



DEPARTAMENTO DE ENGENHARIA QUÍMICA

ESTUDO DA RECICLAGEM DO BANHO DE CALEIRO DE PELE CAPRINA

ANTÓNIO MANUEL PINHEIRO SAMPAIO

Mestrado em Engenharia Química

Ramo Tecnologias de Protecção Ambiental

Dezembro 2008

Agradecimentos

Gostaria de agradecer ao Doutor Crispim pelo tempo dispendido na realização deste trabalho, uma vez que sem a sua ajuda não seria possível realizar. Agradeço também à Doutora Nídia pela prontidão que sempre demonstrou para colaborar no trabalho realizado.

Por fim agradeço à empresa Curtumes Fabrício, Lda, que disponibilizou as peles para que fosse possível realizar o trabalho.

Resumo

Nos dias que correm cada vez mais o ambiente é um factor preocupante, levando assim a que se procurem medidas e/ou alternativas mais limpas nos processos industriais.

Sendo do conhecimento global que a industria dos curtumes é uma industria fortemente poluidora, consumindo elevadas quantidades de água e ao mesmo tempo produzindo elevados caudais de efluentes líquidos alcalinos ricos em sulfuretos, procurou-se minimizar o consumo de água e de reagentes recorrendo à reciclagem do banho de caleiro pelos processos de ultrafiltração e centrifugação.

Na reciclagem usando o processo de ultrafiltração foi estudada a reciclagem com e sem destruição do pêlo e também se procedeu á optimização da imunização do pêlo de cabra por forma a que este não sofra destruição aquando do banho de caleiro, conseguindo obter o pêlo quase intacto, para posterior valorização: fertilizante orgânico, produção de hidrolisado de queratina, etc.

Na reciclagem do banho de caleiro com destruição do pêlo utilizou-se a centrifugação e a ultrafiltração como processos de purificação do banho de caleiro, enquanto que na reciclagem do banho em que não se destruía o pêlo, o processo de purificação do banho era a ultrafiltração.

Concluiu-se com este estudo que no processo em que não se destruía o pêlo e se rejeitava a água de imunização e se fazia a purificação do banho por ultrafiltração, os valores de carga orgânica eram os mais baixos sendo o seu valor de aproximadamente 6 g O₂/L e economizava-se 16 m³ de água por cada banho de caleiro efectuado, enquanto que no processo em que se destruía o pêlo e a purificação do banho era feita por centrifugação, o valor de CQO era de aproximadamente 30 g O₂/L, conseguindo economizar-se também cerca de 16 m³ de água por cada banho de caleiro efectuado.

Relativamente á análise económica comparou-se os processos de reciclagem do banho de caleiro por centrifugação e ultrafiltração com o processo clássico e observou-se que tanto na reciclagem por centrifugação como na reciclagem por ultrafiltração são viáveis as opções. É de notar que na reciclagem por centrifugação o *payback* é inferior uma vez que é feito ao fim de 3 anos enquanto que no processo por ultrafiltração é feito ao fim de 4 anos.

O VAL na reciclagem por ultrafiltração é de 168054 € e na reciclagem por centrifugação é de 193473 €

A nível económico podemos concluir assim que será mais vantajoso optar pela reciclagem do banho por centrifugação.

Abstract

Today environment is a concerning factor in our lives, and thinking in this fact we must find measures or alternatives to have more clean processes in industries.

Everybody knows that the leather industry is a very pollutant activity and needs large amounts of water and at the same time produces a big flow of alkaline effluents rich in sulfide. In attention to this fact, this study tries to minimize water consumption and reagents recycling of the unhairing bath through ultrafiltration and centrifugation processes.

To achieve the recycling of the bath using the ultrafiltration process we studied the recycling with destruction of hair and with the preservation of hair, we have also studied the immunization of the hair, because it could not suffer destruction when the unhairing occurs. With that recovered hair it is possible to make a compound to use in agriculture, biogas.

