilizer, hydrolyzed keratin, composting, etc.

All the work was done based on a standard liming process used on industry. It was modified to get a liming optimum process of unhairing without hair damage, with or without use of enzymes.

Initially a depilation process without enzymes based was developed without destroying the hair, which is normally used with positive results in the cow skin. Secondly, it was developed an enzymatic process in which was used a protease (Erhavit DMC), a lipase (Defat 50) and an amylase (Mayzme SD-L); this processes gives as good results as the previous one.

The reduction of sodium sulphide quantity was 33% and 53% in the without enzymes process and enzymatic process respectively comparing to the standard process. The trials done at pilot scale proves a reduction in the pollutant load, comparing to standard process, of 37% in SST, 37% in SDT, 60% in CQO, 9% in S^{2-} and 73% in Nitrogen for the without enzymes process, and of 93% in SST, 63% in SDT, 69% in CQO, 69% in S^{2-} and 83% in Nitrogen for the enzymatic process..

A cost analysis, focusing only on the chemicals used, showed that the enzymatic process leads to a cost reduction of 30% compared to the standard process. The without enzymes process showed a reduction of 13% compared to the standard process.

As a conclusion, the processes developed have a great potential to be exploited in industry.

Índice

Agradecimentos	i
Resumo	ii
Abstract	iii
Índice	iv
Índice de figuras	v
Índice de tabelas	vi
Lista de Siglas	viii
Lista de Símbolos	viii
Capítulo 1 – Introdução	1
1.1. Enquadramento.....	1
1.2. Introdução.....	2
1.2.1. História dos curtumes.....	2
1.2.2. Breve caracterização do sector de curtumes em Portugal.....	3
1.2.3. O couro e as suas propriedades.....	4
1.2.4. A indústria de curtumes e o seu processo produtivo.....	4
1.3. A pele, o pêlo e a depilação.....	10
1.3.1. A pele.....	10
1.3.2. O pêlo e a depilação.....	11
1.4. Processo <i>Hair-Saving</i>	13
1.4.1. Imunização.....	13
1.4.2. Enzimas.....	14
1.4.3. Processos de depilação.....	15
1.5. Aplicações do pêlo.....	16
1.6. Impacto ambiental.....	16
1.7. Tecnologias alternativas da indústria de curtumes.....	18
Capítulo 2 – Descrição experimental	19
A – Optimização do processo de depilação sem destruição do pêlo.....	21
B - Aplicação do processo óptimo de depilação sem destruição do pêlo à escala piloto.....	23
C - Análise do processo de imunização.....	24
Capítulo 3 – Resultados experimentais e sua discussão	25
A – Optimização do processo de depilação sem destruição do pêlo.....	25
B - Aplicação do processo óptimo de depilação sem destruição do pêlo à escala piloto.....	37
C - Análise do processo de imunização.....	44
Capítulo 4 – Conclusões	51
Bibliografia	53
Anexos	57
Anexo A- Materiais e reagentes.....	59
Anexo B- Procedimentos experimentais utilizados ao longo do trabalho.....	63
Anexo C- Literatura técnica das enzimas utilizadas.....	77
Anexo D- Procedimentos experimentais para a caracterização dos parâmetros na análise ao efluente.....	85
Anexo E- Resultados experimentais obtidos ao longo do trabalho.....	97
Anexo F- Exemplos de cálculos utilizados ao longo do trabalho.....	105
Anexo G- Catálogos referentes aos sistemas de filtração.....	111

Índice de figuras

Figura 1. 1 – Etapas da transformação da pele em couro	5
Figura 1. 2 - Secção transversal da pele.....	10
Figura 1. 3 - Diferentes partes da pele.....	11
Figura 1. 4 - Redução da cistina a liantonina por acção do sulfureto	13
Figura 1. 5 - Estrutura helicoidal da molécula do colagénio	14
Figura 2. 1 – Imagem dos fulões utilizados.....	19
Figura 2. 2 - Imagem do fulão em pormenor e a respectiva legenda	20
Figura 3. 1 - Pele caprina antes e depois da depilação através do processo padrão em escala bancada	35
Figura 3. 2 - Pele caprina antes e depois da depilação através do processo sem enzimas	36
Figura 3. 3 - Pele caprina antes e depois da depilação através do processo com enzimas	36
Figura 3. 4 - Pêlo após depilação e seco	36
Figura 3. 5 – Imagens relativas ao efluente do caleiro padrão (A), do processo sem enzimas (B) e do processo sem enzimas (C) em escala piloto.....	38
Figura 3. 6 – Peles trabalhadas à escala piloto para o processo padrão (A), para processo sem enzimas (B) e para processo com enzimas (C)	39
Figura 3. 8 – Pele do mesmo processo com enzimas bem depilada (lado esquerdo) e mal depilada (lado direito)	41
Figura 3. 7 – Peles trabalhadas visualizadas à lupa binocular para o processo padrão (A), para processo sem enzimas (B) e para processo com enzimas (C)	41
Figura 3. 9 – Pele depilada com diferentes quantidades de sulfureto de sódio analisadas à lupa binocular	42
Figura 3. 10 – Caixa de amostragem.....	46
Figura 3. 11 – Pino com os pêlos e o banho de ouro	46
Figura 3. 12 - Pêlo nas suas condições óptimas com a variação do tempo analisado através do MEV com uma ampliação de 2000X	47
Figura 3. 13 – Pêlo sem processo de imunização	48
Figura 3. 14 – Pêlo com ampliação de 600X	48
Figura 3. 15 – Pêlo com 1% de hidróxido de cálcio	49
Figura 3. 16 – Pêlo com 3% de hidróxido de cálcio	49
Figura A 1 – Ficha técnica da protease (Ehravit DMC)	79
Figura A 2 – Ficha Técnica da amilase (Mayzme SD-L)	81
Figura A 3 – Ficha técnica da lipase (Defat 50).....	83
Figura A 4 – Medidor de pH ; Consort C831 Multi-parameter analyser.....	87
Figura A 5 – Digestor da CQO; Hach COD reader	90
Figura A 6 – Aparelho para a leitura da CQO; Hach DR 2000	91
Figura A 7 – Digestor do Azoto Kjeldahl	92
Figura A 8 – Destilador para determinar o Azoto Kjeldahl.....	93
Figura A 9 – Sistema de filtração “Eco-Compact”	113
Figura A 10 - Filtros de Disco “SC Clean D”	115
Figura A 11 – Sistema Hair recovery	116

Índice de tabelas

Tabela 1. 1 - Quadro resumo das etapas do processo da transformação das peles em couro.....	6
Tabela 1. 2 - Distribuição percentual da carga poluente para as várias fases do processo de fabrico do couro a partir de pele de bovino.....	17
Tabela 2. 1 - Utilização dos agentes auxiliares em cada etapa e a sua função.....	20
Tabela 2. 2 - Características das enzimas utilizadas.....	22
Tabela 3. 1 - Procedimento experimental do caleiro padrão.....	31
Tabela 3. 2 - Procedimento experimental do processo óptimo de caleiro sem destruição do pêlo e sem utilização de enzimas (Processo sem enzimas).....	32
Tabela 3. 3 - Procedimento experimental do processo de caleiro sem destruição do pêlo baseado no processo enzimático (Processo com enzimas).....	33
Tabela 3. 4 - Caracterização do efluente de caleiro dos Curtumes Fabrícios.....	34
Tabela 3. 5 - Resultados obtidos na análise aos parâmetros do efluente do caleiro à escala de bancada.....	34
Tabela 3. 6 - Resultados obtidos na análise aos parâmetros do efluente da lavagem em escala bancada.....	35
Tabela 3. 7 - Razão entre o pêlo seco e a pele inicial em escala bancada.....	37
Tabela 3. 8 – Caracterização do pêlo caprino.....	37
Tabela 3. 9 – Razão entre o pêlo seco e a pele inicial em escala piloto.....	38
Tabela 3. 10 - Resultados obtidos na análise aos parâmetros do efluente de caleiro em escala piloto.....	38
Tabela 3. 11 - Análise de custos aos processos óptimos.....	43
Tabela 3. 12 - Resultados obtidos para o processo de imunização fazendo a variação da quantidade de hidróxido de cálcio com um tempo de imunização de 60 minutos.....	45
Tabela 3. 13 - Resultados obtidos da variação do tempo de imunização para uma quantidade óptima de cal de 1,5%. 45	
Tabela A 1 - Procedimento experimental do molho e caleiro padrão.....	65
Tabela A 2 - Procedimento experimental para a determinação da quantidade óptima de hidróxido de cálcio X [1%; 1,5%; 2%;2,5%;3%] para o processo de imunização.....	66
Tabela A 3 - Procedimento experimental para a determinação do tempo óptimo Y [30; 60; 90; 120 minutos] para o processo de imunização.....	67
Tabela A 4 - Procedimento experimental com óptimo de imunização e redução das quantidades de sulfureto de sódio, sulfidrato de sódio e Indical MS para o processo sem enzimas.....	68
Tabela A 5 - Procedimento experimental para o processo com enzimas com a introdução da protease Z [0,2%; 0,4 %; 0,6%].....	69
Tabela A 6 - Procedimento experimental para o processo com enzimas com a introdução da Lipase W [0,2%; 0,4 %; 0,6%].....	70
Tabela A 7 - Procedimento experimental para o processo com enzimas e a introdução da Lipase W [0,2%; 0,4 %; 0,6%- Repetição.....	71
Tabela A 8 - Procedimento experimental para processo com enzimas e a introdução da amilase Y [0,2%; 0,4 %; 0,6%].....	72
Tabela A 9 - Procedimento experimental para o processo com enzimas e redução de sulfureto de sódio Q [3 %; 2,5%; 2 %; 1,5%] e sulfidrato de sódio P [1,5 %; 1%; 1%; 1%].....	73
Tabela A 10 - Procedimento experimental para o processo com enzimas e variação da quantidade de amilase - A [0,4 %;0,6%; 0,4 %; 0,6%] e protease - B [0,4 %; 0,4%;0,6%;0,6%].....	74
Tabela A 11 - Procedimento experimental óptimo do processo com enzimas aplicado aos vários tipos de pêlos (preto, branco e castanho).....	75
Tabela A 12 - Procedimento experimental alterado de forma a garantir a depilação sem destruição dos vários tipos de pêlos – processo óptimo com enzimas.....	76
Tabela A 13 – Resultados experimentais para o parâmetro de SST nos vários processos em escala bancada.....	99

Tabela A 14 - Resultados experimentais para o parâmetro de SDT nos vários processos em escala bancada.....	99
Tabela A 15 - Resultados experimentais para o parâmetro de CQO nos vários processos em escala bancada.....	100
Tabela A 16 - Resultados experimentais para o parâmetro de Sulfuretos nos vários processos em escala bancada..	100
Tabela A 17 – Resultados experimentais para o parâmetro de Azoto kjeldahl nos vários processos em escala bancada	101
Tabela A 18 – Resultados experimentais para a caracterização do pêlo	101
Tabela A 19 – Resultados experimentais para o parâmetro de SST nos vários processos em escala piloto	102
Tabela A 20 - Resultados experimentais para o parâmetro de SDT nos vários processos em escala piloto.....	102
Tabela A 21 - Resultados experimentais para o parâmetro de CQO nos vários processos em escala piloto.....	103
Tabela A 22 - Resultados experimentais para o parâmetro de Sulfuretos nos vários processos em escala piloto.....	103
Tabela A 23 – Resultados experimentais para o parâmetro de Azoto kjeldahl nos vários processos em escala piloto	103

Lista de Siglas

Sigla	Designação
CBO ₅	Carência bioquímica de oxigénio
CIETI	Centro de Inovação em Engenharia e Tecnologia Industrial
CEMUP	Centro de materiais da Universidade do Porto
CTIC	Centro Tecnológico das indústrias do Couro
COV	Compostos orgânicos voláteis
CQO	Carência química de oxigénio
SST	Sólidos suspensos totais
SDT	Sólidos dissolvidos totais

Lista de Símbolos

Símbolos	Designação
m_i	Massa de papel de filtro inicial
m_f	Massa de papel de filtro seco a 103-105° C
t_i	Tempo de imunização
rpm	Rotações por minuto
S ²⁻	Sulfuretos
V _a	Volume da toma de amostra

Capítulo 1 – Introdução

1.1. Enquadramento

Este trabalho foi realizado no âmbito da cadeira de Dissertação no ramo de Tecnologias de Protecção Ambiental do curso de Engenharia Química no Instituto Superior de Engenharia do Porto.

Sendo a indústria de curtumes muito poluidora torna-se necessário formular procedimentos de forma a minimizar essa mesma poluição. Este trabalho consistiu no desenvolvimento de processo de depilação de pele caprina sem destruição do pêlo e avaliação do seu impacto ambiental. O tema foi proposto pelo Eng.º António José da Curtumes Fabrícios na sequência do trabalho de reciclagem do banho de caleiro de pele caprina realizado no ano lectivo 2007/2008, e orientado pelo Doutor Alfredo Crispim. As peles utilizadas foram fornecidas pela empresa Curtumes Fabrícios de Vila Verde, Seia.

No capítulo 1 apresenta-se uma introdução sobre a indústria de curtumes, o pêlo e os processos actualmente utilizados na depilação. A descrição experimental está apresentada no capítulo 2 e esta expõe os materiais, reagentes e os procedimentos experimentais utilizados para o desenvolvimento deste trabalho.

Os resultados experimentais e sua discussão aparecem no capítulo 3 onde se inclui o desenvolvimento dum processo óptimo de depilação sem destruição do pêlo, seguida da sua aplicação em escala piloto e um estudo do processo de imunização de forma a avaliar o estado de conservação ou destruição do pêlo. Por fim, no capítulo 4 apresentam-se as conclusões deste trabalho.

1.2.Introdução

1.2.1. História dos curtumes

A habilidade de curtir é uma das actividades mais antigas e começou ainda quando o homem vivia nas cavernas.

No período glacial, o homem, essencialmente carnívoro, apercebeu-se que ao mastigar as peles isso as amolecia e permitia o seu uso para protecção do corpo.

Presume-se que as principais etapas do fabrico do couro foram as seguintes:

- Acção da saliva sobre as peles;
- Reconhecimento dos efeitos de certas substâncias vegetais (madeira, resinas, folhas, etc.) sobre as peles abandonadas após a esfolagem e deixadas ao acaso em ambientes com as referidas substâncias;
- Reconhecimento dos efeitos existentes sobre as peles quando enterradas em terrenos arenosos ou siliciosos;
- Etc.

Supõe-se que a utilização do couro evoluiu também com a adaptação do ser humano ao seu meio, o que levou à sua utilização em artigos tais como: vestuário, tendas e tapetes, armas de caça, calçado, etc ^[1].

Os dois tipos de curtume que mais se destacaram ao longo do tempo foram o curtume vegetal e o curtume mineral que se referem seguidamente.

- Curtume vegetal

Após o abate e a esfolagem do animal, o curtidor demolhava as peles no rio ou, se não fosse possível trabalhá-las logo, procedia à sua conservação por secagem e salga. Depois do molho, as peles eram sujeitas a uma encalagem com hidróxido de cálcio durante uma a duas semanas e posteriormente eram descarnadas e depiladas manualmente. Após este tratamento, as peles eram levadas novamente para o rio para as lavar; o lado da flor era lavado à pedra e limpo com um ferro afiado. Utilizavam também excrementos de pomba para purgar a pele mais ou menos intensamente conforme o destino final.

A etapa do curtume era realizada em tanques de madeira contendo banhos com casca de pinheiro e carvalho que seriam substituídas periodicamente e este processo podia demorar alguns meses. O curtidor conseguia produzir couros duros caso pretendesse obter solas e couros macios caso pretendesse obter sapatos. No final, o couro era retirado do tanque, lavado e alisado manualmente para ser colocado a secar ao ar livre. Caso pretendesse couros mais macios, estes seriam untados com sebo e óleo de peixe após o alisamento.

Com o avançar do tempo e da tecnologia, o curtidor passou a utilizar a caldeira a vapor e com água quente conseguia extrair melhor os taninos das cascas e começou a utilizar substâncias que continham maior quantidade de taninos; este processo deu lugar ao curtume com licor de tanino extraído por lixiviação. O passo seguinte foi o fabrico de extractos, obtidos pela concentração do licor proveniente da extracção do tanino das cascas.

A ciência interessou-se pelos segredos da preparação do couro e levou à introdução do sulfureto de sódio na depilação e à descoberta do curtume com crómio como alternativa válida ao curtume vegetal ^[1].

- Curtume mineral

O curtume mineral, mais utilizado em peles pequenas (caprinos e ovinos), destinadas à protecção do homem, apareceu 2800 anos antes de Cristo e consistia na utilização do alúmen ^[2].

As peles eram demolhadas e depiladas da mesma forma que para o curtume vegetal. Porém o processo da desencalagem e da purga era mais intenso para tornar as peles mais macias e a purga era feita com preparados de excrementos de cão e de pomba ou com infusões de farelo ^[3].

Depois, a pele era lavada e passava ao processo de curtume que consistia num tratamento com uma pasta formada por alúmen de potássio, sal, gema de ovo e farinha, até completa absorção; seguidamente procedia-se à secagem ao ar e posterior estabilização durante um mês. Porém, este processo de curtume não era estável porque o alúmen era facilmente extraído pela água.

No final do século passado, surgiu o processo de curtume a crómio que se mantém como principal processo de curtume até aos dias de hoje. Apesar de tudo, os antigos métodos de curtume vegetal e com alúmen, utilizados na Idade Média, ainda se praticam em alguns países como em Marrocos ^[4].

1.2.2. Breve caracterização do sector de curtumes em Portugal

A indústria dos curtumes é uma das mais antigas e tradicionais do país, onde a maioria das empresas são de carácter familiar e de pequena dimensão. Dados referentes a 2000 demonstram que a maioria das unidades de curtumes se dedica à transformação da pele de bovino em couro e que 85-90% da produção nacional se destina à indústria de calçado e a restante abrange a confecção de vestuário de couro, fabrico de solas e estofos, etc.

Em termos de localização geográfica, a região de Alcanena (distrito de Santarém) representa 75% da indústria nacional e é responsável por 80% da

produção, localizando-se o segundo maior foco na região do Porto com uma produção de 15% ^[5].

1.2.3. O couro e as suas propriedades

O couro é a pele animal que passou por processos de limpeza, estabilização (dada pelo curtume) e acabamento. As suas aplicações são inúmeras, tais como, vestuário, calçado, utensílios domésticos, adornos, bem como outros artigos.

A pele curtida (couro) deve apresentar resistência mecânica, imputrescibilidade, estabilidade dimensional a altas temperaturas e resistência à hidrólise.

A obtenção destas propriedades é devida ao estabelecimento de ligações entre cadeias proteicas, efectuadas através dos agentes de curtume ^[6].

O couro é um bem caro porque exige um grande número de processos físicos e químicos, um elevado gasto de reagentes e energia, um processo longo e gera muitos efluentes. Porém, é um bem duradouro ^[1].

1.2.4. A indústria de curtumes e o seu processo produtivo

A indústria de curtumes é considerada uma indústria muito poluidora por duas razões:

1. No processo de caleiro é utilizado o sulfureto de sódio, um produto que possui um cheiro desagradável (ovos podres) e em determinadas condições pode originar a formação de gás sulfídrico. Este odor característico provoca uma má imagem desta indústria.
2. Outro produto também utilizado é o sal de crómio, um sal básico e trivalente que por vezes para pessoas desconhecedoras é confundido com o crómio hexavalente que é cancerígeno. O crómio trivalente requer algumas regras de manuseamento mas não é altamente tóxico como o crómio hexavalente ^[7].

As etapas do processo que envolvem tratamentos químicos das peles são realizadas em equipamentos designados de fulões. Estes são cilindros horizontais fechados, dotados de um dispositivo para rotação em torno do eixo horizontal, com uma porta na superfície para carga e descarga das peles, bem como adição de produtos químicos.

O processo da transformação das peles em couro é dividido em três etapas principais: ribeira, curtume e acabamento ^[8].

Na Figura 1. 1 mostram-se todas as etapas que a pele sofre na sua transformação em couro e que se explicam resumidamente na Tabela 1. 1.



Conservação e armazenamento das peles



Classificação



Ribeira

- Molho
- Caleiro
- Descarna
- Divisão



Curtume

- Desencalagem
- Desengorduramento
- Purga
- Piquelagem
- Curtume
- Escorrimento



Tinturaria e Acabamento

- Divisão e rebaixamento
- Recurtume, tingimento e engorduramento
- Alisamento e secagem
- Amaciamento, aparração, lixagem e prensagem
- Acabamento
- Classificação e medição

Figura 1. 1 – Etapas da transformação da pele em couro ^{[5] [8] [9]}

Tabela 1. 1 - Quadro resumo das etapas do processo da transformação das peles em couro [5] [8] [9]

<i>Etapa</i>	<i>Características principais</i>	<i>Figura ilustrativa</i>	
<i>Conservação e Armazenamento das Peles</i>	<p>Pretende interromper o processo de decomposição da pele bruta, que se inicia logo após o abate do animal. A conservação da pele é realizada empilhando as peles intercaladas com camadas de sal. Este oferece resistência aos microrganismos e provoca desidratação das peles, eliminando a água e parte das proteínas solúveis. Também há fornecedores de couros que usam insecticidas e/ou bactericidas como auxiliares de conservação durante o armazenamento e transporte.</p>		
<i>Classificação</i>	<p>Antes de entrarem na etapa da ribeira, as peles normalmente são classificadas em função de seu peso e por vezes, dos tipos de couros a serem produzidos, originando lotes de peles para processamento.</p>		
<i>Ribeira</i>	<i>Molho</i>	<p>Este processo procura repor a quantidade de água que a pele tinha antes de iniciar a sua conservação e tem como objectivo dar maior maleabilidade ao couro nas etapas seguintes. Também pretende eliminar a sujidade, sangue, sal e alguma matéria proteica.</p> <ul style="list-style-type: none"> - <u>Produtos utilizados</u>: água, tensioactivos, enzimas, bactericidas, soda cáustica , carbonato de sódio, etc. - <u>Factores que influenciam o processo de molho</u>: qualidade e volume de água, acção mecânica, tempo, pH e temperatura. 	

Etapa		Características principais	Figura Ilustrativa
Ribeira	Caleiro	<p>É uma das fases mais importantes do processo de curtume. Permite a remoção dos pêlos e da epiderme, provocando o inchamento da pele, prepara as fibras colagénicas e elásticas para serem curtidas e saponifica parcialmente a gordura natural.</p> <p>- <u>Produtos utilizados</u>: hidróxido de cálcio, sulfureto de sódio, sulfidrato de sódio, desengordurantes, enzimas, amins, etc.</p> <p>- <u>Factores que influenciam o processo de caleiro</u>: volume de água, acção mecânica, tempo, pH e temperatura.</p>	
Ribeira	Descarna	<p>Operação mecânica que tem como finalidade eliminar os resíduos dos tecidos adiposos ainda presentes no couro. Os resíduos gerados nesta etapa são denominados de raspa tripa. A descarna permite uma penetração mais fácil e eficiente dos agentes de curtume.</p> <p>- <u>Problemas caso se efectue uma má descarna</u>: marcas do cilindro de transporte, cortes na pele, principalmente em zonas periféricas, barrigas com estrutura muito debilitada, veias muito pronunciadas.</p>	
Ribeira	Divisão	<p>Operação que consiste em dividir a pele inchada e depilada em duas camadas, tendo em conta a espessura final pretendida. A que está em contacto com a carne (camada inferior) designa-se de <i>croute</i> e a outra (camada superior) é a pele propriamente dita.</p>	
Curtume	Desencalagem	<p>É o processo que visa a remoção de substâncias alcalinas e tem como finalidade a redução do pH necessária para a penetração do agente de curtume e permite o desinchamento da pele.</p> <p>- <u>Produtos utilizados</u>: sulfato de amónio, agentes desencalantes.</p>	

Etapa		Características principais
Curtume	Desengorduramento	Esta operação só é efectuada em pele suína, ovina e caprina e utilizam-se solventes orgânicos e tensoactivos.
Curtume	Purga	Realiza-se no efluente da desengorduramento e é um processo de operação de limpeza da estrutura fibrosa por acção enzimática eliminando produtos de degradação da queratina e resíduos de epiderme. - <u>Factores que influenciam a purga</u> : temperatura, volume de água, tempo, pH, efeito mecânico, actividade enzimática, dureza da água e sais neutros.
Curtume	Piquelagem	Consiste na acidificação da pele após uma adição prévia de cloreto de sódio a fim de evitar o inchamento ácido. Esta etapa complementa a etapa anterior e deixa as peles com acidez própria para o curtume. - <u>Produtos utilizados</u> : ácido sulfúrico, ácido fórmico, cloreto de sódio e fungicidas - <u>Factores que influenciam o processo de piquelagem</u> : temperatura, pH, volume de água, tempo, espessura da pele, efeito mecânico e dureza da água.
Curtume - 1º tipo	Curtume mineral	O curtume mineral mais conhecido é à base de crómio e o produto utilizado normalmente é o sulfato básico de crómio em que o crómio se encontra na forma trivalente. É o processo mais utilizado mundialmente, por ter um tempo curto de processo e pela qualidade que confere aos couros. Porém, pretende-se substituir este curtume devido ao seu impacto ambiental muito negativo. Este tipo de curtume pode ser realizado no banho da piquelagem ou num banho novo. No final do curtume, a pele é denominada de <i>wet-blue</i> .
Curtume - 2º tipo	Curtume vegetal	Neste tipo de curtume são utilizados taninos extraídos de diferentes fontes vegetais (cascas, frutos e madeira de certas plantas) que possuem afinidade para o colagénio, transformado a pele sujeita ao apodrecimento em couro não putrescível. Os taninos caracterizam-se por precipitarem com alcalóides e formarem compostos azuis-escuros ou verdes escuros com sais de ferro. No final do curtume, a pele é denominada de couro vegetal.