In the recycling of the unhairing bath with destruction of hair, the processes used were centrifugation and ultrafiltration, and in the recycle of the unhairing bath without destruction of hair the only process used was ultrafiltration.

The COD (Chemical Oxygen Demand) value for the recovered wastewater was significantly lower than for the raw wastewater.

The best results that we have in this study was for the unhairing process which bath purification was made by ultrafiltration with preservation of hair, and rejection of the immunization bath. With that process the value for the COD was 6 g O₂ /L and the recovery water was 16 m³ for each recycle. For the process of unhairing with destruction of hair and purification by centrifugation the results of COD was 30 g O₂ /L and the recovery water was 16 m³ for each recycle.

In the economic analysis we compared the processes of recycling the unhairing bath by centrifugation or ultrafiltration with the classic process and it is possible to conclude that both of the options are viable. Another fact that we can observe is that in the recycling process by centrifugation, the payback time is 3 years while for the recycling process by ultrafiltration the payback time is 4 years.

The recycling process by ultrafiltration has an ALV of 168.054 € while for the recycling process by centrifugation the ALV is 193.473 €.

Analyzing economically the two processes is more viable recycling unhairing bath by centrifugation.

Índice

1-Industria dos curtumes.....	1
1.1-Aparecimento da indústria de curtumes.....	1
1.2-Processamento das peles de animais em couro.....	2
1.2.1-Descrição das etapas do processo.	4
1.2.1.1-Recepção.....	4
1.2.1.2-Ribeira.....	4
1.2.1.2.1-Molho.....	4
1.2.1.2.2-Caleiro.....	4
1.2.1.2.3-Descarna Mecânica.....	4
1.2.1.3-Curtume.....	5
1.2.1.3.1-Desencalagem.....	5
1.2.1.3.2-Purga.....	5
1.2.1.3.3-Píquelagem.....	5
1.2.1.3.4-Curtume.....	5
1.2.1.3.5-Ecorrimento.....	5
1.2.1.4-Rebaixamento.....	6
1.2.1.4.1- Divisão.....	6
1.2.1.4.2-Rebaixamento.....	6
1.2.1.5-Tinturaria	6
1.2.1.5.1-Neutralização.....	6
1.2.1.5.2-Recurtume.....	6
1.2.1.5.3-Tingimento.....	6
1.2.1.5.4-Engorduramento.....	7

1.2.1.6-Secagem.....	7
1.2.1.6.1-Escorrimento e Alisamento.....	7
1.2.1.6.2-Secagem.....	7
1.2.1.7-Acabamento.....	7
1.2.1.7.1-Amaciamento.....	7
1.2.1.7.2-Aparação.....	7
1.2.1.7.3-Lixagem.....	7
1.2.1.7.4-Prensagem.....	8
1.2.1.8-Medição.....	8
1.3- A indústria dos curtumes e a poluição ambiental.....	9
1.4-Estrutura e diferentes partes da pele.....	10
1.4.1- As diferentes partes da pele.....	10
1.4.2-Estrutura externa da pele	11
1.5-Banho de caleiro.....	12
1.5.1-Depilação sem destruição do pêlo.....	12
1.5.2-Recuperação do pêlo com imunização controlada com mercapto-etano.....	13
1.5.2.1-Difusão do mercapto-etanol.....	14
1.5.2.2-Imunização e fase de activação da actividade redutora do mercapto-etanol.....	14
1.5.2.3-Abertura estrutural da pele e remoção do pêlo residual.....	14
1.5.3-Reciclagem do banho.....	15
1.6-Ultrafiltração.....	16
2-Métodos e materiais.....	19
2.1-Métodos.....	19
2.1.1-Depilação da pele sem reciclagem do banho e destruição do pêlo (Ensaio controlo).....	19

2.1.2-Depilação da pele com reciclagem do banho por centrifugação e destruição do pêlo.....	20
2.1.3-Depilação da pele com reciclagem do banho por ultrafiltração e destruição do pêlo.....	21
2.1.4-Ensaio de imunização do pêlo.....	21
2.1.5-Depilação da pele com reciclagem do banho por ultrafiltração, recuperação do pêlo e aproveitamento do banho de imunização.....	22
2.1.6-Depilação da pele com reciclagem do banho por ultrafiltração, recuperação do pêlo e rejeição do banho de imunização.....	23
2.2-Material.....	27
2.3-Reagentes.....	28
3-Descrição experimental.....	29
3.1-Characterização e reciclagem do banho de caleiro da empresa Curtumes Fabrício, Lda.....	29
3.2-Depilação da pele com reciclagem por centrifugação e destruição do pêlo.....	33
3.3- Depilação da pele com reciclagem por ultrafiltração e destruição do pêlo.....	37
3.4-Ensaio para a optimização da imunização do pêlo utilizando a cal como agente de imunização.....	41
3.5-Depilação da pele com reciclagem por ultrafiltração e recuperação do pêlo aproveitando o banho de imunização.....	45
3.6-Depilação da pele com reciclagem por ultrafiltração e recuperação do pêlo rejeitando o banho de imunização.....	50
4-Balanço material aos processos.....	55
4.1-Processo Clássico de banho de caleiro.....	55
4.2-Processo de reciclagem do banho de caleiro por centrifugação.....	56
4.3-Processo de reciclagem do banho de caleiro por ultrafiltração.....	57
5 - Análise Técnico-económica.....	59
5.1 - Análise Técnico-económica ao processo de reciclagem por centrifugação.....	59
5.1.1 - Descrição dos equipamentos do processo de reciclagem por centrifugação.....	59
5.1.2 – Custos de Aquisição de Equipamentos do processo de reciclagem por centrifugação	61

5.1.3 – Custos energéticos do processo de reciclagem por centrifugação.....	61
5.1.4 - Custo dos reagentes do processo de reciclagem por centrifugação.....	62
5.1.5-Custo da água e do tratamento de efluentes do processo de reciclagem por centrifugação.....	63
5.1.6-Amortização do processo de reciclagem por centrifugação	64
5.1.7 – Custos Operatórios do processo de reciclagem por centrifugação.....	65
5.1.8 – Proveitos Operatórios do processo de reciclagem por centrifugação.....	65
5.1.9 – Estudo da rendibilidade do projecto do processo de reciclagem por centrifugação.....	66
5.2 - Análise Técnico-económica ao processo de reciclagem por ultrafiltração.....	67
5.2.1 - Descrição dos equipamentos do processo de reciclagem por ultrafiltração.....	67
5.2.2 – Custos de Aquisição de Equipamentos do processo de reciclagem por ultrafiltração	68
5.2.3 – Custos energéticos do processo de reciclagem por ultrafiltração.....	68
5.2.4 - Custo dos reagentes do processo de reciclagem por ultrafiltração.....	69
5.2.5-Custo da água e do tratamento de efluentes do processo de reciclagem por ultrafiltração	69
5.2.6-Amortização do processo de reciclagem por ultrafiltração	70
5.2.7 – Custos Operatórios do processo de reciclagem por ultrafiltração	70
5.2.8 – Proveitos Operatórios do processo de reciclagem por ultrafiltração	70
5.2.9 – Estudo da rendibilidade do projecto do processo de reciclagem por ultrafiltração.....	71
6-Conclusões.....	73
7-Bibliografia.....	77
8 – Anexos.....	79
8.1-Resultados da determinação dos SST, SDT, CQO, [S ²⁻] e pH para as reciclagens por centrifugação, ultrafiltração com e sem recuperação do pêlo.....	79
8.2-Tabelas de descrição dos processos das reciclagens por centrifugação, ultrafiltração com e sem recuperação do pêlo.....	104
8.3-Análise económica.....	108