Etapa		Características principais
Curtume - 3º tipo	Curtume Sintético	Neste curtume, são utilizados agentes de curtume orgânicos (taninos sintéticos, resinas, etc.) que aumentam a penetração de outros produtos de curtume (taninos, outros produtos) e proporcionam um curtume mais uniforme que facilita um melhor tingimento posterior.
Curtume	Escorrimento	Serve para remover a água em excesso.
Tinturaria e Acabamento	Divisão e rebaixamento	A divisão é efectuada nesta fase caso não tenha sido efectuada em tripa. No rebaixamento, acerta-se a espessura da pele face à espessura final pretendida através duma máquina com um rolo de lâminas que raspa a pele do lado do carnoz. São operações mecânicas das quais resultam grandes quantidades de resíduos, os retalhos e as raspas azuis (caso de peles curtidas com crómio).
Tinturaria e Acabamento	Recurtume, tingimento e engorduramento	Nesta fase, a pele é submetida a um tratamento em meio aquoso, no fulão, como complemento do curtume face às características pretendidas para o produto final. A pele é também tingida utilizando-se corantes apropriados e engordurada com óleos vegetais, animais ou minerais.
Tinturaria e Acabamento	Alisamento e secagem	A pele é espremida e estirada numa máquina apropriada e então submetida à secagem, inicialmente por vácuo, e então em estufa ou ao ambiente. A pele saída desta etapa toma a designação de <i>crust</i> .
Tinturaria e Acabamento	Amaciamento, aparação, lixagem	São operações mecânicas e sequenciais que servem para conferir à pele propriedades finais e anular os defeitos existentes.
Tinturaria e Acabamento	Acabamentos	Esta etapa pretende conferir certas propriedades à pele, tais como: cor superficial, macieza, brilho, textura, etc. Para isso são aplicadas composições químicas adequadas (com base em pigmentos, resinas, ceras, etc.) e efectuados tratamentos mecânicos diversos conforme o produto pretendido.
Tinturaria e Acabamento	Classificação e medição	No final, as peles são medidas e classificadas.

1.3. A pele, o pêlo e a depilação

A indústria de curtumes labora com diferentes tipos de peles de origem animal, sendo as mais comuns no nosso país, a pele de bovino, caprino e ovino ^[10].

1.3.1. A pele

A pele, estrutura externa do corpo dos animais, recebe impulsos sensoriais do exterior, protege o organismo de influências externas, excreta substâncias e ajuda a regular a temperatura do corpo ^[11].

Na pele existem diferentes proteínas, sendo o colagénio em maior percentagem (33%), depois a queratina, albumina e globulina ^[12].

Na Figura 1. 2 representam-se as três camadas em que se encontra dividida a pele:

- Epiderme (1%) – é a camada superior fina e estratificada.
- Derme (85%) – representa a camada intermédia e é composta por duas sub-camadas: papilar (mais próxima da epiderme e constituída por folículos pilosos, glândulas sebáceas e sudoríferas, capilares sanguíneos, nervos sensoriais) e a reticular (possui vasos sanguíneos e nervos) ^[9]. A epiderme e a derme estão separadas pela membrana hialiana, que na indústria se designa: “flor da pele”.
- Tecido subcutâneo (14%) – é a camada inferior e é constituída por tecidos adiposos ricos em gordura. Esta camada é designada de “carnaz” ^[12].

O artigo final, produto da indústria de curtumes, contém apenas a derme da pele, sendo as restantes camadas eliminadas ao longo do processo produtivo ^[11].

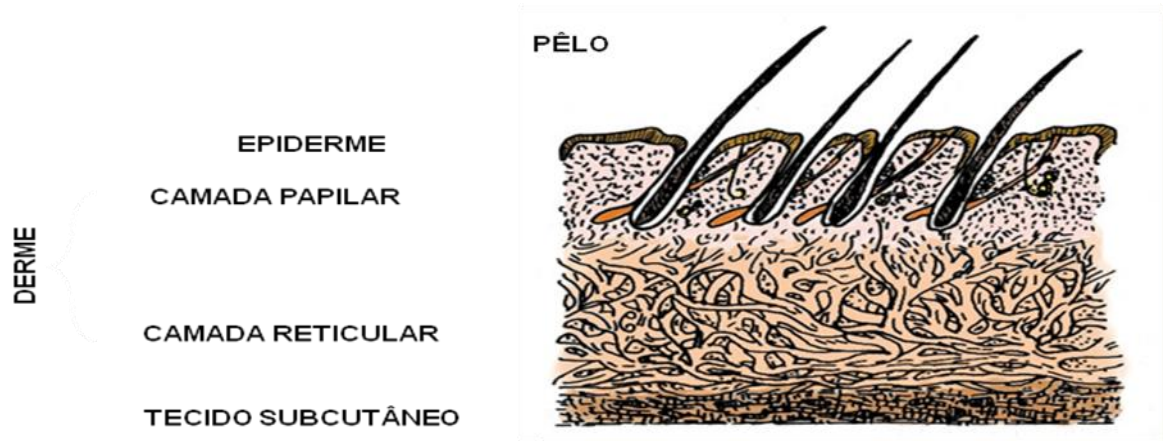


Figura 1. 2 - Secção transversal da pele ^[13]

A pele do animal não apresenta estrutura e espessura uniforme em todas as regiões; sendo assim, para obter produtos com maior uniformidade, a pele é dividida de acordo com a espessura e a textura e essa divisão está representada na Figura 1. 3. A região do *croupon* (A+B) é a região mais rica em colagénio e de melhor qualidade

ao contrário da região dos flancos que é a região mais pobre em colagénio. A região da culatra (A+B+CD) envolve a região do *croupon* e os flancos. As características próprias de cada região reflectem-se no produto final ^[11].

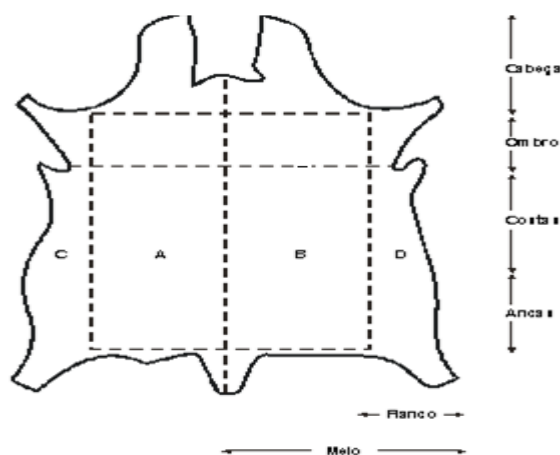


Figura 1. 3 - Diferentes partes da pele ^[11]

1.3.2. O pêlo e a depilação

A pele é uma estrutura porosa, sendo esses poros designados de folículos pilosos. Nestes folículos crescem os pêlos que são formados por uma proteína - a queratina ^[14].

A queratina é uma molécula com uma elevada estabilidade devido à presença de pontes de enxofre, insolúvel em água e hidrolisa facilmente pela acção de substâncias redutoras em meio alcalino. Sendo por isso habitual, no processo produtivo o uso de sulfureto ou sulfidrato de sódio para promover a depilação química das peles ^[6].

A raiz do pêlo é a parte mais difícil de remover, uma vez que vai até ao centro do folículo, o que dificulta o acesso do sulfureto e consequente hidrólise da raiz ^[14].

A depilação ocorre através da hidrólise da queratina. Este ataque tem como resultado a destruição das pontes de enxofre e consequentemente a degradação da queratina. A depilação pode ser efectuada de duas formas, ou a dissolução total da epiderme e destruição total do pêlo, ou um ataque mais leve à queratina sendo o pêlo removido praticamente inteiro, este último processo também é designado de “*hair-saving*” ^[9].

Um aumento de temperatura ajuda no processo da depilação. Temperaturas até 30°C são seguras; porém temperaturas superiores a 30°C podem prejudicar drasticamente a qualidade da pele ^[9].

- **Depilantes**

Os depilantes mais utilizados na indústria de curtumes são o sulfureto e sulfidrato de sódio, as aminas e os complexos enzimáticos ^[9].

- Sulfureto de sódio (Na_2S)

É o produto mais utilizado na indústria devido ao seu elevado poder depilante. Como é um sal básico reage com a água produzindo sulfidrato de sódio e hidróxido de sódio. O sulfureto de sódio apresenta um efeito depilante proveniente da reacção dos aminoácidos da queratina da pele. O hidróxido de sódio provoca o efeito de inchamento das fibras e reage com os ácidos gordos da pele, formando o sabão de sódio.

O efluente resultante do caleiro apresenta um teor de sulfureto elevado. A tendência é a redução da quantidade de sulfureto através de adição de enzimas e a reciclagem ou reutilização dos efluentes ^[9].

- Sulfidrato de sódio (NaHS)

Este produto é utilizado geralmente em combinação com o sulfureto, porque também tem um elevado poder depilante, mas não apresenta o efeito de inchamento do sulfureto de sódio devido à menor alcalinidade ^[9].

- Compostos de aminas

As aminas actuam não só na queratina mas também nas fibras colagénicas. Este efeito é conseguido devido à alcalinidade reduzida, que origina uma maior abertura da pele e diminuição do inchamento da estrutura fibrosa, em comparação com a utilização do processo convencional (hidróxido de cálcio e sulfureto de sódio). Devido ao impacto ambiental que provocam (associadas à formação de nitrosaminas cancerígenas no ar) estas têm vindo a ser reduzidas e/ou eliminadas ^[9].

- Complexos enzimáticos

Os complexos enzimáticos actuam sobre o folículo piloso e sobre a queratina previamente atacada pelo sulfureto de sódio. Podem ser aplicados nos processos convencionais de forma a melhorar a qualidade do produto e também no processo de “*hair-saving*”, ou seja, processo de depilação com a preservação do pêlo. A sua utilização reduz de um modo geral a quantidade de sulfureto e sulfidrato de sódio utilizados ^[9].

1.4. Processo *Hair-Saving*

O processo clássico de depilação consiste na destruição da queratina devido à acção do sulfureto e sulfidrato de sódio, ou seja, o pêlo é degradado e destruído ficando no efluente aumentando a carga poluente deste.

Com exigências legais cada vez mais restritas, o processo com recuperação do pêlo começou a ser utilizado de forma a reduzir a carga poluente nos efluentes da indústria de curtumes. As vantagens deste processo são a redução drástica da Carência Química de oxigénio (CQO) e do azoto total (entre outros), uma vez que o pêlo é removido intacto sem ser destruído pelo efluente ^[15].

1.4.1. Imunização

A resistência à degradação química da queratina pode ser aumentada através do processo de imunização. Este consiste num tratamento com produtos alcalinos, tal como o hidróxido de cálcio, que tornam o pêlo imune à acção do sulfureto ou sulfidrato de sódio, permanecendo parcialmente intacto e apenas a sua raiz é destruída uma vez que não é imunizada. Os alcalis provocam uma alteração química transformando as pontes de enxofre da cistina (um aminoácido básico da queratina, que é responsável pela dureza desta) em diferentes ligações cruzadas bastante resistentes, a liantonina, tal como se pode verificar na Figura 1. 4 ^{[15][16]}.

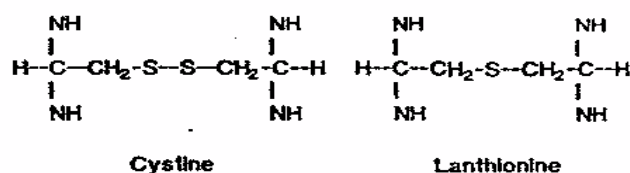


Figura 1. 4 - Redução da cistina a liantonina por acção do sulfureto ^[16]

Com uma adequada adição de hidróxido de cálcio (1,5-2,5%¹) durante uma hora de tratamento é obtida uma boa imunização do pêlo. Como o hidróxido de cálcio permite que o pêlo fique intacto, este pode ser recuperado através de um sistema de filtração ^[16]; no **Anexo G** apresentam-se alguns catálogos.

O hidróxido de cálcio tem o potencial de produzir um inchamento da pele de uma forma gradual devido à sua baixa solubilidade. Porém, a sua principal desvantagem é a formação de uma grande quantidade de lamas. É necessário haver um equilíbrio entre uma imunização insuficiente ou um excesso de imunização, pois qualquer uma destas situações não promove uma boa eliminação do pêlo ^[15].

¹ **Nota:** Todas as percentagens apresentadas são relativas à massa de pele em bruto

Todos os processos que se baseiam na não destruição do pêlo, aplicam a imunização e reivindicam benefícios ambientais, como também uma melhoria das propriedades do couro^[15].

Normalmente, a adição de hidróxido de cálcio é antecedida da adição de aminas com o fim de actuar sobre a raiz do pêlo. A sua quantidade varia entre os 0,8-1,2% sobre o peso bruto, dependendo do estado e do tipo de matéria-prima^[16].

1.4.2. Enzimas

As enzimas são catalisadores biológicos altamente específicos capazes de acelerar certas reacções químicas sob condições moderadas de temperatura e concentração. Na ausência delas, as reacções acontecem da mesma forma mas mais lentamente^[17].

As vantagens das enzimas quando aplicadas na depilação, são inúmeras podendo-se destacar as seguintes: biodegradáveis, excelente estabilidade, boa reprodutibilidade de resultados, compatibilidade com os produtos químicos utilizados na indústria de curtumes, boa eficácia numa gama de pH e temperatura bem definida, possibilidade de diminuir a concentração de sulfuretos usados durante o caleiro, encurtam o tempo de processo, produzem peles mais relaxadas e têm efeitos positivos na diminuição da poluição ambiental: CQO, Carência bioquímica de Oxigénio (CBO₅) e sólidos suspensos (SS)^[18].

As enzimas tornaram-se auxiliares indispensáveis, principalmente no molho e caleiro, porque ajudam a atacar componentes específicos do colagénio da pele sem causar danos.

Existem diferentes tipos de enzimas; contudo as mais utilizadas em curtumes são as proteases, as amilases e as lipases. Na Figura 1. 5 esquematiza-se a actuação das enzimas sobre a estrutura da pele^[19].

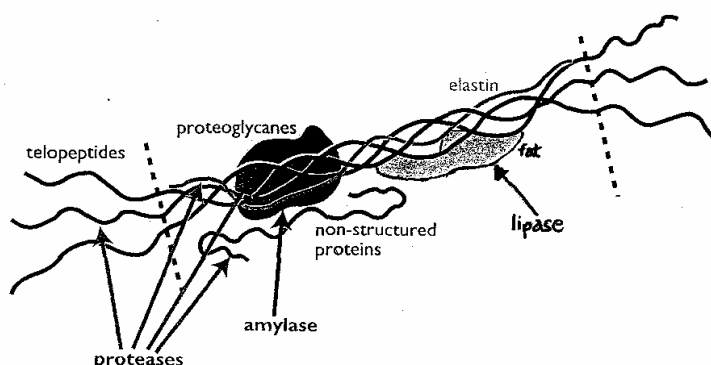


Figura 1. 5 - Estrutura helicoidal da molécula do colagénio^[18]

As proteases hidrolisam as proteínas fibrosas e não fibrosas. São polímeros lineares compostos por aminoácidos ligados através de ligações peptídicas. Elas relaxam a estrutura fibrosa o que promove uma melhor difusão dos produtos químicos subsequentes, encurtam o tempo de processamento e também permitem ultrapassar eventuais problemas de epiderme residual causada pela acção mecânica reduzida [17] [19].

As proteases e as amilases aplicadas para a depilação produzem resultados comparáveis aos convencionais com hidróxido de cálcio e sulfureto de sódio [20].

A gordura é um componente do couro que desafia a indústria de curtumes. Ao processar as peles de cabra e carneiro, o objectivo é uma gordura residual de 5% no máximo; porém, isso nem sempre é conseguido, uma vez que a gordura está localizada entre a superfície da flor da pele e o *córium* (a camada profunda interna da pele) sendo difícil removê-la. As lipases, enzimas que hidrolisam as gorduras, apresentam um grande potencial de aplicação e são utilizadas em diferentes etapas do processamento do couro. Os benefícios das lipases incluem também um aumento da uniformidade e uma absorção facilitada dos agentes químicos [21].

A adição de uma enzima lipásica no caleiro promove uma melhor penetração do hidróxido de cálcio e dos outros produtos auxiliares e deixa uma flor mais limpa [10].

1.4.3. Processos de depilação

Tal como referido anteriormente, os processos de depilação normalmente utilizados consistem na utilização de hidróxido de cálcio, sulfureto de sódio e sulfidrato de sódio em meio aquoso. Estes processos promovem a destruição do pêlo gerando uma carga orgânica no efluente bastante elevada. Nos últimos tempos, o recurso a aminas e enzimas tem vindo a ser adoptado no sentido de diminuir a quantidade de sulfureto de sódio utilizada.

O processo de depilação sem destruição do pêlo, não sendo comum, é adoptado em algumas fábricas que trabalham peles de bovino. Existem algumas resistências no que respeita à utilização deste processo devido a problemas relacionados com o aparecimento de raiz de pêlo, não sendo utilizado no tratamento de pele caprina.

Um outro processo de depilação consiste na aplicação de uma pasta pelo lado do carnaz e empilhamento das peles, carnaz contra carnaz, de um dia para outro de forma a fragilizar a raiz do pêlo permitindo a sua remoção no dia seguinte através de um processo mecânico ou em fulão. A pasta consiste numa mistura de sulfureto de sódio, sulfidrato de sódio, hidróxido de cálcio, aminas e caolino. Este processo é aplicado em peles pequenas quando se pretende um poro muito fino [15].

1.5. Aplicações do pêlo

Os pêlos recuperados através dos processos sem destruição do pêlo podem ter diversas aplicações, tais como:

- Fertilizante orgânico
- Processo de compostagem
- Geração de biogás
- Regenerador de queratina
- etc ^[22].

1.6. Impacto ambiental

A indústria de curtumes é altamente poluidora, embora resolva o problema de um subproduto proveniente da indústria da carne. Uma tonelada de pele bruta produz 450 kg de resíduos sólidos e 50 m³ de efluente líquido com elevada carga poluente ^[23].

Os principais impactos ambientais causados pela indústria de curtumes são a geração de três tipos de poluição: efluentes líquidos, resíduos sólidos e poluentes atmosféricos e estes podem causar contaminação do solo, das águas e liberação de odores ^[21].

- Efluentes líquidos

As características dos efluentes líquidos em curtumes são:

- pH desde 3,5 a 12,0;
- Presença de hidróxido de cálcio e sulfuretos;
- Grande quantidade de matéria orgânica;
- Elevado teor de sólidos em suspensão (ex. pêlos, fibras, sujidade);
- Presença de crómio;
- Corantes e gorduras residuais;
- Elevada salinidade (sólidos dissolvidos totais (SDT)) ^[24].

Na Tabela 1. 2 mostra-se a distribuição percentual dos vários parâmetros da carga poluente para cada uma das fases do processo de fabrico de couro, face ao valor do efluente global.

Tabela 1. 2 - Distribuição percentual da carga poluente para as várias fases do processo de fabrico do couro a partir de pele de bovino ^[25]

Parâmetros	Molho	Caleiro	Desencalagem Purga	Piquelagem Curtume	Operações Subsequentes
% CBO ₅ (75-90 kg/t)	10%	70%	3%	2%	15%
% CQO (200-220 kg/t)	15%	55%	3%	1%	25%
% Matéria oxidável (110-130 kg/t)	13%	64%	-	-	23%
% SST (140 kg/t)	5%	55%	-	-	40%
% Salinidade (230-350 kg/t)	60%	-	8%	25	7%
% Toxicidade (2,5 k Eq/t)	-	76%	-	24%	-

Os processos que mais contribuem para a carga poluente referida são o molho e o caleiro tanto de uma forma intrínseca (da pele) como extrínseca (do processo). Quanto à contaminação intrínseca pouco se pode fazer pois tem a ver com a eliminação da epiderme, pêlo, gorduras, etc. Porém, no que respeita à contaminação extrínseca é possível reduzir a carga poluente através da utilização de enzimas, redução do sulfureto de sódio utilizado, recurso a depilação sem destruição do pêlo, etc ^[23].

- Resíduos sólidos

Os resíduos sólidos são constituídos essencialmente por partes de pele que são removidas ao longo do processo produtivo, com o objectivo de obter um produto final com a espessura e a qualidade desejadas. Esses resíduos são essencialmente constituídos por raspas (tecidos adiposos), aparas e pó. O elevado número de resíduos sólidos não resulta de uma falta de eficiência dos processos, mas sim da necessidade de remover constituintes da pele que não fazem parte do produto final ^[24].

- Poluentes atmosféricos

Nos curtumes são gerados gases e vapores dos efluentes, que saem dos fulões, essencialmente quando estes são abertos; estes podem libertar odores que ocorrem devido à degradação da matéria orgânica presente nos resíduos e nos efluentes ^[21].

Os efluentes do caleiro são altamente nocivos às instalações de esgotos e os cursos de água, porque os sulfuretos transformam-se facilmente em gás sulfídrico (H₂S) através da acção de ácidos ou de microrganismos. Estes efluentes corroem os canos e geram gases altamente tóxicos ^[26].

A fase do acabamento pode gerar efluentes gasosos com valores de compostos orgânicos voláteis (COVs) elevados, função dos processos de acabamento utilizados.

1.7. Tecnologias alternativas da indústria de curtumes

Nos últimos anos tem vindo a ser feita muita investigação, ao nível do processo, no sentido de reduzir a poluição extrínseca da indústria de curtumes, gerando alternativas tecnológicas que têm vindo a ser adoptadas por algumas empresas:

- Depilação sem destruição do pêlo;
- Utilização de enzimas;
- Reciclagem dos banhos de caleiro e de curtume;
- Curtume sem crómio;
- Acabamentos aquosos.

Estas tecnologias, quando adoptadas permitem um menor consumo de água e uma redução substancial do sulfureto, do crómio e da carga orgânica nos efluentes. Por outro lado, embora não reduzam a quantidade de resíduos gerados, podem gerar resíduos curtidos menos poluentes, sem crómio, com novas possibilidades de aproveitamento ^[27].

Capítulo 2 – Descrição experimental

Neste capítulo apresenta-se os procedimentos experimentais desenvolvidos para o estudo da depilação sem destruição do pêlo em pele caprina. No **Anexo A** encontram-se os reagentes e os materiais utilizados.

Pretende-se com este trabalho, a partir de um processo caleiro padrão, otimizar o processo de depilação tendo por base o processo de imunização e a utilização de aminas e enzimas de modo a obter um efluente menos poluente garantindo a qualidade do couro.

Utilizaram-se peles de cabra provenientes da empresa Curtumes Fabrícios situada em Vila Verde, Seia.

Nas Figura 2. 1 e Figura 2. 2 apresenta-se o equipamento utilizado no decorrer do trabalho.



Figura 2. 1 – Imagem dos fulões utilizados



Figura 2. 2- Imagem do fulão em pormenor e a respectiva legenda

Na

Tabela 2. 1 mostra-se os agentes auxiliares e as respectivas funções.

Tabela 2. 1- Utilização dos agentes auxiliares em cada etapa e a sua função

Etapa	Agentes auxiliares	Função
	Bactericida	Elimina e inibe o desenvolvimento de bactérias
Molho	Carbonato de sódio	Favorece a dissolução das proteínas globulares e aumenta o pH
	Quiterpon 6060	Promove uma boa hidratação da pele, reduzindo a tensão superficial e desengordurando
	Enzimas	Conforme a especificidade da enzima, esta actua no sentido de favorecer a hidrólise do substrato correspondente, originando uma flor mais limpa e um couro com toque e aspecto mais uniforme.
Caleiro	Hidróxido de cálcio	Promove um relaxamento da estrutura fibrilar do colagénio, contribui para a depilação e garante a imunização do pêlo no processo sem destruição do pêlo
	Indical MS (Dietilenoamina)	Actua sobre a queratina e nas fibras colagénicas beneficiando a depilação e minimizando o inchamento; vulgarmente conhecido como anti-ruga.
	Sulfidrato de sódio	Efeito depilante
	Sulfureto de sódio	Efeito depilante

Na secção seguinte são apresentados os procedimentos referentes aos ensaios realizados, os quais estão divididos da seguinte forma: um estudo para o desenvolvimento de processo óptimo de depilação sem destruição do pêlo (ponto A), aplicação do processo óptimo em escala piloto (ponto B) e sua análise, e desenvolvimento do processo de imunização (ponto C).