8.4-Descrição das metodologias de análise dos SST, SDT, pH, CQO e $[S^{2-}]$	119
8.4.1-Determinação da concentração de sulfuretos	119
8.4.2-Determinação da concentração dos sólidos suspensos totais (SST).....	119
8.4.3-Determinação da concentração dos sólidos dissolvidos totais (SDT).....	120
8.4.4.Determinação do pH.....	121
8.4.5-Determinação da CQO.....	121
8.5-Exemplos de cálculo.....	123

Índice de tabelas

Tabela 2.1.1: Comparação entre o método de depilação da pele sem reciclagem do banho e destruição do pêlo (Ensaio controlo) e o método de depilação da pele com reciclagem do banho por centrifugação e destruição do pêlo.....	24
Tabela 2.1.2: Descrição do método de depilação da pele com reciclagem do banho por ultrafiltração e destruição do pêlo.....	25
Tabela 2.1.3: Comparação entre o método de depilação da pele com reciclagem do banho por ultrafiltração, recuperação do pêlo e aproveitamento do banho de imunização e o método de depilação da pele com reciclagem do banho por ultrafiltração, recuperação do pêlo rejeição do banho de imunização.....	26
Tabela 3.1.1: Parâmetros e caracterização do banho de caleiro recolhido na empresa Curtumes Fabrício, Lda.....	29
Tabela 3.1.2: Valores dos parâmetros na fase sobrenadante resultante da centrifugação do banho de caleiro da indústria para um intervalo de tempo de 10 minutos e uma velocidade de rotação de 3500rpm.....	30
Tabela 3.1.3: Valores dos parâmetros na fase sobrenadante resultante da sedimentação do banho de caleiro da indústria para um intervalo de tempo de 24 horas.....	30
Tabela 3.1.4: Valores dos parâmetros na fase sobrenadante para a primeira reciclagem do banho de caleiro.....	31
Tabela 3.1.5: Valores dos parâmetros na fase sobrenadante do banho de caleiro simulado em laboratório.....	32
Tabela 3.4.1: Resultados da facilidade de remoção dos pêlos da pele após a imunização, variando o tempo de imunização entre 0,5-3 horas e a % de cal entre 1,5 e 3,0%.....	41
Tabela 5.1.1.1 – Características da bomba centrífuga (fornecidas pela Lowara)	59
Tabela 5.1.1.2 – Características do tanque de armazenamento do banho caleiro antes e após centrifugação e ultrafiltração (fornecidas pela Indústrias Céspedes e Hijos,S.L.)....	60
Tabela 5.1.1.3 – Características da centrífuga (fornecidas pela Carda Engineering).....	60
Tabela 5.1.2.1 – Custo de aquisição de equipamento para reciclagem do banho de caleiro por centrifugação.....	61

Tabela 5.1.3.1 – Consumo de energia eléctrica para reciclagem do banho de caleiro por centrifugação.....	62
Tabela 5.1.3.2 – Custos energéticos dos equipamentos para reciclagem do banho de caleiro por centrifugação	62
Tabela 5.1.4.1 – Custos com os reagentes usados no banho de caleiro na empresa no processo clássico e de reciclagem por centrifugação.....	62
Tabela 5.1.5.1 – Custos da água e do tratamento de efluentes para reciclagem do banho de caleiro por centrifugação.....	63
Tabela 5.1.6.1 – Amortização para reciclagem do banho de caleiro por centrifugação....	64
Tabela 5.1.7.1 – Custos Operatórios para reciclagem do banho de caleiro por centrifugação.....	65
Tabela 5.1.8.1 – Proveitos operatórios para reciclagem do banho de caleiro por centrifugação.....	65
Tabela 5.1.8.2 – Receitas obtidas em cada ano para reciclagem do banho de caleiro por centrifugação	65
Tabela 5.2.1.1 – Características do sistema de ultrafiltração (fornecidas pela Koch Membrane).....	67
Tabela 5.2.2.1 – Custo de aquisição de equipamento para reciclagem do banho de caleiro por ultrafiltração.....	68
Tabela 5.2.3.1 – Consumo de energia eléctrica para reciclagem do banho de caleiro por ultrafiltração.....	68
Tabela 5.2.3.2 – Custos energéticos dos equipamentos para reciclagem do banho de caleiro por ultrafiltração	68
Tabela 5.2.4.1 – Custos com os reagentes usados no banho de caleiro na empresa no processo clássico e na reciclagem por ultrafiltração	69
Tabela 5.2.5.1 – Custos da água e do tratamento de efluentes para reciclagem do banho de caleiro por ultrafiltração.....	69
Tabela 5.2.6.1 – Amortização para reciclagem do banho de caleiro por ultrafiltração.....	70
Tabela 5.2.7.1 – Custos Operatórios para reciclagem do banho de caleiro por ultrafiltração.....	70
Tabela 5.2.8.1 – Proveitos operatórios para reciclagem do banho de caleiro por ultrafiltração.....	70
Tabela 5.2.8.2 – Receitas obtidas em cada ano para reciclagem do banho de caleiro por ultrafiltração	71

Tabela 8.1: Resultados obtidos dos parâmetros para o banho de caleiro branco, com purificação do banho por centrifugação para posterior reciclagem.....	79
Tabela 8.2: Resultados obtidos dos parâmetros para o banho de caleiro após a 1ª reciclagem, com purificação do banho por centrifugação para posterior reciclagem.....	79
Tabela 8.3: Resultados obtidos dos parâmetros para o banho após a 2ª reciclagem, com purificação do banho por centrifugação para posterior reciclagem.....	80
Tabela 8.4: Resultados obtidos dos parâmetros para o banho após a 3ª reciclagem, com purificação do banho por centrifugação para posterior reciclagem.....	80
Tabela 8.5: Resultados obtidos dos parâmetros para o banho de caleiro após a 4ª reciclagem, com purificação do banho por centrifugação para posterior reciclagem.....	81
Tabela 8.6: Resultados obtidos dos parâmetros para o banho de caleiro após a 5ª reciclagem, com purificação do banho por centrifugação para posterior reciclagem.....	81
Tabela 8.7: Resultados obtidos dos parâmetros para o sobrenadante do banho de caleiro branco após centrifugação.....	82
Tabela 8.8: Resultados obtidos dos parâmetros para o sobrenadante do banho de caleiro após a 1ª reciclagem e após a centrifugação.....	82
Tabela 8.9: Resultados obtidos dos parâmetros para o sobrenadante do banho de caleiro após a 2ª reciclagem e após a centrifugação.....	83
Tabela 8.10: Resultados obtidos dos parâmetros para o sobrenadante do banho de caleiro após a 3ª reciclagem e após a centrifugação.....	83
Tabela 8.11: Resultados obtidos dos parâmetros para o sobrenadante do banho de caleiro após a 4ª reciclagem e após a centrifugação.....	84
Tabela 8.12: Resultados obtidos dos parâmetros para o sobrenadante do banho e caleiro após a 5ª reciclagem e após a centrifugação.....	84
Tabela 8.13: Resultados obtidos dos parâmetros para o banho de caleiro branco, com purificação do banho por ultrafiltração para posterior reciclagem.....	85