A – Otimização do processo de depilação sem destruição do pêlo

Tal como foi referido anteriormente, o trabalho desenvolvido teve como ponto de partida o processo de caleiro padrão.

A.1. Processo de molho e caleiro padrão

Numa primeira fase, efectuou-se um ensaio (**Ensaio I**) em que se utilizou o processo de molho e caleiro padrão. Este processo teve a duração de três dias: no primeiro dia, efectuou-se a etapa do pré-molho e molho, no segundo dia a etapa do caleiro e por fim, no terceiro dia, a etapa da lavagem. O procedimento utilizado no ensaio consistiu no seguinte:

- Introduzir uma porção de pele (com aproximadamente 100 g) no fulão, com 500% de água, durante 15 minutos a uma temperatura de 23°C e uma rotação de 12 rpm; esta etapa é designada de pré-molho; findo esse tempo, despejar o banho deixando a pele no fulão.
- Efectuar a etapa do molho adicionando 500% de água, 0,5% de carbonato de sódio, 0,25 % de Quiterpon 6060 e 0,1% de bactericida, rodar durante 15 minutos a 23°C, parar durante 45 minutos e então, deixar a rodar a 12 rpm até perfazer o total de 24 horas de molho; despejar o banho.
- Efectuar a etapa do caleiro em que o doseamento do sulfureto de sódio (7,5%) e sulfidrato de sódio (2,5%) é faseado para o ataque ao pêlo ser gradual; começar por adicionar 500% de água, 2,5% de Indical MS, 3% de sulfureto de sódio, 1% de sulfidrato de sódio e 1% de hidróxido de cálcio, rodar a 24 rpm durante 30 minutos e a 28°C e repousar outros 30; adicionar novamente 3% de sulfureto de sódio, 1% de sulfidrato de sódio e 1% de hidróxido de cálcio; rodar a 24 rpm durante 30 minutos e a 28°C e repousar 30 minutos; adicionar 1,5% de sulfureto de sódio, 0,5% de sulfidrato de sódio e 2% de hidróxido de cálcio; rodar a 24 rpm durante 30 minutos e a 28°C e repousar 30 minutos; rodar a 12 rpm até completar 24 horas de caleiro; despejar e recolher o banho de caleiro.
- Finalizar o ensaio, lavando a pele com 500% de água a 23°C durante 10 minutos a 24 rpm; despejar e recolher o banho de lavagem. O processo encontra-se descrito na tabela A1 do **Anexo B** e o ensaio é referido nas discussões dos resultados.

Para avaliar o impacto ambiental deste processo procedeu-se à caracterização dos efluentes do caleiro e da lavagem analisando os seguintes parâmetros: pH, sólidos suspensos totais (SST), sólidos dissolvidos totais (SDT), carência química de oxigénio (CQO), sulfuretos (S^{2-}) e Azoto Kjeldahl (os procedimentos para a análise destes parâmetros encontram-se descritos no **Anexo D**).

A.2. Desenvolvimento do processo de caleiro sem destruição do pêlo e sem utilização de enzimas – Processo sem enzimas

Tendo por base o processo padrão utilizado, passou-se ao desenvolvimento do processo de caleiro sem destruição do pêlo e sem utilização de enzimas. Este desenvolvimento foi subdividido em três fases: a primeira (**Ensaio II**) para determinar a quantidade óptima de hidróxido de cálcio para a imunização, a segunda (**Ensaio III**) para estabelecer o tempo óptimo de imunização e a terceira (**Ensaio IV**) para reduzir as quantidades de sulfureto de sódio, sulfidrato de sódio e Indical MS aplicadas relativamente ao processo padrão.

Em todos os ensaios efectuados, o processo de molho foi igual ao efectuado no processo padrão. Os processos encontram-se descritos no **Anexo B** (o Ensaio II apresenta-se na Tabela A2, o Ensaio III na tabela A3 e o Ensaio IV na tabela A4) e os vários ensaios efectuados são referidos na discussão dos resultados.

A.3. Desenvolvimento do processo de caleiro sem destruição do pêlo baseado na adição progressiva das enzimas – Processo com enzimas

Com o processo de imunização optimizado e efectuada a redução até ao mínimo da quantidade de sulfureto de sódio, sulfidrato de sódio e Indical MS no processo de caleiro sem destruição do pêlo e sem utilização de enzimas, procedeu-se à introdução das enzimas no processo com o objectivo de reduzir o Indical MS, o sulfureto de sódio e sulfidrato de sódio.

O estudo da utilização das enzimas foi progressivo, iniciando-se com a protease, depois a lipase e por fim a amilase. As enzimas utilizadas e a ordem seguida no seu estudo tiveram por base trabalhos já realizados anteriormente no Centro de Inovação em Engenharia e Tecnologia Industrial (CIETI) ^[25], nomeadamente o relatório final do projecto ENZICO, financiado pela ADI no qual o ISEP foi co-promotor.

Tabela 2. 2- Características das enzimas utilizadas*

Enzima	Tipo	pH	Aspecto	Temperatura (°C)
Protease	Erhavit DMC	7-13	Pó bege claro	-
Lipase	Defat 50	6-13	Líquido incolor	20-55
Amilase	Mayzme SD-L	5-10	Líquido ligeiramente acastanhado	20-85

*NOTA: As fichas técnicas das enzimas encontram-se no **Anexo C**

Para a adição progressiva das enzimas efectuaram-se vários ensaios. No **Ensaio V** estudou-se a protease; a lipase no **Ensaio VI** e depois a amilase no **Ensaio VII**. Após determinação das quantidades óptimas das várias enzimas procedeu-se à diminuição da quantidade de sulfureto de sódio e sulfidrato de sódio (**Ensaio VIII**). Porém, tomando por base o ensaio limite a partir do qual a depilação observada não satisfaz no ensaio VIII, estudou-se a influência do aumento da quantidade de amilase e protease utilizadas (**Ensaio IX**).

Em todos os ensaios efectuados, o processo de molho foi igual ao efectuado no processo padrão. Os processos encontram-se descritos no **Anexo B** (da Tabela A5 à tabela A10) e os vários ensaios efectuados são referidos na discussão dos resultados.

A.4. Aplicação do processo otimizado nos vários tipos de pêlo caprino

O processo de depilação sem destruição do pêlo otimizado foi testado nos vários tipos de pêlo caprino (branco, preto e castanho) para verificar a reprodutibilidade dos resultados (**Ensaio X**). Foi necessário proceder a algumas modificações para garantir a depilação (**Ensaio XI**). Os processos encontram-se descritos no **Anexo B** na Tabela A11 e Tabela A12 e os vários ensaios efectuados são referidos na discussão dos resultados.

B - Aplicação do processo óptimo de depilação sem destruição do pêlo à escala piloto

A passagem dos resultados obtidos à escala industrial ou mesmo semi-industrial implica a realização de ensaios piloto com pequenas quantidades de pele, não se podendo restringir as conclusões apenas a resultados obtidos à escala de bancada.

Assim, os processos padrão e os processos sem e com enzimas foram aplicados em ensaios à escala piloto no Centro Tecnológico das Indústrias do Couro (CTIC) em Alcanena que só diferiram na quantidade de pele utilizada e também na máquina utilizada. Os efluentes do caleiro destes ensaios foram recolhidos para posteriormente serem analisados no laboratório, tais como o pêlo para posterior pesagem.

C - Análise do processo de imunização

Com o intuito de estudar melhor o processo de imunização e avaliar o estado de conservação ou degradação do pêlo e pele, realizaram-se 5 experiências em matrizes de 250 mL com cerca de 10 g de pele caprina, segundo o procedimento que se descreve seguidamente:

- Adicionar ao matraz 500% de água, 0,5% de carbonato de sódio, 0,25% de Quiterpon 6060 e 0,1% de bactericida; colocar numa incubadora com uma rotação de 250 rpm a 23°C durante 24 horas; despejar o banho.
- Efectuar o processo de imunização adicionando 500 % de água e numa primeira experiência sem qualquer adição de hidróxido de cálcio e as restantes com 1%,1,5%,2% e 3%, conforme a experiência; rodar durante uma hora a 28°C com uma rotação de 250 rpm; retirar uma amostra de pêlo.
- Efectuar a etapa do caleiro adicionando 3% de sulfureto de sódio, 2% de sulfidrato de sódio, 2% de Indical MS e 1% de hidróxido de cálcio; rodar a 28°C com uma rotação de 250 rpm até ao dia seguinte, tendo o cuidado de retirar amostras de pêlo ao fim de 60, 120 e 180 minutos, e também no dia seguinte; despejar o banho.
- Lavar a pele com 500% de água.

Tendo definido a quantidade óptima de hidróxido de cálcio no processo de imunização (quantidade para a qual se obtêm pêlo intacto e pele bem depilada), utilizando essa quantidade, repetiu-se o procedimento em mais 5 experiências variando o tempo de imunização: 0, 30, 60, 90, 120 e 180 minutos, de forma a verificar o tempo para a qual se obtém melhor resultado. O pêlo e a pele foram armazenados no frigorífico no sentido de posteriormente serem analisados através do microscópio electrónico de varrimento (MEV) para se observar o estado de conservação ou destruição do pêlo e da pele no processo de imunização.

Capítulo 3 – Resultados experimentais e sua discussão

Neste trabalho experimental, pretendeu-se estudar o processo de depilação sem destruição do pêlo em pele caprina. Em termos experimentais, só a etapa do caleiro é que foi alterada, realizando-se as restantes etapas como está descrito no processo de caleiro padrão.

É necessário referir que a análise dos parâmetros poluentes só foi efectuada no processo de molho e caleiro padrão, no processo óptimo de depilação sem destruição do pêlo e sem utilização de enzimas (processo sem enzimas) e no processo óptimo de depilação enzimática sem destruição do pêlo (processo com enzimas). Todos os resultados experimentais relativos à caracterização dos efluentes encontram-se no **Anexo E**.

A – Optimização do processo de depilação sem destruição do pêlo

A.1. Processo de molho e caleiro padrão

No **Ensaio I** procedeu-se da forma descrita no procedimento experimental (processo descrito no **Anexo B**, tabela A1). A pele apresentou-se bem depilada e o efluente gerado na etapa do caleiro apresentou uma tonalidade escura (pêlo branco apresenta tonalidade bege escura; pêlo castanho e preto apresentam coloração castanha). Esta coloração é resultado da elevada carga orgânica devido à destruição do pêlo e aos produtos empregados.

A.2. Desenvolvimento do processo de caleiro sem destruição do pêlo e sem utilização de enzimas – Processo sem enzimas

Tendo por base o processo padrão utilizado, passou-se ao desenvolvimento do processo de caleiro sem destruição do pêlo e sem utilização de enzimas. Este desenvolvimento foi subdividido em três fases: a primeira (**Ensaio II**) para determinar a quantidade óptima de hidróxido de cálcio para a imunização, a segunda (**Ensaio III**) para estabelecer o tempo óptimo de imunização e a terceira (**Ensaio IV**) para reduzir as quantidades de sulfureto de sódio, sulfidrato de sódio e Indical MS aplicadas relativamente ao processo padrão.

No **Ensaio II**, realizaram-se cinco testes utilizando diferentes quantidades de hidróxido de cálcio (**1,0; 1,5; 2,0; 2,5 e 3,0%**) para efectuar a imunização durante um tempo de 60 minutos com 500% de água e 1% de Indical MS. Após a imunização, efectuou-se a primeira etapa do caleiro adicionando na primeira fase 1% de Indical MS, 2% de sulfureto de sódio, 1% de sulfidrato de sódio e 0,5% de hidróxido de cálcio, deixando rodar durante 30 minutos e repousar 30 minutos. Numa segunda fase, adicionou-se as mesmas quantidades de produtos químicos que se adicionou na primeira com os mesmos tempos. Após esta fase, retirou-se a pele, filtrou-se o banho (pois pode apresentar pêlos), recolocou-se o banho já filtrado no fulão e avaliou-se a depilação da pele raspando o pêlo (que se guardou) com uma faca e colocando a pele de novo no fulão. Na prática industrial, este procedimento de raspar a pele torna-se desnecessário, uma vez que o efeito mecânico de rotação do fulão e o contacto entre as peles promove a remoção do pêlo. No final da depilação, efectuou-se a terceira fase do caleiro que consiste em adicionar mais 50% de água, 1% de sulfureto de sódio e 1% de hidróxido de cálcio deixando a 12 rpm durante 24 horas. Esta última adição do sulfureto de sódio serve para remover eventuais pêlos residuais da pele.

A determinação da quantidade óptima foi realizada por comparação visual da pele e pela facilidade de depilação. Assim, observou-se que o teste em que se obteve melhores resultados foi para a quantidade de 1,5% de hidróxido de cálcio. O procedimento deste ensaio encontra-se resumido no **Anexo B**, tabela A2.

Para determinar o tempo óptimo de imunização (**Ensaio III**) o procedimento experimental foi efectuado da mesma forma que para o **Ensaio II**, utilizando a quantidade óptima de hidróxido de cálcio e só alterando o tempo de imunização. Efectuou-se quatro testes com 1,5% de hidróxido de cálcio e variou-se o tempo: 30, 60, 90 e 120 minutos, este processo apresenta-se no **Anexo B**, tabela A3. A determinação do tempo óptimo foi realizada por comparação visual da pele e pela facilidade de depilação. O melhor resultado correspondeu ao tempo óptimo de 60 minutos.

Com o processo óptimo de imunização definido, 1,5% de hidróxido de cálcio durante 60 minutos, procedeu-se ao estudo da redução da quantidade de sulfureto de sódio para 4% e sulfidrato de sódio para 1,5%, **Ensaio IV**, da seguinte forma: 500% de água, 1% de Indical MS e 1,5% de hidróxido de cálcio durante 60 minutos (quantidade e tempo óptimo para o processo de imunização), efectuou-se a primeira etapa do caleiro adicionando na primeira fase 1% de Indical MS, 3% de sulfureto de sódio, 1,5% de sulfidrato de sódio e 1% de hidróxido de cálcio. Deixou-se rodar 30 minutos,

repousar 30 minutos e repetiu-se a sequência. Depois, efectuou-se a filtração do banho e a depilação tal como mencionado anteriormente. Adicionou-se então 50% de água, 1% de sulfureto de sódio e 1% de hidróxido de cálcio deixando rodar até ao dia seguinte a 12 rpm. Observou-se que a depilação não foi totalmente conseguida, uma vez que a pele apresentava alguma raiz de pêlo; ensaio sintetizado no **Anexo B** na Tabela A4.

Decidiu-se assim ficar por um processo de depilação sem destruição do pêlo e sem enzimas com a seguinte estrutura: processo óptimo de imunização desenvolvido (1,5% de hidróxido de cálcio durante 60 minutos), 2% de hidróxido de cálcio e um total de 3% de Indical MS, 5% de sulfureto de sódio e 2% de sulfidrato de sódio - *Ensaio III*.

A.3. Desenvolvimento do processo de caleiro sem destruição do pêlo baseado na adição progressiva das enzimas – Processo com enzimas

Com o processo de imunização optimizado e efectuada a redução até ao mínimo da quantidade de sulfureto de sódio, sulfidrato de sódio e Indical MS no processo de caleiro sem destruição do pêlo e sem utilização de enzimas, passou-se ao estudo da adição progressiva de enzimas com o objectivo de reduzir o Indical MS e reduzir ainda mais a quantidade de sulfureto de sódio e sulfidrato de sódio utilizada.

O estudo da utilização das enzimas iniciou-se com a protease, depois a lipase e por fim a amilase. As enzimas utilizadas e a ordem seguida no seu estudo tiveram por base trabalhos já realizados anteriormente no CIETI ^[28], nomeadamente o relatório final do projecto ENZICO, financiado pela ADI no qual o ISEP foi co-promotor.

Numa primeira fase, ***Ensaio V***, estudou-se a protease; numa segunda fase, ***Ensaio VI***, estudou-se a introdução da lipase; numa terceira fase passou-se à introdução da amilase, ***Ensaio VII***. Após determinação das quantidades óptimas das várias enzimas procedeu-se ao estudo da diminuição da quantidade de sulfureto e sulfidrato de sódio (***Ensaio VIII***). Porém, tomando por base o ensaio limite a partir do qual a depilação observada não satisfaz, estudou-se a influência do aumento da quantidade de amilase e protease utilizadas (***Ensaio IX***).

No ***Ensaio V*** a utilização da protease Erhavit DMC foi efectuada realizando-se quatro testes nos fulões com 100 g de pele caprina e em todos eles, após o molho foi adicionado 500% de água e uma pequena quantidade de carbonato de sódio (0,25%) para aumentar o pH e coloca-lo no intervalo óptimo da protease (7-13) durante 30

minutos. Posteriormente, foi adicionada a protease durante mais 30 minutos, não adicionando no primeiro teste nenhuma quantidade de protease e nos restantes testes foram adicionadas 0,2%; 0,4% e 0,6%, seguindo depois o processo de imunização e o caleiro de acordo com o procedimento indicado no *Ensaio IV*, com apenas 1% de Indical MS. Verificou-se que a adição da protease ajuda na depilação, uma vez que não se detectou raiz de pêlo conforme se havia observado no *Ensaio IV*. Face à observação efectuada, com base no aspecto da flor da pele quanto à existência de raiz do pêlo, considerou-se que a quantidade óptima de protease correspondeu ao teste em que se utilizou 0,4%. O procedimento sintetizado apresenta-se no **Anexo B** na Tabela A5.

Iniciou-se então o estudo da introdução da lipase (Defat 50), **Ensaio VI**. Procedeu-se da mesma forma que no ensaio V, adicionando a lipase logo após o hidróxido de cálcio; realizaram-se quatro testes: num primeiro sem qualquer adição de lipase e nos restantes 0,2%;0,4% e 0,6%. Verificou-se não ser possível efectuar a depilação, o que se pensa ser devido a uma interacção da lipase com o carbonato de sódio ou talvez à fase de introdução da lipase. O procedimento encontra-se no **Anexo B** na tabela A6.

Para ultrapassar o problema anterior, passou-se a utilizar 0,25% de carbonato de sódio no pré-molho. Após ter despejado o banho de molho, adicionou-se 500% de água e as diferentes quantidades de lipase durante 30 minutos e então a quantidade óptima de protease (0,4%), o processo de imunização e o processo de caleiro da mesma forma que no *ensaio IV*. Verificou-se uma boa depilação em todos os testes, tendo sido seleccionada a pele em que se utilizou 0,4% de Defat 50 como a que apresentava mais limpeza da flor. O procedimento encontra-se no **Anexo B** na tabela A7.

Por fim, passou-se ao estudo da introdução da amilase (**Ensaio VII**), realizando-se quatro testes em que se iniciou o caleiro com 500% de água, se adicionou a amilase, no primeiro teste não se utilizou amilase e, nos restantes, utilizou-se 0,2%;0,4% e 0,6% rodando durante 60 minutos. Seguidamente, adicionou-se a lipase (0,4% durante 30 minutos), a protease (0,4% durante 30 minutos) e continuou-se com o processo óptimo de imunização e o caleiro do ensaio IV. A pele apresenta uma boa qualidade em todos os testes tendo sido seleccionada como a que apresentava uma melhor depilação e melhor limpeza da flor a correspondente a 0.4% de amilase. Este procedimento aparece resumido no **Anexo B** na tabela A8.

Uma vez encontradas as quantidades ótimas de enzimas, tendo por base o processo de imunização ótimo, procedeu-se ao estudo da redução do sulfureto de sódio e sulfidrato de sódio, **Ensaio VIII**, efectuando-se uma série de testes em que se fixou a quantidade de sulfidrato de sódio em 1% e se utilizou diferentes quantidades de sulfureto de sódio (3%; 2,5%; 2%; 1,5%). Ou seja, adicionou-se as enzimas de acordo com o *ensaio VII*, efectuou-se o processo de imunização e caleiro da mesma forma que o *ensaio IV* substituindo as quantidades de sulfureto e sulfidrato de sódio pelas acima referidas. Após a filtração do banho e remoção do pêlo, adicionou-se 50 % de água, 1% de sulfureto de sódio e 1% de hidróxido de cálcio. Verificou-se que a depilação foi piorando ao longo dos testes, sendo que no último (1,5% de sulfureto de sódio e 1% de sulfidrato de sódio) não se conseguiu remover o pêlo raspando; contudo, ao puxar, a maior parte do pêlo foi retirada. O procedimento experimental encontra-se no **Anexo B** na tabela A9. Este ensaio foi utilizado para observar se, com o aumento da quantidade das enzimas, a depilação se conseguia.

Tal como foi referido, utilizou-se 1,5% de sulfureto de sódio e 1% de sulfidrato de sódio na etapa do caleiro e realizaram-se testes com diferentes quantidades de amilase e protease, **Ensaio IX**, mantendo o resto do processo tal qual. Num primeiro teste utilizou-se 0,4% de amilase e protease, num segundo 0,6% de amilase e 0,4% de protease, num terceiro de 0,4% de amilase e 0,6% protease e por fim, 0,6% de amilase e protease. O teste a que correspondeu a melhor depilação correspondeu à utilização de 0,6% de protease e amilase. O procedimento encontra-se no **Anexo B** na tabela A10.

Ao longo dos ensaios, a tonalidade escura característica de um efluente de caleiro foi desaparecendo, ficando uma tonalidade mais clara uma vez que o pêlo foi retirado.

A.4. Aplicação do processo otimizado nos vários tipos de pele caprina

O processo anteriormente desenvolvido foi aplicado em peles de caprino com diferente tipo de pêlo, **Ensaio X** (o procedimento encontra-se no **Anexo B**, tabela A11), tendo-se verificado que a depilação era diferente consoante o tipo de pêlo (branco, castanho e preto). Sendo assim, tornou-se necessário aplicar o processo otimizado nos vários tipos de pêlo. Também se procedeu a algumas alterações de forma a tentar melhorar o processo de remoção do pêlo, nomeadamente reduzindo a quantidade de água adicionada, ou seja, após despejar o banho de molho, colocou-se 100% em vez de 500% de água e aumentando a quantidade de água após a depilação, 400% em vez de 50%. Assim, o processo ficou da forma seguinte: após

despejar o banho de molho, adicionou-se 100% de água e 0,4% de amilase durante 60 minutos; posteriormente, acrescentou-se a 0,2% de lipase deixando actuar durante 30 minutos, depois 0,4% de protease durante 60 minutos; iniciou-se o processo de imunização (1,5% de hidróxido de cálcio durante 60 minutos) e o caleiro com 1% de Indical MS, 2% de sulfureto de sódio e 1% de sulfidrato de sódio durante 30 minutos com paragem de 30 minutos, mais uma rotação de 30 minutos e paragem de 30 minutos; filtrar o banho, efectuar a depilação e adicionar 400% de água, 0,5% de sulfureto de sódio e 2% de hidróxido de cálcio e deixar a rodar a 12 rpm durante 24 horas. Observou-se que para os três tipos de pele a depilação foi bem efectuada, **Ensaio XI**. O procedimento deste ensaio encontra-se no **Anexo B** na tabela A12.

A.5. Resultados experimentais e análise de custos

O procedimento experimental do padrão e dos processos desenvolvidos neste trabalho encontram-se descritos nas tabelas 3.1, 3.2 e 3.3.

Tabela 3. 1- Procedimento experimental do calceiro padrão

Operação	%	Produto	Temperatura (°C)	Tempo (minutos)	Rotação (rpm)
Molho	500	Água	23		
Rodar				15	24
Despejar o efluente					
Remolho	500	Água	23		
	0,5	Carbonato de sódio			
	0,25	Quiterpon 6060			
	0,1	Bactericida			
Rodar			23	15	24
Parar			23	45	
Rodar até fazer 24 horas de molho					12
Despejar o efluente					
Caleiro	500	Água	28		
	2,5	Indical MS			
	3	Sulfureto de sódio			
	1	Sulfidrato de sódio			
	1	Hidróxido de cálcio			
Rodar			28	30	24
Parar			28	30	
	3	Sulfureto de sódio			
	1	Sulfidrato de sódio			
	1	Hidróxido de cálcio			
Rodar			28	30	24
Parar			28	30	
	1,5	Sulfureto de sódio			
	0,5	Sulfidrato de sódio			
	2	Hidróxido de cálcio			
Rodar			28	30	24
Parar			28	30	
Rodar até fazer 24 horas de calceiro					12
Recolher o efluente e determinar pH, SST, SDT, Azoto Kjeldahl, CQO e sulfuretos					
Despejar o efluente					
Lavar	500	Água	23		24
Rodar			23	10	
Despejar o efluente					
Retirar a pele e avaliar a depilação					

Tabela 3. 2 - Procedimento experimental do processo óptimo de caleiro sem destruição do pêlo e sem utilização de enzimas (Processo sem enzimas)

Operação	%	Produto	Temperatura (°C)	Tempo (minutos)	Rotação (rpm)
Molho	500	Água	23		
Rodar				15	24
Despejar o efluente					
Remolho	500	Água	23		
	0,5	Carbonato de sódio			
	0,25	Quiterpon 6060			
	0,1	Bactericida			
Rodar			23	15	24
Parar			23	45	
Rodar até fazer 24 horas de molho					12
Despejar o efluente					
Imunização	500	Água	28		
	1	Indical MS			
	1,5	Hidróxido de cálcio			
Rodar			28	60	24
Caleiro	1	Indical MS	28		
	2	Sulfureto de sódio			
	1	Sulfidrato de sódio			
	0,5	Hidróxido de cálcio			
Rodar			28	30	24
Parar			28	30	
	1	Indical MS			
	2	Sulfureto de sódio			
	1	Sulfidrato de sódio			
	0,5	Hidróxido de cálcio			
Rodar			28	30	24
Parar			28	30	
Retirar a pele; filtrar o efluente; recolocar a pele no efluente já filtrado; lavar, secar e pesar o pêlo após secagem					
	50	Água			
	1	Sulfureto de sódio			
	1	Hidróxido de cálcio			
Rodar			28	30	24
Parar			28	30	
Rodar até fazer 24 horas de caleiro					12
Recolher o efluente e determinar pH, SST, SDT, Azoto kjeldahl, CQO e sulfuretos					
Despejar o efluente					
Lavar	500	Água	23		24
Rodar			23	10	
Despejar o efluente					
Retirar a pele e avaliar a depilação					

Tabela 3. 3- Procedimento experimental do processo de caleiro sem destruição do pêlo baseado no processo enzimático (Processo com enzimas)

Operação	%	Produto	Temperatura (°C)	Tempo (minutos)	Rotação (rpm)
Molho	500	Água	23		
	0,25	Carbonato de sódio			
Rodar				15	24
Despejar o efluente					
Remolho	500	Água	23		
	0,5	Carbonato de sódio			
	0,25	Quiterpon 6060			
	0,2	Bactericida			
Rodar			23	15	24
Parar			23	45	
Rodar até fazer 24 horas de molho					12
Despejar o efluente					
Enzimas	100	Água	28		
	0,4	Mayzme SD-L (amilase)			
Rodar			28	60	24
Rodar	0,2	Defat 50 (lipase)	28	30	24
Rodar	0,4	Erhavit DMC (protease)	28	60	
Imunização	1	Hidróxido de cálcio			
Rodar			28	60	24
Caleiro	1	Indical MS	28		
	2	Sulfureto de sódio			
	1	Sulfidrato de sódio			
Rodar			28	30	24
Parar			28	30	
Rodar			28	30	24
Parar			28	30	
Retirar a pele; filtrar o efluente; recolocar a pele no efluente já filtrado; lavar, secar e pesar o pêlo após secagem					
	400	Água			
	0,5	Sulfureto de sódio			
	2	Hidróxido de cálcio			
Rodar			28	30	24
Parar			28	30	
Rodar até fazer 24 horas de caleiro					12
Recolher o efluente e determinar pH, SST, SDT, Azoto kjeldahl, CQO e sulfuretos					
Despejar o efluente					
Lavar	500	Água	23		
Rodar			23	10	24
Despejar o efluente					
Retirar a pele e avaliar a depilação					

A caracterização do efluente do caleiro e da lavagem foi efectuada para os processos desenvolvidos anteriormente descritos.

Para efeitos de comparação apresentam-se na Tabela 3. 4, os valores dos parâmetros dum efluente de caleiro industrial proveniente da empresa Curtumes Fabrícios.

Tabela 3. 4 - Caracterização do efluente de caleiro dos Curtumes Fabrícios^[14]

Parâmetros	Processo padrão -Efluente dos Curtumes Fabrícios
pH	11,6
SST (g/L)	24,9
SDT (g/L)	67,3
CQO (g O ₂ /L)	127
Sulfuretos (g S ²⁻ /L)	4,4

Na Tabela 3. 5 apresentam-se sintetizados todos os resultados obtidos na caracterização do efluente de caleiro para os processos anteriormente referidos e executados à escala de bancada.

Tabela 3. 5 - Resultados obtidos na análise aos parâmetros do efluente do caleiro à escala de bancada

Parâmetros	Processo padrão	Processo sem enzimas	Processo com enzimas	% Redução	
				Processo sem enzimas	Processo com enzimas
pH	11,9	11,2	11	-	-
SST (g/L)	4,48	1,90	1,58	58	65
SDT (g/L)	55,75	23,40	23,45	58	58
CQO (g O ₂ /L)	38,34	13,63	13,38	64	65
Sulfuretos (g S ²⁻ /L)	1,65	0,92	0,60	44	64
Azoto (g N /L)	8,45	1,02	1,33	88	84

% Redução de parâmetros relativamente ao processo padrão

Comparativamente, o processo padrão da indústria apresenta valores superiores de CQO, S²⁻, SST e valores próximos de SDT relativamente ao mesmo processo elaborado em escala laboratorial. Uma possível explicação para a discrepância dos valores pode dever-se à quantidade de peles envolvidas no processo e à forma de despejar os banhos.

O processo com enzimas mostrou melhores resultados apesar do processo sem enzimas apresentar valores bem próximos. Verificou-se uma redução drástica de todos os parâmetros, mas essencialmente do Azoto. Esta diminuição de valores deve-se à remoção do pêlo intacto que não se degrada, é removido por filtração, não

contribuindo assim para a CQO, os SDT, os SST e principalmente o Azoto. A diminuição de S^{2-} no efluente deve-se ao facto de se ter reduzido a quantidade de sulfureto de sódio utilizada.

Os resultados para o efluente de lavagem dos vários processos apresentam-se na Tabela 3. 6.

Tabela 3. 6 - Resultados obtidos na análise aos parâmetros do efluente da lavagem em escala bancada

Parâmetros	Processo padrão	Processo sem enzimas	Processo com enzimas	% Redução	
				Processo sem enzimas	Processo com enzimas
SST (g/L)	3,60	0,70	0,93	81	74
SDT (g/L)	25,00	6,00	3,53	76	86
CQO (g O_2 /L)	6,66	3,24	2,02	51	70
Sulfuretos (g S^{2-} /L)	0,23	0,31	0,27	-	-
Azoto (g N /L)	1,41	0,18	0,20	87	86

*% Redução de parâmetros relativamente ao processo padrão

Como seria de esperar os valores são menores, uma vez que este efluente corresponde apenas à lavagem da pele após o caleiro. Não se verifica diferença significativa no teor de S^{2-} do banho de lavagem.

Através das Figuras 3.1 a 3.3 podemos observar a pele caprina antes e depois da depilação para os diferentes processos.



Figura 3. 1- Pele caprina antes e depois da depilação através do processo padrão em escala bancada



Figura 3. 2- Pele caprina antes e depois da depilação através do processo sem enzimas



Figura 3. 3- Pele caprina antes e depois da depilação através do processo com enzimas

Figura 3. 4 apresentam-se os pêlo branco e preto obtidos na depilação e após secagem.



Figura 3. 4- Pêlo após depilação e seco

Na Tabela 3. 7 apresentam-se os valores para a razão entre a massa de pêlo seco (g) e a massa de pele em bruto inicial (g) para os ensaios em escala bancada. Não é possível estabelecer uma relação entre estes valores, pois a pele pode ter mais pêlo e menos carne e o contrário também pode acontecer.

Tabela 3. 7 - Razão entre o pêlo seco e a pele inicial em escala bancada

Processo	Pele inicial (g)	Pêlo seco (g)	$\frac{\text{pêlo seco}}{\text{pele inicial}}$ (%)
Padrão	100,49	-	-
Processo sem enzimas	100,41	13,89	13,65
Processo com enzimas	102,13	10,01	9,80

Também se procedeu à caracterização do pêlo: humidade, matéria orgânica, matéria mineral e também o Azoto Kjeldahl. Estes resultados encontram-se sintetizados na tabela seguinte. A humidade é baixa pois o pêlo já se apresentava seco.

Tabela 3. 8 – Caracterização do pêlo caprino

Caracterização do pêlo	
Humidade	5,84
% Matéria orgânica (base seca)	81,46
% Matéria mineral (base seca)	18,54
Azoto Kjeldahl (mg N/ g amostra)	113,54

Procedeu-se à lavagem do pêlo seco para determinar quantas lavagens são necessárias para remover o sulfureto presente no pêlo. Observou-se que após duas lavagens com 500% de água relativamente à massa de pêlo, o sulfureto é eliminado.

B - Aplicação do processo óptimo de depilação sem destruição do pêlo à escala piloto

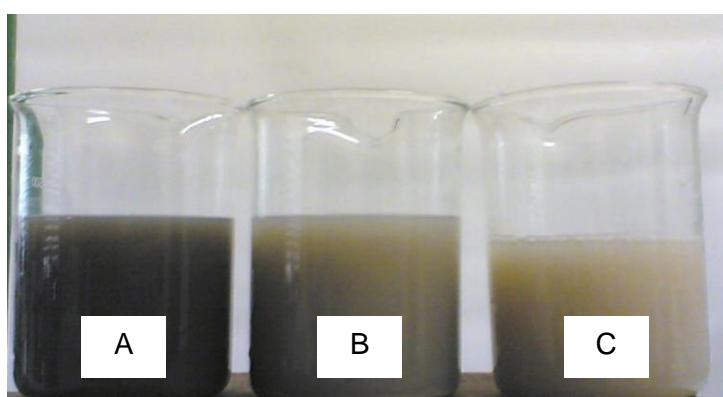
Para a aplicação dos processos padrão e processo com e sem enzimas à escala piloto no CTIC, utilizaram-se 5 peles em cada ensaio de acordo com os procedimentos já referidos. Em cada ensaio foi separado o pêlo após a etapa de depilação que se secou posteriormente. Também foi recolhido o banho de caleiro para caracterização.

Na tabela seguinte apresentam-se os valores para a razão entre a massa de pêlo seco (g) e a massa de pele em bruto inicial (g) para os ensaios em escala piloto.

Tabela 3. 9 – Razão entre o pêlo seco e a pele inicial em escala piloto

Processo	Pele inicial (g)	Pêlo seco (g)	$\frac{\text{pêlo seco}}{\text{pele inicial}}$ (%)
Padrão	2860	-	-
Processo sem enzimas	3930	501,58	12,76
Processo com enzimas	1935	226,35	11,69

Através da Figura 3. 5 observamos que o efluente do caleiro padrão (A) é mais escuro que o do processo sem enzimas (B) e o do processo com enzimas (C), sendo este último o efluente mais claro. Isto deve-se à remoção do pêlo não havendo degradação deste no banho de caleiro.

**Figura 3. 5– Imagens relativas ao efluente do caleiro padrão (A), do processo sem enzimas (B) e do processo com enzimas (C) em escala piloto**

Os banhos do caleiro foram submetidos à sua caracterização e esta encontra-se resumida na tabela seguinte.

Tabela 3. 10 - Resultados obtidos na análise aos parâmetros do efluente de caleiro em escala piloto

Parâmetros	Processo padrão	Processo sem enzimas	Processo com enzimas	% Redução *	
				Processo sem enzimas	Processo com enzimas
pH	12,4	12,5	12,4	-	-
SST (g/L)	6,75	4,15	0,50	37	93
SDT (g/L)	39,48	25,00	14,65	37	63
CQO (g O ₂ /L)	37,15	14,87	11,39	60	69
Sulfuretos (g S ²⁻ /L)	1,34	1,22	0,42	9	69
Azoto (g N /L)	6,72	1,82	1,15	73	83

*% Redução de parâmetros relativamente ao processo padrão

O processo padrão da indústria apresenta valores superiores relativamente ao processo padrão à escala piloto; isto pode dever-se novamente à quantidade de pele envolvida. O processo padrão à escala piloto apresenta valores aproximados de CQO, S² e valores próximos de SST, SDT e Azoto comparativamente com o processo à escala de bancada.

O processo com enzimas à escala piloto apresenta, tal como à escala de bancada, melhores resultados e verifica-se novamente uma redução drástica de todos os parâmetros pelas razões anteriormente referidas.

Na Figura 3. 6 apresentam-se fotos das peles trabalhadas à escala piloto. Estas peles, depois de depiladas, foram descarnadas, curtidas, escorridas, secadas ao ambiente, amaciadas e acamurçadas (lixadas no lado do carnaz); a pele tratada com enzimas não foi amaciada nem acamurçada.

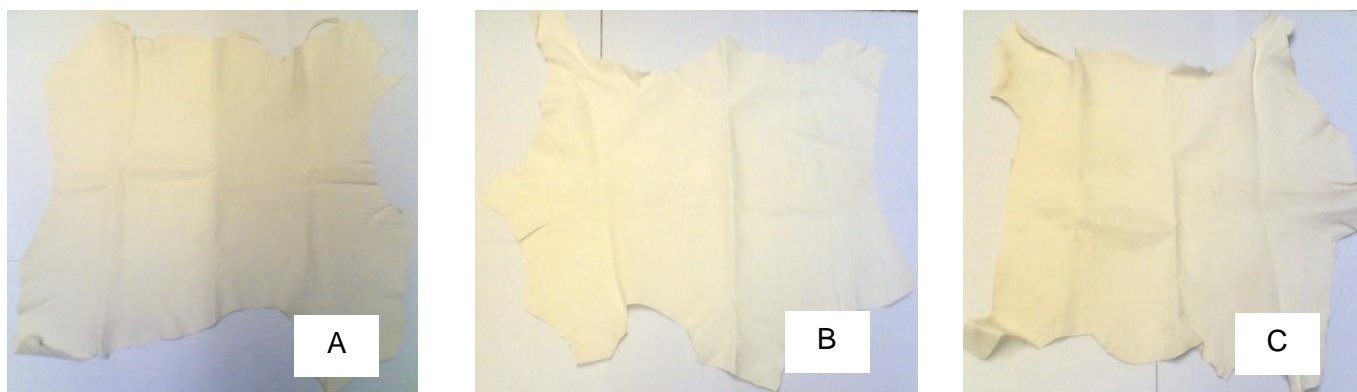


Figura 3. 6 – Peles trabalhadas à escala piloto para o processo padrão (A), para processo sem enzimas (B) e para processo com enzimas (C)

Ao analisar as peles trabalhadas, tal como se pode verificar nas amostras, observa-se que a pele encontra-se bem depilada para os dois primeiros ensaios (processo padrão e processo sem enzimas), não se verificando isso no processo com enzimas.

Amostra real referente ao processo caleiro padrão à escala piloto

Amostra real referente ao processo sem enzimas à escala piloto

Amostra real referente ao processo com enzimas à escala piloto

Na Figura 3.7 apresentam-se essas mesmas peles mas visualizadas à lupa binocular com sistema de registo digital nas instalações do Centro de materiais da Universidade do Porto (CEMUP); verifica-se que existem pêlos na pele trabalhada pelo processo com enzimas (C).

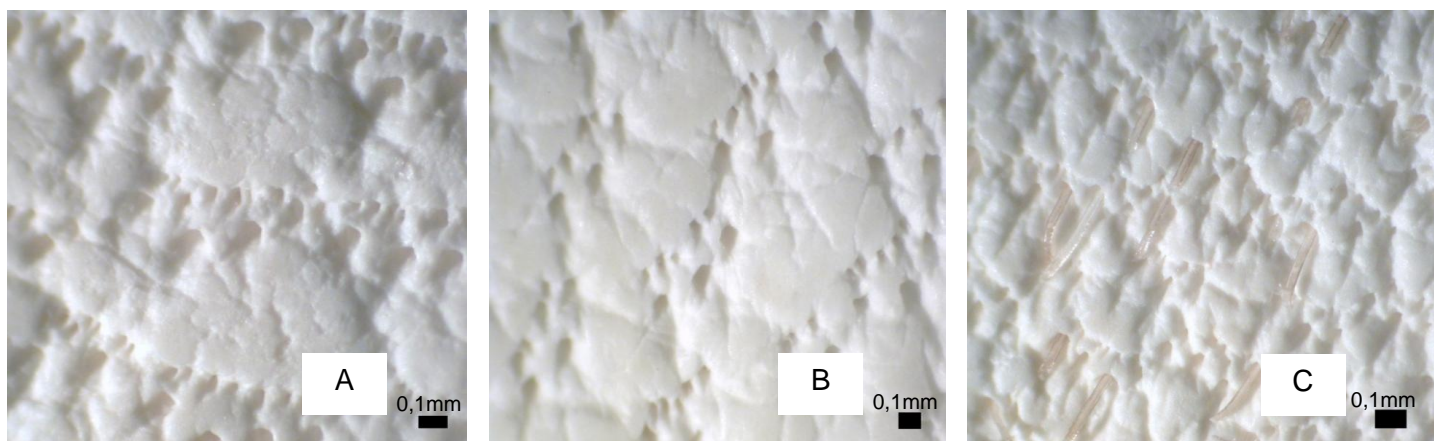


Figura 3. 7– Peles trabalhadas visualizadas à lupa binocular para o processo padrão (A), para processo sem enzimas (B) e para processo com enzimas (C)

Sendo assim e para comprovar este facto, voltou-se a repetir os ensaios padrão, sem e com enzimas à escala bancada. Os primeiros ensaios voltaram a mostrar-se bem depilados; contudo, no processo com enzimas verificou-se que uma parte da pele estava bem depilada e outra mal depilada. Provavelmente, isto deve-se ao facto de se ter trabalhado no limite mínimo de sulfureto de sódio, de acordo com os ensaios efectuados no desenvolvimento, à forma de depilar a pele, e também ao facto de se ter utilizado peles de outro lote.

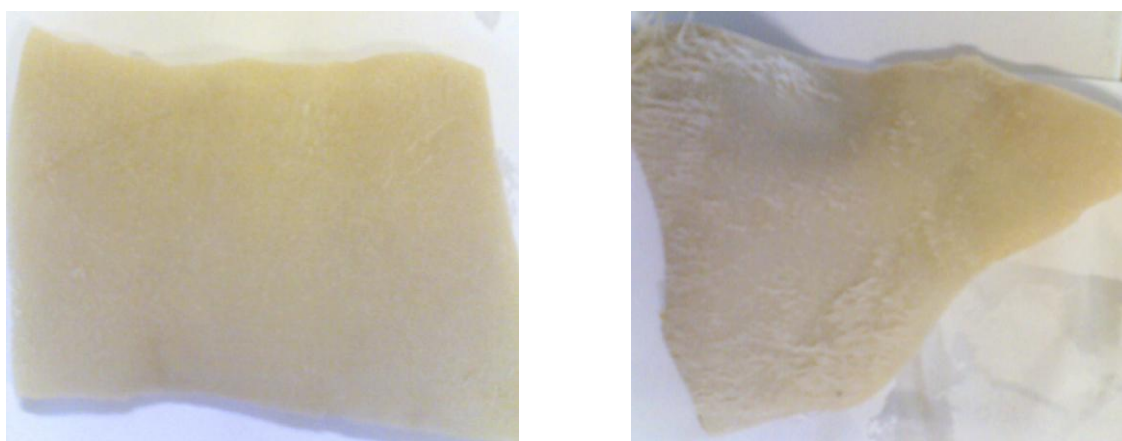


Figura 3. 8 – Pele do mesmo processo com enzimas bem depilada (lado esquerdo) e mal depilada (lado direito)

Para ter mais garantias no processo com enzimas desenvolvido, procedeu-se à realização de quatro testes iguais ao processo com enzimas alterando a % de sulfureto de sódio (2%; 3%; 4%).

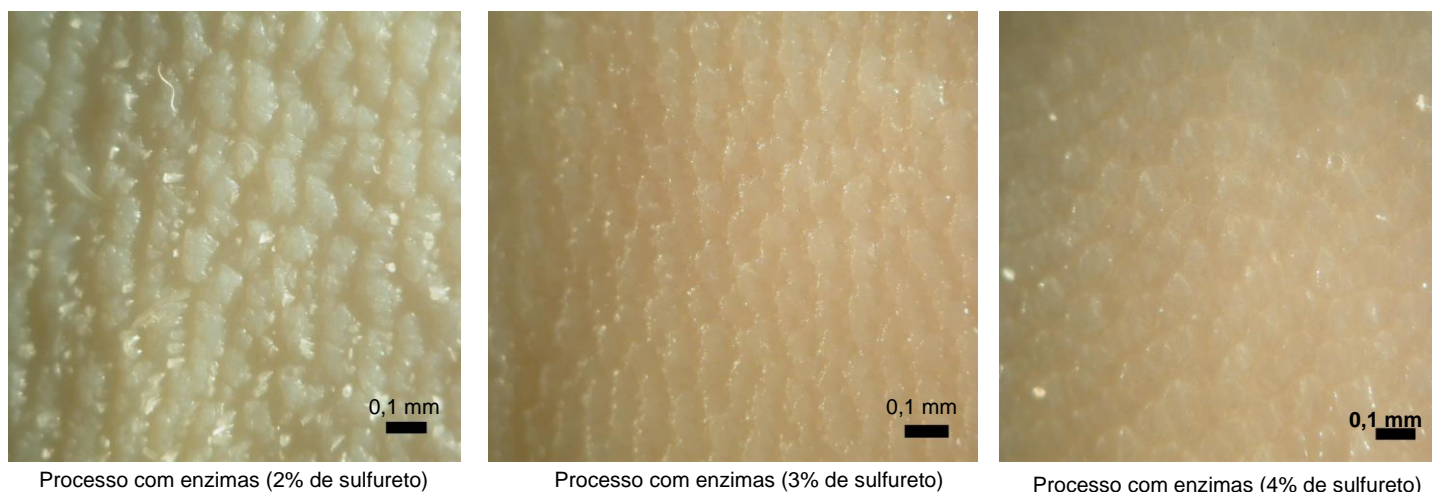


Figura 3. 9 – Pele depilada com diferentes quantidades de sulfureto de sódio analisadas à lupa binocular

Na Figura 3. 9, verifica-se que o processo com 2% de sulfureto apresenta raiz de pêlo ao contrário do processo com 3 % e 4% de sulfureto. É de salientar que a imagem da pele com 4% de sulfureto apresenta alguns pontos brancos que são originados pelo brilho e não pela existência de pêlo. Após avaliação da depilação seleccionou-se a quantidade de 3% de sulfureto de sódio como a adequada de forma a garantir a depilação.

Tendo em conta esta alteração procedeu-se à avaliação do banho de caleiro no que respeita ao teor de sulfuretos, que passou de 0,60 g/L para 0,66 g/L, ou seja, a redução anteriormente verificada relativamente ao processo padrão passou de 64% para 60 %. Estes dados são referentes à escala de bancada.

- **Análise de custos**

Para a análise de custos só foram contabilizados os custos dos reagentes; contudo, deveriam ser acrescentados os custos do sistema de filtração do banho de caleiro com recuperação do pêlo. Como não se conseguiu obter preço para o equipamento, não foi efectuada uma análise económica desta alteração ao processo.

Foi considerado que a fábrica labora de segunda a sexta-feira, o que perfaz 232 dias por ano, retirando os sábados e domingos, 22 dias de férias e 11 feriados; assumiu-se que a fábrica labora uma tonelada de pele de cabra em bruto por dia.

Tabela 3. 11 - Análise de custos aos processos óptimos

Produtos	Preço unitário (€ / kg)	% Utilizada do produto			Custo dos reagentes por ano		
		Processo padrão	Processo sem enzimas	Processo com enzimas	Processo padrão (€)	Processo sem enzimas (€)	Processo com enzimas (€)
Carbonato de sódio	0,35	0,50	0,50	0,75	406,00	406,00	609,00
Quiterpon 6060	1,70	0,25	0,25	0,25	986,00	986,00	986,00
Bactericida	1,70	0,10	0,10	0,10	394,40	394,40	394,40
Antiruga (Indical MS)	1,23	2,50	3,00	1,00	7.134,00	8.560,80	2.853,60
Sulfureto de sódio	0,63	7,50	5,00	3,50	10.962,00	7.308,00	5.115,60
Sulfidrato de sódio	0,68	2,50	2,00	1,00	3.944,00	3.155,20	1.577,60
Cal	0,07	4,00	3,50	3,00	649,60	568,40	487,20
Amilase (Mayzme SD-L)	2,45	-	-	0,40	-	-	2.273,60
Lipase (Defat 50)	2,50	-	-	0,20	-	-	1.160,00
Protease (Erhavit DMC)	1,85	-	-	0,40	-	-	1.716,80
Total (€)					24.476,00	21.378,80	17.173,80

Verifica-se que o processo com enzimas conduz a uma redução de custos de 30% relativamente ao processo padrão e o processo sem enzimas conduz a uma redução de 13%.

A etapa do caleiro no processo padrão tem a duração de 3 horas. Porém, o processo sem enzimas e o processo com enzimas tem uma duração de 4 horas e 6,5 horas, respectivamente.

Considerando que a potência eléctrica instalada num fulão de molho e caleiro é de cerca de 10 kW, então para o processo sem enzimas o custo de energia eléctrica devido ao tempo de rodagem em excesso fica 135,6 € por ano e para o processo com enzimas fica 474,2 € por ano, relativamente ao processo padrão. Os cálculos efectuados encontram-se no **Anexo E**. Estes valores deviam ser acrescidos no custo total (custo dos reagentes e custo do sistema de filtração).

Tendo em conta a diminuição da carga poluente do banho de caleiro, nomeadamente quanto à carga orgânica, estes processos também apresentam a vantagem de diminuir seguramente os custos de tratamento do efluente final.

C - Análise do processo de imunização

Esta análise pretendia estudar melhor o processo de imunização e avaliar o estado de conservação ou degradação do pêlo. Tal como foi referido, primeiro variou-se a quantidade de hidróxido de cálcio para um tempo pré-definido de uma hora e determinou-se a quantidade óptima; os resultados apresentam-se na Tabela 3. 12. Após determinar essa quantidade, variou-se o tempo de imunização cujos resultados se encontram na Tabela 3. 13.

Considerou-se a seguinte classificação para avaliar o estado do pêlo e da pele:

A: Boa remoção, pêlo intacto;

B: Boa remoção, pêlo degradado;

C: Má remoção, pêlo intacto;

D: Má remoção, pêlo degradado.

- Variação da quantidade de cal no processo de imunização

Tabela 3. 12 - Resultados obtidos para o processo de imunização fazendo a variação da quantidade de hidróxido de cálcio com um tempo de imunização de 60 minutos

Experiências	Após 60 min de imunização	Após 60 min. de adição de sulfuretos	Após 120 min. de adição de sulfuretos	Após 180 min. de adição de sulfuretos	Após 24 h de adição de sulfuretos
1 (0% hidróxido de cálcio)	*	D	B	B	B
2 (1% hidróxido de cálcio)	*	B	B	B	B
3 (1,5% hidróxido de cálcio)	*	A	A	A	A
4 (2% hidróxido de cálcio)	*	C	A	A	A
5 (3% hidróxido de cálcio)	*	C	A	A	A

*- O pêlo apresenta-se intacto e para remover, é necessário corta-lo.

A experiência 3 (1,5% de hidróxido de cálcio) apresentava o melhor resultado, motivo pelo qual foi seleccionada para a segunda fase de experiências.

As experiências 4 e 5 apresentam também bons resultados, mas necessitam de mais tempo para uma adequada depilação, talvez devido a uma imunização excessiva.

Relativamente às experiências 1 e 2, o pêlo apresenta-se sempre degradado apesar da boa remoção, talvez devido a uma imunização insuficiente.

- Variação do tempo no processo de imunização

Tabela 3. 13 - Resultados obtidos da variação do tempo de imunização para uma quantidade ótima de cal de 1,5%.

Experiências	Após 60 min.	Após 120 min	Após 180 min	Após 24 h
5 (ti = 0 minutos)	B	B	B	B
6 (ti = 30 minutos)	D	B	B	B
7 (ti = 60 minutos)	A	A	A	A
8 (ti = 90 minutos)	C	A	A	C
9 (ti = 120 minutos)	C	A	A	C
10 (ti = 180 minutos)	C	C	A	C

Os melhores resultados apresentam-se para o tempo de 60 minutos, ou seja, experiência 7. Para tempos inferiores, o pêlo apareceu degradado embora seja bem removido, devido a uma insuficiente imunização. Com o aumento do tempo de imunização, o pêlo fica intacto mas a sua remoção é mais difícil devido ao excesso de imunização.

Assim, conclui-se que o processo óptimo de imunização corresponde à utilização de 1,5% de hidróxido de cálcio durante 1 hora.

Para comprovar se o processo óptimo foi bem definido, ao longo das experiências realizadas o pêlo foi armazenado no frigorífico no sentido de posteriormente ser analisado através do microscópio electrónico de varrimento (MEV) com microanálise por raios X nas instalações do CEMUP.

Neste tipo de análise é utilizada uma caixa de amostragem (Figura 3. 10) com 12 pinos e em cada pino coloca-se a amostra que se pretende analisar. Ou seja, para cada pino, colocou-se uma cola própria fornecida com a caixa e quatro a cinco pêlos da mesma amostra. Posteriormente, estes pinos são banhados com um filme de ouro para tornar a superfície das amostras condutora (Figura 3. 11) e poderem ser analisados pelo MEV.

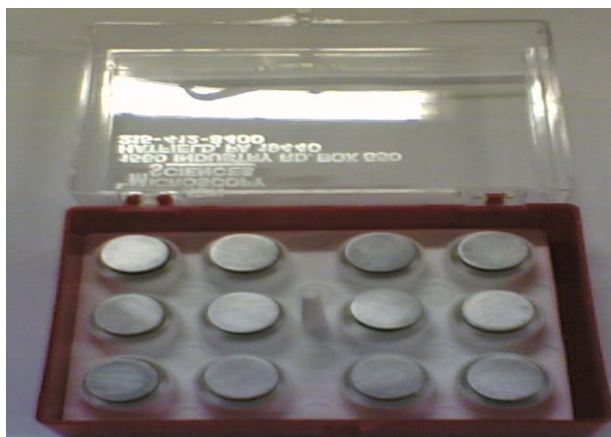


Figura 3. 10– Caixa de amostragem

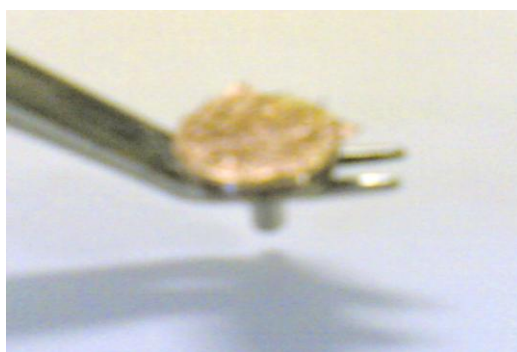


Figura 3. 11– Pino com os pêlos e o banho de ouro

Inicialmente, pretendeu-se analisar o aspecto do pêlo ao longo do tempo nas suas condições ótimas de imunização (1,5 % de hidróxido de cálcio durante 1 hora), tal como se pode observar na Figura 3. 12.

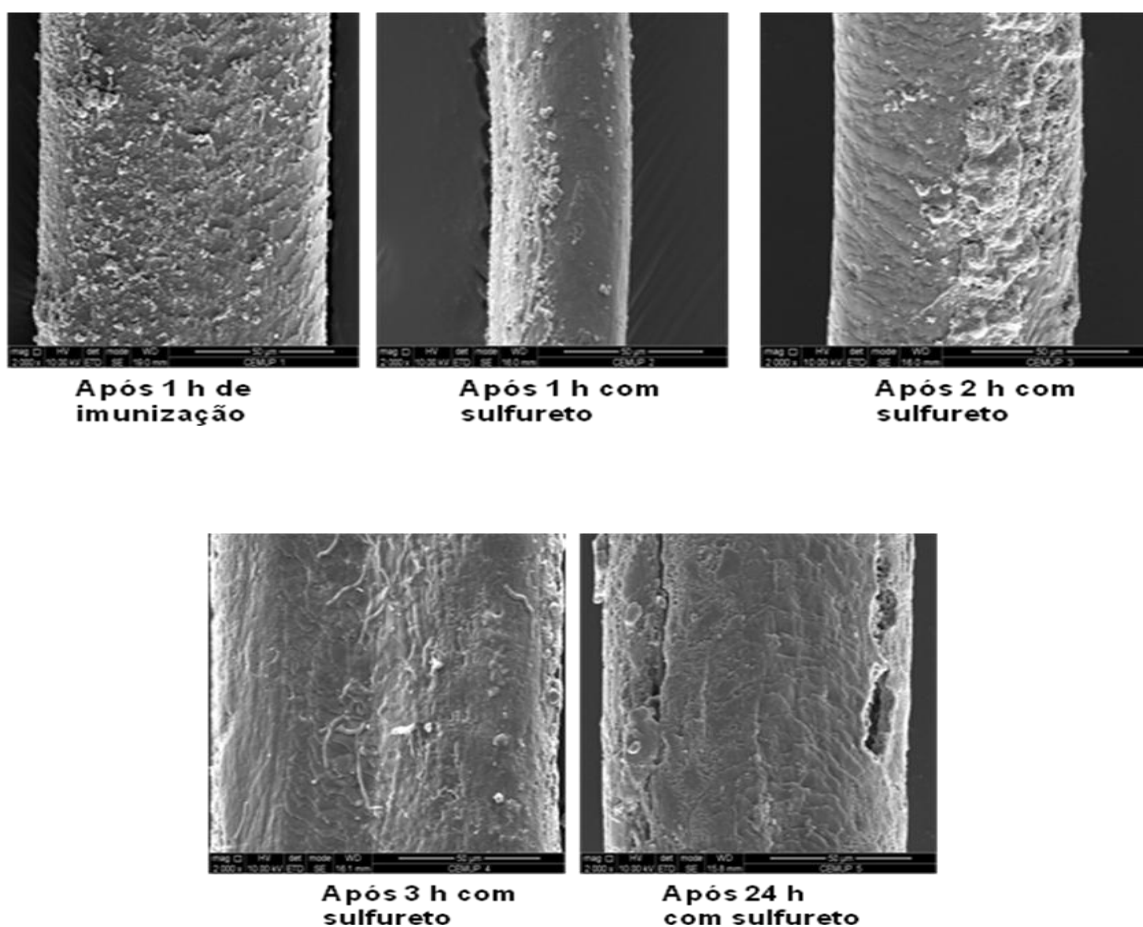


Figura 3. 12- Pêlo nas suas condições ótimas com a variação do tempo analisado através do MEV com uma ampliação de 2000X

Verifica-se que após uma hora de imunização, o pêlo apresentou na sua estrutura partículas depositadas. Estas partículas foram analisadas através da microanálise por raios X e confirmou-se que se tratava de hidróxido de cálcio. Observa-se também que o pêlo apresenta-se intacto após 1, 2 e 3 horas de adição de sulfureto. Contudo, para 24 horas de adição de sulfureto, o pêlo apresenta-se intacto mas com fissuras. Este cenário não acontece uma vez que a depilação é efectuada após duas horas de adição de sulfureto, porém caso não se efectuasse a depilação teríamos a garantia que o pêlo apresentar-se-ia intacto.

Torna-se também necessário observar o aspecto do pêlo sem efectuar o processo de imunização (Figura 3. 13). Ou seja, o pêlo após uma hora apresenta-se intacto e sem hidróxido de cálcio depositado uma vez que não é adicionado e após 2 horas de adição de sulfureto verifica-se a sua degradação. Este aspecto do pêlo é o que pode ser observado para o processo padrão uma vez que para este processo o pêlo não é imunizado.

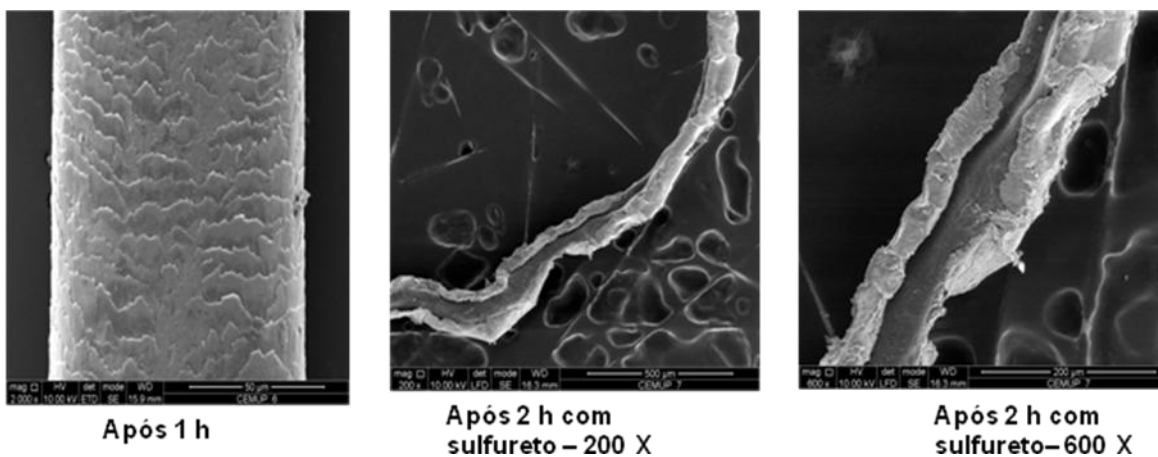


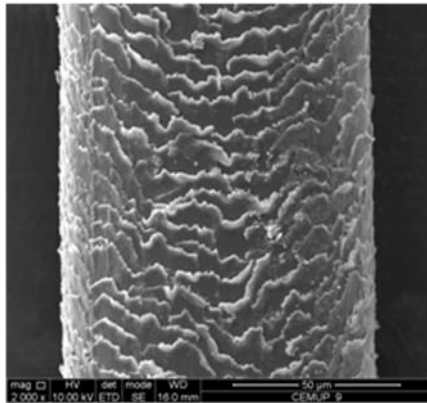
Figura 3. 13– Pêlo sem processo de imunização

Uma particularidade que se observou nestas análises foi que o pêlo caprino é oco por dentro (Figura 3. 14), o que melhora a protecção térmica do animal.

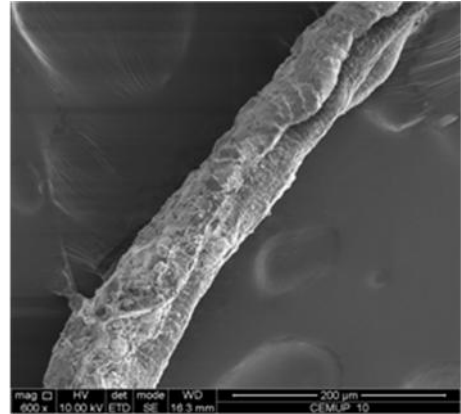


Figura 3. 14– Pêlo com ampliação de 600X

Avaliou-se também o efeito da utilização de apenas 1% de hidróxido de cálcio durante uma hora no processo de imunização; a Figura 3. 15 mostra as imagens obtidas.



Após 1 h de
imunização

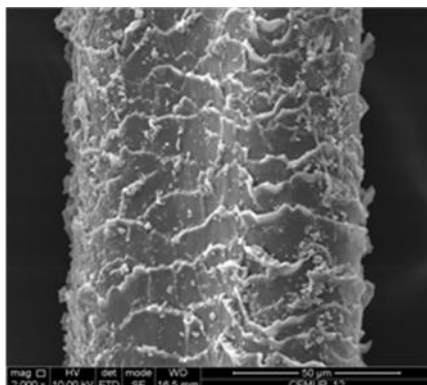


Após 2 h com
sulfureto

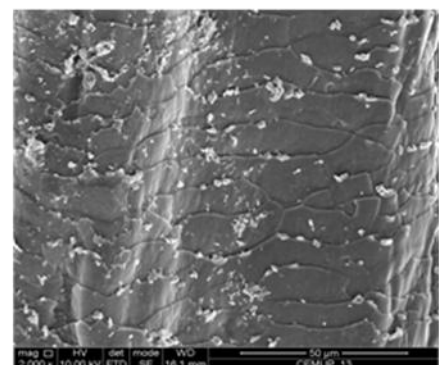
Figura 3. 15– Pêlo com 1% de hidróxido de cálcio

Verifica-se que o pêlo apresenta menos partículas depositadas comparativamente com o pêlo tratado com 1,5% de hidróxido de cálcio, após uma hora de imunização, dada a menor quantidade de hidróxido de cálcio utilizada. O pêlo apresenta-se degradado 2 horas após a adição de sulfureto de sódio, reforçando a opção por 1,5% de hidróxido de cálcio como quantidade adequada para a imunização.

Pretendeu-se também observar o aspecto do pêlo quando se utiliza uma maior quantidade de hidróxido de cálcio, 3%, pode ser observado na Figura 3. 16.



Após 1 h de
imunização



Após 2 h com
sulfureto

Figura 3. 16– Pêlo com 3% de hidróxido de cálcio

Verifica-se que, após uma hora de imunização, o pêlo apresenta bastantes partículas depositadas pois a quantidade de hidróxido de cálcio é maior; duas horas após adição de sulfureto, o pêlo apresenta-se intacto. Contudo, esta quantidade de hidróxido de cálcio torna-se excessiva, dado que se consegue uma boa imunização com menor quantidade.

Assim, a quantidade de hidróxido de cálcio seleccionada para o processo de imunização 1,5% aplicada durante uma hora, pode considerar-se a adequada.

Capítulo 4 – Conclusões

O meio ambiente é uma grande preocupação mundial existindo cada vez mais imposições legais no sentido de o proteger. Torna-se assim necessário que as indústrias adotem e desenvolvam processos alternativos mais limpos.

A indústria de curtumes transforma a pele animal em couro, material resistente à putrefacção e com estabilidade térmica suficiente para ser manufacturado nas indústrias do calçado, estofos, vestuário e marroquinaria. A transformação referida é efectuada através duma série de processos entre os quais o caleiro, processo que visa depilar a pele e promover o relaxamento da estrutura fibrilar, tem um papel importante.

O processo de caleiro produz um efluente bastante poluente. Tendo em conta esse facto, este trabalho teve como objectivo desenvolver processos de depilação de pele caprina sem destruição do pêlo, com vista à redução da quantidade de sulfureto e sulfidrato de sódio utilizada e da carga poluente do efluente. Além disso, o processo permite a recuperação do pêlo e este pode ser reaproveitado como fertilizante orgânico, para obtenção de hidrolisado de queratina, para compostagem, etc.

O trabalho realizado ao longo deste estudo teve por base um processo caleiro padrão de pele caprina. A quantidade de agentes químicos utilizados no referido processo é 7,5% de sulfureto de sódio, 2,5% de sulfidrato de sódio, 4% de hidróxido de cálcio e 2,5% de Indical MS.

Foi desenvolvido um processo de depilação sem destruição do pêlo sem utilização de enzimas, com base na imunização prévia do pêlo, em que a quantidade de agentes químicos foi reduzida para 5% de sulfureto de sódio, 2% de sulfidrato de sódio, 3,5% de hidróxido de cálcio e 3% de Indical MS.

A avaliação do pêlo por microscopia electrónica de varrimento validou o processo de imunização desenvolvido e seleccionado.

A utilização de enzimas com o intuito de otimizar o processo reduzindo ainda mais a quantidade de agentes químicos poluentes utilizada foi promissora, tendo-se chegado a um processo óptimo em que as quantidades dos referidos agentes foi reduzida para 2,5% de sulfureto de sódio, 1% de sulfidrato de sódio, 3% de hidróxido de cálcio e 1% de Indical MS.

Os processos de depilação sem destruição do pêlo desenvolvidos deram indicações positivas quanto à minimização da carga poluente, o que se pôde visualizar pela tonalidade do banho de caleiro em comparação com o padrão, e confirmar pela carga poluente obtida que no processo sem enzimas, que relativamente ao processo padrão, apresentava uma redução de 37% de SST, 37% de SDT, 60% de CQO, 9%

de sulfureto e 73% de Azoto relativamente ao processo sem enzimas. No processo com enzimas obteve-se uma redução de 93% de SST, 63% de SDT, 69% de CQO, 69% de Sulfureto e 83% de Azoto.

Uma análise dos custos operatórios, não entrando em linha de conta com o custo da filtração do banho de caleiro e custos de energia, permitiu concluir uma possibilidade de redução de 30% para o processo com enzimas e de 13% para o processo sem enzimas, relativamente ao processo padrão, no que respeita ao custo de agentes químicos. Tendo em conta a diminuição da carga poluente do banho de caleiro, nomeadamente quanto à carga orgânica, estes processos também apresentam a vantagem de diminuir seguramente os custos de tratamento do efluente final.

Ensaio à escala piloto confirmaram os resultados quanto à carga poluente e depilação, se bem que o processo com enzimas apresentasse ainda alguma raiz de pêlo o que pode ser devido à ausência de um efeito mecânico mais intenso ou então pelo facto do processo estar no limite quanto à quantidade de sulfureto de sódio utilizada. Um ligeiro aumento do valor de sulfureto de sódio permitiu obter melhores resultados.

Como conclusão final, o trabalho efectuado aponta para dois processos sem destruição do pêlo que são uma alternativa viável do ponto de vista ambiental e económico para aplicação na empresa Curtumes Fabrícios. Como é evidente, estes processos carecem de confirmação à escala semi-industrial e novamente confirmação à escala piloto para o processo base enzimático com a alteração efectuada na quantidade de sulfureto de sódio.

Os processos desenvolvidos ainda poderiam ser optimizados através do estudo da reciclagem do banho de caleiro, muito mais limpo que o obtido no processo padrão, no sentido de diminuir ainda mais o consumo de hidróxido de cálcio e de sulfureto de sódio assim como das próprias enzimas. Fica assim uma sugestão para trabalho futuro.

Bibliografia

- [1] - Sol, B. (1981) Aux sources de la tannerie: Les débuts – cuir et préhistoire, *Technicuir* nº 10, 15e année, 204–213.
- [2] - Hollstein, M. (1974) Técnicas de curticion y engrase para peleteria de piel lanar, *boletín técnico AQEIC* nº12, 331–341.
- [3] - Bérard, J., Gobbiliard, J. (1951 Paris) *Cuir et peaux*, Presses Universitaires de France.
- [4] - Julien, I. (1970) *Le cuir: origine et fabrication*, CTC (Lyon).
- [5] - INETI; 2000; “*Guia técnico - sector dos curtumes*”; http://netresíduos.trace.pt/recursos/docs/guias_sectoriais/curtumes/sectorcurtumes.pdf ; Lisboa; (versão PDF do documento descarregada em 22 de Janeiro de 2009).
- [6] - Crispim, Alfredo; 2007; “*Indústria de curtumes*”; (Apresentação cedida pelo Doutor Alfredo Crispim)
- [7] <http://www.tratamentodeagua.com.br/a1/informativos/acervo.php?cp=&busca=&chave=43&chave1=141> ; (acedido em 11 de Fevereiro de 2009).
- [8] - Companhia de tecnologia de saneamento ambiental; 2005; “*Curtumes: Série P+L*”; www.cetesb.sp.gov.br/Tecnologia/producao.../curtumes.pdf ; São Paulo – Brasil; (versão PDF do documento descarregada em 21 de Janeiro de 2009).
- [9] - Convênio MMA/FIEMG/FIERGS; 2003; “*Estado da Arte tecnológico em Processamento do couro: Revisão Bibliográfica no âmbito Internacional*”; <http://www.concytec.gob.pe/red-andina/3CDs/CD3/Livro%20processamento%20couro.pdf>; Porto Alegre – Brasil; (versão PDF do documento descarregada em 15 de Janeiro de 2009).
- [10] - “*Curtumes*”; www.ctic.pt; (acedido em 10 de Maio de 2009).
- [11] - Monte, Maria; 1999; “*Conservar bem as peles caprinas para obter bons lucros*”; Agosto 23; <http://www.fmvz.unesp.br/Informativos/ovinos/Utilid02.htm> ; (acedido em 29 de Março de 2009).
- [12] - Fuck, Wagner Fernando; 2008; “*Influência do teor de cromo e do tipo de óleo na formação de cromo hexavalente no couro*”; <http://www.lume.ufrgs.br/handle/10183/14400> ; Porto Alegre – Brasil; (acedido em 22 de Janeiro de 2009).
- [13] - Barcelos, Roberto Hübner ; Cé, Cláudio; FankFraga, Marcelo; Hoss, Marcelo; “*Curtume Limpo*”; Universidade Federal do Rio Grande do sul. (acedido em 6 de Maio de 2009).
- [14] - Sampaio, António; 2008; “*Estudo da reciclagem do banho de caleiro de pele caprina*”; Tese de mestrado em Engenharia química – Tecnologias de protecção ambiental; Instituto Superior de Engenharia do Porto; 88 pp.

- [15] - Frentrup, Willy ;2000; "*Hair-save unhairing methods in leather processing*"; (versão pdf cedida pelo Dr. Alfredo Crispim).
- [16] – 1995; "Hair recovery Liming"; Processing Beamhouse ; Leather ;33-39.
- [17] – 1995; "*Progress in enzyme technology and applications within the tanning industry*"; World Leather; 63-65.
- [18] – 1997; "*Progress for leather makers*"; Leather; 35-40.
- [19] –1998;"*Use of enzymes in the beam house – possibilities and limitations*" ; World leather ; 54-59.
- [20] – Thanikakaivelan,P; Chandrasekaran, B; Bharath,C.K. ; Saravanabhavan, S; Anandhi, C. ; Rao, J. R. ; Nair, B.U.; 2006 ; "*Single setp hair removal and fiber opening process: simultaneous and successive addition of protease and α – Amylase*" ; Jalca ; Vol.101, 388- 398.
- [21] –Rasmussen, Lars; "*Além da purga*". http://www.novozymes.com/NR/rdonlyres/04D8A5A2-EA0A-4ADA-8FF6-E64BB433FCBE/0/PT_bating.pdf ; (acedido em 5 de Fevereiro de 2009).
- [22] – Cantera, C.S. ; Buljan, J. ;1997;*Hair – a new raw material* ; World Leather; 51-56
- [23] – 1997; "*Remojo-Pelambre ecológico en 24 horas*"; LederPiel ; 73 – 75.
- [24] - Estrela, George Queiroga. Leite, Maria Silene; 1999; "*Gestão ambiental sob à óptica dos custos*"; www.cueroamerica.com/tecnologia_calzado/tecnologia_calzado_06.htm ; (acedido em 23 e Maio de 2009).
- [25] – Aloy, M. ; Folachier, A. ; Vulliermet, B. ; 1976; "Tannery and pollution" ; Centre technique du cuir; France; pg 76.
- [26] –Pereira, Cláudia Gonçalves ; 1997; "*Análise preliminar de3 indústrias do sector coureiro do vale do rio dos sinos em relação ao gerenciamento ambiental: estudo de casos em indústrias exportadoras*"; http://www.portalga.ea.ufrgs.br/acervo/ga_dis_03.PDF ; Porto Alegre – Brasil; (versão PDF do documento descarregada em 12 de Março de 2009).
- [27] – Moreira, Marina ;"*A produção mais limpa no contexto do desenvolvimento sustentável da indústria do couro*"; <http://www.aaqtic.org.ar/congresos/brasil2005/pdf/APRODUCAO.pdf>; (versão PDF do documento descarregada em 12 de Março de 2009).
- [28] - Relatório final do projecto ENZICO, financiado pela ADI no qual o ISEP foi co-promotor.
- [29] – Standart Methods for the Examination of water and wastewater; 1992; 18th edition;

[30] – Apontamentos da Engenheira Sónia Figueiredo da cadeira de Laboratório I do mestrado de Tecnologias de Protecção Ambiental em Engenharia Química no ISEP

[31] - www.olcinagroup.com ; (acedido em 14 de Outubro de 2009)

[32] – www.italprogetti.it/jspitalprogetti/index.jsp ; (acedido em 14 de Outubro de 2009)

Anexos

Anexo A

- Materiais e reagentes -

- Materiais

- Aparelho de destilação (DNP 1500 Raypa Trade)
- Balança (KERN)
- Bomba de sucção (KNAF LAB)
- Colorímetro (HACH- DR/3000 Spectrophotometer)
- Esferas de vidro
- Estufa (Binder)
- Fulões (Mathis)
- Material corrente de laboratório
- Medidor de pH (METROHM, 632 pH-METER)
- Microscópico electrónico de varrimento (MEV) com microanálise por raios X (JEOL JSM 35C / Noran Voyagen)
- Lupa binocular com sistema de registo digital
- Tubos kjeldahl
- Reactor de digestão para a determinação da CQO (VELP)
- Reactor de digestão para a determinação do Azoto Kjeldahl (Bloc Digest – Selecta)

- Reagentes

- Ácido bórico 2 %
- Ácido clorídrico 0,01N
- Ácido clorídrico 6N
- Ácido sulfúrico concentrado (Pronolab)
- Água desionizada
- Bactericida (LONZA)
- Hidróxido de cálcio
- Carbonato de sódio p.a. (Pronolab)
- Cozimento de amido (0,5M)
- Defat 50 (lipase da Cromogenia Units)
- Erhavit DMC (protease da TFL)
- Indicador misto
- Indical MS – Dietilenoamina (anti-ruga) (Indinor)
- Mayzme SD-L (amilase da Aquitex)
- Octanol (Fluka)
- Pastilhas de catalisador Kjeldahl (J.P: Selecta)
- Quiterpon 6060 (molhante da Chemilinks)
- Solução aquosa de hidróxido de sódio 40%

- Solução catalisadora e digestora de CQO
- Solução padrão de iodo 0,1N (CARLO ERBA)
- Soluções padrão de pH 4 e 7
- Solução de tiosulfato de sódio 0,1N
- Sulfidrato de sódio (da FORET com grau de pureza de 72%)
- Sulfureto de sódio (da FORET com grau de pureza de 65%)

Anexo B

- Procedimentos experimentais utilizados ao longo do trabalho -

Tabela A 1- Procedimento experimental do molho e caleiro padrão

Tipo de pele: cabra					Data: 10.02.2009	
Identificação do ensaio: Ensaio I					Reactor: 1	
					Massa (gramas): 100	
Operação	%	Produto	Temp ^a (°C)	Tempo (min)	Quantidade	Controlo
Pré-molho	500	Água	23		500 mL	
Rodar				15		rpm2 ²
Despejar efluente						
Molho	500	Água	23		500 mL	
	0,5	Carbonato de sódio			0,50 g	
	0,25	Quiterpon 6060			0,25 g	
	0,1	Bactericida			0,10 g	
Rodar			23	15		rpm2
Parar			23	45		
Rodar até fazer um total de 24 horas de molho						rpm1
Despejar efluente						
Caleiro	500	Água	28		500 mL	
	2,5	Indical MS			2,50 g	
	3	Sulfureto de sódio			3,00 g	
	1	Sulfidrato de sódio			1,00 g	
	1	Hidróxido de cálcio			1,00 g	
Rodar			28	30		rpm2
Parar			28	30		
	3	Sulfureto de sódio			3,00 g	
	1	Sulfidrato de sódio			1,00 g	
	1	Hidróxido de cálcio			1,00 g	
Rodar			28	30		rpm2
Parar			28	30		
	1,5	Sulfureto de sódio			1,50 g	
	0,5	Sulfidrato de sódio			0,50 g	
	2	Hidróxido de cálcio			2,00 g	
			28	30		rpm2
			28	30		
Rodar até fazer 24 horas de caleiro						rpm1
Recolher o efluente para determinar pH, SST, SDT, Azoto Kjeldahl, CQO e Sulfuretos						
Despejar efluente						
Lavar	500	Água	23		500 mL	
			23	10		rpm2
Retirar a pele e avaliar a depilação						

² **Nota:** A posição 1 (rpm1) no controlador da rotação corresponde a 12 rpm e a posição 2 (rpm2) corresponde a 24 rpm

Tabela A 2 - Procedimento experimental para a determinação da quantidade óptima de hidróxido de cálcio X [1%; 1,5%; 2%;2,5%;3%] para o processo de imunização

Tipo de pele: cabra					Data: 24-02-2009	
Identificação do ensaio: Ensaio II					Reactor: 1	
					Massa (gramas): 100	
Operação	%	Produto	Temp ^a (°C)	Tempo (min)	Quantidade	Controlo
Pré-molho	500	Água	23		500 mL	
Rodar				15		rpm2
Despejar efluente						
Molho	500	Água	23		500 mL	
	0,5	Carbonato de sódio			0,50 g	
	0,25	Quiterpon 6060			0,25 g	
	0,1	Bactericida			0,10 g	
Rodar			23	15		rpm2
Parar			23	45		
Rodar até fazer um total de 24 horas de molho						
Despejar efluente						
Imunização	500	Água	28		500 mL	
	1	Indical MS			1,00 g	
	X	Hidróxido de cálcio			X g	
Rodar			28	60		rpm2
Caleiro	1	Indical MS			1,00 g	
	2	Sulfureto de sódio			2,00 g	
	1	Sulfidrato de sódio			1,00 g	
	0,5	Hidróxido de cálcio			0,50 g	
Rodar			28	30		rpm2
Parar			28	30		
	1	Indical MS			1,00 g	
	2	Sulfureto de sódio			2,00 g	
	1	Sulfidrato de sódio			1,00 g	
	0,5	Hidróxido de cálcio			0,50 g	
Rodar			28	30		rpm2
Parar			28	30		
Retirar a pele; filtrar o efluente; Recolocar a pele e o efluente já filtrado; lavar, secar e pesar o pêlo						
	50	Água	28		50 mL	
	1	Sulfureto de sódio			1,00 g	
	1	Hidróxido de cálcio			1,00 g	
Rodar			28	30		rpm2
Parar			28	30		
Rodar até fazer 24 horas de caleiro						
Recolher o efluente para determinar pH, SST, SDT, Azoto Kjeldahl, CQO e Sulfuretos						
Despejar efluente						
Lavar	500	Água	23		500 mL	
			23	10		rpm2
Retirar a pele e avaliar a depilação						

Tabela A 3 - Procedimento experimental para a determinação do tempo óptimo Y [30; 60; 90; 120 minutos] para o processo de imunização

Tipo de pele: cabra					Data: 24-02-2009	
Identificação do ensaio: Ensaio III					Reactor: 1	
					Massa (gramas): 100	
Operação	%	Produto	Temp ^a (°C)	Tempo (min)	Quantidade	Controlo
Pré-molho	500	Água	23		500 mL	
Rodar				15		rpm2
Despejar efluente						
Molho	500	Água	23		500 mL	
	0,5	Carbonato de sódio			0,50 g	
	0,25	Quiterpon 6060			0,25 g	
	0,1	Bactericida			0,10 g	
Rodar			23	15		rpm2
Parar			23	45		
Rodar até fazer um total de 24 horas de molho						
Despejar efluente						
Imunização	500	Água	28		500 mL	
	1	Indical MS			1,00 g	
	1,5	Hidróxido de cálcio			1,5 g	
Rodar			28	Y		rpm2
Caleiro	1	Indical MS			1,00 g	
	2	Sulfureto de sódio			2,00 g	
	1	Sulfidrato de sódio			1,00 g	
	0,5	Hidróxido de cálcio			0,50 g	
Rodar			28	30		rpm2
Parar			28	30		
	1	Indical MS			1,00 g	
	2	Sulfureto de sódio			2,00 g	
	1	Sulfidrato de sódio			1,00 g	
	0,5	Hidróxido de cálcio			0,50 g	
Rodar			28	30		rpm2
Parar			28	30		
Retirar a pele; filtrar o efluente; Recolocar a pele e o efluente já filtrado; lavar, secar e pesar o pêlo						
	50	Água	28		50 mL	
	1	Sulfureto de sódio			1,00 g	
	1	Hidróxido de cálcio			1,00 g	
Rodar			28	30		rpm2
Parar			28	30		
Rodar até fazer 24 horas de caleiro						
Recolher o efluente para determinar pH, SST, SDT, Azoto Kjeldahl, CQO e Sulfuretos						
Despejar efluente						
Lavar	500	Água	23		500 mL	
			23	10		rpm2
Retirar a pele e avaliar a depilação						

Tabela A 4 - Procedimento experimental com óptimo de imunização e redução das quantidades de sulfureto de sódio, sulfidrato de sódio e Indical MS para o processo sem enzimas

Tipo de pele: cabra					Data: 17-03-2009		
Identificação do ensaio: Ensaio IV					Reactor: 1		
					Massa (gramas): 100		
Operação	%	Produto	Temp ^a (°C)	Tempo (min)	Quantidade		Controlo
Pré-molho	500	Agua	23		500	mL	
Rodar				15			rpm2
Despejar efluente							
Molho	500	Agua	23		500	mL	
	0,5	Carbonato de sódio			0,50	g	
	0,25	Quiterpon 6060			0,25	g	
	0,1	Bactericida			0,10	g	
Rodar			23	15			rpm2
Parar			23	45			
Rodar até fazer um total de 24 horas de molho							
Despejar efluente							
Imunização	500	Agua	28		500	mL	
	1	Indical MS			1,00	g	
	1,5	Hidróxido de cálcio			1,50	g	
Rodar			28	60			rpm2
Caleiro	1	Indical MS			1,00	g	
	3	Sulfureto de sódio			3,00	g	
	1,5	Sulfidrato de sódio			1,50	g	
	1	Hidróxido de cálcio			1,00	g	
Rodar			28	30			rpm2
Parar			28	30			
Rodar			28	30			rpm2
Parar			28	30			
Retirar a pele; filtrar o efluente; Recolocar a pele e o efluente já filtrado; lavar, secar e pesar o pêlo							
	50	Agua	28		50	mL	
	1	Sulfureto de sódio			1,00	g	
	1	Hidróxido de cálcio			1,00	g	
Rodar			28	30			rpm2
Parar			28	30			
Rodar até fazer 24 horas de caleiro							
Recolher o efluente para determinar pH, SST, SDT, Azoto Kjeldahl, CQO e Sulfuretos							
Despejar efluente							
Lavar	500	Agua	23		500	mL	
			23	10			rpm2
Retirar a pele e avaliar depilação							

Tabela A 5 - Procedimento experimental para o processo com enzimas com a introdução da protease Z [0,2%; 0,4 %; 0,6%]

Tipo de pele: cabra					Data: 23-03-2009		
Identificação do ensaio: Ensaio V					Reactor: 1		
					Massa (gramas): 100		
Operação	%	Produto	Temp ^a (°C)	Tempo (min)	Quantidade		Controlo
Pré-molho	500	Agua	23		500	mL	
Rodar				15			rpm2
Despejar efluente							
Molho	500	Agua	23		500	mL	
	0,5	Carbonato de sódio			0,50	g	
	0,25	Quiterpon 6060			0,25	g	
	0,1	Bactericida			0,10	g	
Rodar			23	15			rpm2
Parar			23	45			
Rodar até fazer um total de 24 horas de molho							
Despejar efluente							
	500	Agua	28		500	mL	
	0,25	Carbonato de sódio			0,25	g	
Rodar			28	30			
Enzimas	Z	Protease (Ehravit DMC)			Z	g	
Rodar			28	30			rpm2
Imunização	1,5	Hidróxido de cálcio			1,50	g	
Rodar			28	60			
Caleiro	1	Indical MS			1,00	g	
	3	Sulfureto de sódio			3,00	g	
	1,5	Sulfidrato de sódio			1,50	g	
	1	Hidróxido de cálcio			1,00	g	
Rodar			28	30			rpm2
Parar			28	30			
Rodar			28	30			rpm2
Parar			28	30			
Retirar a pele; filtrar o efluente; Recolocar a pele e o efluente já filtrado; lavar, secar e pesar o pêlo							
	50	Agua	28		50	mL	
	1	Sulfureto de sódio			1,00	g	
	1	Hidróxido de cálcio			1,00	g	
Rodar			28	30			rpm2
Parar			28	30			
Rodar até fazer 24 horas de caleiro							
Recolher o efluente para determinar pH, SST, SDT, Azoto Kjeldahl, CQO e Sulfuretos							
Despejar efluente							
Lavar	500	Agua	23	10	500	mL	Rpm2
Retirar a pele e avaliar depilação							

Tabela A 6 - Procedimento experimental para o processo com enzimas com a introdução da Lipase W [0,2%; 0,4 %; 0,6%]

Tipo de pele: cabra					Data: 30-03-2009		
Identificação do ensaio: Ensaio VI					Reactor: 1		
					Massa (gramas): 100		
Operação	%	Produto	Temp ^a (°C)	Tempo (min)	Quantidade		Controlo
Pré-molho	500	Água	23		500	mL	
Rodar				15			rpm2
Despejar efluente							
Molho	500	Água	23		500	mL	
	0,5	Carbonato de sódio			0,50	g	
	0,25	Quiterpon 6060			0,25	g	
	0,1	Bactericida			0,10	g	
Rodar			23	15			rpm2
Parar			23	45			
Rodar até fazer um total de 24 horas de molho							rpm1
Despejar efluente							
	500	Água	28		500	mL	
	0,25	Carbonato de sódio			0,25	g	
Rodar			28	30			
Enzimas	0,4	Protease (Erhavit DMC)			0,4	g	
Rodar			28	30			rpm2
Imunização	1,5	Hidróxido de cálcio			1,50	g	
	W	Lipase (Defat 50)			W		
			28	60			
Caleiro	1	Indical MS			1,00	g	
	3	Sulfureto de sódio			3,00	g	
	1,5	Sulfidrato de sódio			1,50	g	
	1	Hidróxido de cálcio			1,00	g	
Rodar			28	30			rpm2
Parar			28	30			
Rodar			28	30			rpm2
Parar			28	30			
Retirar a pele; filtrar o efluente: Recolocar a pele e o efluente já filtrado; lavar, secar e pesar o pêlo							
	50	Água	28		50	mL	
	1	Sulfureto de sódio			1,00	g	
	1	Hidróxido de cálcio			1,00	g	
Rodar			28	30			rpm2
Parar			28	30			
Rodar até fazer 24 horas de caleiro							rpm1
Recolher o efluente para determinar pH, SST, SDT, Azoto Kjeldahl, CQO e Sulfuretos							
Despejar efluente							
Lavar	500	Água	23		500	mL	
			23	10			rpm2
Retirar a pele e avaliar depilação							

Tabela A 7 - Procedimento experimental para o processo com enzimas e a introdução da Lipase W [0,2%; 0,4 %; 0,6%- Repetição

Tipo de pele: cabra					Data: 06-04-2009		
Identificação do ensaio: Ensaio VI					Reactor: 1		
					Massa (gramas): 100		
Operação	%	Produto	Temp ^a (°C)	Tempo (min)	Quantidade		Controlo
Pré-molho	500	Agua	23		500	mL	
	0,25	Carbonato de sódio			0,25		
Rodar				15			rpm2
Despejar efluente							
Molho	500	Agua	23		500	mL	
	0,5	Carbonato de sódio			0,50	g	
	0,25	Quiterpon 6060			0,25	g	
	0,1	Bactericida			0,10	g	
Rodar			23	15			rpm2
Parar			23	45			
Rodar até fazer um total de 24 horas de molho							
Despejar efluente							
Enzimas	500	Agua	28		500	mL	
	W	Lipase (Defat 50)			W	g	
Rodar			28	30			
	0,4	Protease (Erhavit DMC)			0,40	g	
Rodar			28	30			rpm2
Imunização	1,5	Hidróxido de cálcio			1,50	g	
			28	60			
Caleiro	1	Indical MS			1,00	g	
	3	Sulfureto de sódio			3,00	g	
	1,5	Sulfidrato de sódio			1,50	g	
	1	Hidróxido de cálcio			1,00	g	
Rodar			28	30			rpm2
Parar			28	30			
Rodar			28	30			rpm2
Parar			28	30			
Retirar a pele; filtrar o efluente; Recolocar a pele e o efluente já filtrado; lavar, secar e pesar o pêlo							
	50	Agua	28		50	mL	
	1	Sulfureto de sódio			1,00	g	
	1	Hidróxido de cálcio			1,00	g	
Rodar			28	30			rpm2
Parar			28	30			
Rodar até fazer 24 horas de caleiro							
Recolher o efluente para determinar pH, SST, SDT, Azoto Kjeldahl, CQO e Sulfuretos							
Despejar efluente							
Lavar	500	Agua	23		500	mL	
			23	10			rpm2
Retirar a pele e avaliar depilação							

Tabela A 8 - Procedimento experimental para processo com enzimas e a introdução da amilase Y [0,2%; 0,4 %; 0,6%]

Tipo de pele: cabra					Data: 21-04-2009		
Identificação do ensaio: Ensaio VII					Reactor: 1		
					Massa (gramas): 100		
Operação	%	Produto	Temp ^a (°C)	Tempo (min)	Quantidade		Controlo
Pré-molho	500	Agua	23		500	mL	
	0,25	Carbonato de sódio			0,25	g	
Rodar				15			rpm2
Despejar efluente							
Molho	500	Agua	23		500	mL	
	0,5	Carbonato de sódio			0,50	g	
	0,25	Quiterpon 6060			0,25	g	
	0,1	Bactericida			0,10	g	
Rodar			23	15			rpm2
Parar			23	45			
Rodar até fazer um total de 24 horas de molho							rpm1
Despejar efluente							
Enzimas	500	Agua	28		500	mL	
	Y	Amilase (Mazyme 5D-L)			Y	g	
Rodar			28	60			
	0,4	lipase (Defat 50)			0,40	g	
Rodar			28	30			
	0,4	Protease (Erhavit DMC)			0,40	g	
Rodar			28	30			rpm2
Imunização	1,5	Cal			1,50	g	
			28	60			
Caleiro	1	Indical MS			1,00	g	
	3	Sulfureto de sódio			3,00	g	
	1,5	Sulfidrato de sódio			1,50	g	
	1	Hidróxido de cálcio			1,00	g	
Rodar			28	30			rpm2
Parar			28	30			
Rodar			28	30			rpm2
Parar			28	30			
Retirar a pele; filtrar o efluente; Recolocar a pele e o efluente já filtrado; lavar, secar e pesar o pêlo							
	50	Agua	28		50	mL	
	1	Sulfureto de sódio			1,00	g	
	1	Hidróxido de cálcio			1,00	g	
Rodar			28	30			rpm2
Parar			28	30			
Rodar até fazer 24 horas de caleiro							rpm1
Recolher o efluente para determinar pH, SST, SDT, Azoto Kjeldahl, CQO e Sulfuretos							
Despejar efluente							
Lavar	500	Agua	23		500	mL	
			23	10			rpm2
Retirar a pele e avaliar depilação							

Tabela A 9 - Procedimento experimental para o processo com enzimas e redução de sulfureto de sódio Q [3 %; 2,5%; 2 %; 1,5%] e sulfidrato de sódio P [1,5 %; 1%; 1%; 1%]

Tipo de pele: cabra					Data: 12-05-2009	
Identificação do ensaio: Ensaio VIII					Reactor: 1	
					Massa (gramas): 100	
Operação	%	Produto	Temp ^a (°C)	Tempo (min)	Quantidade	Controlo
Pré-molho	500	Agua	23		500 mL	
	0,25	Carbonato de sódio			0,25 g	
Rodar				15		rpm2
Despejar efluente						
Molho	500	Agua	23		500 mL	
	0,5	Carbonato de sódio			0,50 g	
	0,25	Quiterpon 6060			0,25 g	
	0,1	Bactericida			0,10 g	
Rodar			23	15		rpm2
Parar			23	45		
Rodar até fazer um total de 24 horas de molho						
Despejar efluente						
Enzimas	500	Agua	28		500 mL	
	0,4	Amilase (Mazyme 5D-L)			0,40 g	
Rodar			28	60		
	0,4	lipase (Defat 50)			0,40 g	
Rodar			28	30		
	0,4	Protease (Erhavit DMC)			0,40 g	
Rodar			28	30		rpm2
Imunização	1,5	Hidróxido de cálcio			1,50 g	
			28	60		
Caleiro	1	Indical MS			1,00 g	
	Q	Sulfureto de sódio			Q g	
	P	Sulfidrato de sódio			P g	
	1	Hidróxido de cálcio			1,00 g	
Rodar			28	30		rpm2
Parar			28	30		
Rodar			28	30		rpm2
Parar			28	30		
Retirar a pele; filtrar o efluente; Recolocar a pele e o efluente já filtrado; lavar, secar e pesar o pêlo						
	50	Agua	28		50 mL	
	1	Sulfureto de sódio			1,00 g	
	1	Hidróxido de cálcio			1,00 g	
Rodar			28	30		rpm2
Parar			28	30		
Rodar até fazer 24 horas de caleiro						
Recolher o efluente para determinar pH, SST, SDT, Azoto Kjeldahl, CQO e Sulfuretos						
Despejar efluente						
Lavar	500	Agua	23		500 mL	
			23	10		rpm2
Retirar a pele e avaliar depilação						

Tabela A 10 - Procedimento experimental para o processo com enzimas e variação da quantidade de amilase - A [0,4 %;0,6%; 0,4 %; 0,6%] e protease - B [0,4 %; 0,4%;0,6%;0,6%]

Tipo de pele: cabra					Data: 20-05-2009	
Identificação do ensaio: Ensaio IX					Reactor: 1	
					Massa (gramas): 100	
Operação	%	Produto	Temp ^a (°C)	Tempo (min)	Quantidade	Controlo
Pré-molho	500	Água	23		500 mL	
	0,25	Carbonato de sódio			0,25 g	
Rodar				15		rpm2
Despejar efluente						
Molho	500	Água	23		500 mL	
	0,5	Carbonato de sódio			0,50 g	
	0,25	Quiterpon 6060			0,25 g	
	0,1	Bactericida			0,10 g	
Rodar			23	15		rpm2
Parar			23	45		
Rodar até fazer um total de 24 horas de molho						
Despejar efluente						
Enzimas	500	Água	28		500 mL	
	A	Amilase (Mazyme 5D-L)			A g	
Rodar			28	60		
	0,4	lipase (Defat 50)			0,40 g	
Rodar			28	30		
	B	Protease (Ehravit DMC)			B g	
Rodar			28	30		rpm2
Imunização	1,5	Hidróxido de cálcio			1,50 g	
			28	60		
Caleiro	1	Indical MS			1,00 g	
	1,5	Sulfureto de sódio			1,50 g	
	1	Sulfidrato de sódio			1,00 g	
	1	Hidróxido de cálcio			1,00 g	
Rodar			28	30		rpm2
Parar			28	30		
Rodar			28	30		rpm2
Parar			28	30		
Retirar a pele; filtrar o efluente; Recolocar a pele e o efluente já filtrado; lavar, secar e pesar o pêlo						
	50	Água	28		50 mL	
	1	Sulfureto de sódio			1,00 g	
	1	Hidróxido de cálcio			1,00 g	
Rodar			28	30		rpm2
Parar			28	30		
Rodar até fazer 24 horas de caleiro						
Recolher o efluente para determinar pH, SST, SDT, Azoto Kjeldahl, CQO e Sulfuretos						
Despejar efluente						
Lavar	500	Água	23		500 mL	
			23	10		rpm2
Retirar a pele e avaliar depilação						

Tabela A 11 - Procedimento experimental óptimo do processo com enzimas aplicado aos vários tipos de pêlos (preto, branco e castanho)

Tipo de pele: cabra					Data: 07-06-2009		
Identificação do ensaio: Ensaio X					Reactor: 1		
					Massa (gramas): 100		
Operação	%	Produto	Temp ^a (°C)	Tempo (min)	Quantidade		Controlo
Pré-molho	500	Agua	23		500	mL	
	0,25	Carbonato de sódio			0,25	g	
Rodar				15			rpm2
Despejar efluente							
Molho	500	Agua	23		500	mL	
	0,5	Carbonato de sódio			0,50	g	
	0,25	Quiterpon 6060			0,25	g	
	0,1	Bactericida			0,10	g	
Rodar			23	15			rpm2
Parar			23	45			
Rodar até fazer um total de 24 horas de molho							
Despejar efluente							
Enzimas	500	Agua	28		500	mL	
	0,6	Amilase (Mazyme 5D-L)			0,60	g	
Rodar			28	60			
	0,4	lipase (Defat 50)			0,40	g	
Rodar			28	30			
	0,6	Protease (Ehravit DMC)			0,60	g	
Rodar			28	30			rpm2
Imunização	1,5	Hidróxido de cálcio			1,50	g	
			28	60			
Caleiro	1	Indical MS			1,00	g	
	1,5	Sulfureto de sódio			1,50	g	
	1	Sulfidrato de sódio			1,00	g	
	1	Hidróxido de cálcio			1,00	g	
Rodar			28	30			rpm2
Parar			28	30			
Rodar			28	30			rpm2
Parar			28	30			
Retirar a pele; filtrar o efluente; Recolocar a pele e o efluente já filtrado; lavar, secar e pesar o pêlo							
	50	Agua	28		50	mL	
	1	Sulfureto de sódio			1,00	g	
	1	Hidróxido de cálcio			1,00	g	
Rodar			28	30			rpm2
Parar			28	30			
Rodar até fazer 24 horas de caleiro							
Recolher o efluente para determinar pH, SST, SDT, Azoto Kjeldahl, CQO e Sulfuretos							
Despejar efluente							
Lavar	500	Agua	23		500	mL	
			23	10			rpm2
Retirar a pele e avaliar depilação							

Tabela A 12 - Procedimento experimental alterado de forma a garantir a depilação sem destruição dos vários tipos de pêlos – processo óptimo com enzimas

Tipo de pele: cabra					Data: 09-07-2009	
Identificação do ensaio: Ensaio XI					Reactor: 1	
					Massa (gramas): 100	
Operação	%	Produto	Temp ^a (°C)	Tempo (min)	Quantidade	Controlo
Pré-molho	500	Agua	23		500 mL	
	0,25	Carbonato de sódio			0,25 g	
Rodar				15		rpm2
Despejar efluente						
Molho	500	Agua	23		500 mL	
	0,5	Carbonato de sódio			0,50 g	
	0,5	Quiterpon 6060			0,50 g	
	0,1	Bactericida			0,10 g	
Rodar			23	15		rpm2
Parar			23	45		
Rodar até fazer um total de 24 horas de molho						
Despejar efluente						
Enzimas	100	Agua	28		500 mL	
	0,4	Amilase (Mazyme 5D-L)			0,40 g	
	Rodar		28	60		
	0,2	Lipase (Defat 50)			0,20 g	
Rodar			28	30		
0,4	Protease (Erhavit DMC)			0,40 g		
Rodar			28	60		rpm2
Imunização	1	Hidróxido de cálcio			1,00 g	
			28	60		
Caleiro	1	Indical MS			1,00 g	
	2	Sulfureto de sódio			2,00 g	
	1	Sulfidrato de sódio			1,00 g	
Rodar			28	30		rpm2
Parar			28	30		
Rodar			28	30		rpm2
Parar			28	30		
Retirar a pele; filtrar o efluente; Recolocar a pele e o efluente já filtrado; lavar, secar e pesar o pêlo						
	400	Agua	28		400 mL	
	0,5	Sulfureto de sódio			0,50 g	
	2	Hidróxido de cálcio			2,00 g	
Rodar			28	30		rpm2
Parar			28	30		
Rodar até fazer 24 horas de caleiro						
						rpm1
Recolher o efluente para determinar pH, SST, SDT, Azoto Kjeldahl, CQO e Sulfuretos						
Despejar efluente						
Lavar	500	Agua	23		500 mL	
			23	10		rpm2
Retirar a pele e avaliar depilação						

Anexo C

- Literatura técnica das enzimas utilizadas -

Figura A 1 – Ficha técnica da protease (Ehravit DMC)

ERHAVIT[®] DMC



Enzymatic liming auxiliary

Features:

ERHAVIT DMC is active in the pH range 7 - 13.

Handling:

ERHAVIT DMC is supplied as a low-dust formulation, however, we recommend that a protective face mask be worn during weighing operations.

Storage stability:

2 years when kept in a cool and dry place. Moisture and temperatures over 25 °C reduce the enzymatic activity.

Benefits:

ERHAVIT DMC improves loosening of the scud and removal of the natural pigment.

ERHAVIT DMC promotes the opening-up of the hide-structure and the breakdown of proteoglycans and glycoproteins.

The application of ERHAVIT DMC allows the user to reduce the amount of sulphides used.

ERHAVIT DMC improves the smoothness of the limed pelts.

ERHAVIT DMC accelerates the liming process.

Application:

ERHAVIT DMC is normally added undissolved at the beginning of the liming and/or the reliming process. The quantity of ERHAVIT DMC should not exceed 0.2 % on the salted or fresh weight.

Our application recommendations are in line with our present state of knowledge. They do not, however, exempt the customer from performing his own tests to determine the suitability of the supplied products for their intended purposes. Application of the products lies outside the scope of our control and therefore comes within the customer's sphere of responsibility. We guarantee the satisfactory quality of our products subject to general terms of sale and delivery.



ERHAVIT[®] DMC

Product Specification

Test Point	Requirement / Tolerance	Test Method
Trade Form at 20 °C	powder	visual
Appearance at 20 °C	light beige powder	visual
pH - Value (10 %)	6.0 – 8.0	DIN 53 785

Edition: 1999

8171/1001

Regarding toxicological and ecological data see the safety data sheet of above product.

ERHAVIT[®] is a registered or filed trademark, owned by or licensed to TFL in most countries.

Above data are based on the current state of our knowledge. However, buyer is not released from his obligation to examine the material on receipt. Seller makes no warranty of merchantability or fitness for practical use or application.

MAZYME SD-L

Alfa-amilase. Enzima recomendada para descolagem de tecidos quando encolados com amido.

CARACTERISTICAS

Aspecto:	<ul style="list-style-type: none">• Líquido ligeiramente acastanhado
pH (10 g/l)	<ul style="list-style-type: none">• Aprox. 7
Densidade 20°C:	<ul style="list-style-type: none">• Aprox. 1.02
Concentração em NDU:	<ul style="list-style-type: none">• 500 NDU/g

PROPRIEDADES

- MAZYME SD-L é uma amilase efectiva para a remoção dos agentes de encolagem à base de amido.
- MAZYME SD-L é uma alfa-amilase produzida por fermentação submersa de um microorganismo geneticamente modificado - *Bacillus Licheniformis*.
- Permite uma boa solubilização do amido removido num largo campo de pH e temperatura.
- MAZYME SD-L não afecta a resistência do tecido.
- Excelente biodegradabilidade.
- Não afecta a resistência dos tecidos.
- Pode ser aplicado combinado com Scourzyme L (descolagem/biopreparação)

APLICAÇÃO

MAZYME SD-L apresenta a sua melhor performance nas seguintes condições:

pH	5.0 – 10.0
Temperatura de maturação	20 – 85°C

MAZYME SD-L pode ser aplicado em diversos equipamentos segundo variadas condições:

	Jet	Jigger	J-box	Pad-batch
Aplicação	++	++	+/-	++
Quantidade de enzima	0.5 – 2 g/l	0.5 – 2%	1 – 3 g/l	1 – 3 g/l
Temperatura, °C	20 - 85	20 – 85	20 – 85	20 – 85
pH	5 – 10	5 – 10	5 – 10	5 – 10
Tempo	15 – 30 min.	2 – 4 pass	15 – 30 min.	2 – 8 h

++ - Muito recomendado

+/- - Recomendado em certos casos

Jigger

Dar 2 – 4 voltas dependendo do comprimento e do tipo de tecidos

Pad-Batch

Assegura uma adequada absorção e permite um período de maturação de 2 – 8 horas

J-Box

Assegura uma adequada absorção e permite um período de incubação de 15 – 30 minutos.

Nota: é importante que a quantidade de aplicação seja ajustada com base na absorção. Como regra, é recomendado que a absorção de 100% sobre o peso dos artigos seja mantida. O tempo de maturação depende do tipo de tecido, quantidade de encolante utilizado, tipo de encolante e temperatura de aplicação. Na impregnação com enzimas a utilização de agentes molhantes não iónicos permite uma melhor penetração e conseqüentemente melhores resultados.

A quantidade de encolante removido do tecido pode ser avaliada pelo teste do iodo. Com a colocação de uma gota da solução de iodo a coloração azul indica a quantidade de encolante removida. A intensidade da cor é avaliada segundo a escala de Tegewa. Se o tecido ficar só amarelo, todo o encolante foi removido.

SEGURANÇA

- Consultar Ficha de Segurança

A informação contida nesta literatura é baseada nos nossos conhecimentos actuais. Contudo não assumimos qualquer responsabilidade pelo uso do produto sem o mesmo ser testado previamente nas vossas instalações de trabalho antes do seu uso industrial

AQUITEX ACABAMENTOS QUÍMICOS TÊXTEIS, SA

Rua Augusto Simões, 1042

4425-626 Pedrouços

Tel: 351229069300

Fax: 351229069309

Email: dep.comercial@aquitex.pt

www.aquitex.com

Figura A 3 – Ficha técnica da lipase (Defat 50)



DEFAT 50

CROMOGENIA-UNITS, S.A.

CLASIFICACION

Auxiliar desengrasante de uso en el proceso de Ribera

NATURALEZA

Enzima lipásica de origen microbiológico desarrollada especialmente para actuar como "desengrasante"

CARACTERISTICAS

Aspecto: Líquido fluido, transparente e incoloro

Contenido en agua: 74% ± 1%

pH del producto: 7 ± 0,5

Densidad a 25°C: 1 g/cc

Estabilidad al almacenaje: Superior a un año a 4°C

Al igual que todas las enzimas requieren almacenarse en lugar seco y fresco. A la temperatura ambiente de 20-25°C puede mantener su actividad entre 4 y 6 meses.

PROPIEDADES Y APLICACIONES

DEFAT 50 tiene la propiedad de hidrolizar los triglicéridos, produciendo diglicéridos, monoglicéridos, ácidos grasos libres y glicerol. Es activo entre pH 6 y pH 13. Asimismo puede utilizarse a cualquier temperatura hasta el límite de 55°C

Este conjunto de propiedades del DEFAT 50 lo hacen muy eficaz en el desengrase y limpieza de flor tanto de piel ovina como de cuero vacuno de naturaleza grasa.

Aplicado en el pelambre, el DEFAT 50 desdobra las grasas naturales, que son saponificadas por la alcalinidad del baño y colabora eficazmente en la apertura de la estructura a los efectos del pelambre-calero. La limpieza de flor es notable.

Aplicado en un proceso de desengrase clásico, permite eliminar totalmente los disolventes, pues su acción, facilita la eliminación del exceso de grasa natural sin dañar las resistencias físicas de la piel.

DOSIS DE EMPLEO

En pelambre standard: Se añade el 0,1-0,2% según origen del cuero, sobre peso bruto, junto con los primeros productos de pelambre (cal, sulfuro, aminas, etc.).

Fórmula de pelambre con separación de pelo:

100% Agua a 28°C

1,5% Cal

0,1-0,2% DEFAT 50

0,6% RIBERSAL PLE

Rodar 60 min

0,15% RIBERZYM MPX

1,0% Sulfuro de sodio

Rodar 60 min. Reposar 15 min. Filtrar

50% Agua a 28°C

1,5% Cal

Rodar 30 min

Dejar noche en baño, rodando 2 min cada hora. Al día siguiente rodar 30 min y escurrir baño.

Este proceso permite reducir un 50% el rendimiento habitual.

Desengrase de piel ovina piquelada:

Dosis sobre peso piquel + 50%

150% Agua salada (5°Bme) a 35°C

2,0% Formiato sódico

Rodar 10 min

2,0% Bicarbonato sódico

Rodar 30 min

0,5-1% Carbonato sódico

Rodar 60 min. pH = 7 aprox.

2,0% DEFAT 50

Rodar 60 min

Dejar noche en baño. Al día siguiente vaciar baño y proceder al desengrase.

100% Agua a 35°C

3-5% CELESAL K-12

Rodar 2 horas y vaciar baño

150% Agua a 35°C

0,5-1% CELESAL K-12

Rodar 15 min y vaciar baño

Proseguir con el repiquelado y curtición.

Las informaciones contenidas en este folleto, aunque han sido cuidadosamente comprobadas, sólo se dan a título de referencia y no implican ninguna responsabilidad por nuestra parte.

Anexo D

- Procedimentos experimentais para a caracterização dos parâmetros na
análise ao efluente -

1. Determinação do pH ^[29]

- ✓ Ligar o medidor de pH e esperar que estabilize;
- ✓ Verificar se o eléctrodo está limpo e pronto a ser utilizado;
- ✓ Calibrar o medidor:
 - Mergulhar o eléctrodo na solução tampão de pH 7 (devidamente homogeneizada) e colocar em modo MEAS;
 - De seguida, regular o potenciómetro de contra-tensão U-COMP, para que o valor que se visualiza seja o correspondente ao da solução, isto é, pH =7,00;
 - Depois, carregar no modo STAND-BY e lavar o eléctrodo com água desmineralizada, secando-o com papel absorvente;
 - Posteriormente, emerge-se o eléctrodo na solução tampão 4, colocar em modo MEAS e ajustar a leitura com o valor real;
 - Para finalizar a calibração, coloca-se novamente em modo STAND BY e lava-se o eléctrodo com água destilada;
- ✓ Após calibrar, introduzir a amostra, agitar moderadamente, deixar estabilizar, ler e registar o pH.

Nota: Deve-se proceder à calibração sempre que decorrer um período longo entre as medições.

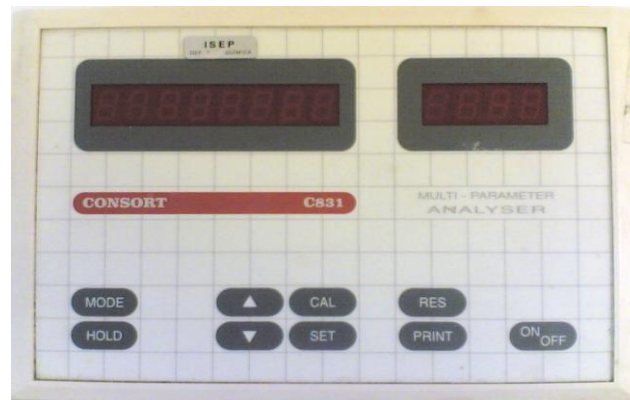


Figura A 4 – Medidor de pH ; Consort C831 Multi-parameter analyser

2. Determinação de sólidos suspensos totais (SST)

- ✓ Colocar no equipamento de filtração (constituído por um funil de Buckner colocado num kitasato e ligado a uma bomba de vácuo), um filtro de fibra de vidro previamente tarado (seco a 102-103°C e arrefecido no excicador);

- ✓ Ligar a bomba de vácuo e molhar o filtro com um pouco de água desionizada;
- ✓ Homogeneizar muito bem a amostra e tomar um volume conveniente de modo que fique uma quantidade de sólidos suspensos entre 25 e 250 mg;
- ✓ Filtrar a amostra através do filtro;
- ✓ Lavar o filtro com três porções de 10 ml (aproximadamente) de água desionizada;
- ✓ Manter a aspiração durante três minutos
- ✓ Remover, com cuidado, o filtro do equipamento de filtração e colocá-lo num vidro de relógio;
- ✓ Levar à estufa, pelo menos uma hora a uma temperatura entre os 103-105°C;
- ✓ Deixar o filtro arrefecer num excicador;
- ✓ Pesar o filtro;
- ✓ Repetir o ciclo de secagem/arrefecimento/pesagem até obter um peso constante ou até que a diferença da pesagem seja inferior a 4% relativamente às anteriores ou de 0,5 mg.

Cálculos:

$$\text{mg SST (g/L)} = \frac{(m_f - m_i)}{V_a} \times 1000$$

m_f – massa do papel de filtro seco a 103 – 105°C (g)

m_i – massa de papel de filtro inicial(g)

V_a – volume da toma de amostra(mL)

3. Determinação dos sólidos dissolvidos totais (SDT)

- ✓ Colocar no equipamento de filtração (constituído por um funil de Buckner colocado num kitasato e ligado a uma bomba de vácuo), um filtro de fibra de vidro previamente tarado (seco a 102-103°C e arrefecido no excicador);
- ✓ Ligar a bomba de vácuo e molhar o filtro com um pouco de água desionizada;
- ✓ Homogeneizar muito bem a amostra e tomar um volume conveniente de modo que fique uma quantidade de sólidos suspensos entre 25 e 250 mg;
- ✓ Filtrar a amostra através do filtro;
- ✓ Lavar o filtro com três porções de 10 ml (aproximadamente) de água desionizada;
- ✓ Manter a aspiração durante três minutos

- ✓ Após a filtração, transferir o total de filtrado (com as lavagens) para uma cápsula de evaporação;
- ✓ Levar à estufa, pelo menos uma hora a uma temperatura entre os $180 \pm 2^\circ\text{C}$;
- ✓ Deixar a cápsula arrefecer num excicador;
- ✓ Pesar a cápsula;
- ✓ Repetir o ciclo de secagem/arrefecimento/pesagem até obter um peso constante ou até que a diferença da pesagem seja inferior a 4% relativamente às anteriores ou de 0,5 mg.

Cálculos:

$$\text{mg SDT (g/L)} = \frac{(m_A - m_B)}{V_a} \times 1000$$

m_A – massa da cápsula seca a 180°C (g)

m_B – massa da cápsula inicial (g)

V_a – volume da toma de amostra (mL)

4. Determinação da Carência Química de Oxigénio (CQO) – Determinação colorimétrica

A Carência química de oxigénio (CQO) é uma oxidação química em condições controladas, ou seja, mede a quantidade de oxigénio necessária à oxidação da matéria orgânica (e inorgânica) oxidável nas seguintes condições específicas:

- Oxidante: $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$
- reacção a 150°C
- Tempo de reacção: 2 horas
- meio ácido
- Presença de um catalisador (Ag^+ - Sulfato de prata) ^[27].

Digestão da amostra

- ✓ Aquecer previamente o reactor, *Hach COD reader*, (a 150°C), premindo duas vezes a tecla START;
- ✓ Pipetar 2,5 ml de amostra para o interior de um tubo de ensaio;
- ✓ Adicionar 3,5 ml de solução catalisadora de Ag_2SO_4 e H_2SO_4 e 1,5 de solução digestora de K_2CrO_7 , H_2SO_4 e HgSO_4 ;
- ✓ Homogeneizar;

- ✓ Fazer uma réplica da amostra;
- ✓ Fazer um branco substituindo o volume de amostra por água desionizada (ensaio em branco);
- ✓ Colocar os tubos no reactor;
- ✓ Digerir durante 2h;
- ✓ Findo este período de tempo, homogeneizar as amostras e deixar arrefecer até à temperatura ambiente.

NOTA: O branco é estável quando armazenado no escuro e envolvido em folha de alumínio. No final dos ensaios, despejar os tubos utilizados e coloca-los juntamente com a solução no recipiente apropriado.



Figura A 5 – Digestor da CQO; Hach COD reader

Determinação da CQO das amostras:

- ✓ Seleccionar o programa da CQO no aparelho *Hach DR 3000* e carregar no ENTER;
- ✓ Seleccionar o comprimento de onda de 600 nm;
- ✓ Limpar o exterior do tubo de ensaios (branco) e colocar no adaptador e fazer o auto zero, premindo a tecla no ABS e ZERO;
- ✓ Colocar a amostra (fazer várias leituras, em várias posições do tubo);
- ✓ O valor da CQO= 2489,4 * Absorvância e a unidade é em mgO₂/L. Este valor é obtido tomando a média das leituras adequadas.



Figura A 6 – Aparelho para a leitura da CQO; Hach DR 2000

5. Determinação do Azoto Kjeldahl

A determinação do Azoto Kjeldahl envolve uma digestão que converte todo o Azoto (N) orgânico a sulfato de amónia e posteriormente uma destilação em meio alcalino, sendo o destilado recolhido em meio ácido. A amónia no destilado é determinada através de titulação [27].

Digestão

- ✓ Medir rigorosamente 25,00 ml de amostra para um tubo Kjeldahl;
- ✓ Adicionar lentamente 12,0 ml de ácido sulfúrico concentrado;
- ✓ Adicionar 6 a 8 gotas de octanol;
- ✓ Juntar duas pastilhas de catalisador;
- ✓ Fazer réplicas de cada amostra e um ensaio em branco substituindo a amostra por água desmineralizada;
- ✓ Colocar algumas esperas de vidro e homogeneizar a mistura;
- ✓ Colocar os tubos no digestor, adaptar o sistema de sucção dos gases e ligar o digestor;
- ✓ Programar o controlador para efectuar um patamar de meia hora a 180°C;
- ✓ Caso não haja formação de espumas, faz-se um aumento gradual ate 420°C, com patamar de uma hora e meia, se houver, deixar arrefecer e repetir os ensaios adicionando algumas gotas de octanol (anti-espuma);
- ✓ Desligar o digestor, deixar arrefecer e adicionar 75,0 ml de água desionizada.



Figura A 7 – Digestor do Azoto Kjeldahl

Destilação e titulação:

- ✓ Num matraz colocar 25,00 ml de ácido bórico a 2%;
- ✓ Colocar o matraz no destilador;
- ✓ Colocar o tubo Kjeldahl no destilador, previamente lavado, e adaptar o tubo digestor;
- ✓ Ao tubo de digestão adicionar uma bombada de 50,0 ml de hidróxido de sódio;
- ✓ Abrir a válvula de vapor e de água e destilar durante 4 minutos;
- ✓ Titular o NH_3 recolhido no matraz com ácido clorídrico 0,01 N, usando o indicador misto (o ponto final é detectado pela passagem da cor verde para rosa).

Cálculos:

$$\text{mg N/L} = \frac{(V_A - V_B) \times N \times 14007}{V}$$

N – normalidade do HCl (N)

V_A – volume de HCl gasto na titulação da amostra (mL)

V_B – volume de HCl gasto na titulação do branco (mL)

V – volume de amostra (mL)



Figura A 8 – Destilador para determinar o Azoto Kjeldahl

- Determinação do azoto Kjeldahl no pêlo:

Para a determinação do Azoto Kjeldahl em pêlo caprino ou bovino efectua-se o procedimento da mesma forma que os outros ensaios. Contudo, fazem-se algumas alterações porque a amostra é de difícil digestão.

Na digestão, deve-se pesar uma amostra com 0,0100 g e adicionar os outros reagentes nas mesmas quantidades indicadas pelo procedimento. Após digestão, as paredes do tubo Kjeldahl devem estar limpas e o líquido azulado, caso apresente resíduo preto no tubo; deve-se adicionar 12,0 ml de ácido sulfúrico concentrado lavando as paredes do tubo, acrescentar as gotas de octanol, uma pastilha de catalisador e proceder novamente à digestão.

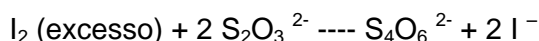
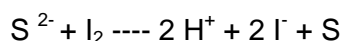
Após digestão, transfere-se a amostra digerida para um balão de 100,00 ml e perfaz-se com água. Depois, retirar uma amostra de 50,00 ml destilar e titula-la.

Cálculos:

$$C \left(\frac{\text{mg}}{\text{g amostra}} \right) = \frac{(V_{\text{titulante}} - V_{\text{branco}}) \times N \times 100 \times 14,007}{50 \times m_{\text{amostra}}}$$

6. Determinação de sulfuretos

A amostra contendo sulfuretos é adicionada a uma solução de iodo acidificada em quantidades apropriadas de modo a que o iodo permaneça em excesso. Este excesso é depois titulado com uma solução padrão de tiosulfato. Em solução neutra ou levemente ácida, o tiosulfato é quantitativamente oxidado pelo iodo ^[26].



- ✓ Pipetar para um matraz de 250 mL, uma alíquota (10 mL) de solução padrão de iodo (de modo a que esteja em excesso relativamente à quantidade de sulfuretos esperada);
- ✓ Adicionar um pouco de água de modo a perfazer 20 mL;
- ✓ De seguida, juntar 1 a 2 mL de HCl a 6 N;
- ✓ Adicionar 5 ml de amostra (colocar a pipeta abaixo do nível do líquido para evitar o contacto com o ar);
- ✓ Se a cor de iodo desaparecer, adicionar mais solução padrão de iodo até que a cor reapareça. Senão, titular imediatamente todo o iodo residual com a solução de tiosulfato de sódio, quando apresentar uma tonalidade amarela palha acrescenta-se algumas gotas de cozimento de amido (indicador), até a viragem de azul para incolor.

Nota: A amostra contendo sulfuretos é adicionada à solução de iodo e não ao contrário, de forma a evitar a perda de sulfuretos. Deste modo, também se consegue eliminar quase completamente possíveis reacções laterais.

Cálculos:

$$\text{g S}^{2-}/\text{L} = \left(A \times B - \frac{C \times D}{2} \right) \times \frac{32}{E}$$

A – volume de solução padrão de iodo (mL)

B – concentração de solução padrão de iodo $\left(\frac{\text{mol}}{\text{L}}\right)$

C – volume de solução padrão de tiosulfato consumido na titulação (mL)

D – concentração da solução padrão de tiosulfato $\left(\frac{\text{mol}}{\text{L}}\right)$

E – volume de amostra (mL)

7. Determinação da humidade, matéria mineral e matéria orgânica do pêlo

- Determinação da humidade

- ✓ Pesar o cadinho de porcelana seco a temperatura estacionária;
- ✓ Pesar rigorosamente para esse cadinho $5 \pm 0,001\text{g}$ de amostra;
- ✓ Levar à estufa a 105°C durante duas horas, coloca-lo num excicador e posteriormente pesar;
- ✓ Determinar a humidade.

- Determinação da matéria mineral e matéria orgânica

- ✓ Depois de determinada a humidade, coloca-se o mesmo cadinho numa mufla a 550°C durante uma hora e seguidamente coloca-se num excicador, este ensaio serve para determinar a matéria orgânica da amostra, sendo a restante a matéria mineral;
- ✓ Determinar a matéria orgânica e a matéria mineral.

Cálculos:

$$\% \text{ Humidade} = \frac{m_{\text{amostra}} - m_{\text{amostra (após } 105^{\circ})}}{m_{\text{amostra}}} \times 100$$

$$\% \text{ matéria orgânica} = \frac{m_{\text{amostra (após } 105^{\circ})} - m_{\text{amostra (após } 550^{\circ})}}{m_{\text{amostra (após } 105^{\circ})}} \times 100$$

$$\% \text{ matéria mineral} = 100 - \% \text{ matéria orgânica}$$

Anexo E

- Resultados experimentais obtidos ao longo do trabalho -

- **Resultados experimentais dos ensaios realizados em escala bancada**

- Sólidos suspensos totais (SST)

Tabela A 13 – Resultados experimentais para o parâmetro de SST nos vários processos em escala bancada

Processo	Efluente	Amostra	m_i (g)	m_f (g)	V_{amostra} (mL)	SST (g/L)	SST (g/L) médio
Padrão	Caleiro	1	26,1572	26,1686	2	5,70	4,48
		2	55,2658	55,2723	2	3,25	
	Lavagem	1	18,7922	18,7990	2	3,4	3,60
		2	23,7962	23,8038	2	3,8	
Ótimo de imunização	Caleiro	1	26,1482	26,1517	2	1,75	1,9
		2	25,1043	25,1084	2	2,05	
	Lavagem	1	24,8278	24,8282	2	0,2	0,70
		2	18,7836	18,7860	2	1,2	
Ótimo de imunização e enzimas	Caleiro	1	23,7976	23,8012	2	1,8	1,58
		2	22,6683	22,6710	2	1,35	
	Lavagem	1	25,1301	25,1308	2	0,35	0,93
		2	25,007	25,010	2	1,5	

- Sólidos dissolvidos totais (SDT)

Tabela A 14 - Resultados experimentais para o parâmetro de SDT nos vários processos em escala bancada

Processo	Efluente	Amostra	m_i (g)	m_f (g)	V_{amostra} (mL)	SST (g/L)	SST (g/L) médio
Padrão	Caleiro	1	77,2573	77,3663	2	54,50	55,75
		2	76,2258	76,3398	2	57,00	
	Lavagem	1	57,5454	57,5954	2	25,00	25,00
		2	80,9193	80,9325	2	6,60	
Ótimo de imunização	Caleiro	1	77,9693	78,0178	2	24,25	23,40
		2	57,5427	57,5878	2	22,55	
	Lavagem	1	74,9295	74,9403	2	5,40	6,00
		2	80,9193	80,9325	2	6,60	
Ótimo de imunização e enzimas	Caleiro	1	76,2242	76,2698	2	22,8	23,45
		2	54,7680	54,8162	2	24,10	
	Lavagem	1	77,2572	77,2615	2	2,15	3,52
		2	38,6532	38,6630	2	4,90	

- Carência química de oxigênio (CQO)

Tabela A 15 - Resultados experimentais para o parâmetro de CQO nos vários processos em escala bancada

Processo	Efluente	Amostra	Abs	CQO (mg/L) = 2489,4*Abs	f.d. (x)	CQO (g/L) médio
Padrão	Caleiro	1	0,154	383,37	100	38,34
		2	0,153	380,88		
		3	0,159	395,81		
		4	0,150	373,41		
	Lavagem	1	0,030	74,682	100	6,66
		2	0,027	67,2138		
		3	0,030	74,6820		
		4	0,020	49,7880		
Ótimo de imunização	Caleiro	1	0,041	102,06	100	13,63
		2	0,033	82,15		
		3	0,077	191,68		
		4	0,068	169,28		
	Lavagem	1	0,010	24,89	100	3,24
		2	0,009	22,40		
		3	0,037	92,11		
		4	0,048	119,49		
Ótimo de imunização e enzimas	Caleiro	1	0,044	109,53	100	13,38
		2	0,046	114,51		
		3	0,061	151,85		
		4	0,064	159,32		
	Lavagem	1	0,017	42,32	100	2,02
		2	0,008	19,91		
		3	0,025	62,23		
		4	0,015	37,34		

- Sulfuretos

Tabela A 16 - Resultados experimentais para o parâmetro de Sulfuretos nos vários processos em escala bancada

Processo	Efluente	Amostra	V _{titulante} (mL)	V _{iodo} (mL)	C _{iodo} (mol/L)	C _{titulante} (mol/L)	V _{amostra} (mL)	Sulfuretos (g/L)
Padrão	Caleiro	1	5,2	10	0,05	0,1	5	1,65
		2	4,6	10	0,05	0,1	5	
		3	4,7	10	0,05	0,1	5	
	Lavagem	1	9,5	10	0,05	0,1	5	0,23
		2	9,4	10	0,05	0,1	5	
		3	8,9	10	0,05	0,1	5	
Ótimo de imunização	Caleiro	1	7,3	10	0,05	0,1	5	0,92
		2	7,1	10	0,05	0,1	5	
		3	7	10	0,05	0,1	5	
	Lavagem	1	9,1	10	0,05	0,1	5	0,31
		2	8,9	10	0,05	0,1	5	
		3	9,1	10	0,05	0,1	5	
Ótimo de imunização e enzimas	Caleiro	1	8,1	10	0,05	0,1	5	0,60
		2	8,2	10	0,05	0,1	5	
		3	8,1	10	0,05	0,1	5	
	Lavagem	1	9,3	10	0,05	0,1	5	0,27
		2	9,1	10	0,05	0,1	5	
		3	9,1	10	0,05	0,1	5	

- Azoto kjeldahl

Tabela A 17 – Resultados experimentais para o parâmetro de Azoto kjeldahl nos vários processos em escala bancada

Processo	Efluente	C (mg/L)	f.d.	C (g/L) final
Padrão	Caleiro	84,53	100	8,45
	Lavagem	14,95	100	1,405
Ótimo de imunização	Caleiro	10,17	100	1,02
	Lavagem	1,80	100	0,18
Ótimo de imunização e enzimas	Caleiro	13,49	100	1,33
	Lavagem	1,97	100	0,20

Na amostra do pêlo:

$$C \left(\frac{mg}{g \text{ amostra}} \right) = \frac{(5,85 - 0,5) \times 0,01 \times 100 \times 14,007}{50 \times 0,0132} = 113,54$$

- Matéria volátil, orgânica e mineral do pêlo

Tabela A 18 – Resultados experimentais para a caracterização do pêlo

Amostra	m _{amostra} (g)	m _{amostra} (após 105°)(g)	m _{amostra} (após 550°) (g)	% Matéria volátil	% Matéria orgânica	% Matéria mineral
Pêlo branco	5,0325	4,7409	0,6711	5,7943	85,8445	14,1555
Pêlo castanho	5,0435	4,7079	1,3740	6,6541	70,8150	29,1850
Pêlo preto	5,0275	4,7730	0,5856	5,0621	87,7310	12,2690
Média	-	-	-	5,83	81,46	18,54

- **Resultados experimentais dos ensaios realizados em escala piloto**

- Sólidos suspensos totais (SST)

Tabela A 19 – Resultados experimentais para o parâmetro de SST nos vários processos em escala piloto

Processo	Efluente	Amostra	m_i (g)	m_f (g)	V_{amostra} (mL)	SST (g/L)	SST (g/L) _{médio}
Padrão	Caleiro	1	26,4073	26,4230	2	7,85	6,75
		2	25,1138	25,1278	2	7	
		3	25,1390	25,1498	2	5,4	
Ótimo de imunização	Caleiro	1	24,9418	24,9500	2	4,1	4,15
		2	18,8050	18,8125	2	3,75	
		3	26,3976	26,4060	2	4,2	
Ótimo de imunização e enzimas	Caleiro	1	24,9569	24,9580	2	0,55	0,50
		2	25,0263	25,0270	2	0,35	
		3	26,1561	26,1570	2	0,45	

- Sólidos dissolvidos totais (SDT)

Tabela A 20 - Resultados experimentais para o parâmetro de SDT nos vários processos em escala piloto

Processo	Efluente	Amostra	m_i (g)	m_f (g)	V_{amostra} (mL)	SDT (g/L)	SDT (g/L) _{médio}
Padrão	Caleiro	1	108,8104	108,8941	2	41,85	39,48
		2	77,9644	78,0416	2		
		3	74,9234	74,994	2		
Ótimo de imunização	Caleiro	1	108,3529	108,4004	2	23,75	25,00
		2	80,9190	80,9699	2	25,45	
		3	74,9217	74,9742	2	26,25	
Ótimo de imunização e enzimas	Caleiro	1	96,8995	96,9234	2	11,95	14,65
		2	57,5390	57,5737	2	17,35	

- Carência química de oxigênio (CQO)

Tabela A 21 - Resultados experimentais para o parâmetro de CQO nos vários processos em escala piloto

Processo	Efluente	Amostra	Abs	CQO (mg/L) = 2489,4*Abs	f.d. (x)	CQO (g/L) médio
Padrão	Caleiro	1	0,194	482,94	100	37,15
		2	0,146	363,45		
		3	0,126	313,66		
		4	0,131	326,11		
Ótimo de imunização	Caleiro	1	0,06	149,36	100	14,87
		2	0,058	144,38		
		3	0,056	139,40		
		4	0,065	148,74		
Ótimo de imunização e enzimas	Caleiro	1	0,049	121,98	100	11,39
		2	0,053	131,94		
		3	0,036	89,62		
		4	0,045	112,02		

- Sulfuretos

Tabela A 22 - Resultados experimentais para o parâmetro de Sulfuretos nos vários processos em escala piloto

Processo	Efluente	Amostra	V _{titulante} (mL)	V _{iodo} (mL)	C _{iodo} (mol/L)	C _{titulante} (mol/L)	V _{amostra} (mL)	Sulfuretos (g/L)
Padrão	Caleiro	1	5,8	10	0,05	0,1	5	1,34
		2	5,7	10	0,05	0,1	5	
		3	5,9	10	0,05	0,1	5	
Ótimo de imunização	Caleiro	1	6,2	10	0,05	0,1	5	1,22
		2	6,1	10	0,05	0,1	5	
		3	6,3	10	0,05	0,1	5	
Ótimo de imunização e enzimas	Caleiro	1	8,8	10	0,05	0,1	5	0,42
		2	8,7	10	0,05	0,1	5	
		3	8,6	10	0,05	0,1	5	

- Azoto Kjeldahl

Tabela A 23 – Resultados experimentais para o parâmetro de Azoto kjeldahl nos vários processos em escala piloto

Processo	Efluente	V _{gasto} (mL)	V _{branco} (mL)	HCL (N)	C (mg/L)	f.d.	C (g/L) final
Padrão	Caleiro	1,2	0	0,1	67,23	100	6,72
Ótimo de imunização	Caleiro	3,25	0	0,01	18,21	100	1,82
Ótimo de imunização e enzimas	Caleiro	2,05	0	0,01	11,48	100	1,15

Anexo F

- Exemplos de cálculos utilizados ao longo do trabalho -

- Sólidos suspensos totais (SST)

Para a determinação de sólidos suspensos totais (SST), os cálculos utilizados foram:

$$\text{mg SST (g/L)} = \frac{(m_f - m_i)}{V_a} \times 1000$$

m_f – massa do papel de filtro seco a 103 – 105°C (g)

m_i – massa de papel de filtro inicial(g)

V_a – volume da toma de amostra(mL)

Exemplo para o efluente do processo padrão do caleiro em escala bancada

$$\text{mg SST (g/L)} = \frac{(26,1686 - 26,1572)}{2} \times 1000 = 5,7$$

- Sólidos dissolvidos totais (SDT)

Para a determinação de sólidos dissolvidos totais (SDT), os cálculos utilizados foram:

$$\text{mg SDT (g/L)} = \frac{(m_A - m_B)}{V_a} \times 1000$$

m_A – massa da cápsula seca a 180 °C (g)

m_B – massa da cápsula inicial (g)

V_a – volume da toma de amostra(mL)

Exemplo para o efluente do processo padrão do caleiro em escala bancada

$$\text{mg SDT (g/L)} = \frac{(77,3663 - 77,2573)}{2} \times 1000 = 54,5$$

- Azoto kjeldahl

$$\text{mg N/L} = \frac{(V_A - V_B) \times N \times 14007}{V}$$

N – normalidade do HCl (N)

V_A – volume de HCl gasto na titulação da amostra (mL)

V_B – volume de HCl gasto na titulação do branco (mL)

V – volume de amostra (mL)

Exemplo para o efluente do processo padrão do calceiro em escala piloto

$$\text{g N/L} = \frac{(1,5 - 0) \times 0,1 \times 14007}{25} \times 100 = 6,72$$

- Sulfuretos

Para a determinação de sulfuretos, os cálculos utilizados foram:

$$\text{g S}^{2-}/\text{L} = \left(A \times B - \frac{C \times D}{2} \right) \times \frac{32}{E}$$

A – volume de solução padrão de iodo (mL)

B – concentração de solução padrão de iodo $\left(\frac{\text{mol}}{\text{L}}\right)$

C – volume de solução padrão de tiosulfato consumido na titulação (mL)

D – concentração da solução padrão de tiosulfato $\left(\frac{\text{mol}}{\text{L}}\right)$

E – volume de amostra (mL)

Exemplo para o efluente do processo padrão do calceiro em escala bancada

$$\text{g S}^{2-}/\text{L} = \left(10 \times 0,01 - \frac{4,8 \times 0,1}{2} \right) \times \frac{32}{5} = 4,85$$

- Exemplo de cálculo para a análise de custos

Exemplo de cálculo aplicado ao reagente: carbonato de sódio

$$\text{Quantidade utilizada} = \frac{\% \text{ utilizada} \times \text{preço} \times 232 \text{ dias}}{0,1}$$

$$\text{Quantidade utilizada} = \frac{0,05 \times 0,25 \times 232}{0,1} = 406\text{€}$$

- Custos relativos à energia eléctrica

A etapa do caleiro no processo padrão tem a duração de 3 horas. Porém, o processo base dietilenoamina e o processo base enzimático tem uma duração de 4 horas e 6,5 horas, respectivamente.

Considerando que a potência eléctrica instalada num fulão de molho e caleiro é de cerca de 10 kW, então para o processo base dietilenoamina o custo de energia eléctrica devido ao tempo de rodagem em excesso, relativamente ao processo padrão fica:

$$\text{Energia eléctrica consumida} = \cos \varnothing \times P \times n^{\circ} \text{ horas}$$

$$\text{Energia eléctrica} = 0,8 \times 10 \times 1 = 8 \text{ kWh}$$

$$\text{Custo energia eléctrica (por dia)} = \text{Energia eléctrica consumida} \times \text{Preço de energia}$$

$$\text{Custo por dia} = 8 \times 0,073 = 0,584 \text{ €}$$

$$\text{Custo anual} = 0,584 \times 232 = 135,6 \text{ €/ano}$$

E para o processo enzimático, o custo de energia eléctrica fica:

$$\text{Energia eléctrica consumida} = \cos \varnothing \times P \times n^{\circ} \text{ horas}$$

$$\text{Energia eléctrica} = 0,8 \times 10 \times 3,5 = 28 \text{ kWh}$$

$$\text{Custo energia eléctrica (por dia)} = \text{Energia eléctrica consumida} \times \text{Preço de energia}$$

$$\text{Custo por dia} = 28 \times 0,073 = 2,04 \text{ €}$$

$$\text{Custo anual} = 2,04 \times 232 = 474,21 \text{ €/ano}$$

NOTA: Os valores de $\cos \varnothing$ e o preço de energia eléctrica foram fornecidos pelo Eng. Belmiro Crispim da Monteiro Ribas Industrias, SA.

Anexo G

- Catálogos referentes aos sistemas de filtração -

Figura A 9 – Sistema de filtração “Eco-Compact” [31]

Olcina Group

ESPAÑOL

Olcina Group

SISTEMAS DE FILTRADO ECO-COMPAC

Ingengería & Medio Ambiente

Engineering & Ingengeria & Ingeniería & Engineering

Ingengería & Medio Ambiente

Olcina Group Trading Co. S.l.u.
 Carretera de Caravaca 56,
 30814 - Lorca (Murcia) SPAIN
 Tel: +34 968442622 • Fax: +34 968 443155
 olcinagroup@olcinagroup.com
 www.olcinagroup.com

AENOR
ER
 Empresa Registrada
 E2-0132/2003

UNEEN ISO 9001: 2000

SC
 Olcina



SISTEMAS DE FILTRADO



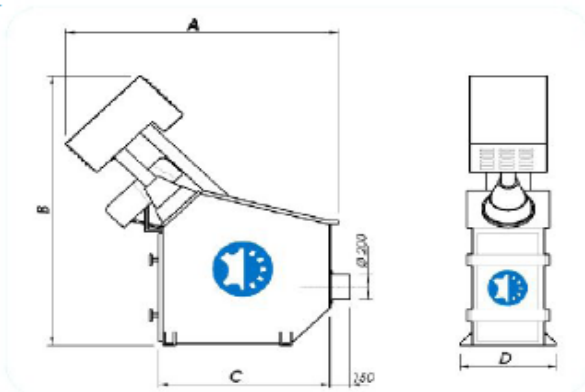
Disponemos de tres modelos de FILTRO "ECO-COMPAC" para el filtrado de baños y separación de pelo durante los procesos de Pelambre, Curtido y Recurtido/Teñido.

♦ Mod. 300	Recomendado para Bombos de hasta \varnothing 4.00 x 4.00 m. Existen modelos para procesos de Pelambre, Curtido y Recurtido/Teñido.
♦ Mod. 500	Recomendado para Bombos superiores a 4.00 x 4.00 m.
♦ Mod. 500 C	Filtro de gran capacidad, idóneo para los bombos "Canglonex".

El FILTRO S-ponder de salida "ECO-COMPAC" basa su principio de funcionamiento en una hélice (Tornillo de Arquimedes) que rota junto a una malla filtrante perforada. Las salidas así separadas (pelo, hilachas, etc.) son empujadas a través de un cono de goma que, de forma eficiente, compacta y exprime los sólidos (50% de tener de humedad) y devuelve los baños limpios filtrados al interior del Bombo.

Equipado con:

- Sistema de seguridad con Detectores de nivel Max./min. y Bypass, que devuelvan al Bombo los baños sobrantes en caso de posible sobrecarga.
- Sistema auto-limpieza de la malla filtradora.
- Valvulas neumáticas comandadas desde el Panel de control, para cortar y/o establecer la salida de los baños a filtrar y retorno al Bombo con el que el Filtro está operando en ese momento.
- Panel de Control de seguridad, con comando del Filtro y de las Valvulas de salida y retorno de baños.



DIMENSIONES GENERALES - ESPECIFICACIONES TÉCNICAS

DIMENSIONES (mm)		ESPECIFICACIONES TÉCNICAS			
MOD. 300	MOD. 500	MOD. 300	MOD. 500		
A	1.920	2.050	Capacidad de Filtrado de Baños	800-1000 L / min	2000 L-1500 L / min
B	2.200	2.230	Capacidad de separación de sólidos	1000 K / hora	2000 K / hora
C	1.250	1.380	Potencia Total Instalada	5.2 kw	7 kw
D	700	850	Materia de construcción	Acero inoxidable AISI-316	

EJEMPLOS DE APLICACIÓN

Dependiendo de la configuración del Bombo, que esté o no equipado con Sistema de Recirculación, los baños a filtrar salen del Bombo a través de conductos diferentes:

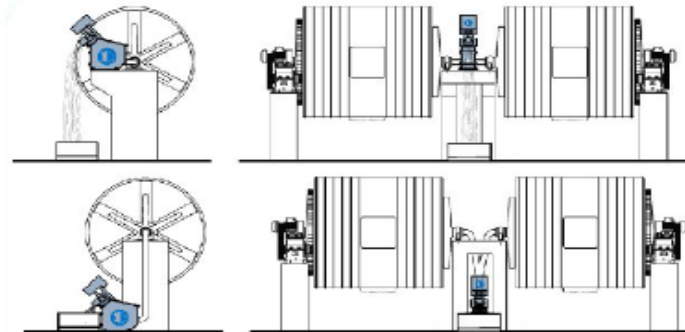
Bombos con recirculación

Salida a través del eje del Bombo, y retorno al Bombo directamente.

Bombos sin recirculación

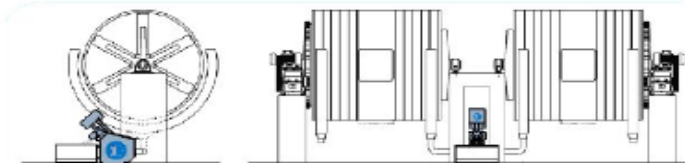
Salida a través de las Valvulas de drenaje y ventilación al Filtro desde las Canchales.

BOMBOS CON RECIRCULACION DE BAÑOS



El Filtro puede ser instalado indistintamente sobre la mezzanina o directamente sobre el suelo, dependiendo de los deseos del Cliente y/o del área disponible.

BOMBOS SIN RECIRCULACION DE BAÑOS



En este caso, y si el Bombo está situado a la altura mínima necesaria, el Filtro puede ser instalado directamente sobre el suelo. En caso de que la altura del Bombo sea insuficiente, el Filtro deberá estar en mezzanina.

ECO-COMPAC

ECO-COMPAC



- Filtros de Disco “SC Clean D”^[31]

Filtro de fácil instalação, manutenção e substituição de filtros. Permite a recolha completa de toda a matéria em suspensão e otimizar o banho de filtração^[31].



Figura A 10- Filtros de Disco “SC Clean D”^[31]

Impianto di recupero pelo Hair recovery plant

Molte sono le nuove tecnologie, già collaudate o in fase sperimentale in grado di limitare i costi della depurazione garantendo alti livelli qualitativi del prodotto finito.

Una di queste tecnologie, ormai collaudata da anni di esperienza è quella del recupero del pelo dai bagni di calcinaio. Tutte le più importanti industrie chimiche hanno messo a punto processi che consentano di asportare il pelo preservandone l'integrità. Senza entrare in dettagli analitici che tutti i tecnici di conceria possono verificare, è interessante fare una semplice osservazione: il quantitativo di fango prodotto da una conceria di pelli bovine che effettui il recupero del pelo dal bagno di calcinaio si riduce di circa il 30%, e di un quantitativo superiore nel caso siano lavorate pelli ovicaprine.

There are various new technologies capable to reduce the costs of the waster water treatment and guaranteeing at the same time high level of the finished leather.

One of them experienced since many years is the hair recovery system from liming baths. All the most important chemicals supplier have set processes capable to separate the hair without dissolving it.

Without entering in analytical details it is interesting to observe that it is possible to reduce of about 15-20% the total quantity of sludge of a tannery producing hides.



Tel. +39 0571 450477
Fax +39 0571 450301
info@italprogetti.it
www.italprogetti.it
Lungarno Pacinotti, 59/a
56020 San Romano (PI) Italy

Il bagno di calcinaio è scaricato attraverso la canaletta del bottale in un pozzetto di sollevamento. Una pompa sommersibile installata nel pozzetto invia il bagno carico di pelo alla griglia Konica (4) che effettua la separazione del pelo.

Il pelo grigliato è raccolto in un contenitore posto ai piedi della griglia dopo essere stato ulteriormente spremuto da una coclea.

Il bagno depurato è di nuovo inviato al bottale per mezzo di una pompa centrifuga. Il ricircolo del bagno di calcinaio nei diversi bottali è controllato da valvole a farfalla a comando manuale o elettropneumatico.

The liming bath is discharged through the fiberglass channels of the drum in a lifting pit. A submersible pump send the liming bath to Konica screener that performs the operation of hair separation. The separated hair is collected in a screw conveyor that takes the hair in a separate tank, making a further dewatering.

The unhaired bath is sent again in the drum by a centrifugal pump.