Tabela 8.14: Resultados obtidos dos parâmetros para o banho de caleiro após a 1ª reciclagem, com purificação do banho por ultrafiltração para posterior reciclagem.....	85
Tabela 8.15: Resultados obtidos dos parâmetros para o banho de caleiro após a 2ª reciclagem, com purificação do banho por ultrafiltração para posterior reciclagem.....	86
Tabela 8.16: Resultados obtidos dos parâmetros para o banho de caleiro após a 3ª reciclagem, com purificação do banho por ultrafiltração para posterior reciclagem.....	86
Tabela 8.17: Resultados obtidos dos parâmetros para o banho de caleiro após a 4ª reciclagem, com purificação do banho por ultrafiltração para posterior reciclagem.....	87
Tabela 8.18: Resultados obtidos dos parâmetros para o banho de caleiro após a 5ª reciclagem, com purificação do banho por ultrafiltração para posterior reciclagem	87
Tabela 8.19: Resultados obtidos dos parâmetros para o permeado do banho de caleiro branco após ultrafiltração.....	88
Tabela 8.20: Resultados obtidos dos parâmetros para o permeado do banho de caleiro após a 1ª reciclagem e após a ultrafiltração.....	88
Tabela 8.21: Resultados obtidos dos parâmetros para o permeado do banho de caleiro após a 2ª reciclagem e após a ultrafiltração.....	89
Tabela 8.22: Resultados obtidos dos parâmetros para o permeado do banho de caleiro após a 3ª reciclagem e após a ultrafiltração.....	89
Tabela 8.23: Resultados obtidos dos parâmetros para o permeado do banho de caleiro após a 4ª reciclagem e após a ultrafiltração.....	90
Tabela 8.24: Resultados obtidos dos parâmetros para o permeado do banho de caleiro após a 5ª reciclagem e após a ultrafiltração.....	90
Tabela 8.25: Resultados obtidos dos parâmetros para o banho de caleiro branco, com purificação do banho por ultrafiltração para posterior reciclagem, com recuperação do pêlo e aproveitamento do banho de imunização.....	91

Tabela 8.26: Resultados obtidos dos parâmetros para o banho de caleiro após a 1ª reciclagem, com purificação do banho por ultrafiltração para posterior reciclagem, com recuperação do pêlo e aproveitamento do banho de imunização.....	91
Tabela 8.27: Resultados obtidos dos parâmetros para o banho de caleiro após a 2ª reciclagem, com purificação do banho por ultrafiltração para posterior reciclagem, com recuperação do pêlo e aproveitamento do banho de imunização.....	92
Tabela 8.28: Resultados obtidos dos parâmetros para o banho de caleiro após a 3ª reciclagem, com purificação do banho por ultrafiltração para posterior reciclagem, com recuperação do pêlo e aproveitamento do banho de imunização.....	92
Tabela 8.29: Resultados obtidos dos parâmetros para o banho de caleiro após a 4ª reciclagem, com purificação do banho por ultrafiltração para posterior reciclagem, com recuperação do pêlo e aproveitamento do banho de imunização.....	93
Tabela 8.30: Resultados obtidos dos parâmetros para o banho de caleiro após a 4ª reciclagem, com purificação do banho por ultrafiltração para posterior reciclagem, com recuperação do pêlo e aproveitamento do banho de imunização.....	93
Tabela 8.31: Resultados obtidos dos parâmetros para permeado do banho de caleiro branco após a ultrafiltração para posterior reciclagem, com recuperação do pêlo e aproveitamento do banho de imunização.....	94
Tabela 8.32: Resultados obtidos dos parâmetros para o permeado do banho de caleiro para a 1ª reciclagem após a ultrafiltração para posterior reciclagem, com recuperação do pêlo e aproveitamento do banho de imunização.....	94
Tabela 8.33: Resultados obtidos dos parâmetros para o permeado do banho de caleiro para a 2ª reciclagem após a ultrafiltração para posterior reciclagem, com recuperação do pêlo e aproveitamento do banho de imunização.....	95
Tabela 8.34: Resultados obtidos dos parâmetros para o permeado do banho de caleiro para a 3ª reciclagem após a ultrafiltração para posterior reciclagem, com recuperação do pêlo e aproveitamento do banho de imunização.....	95
Tabela 8.35: Resultados obtidos dos parâmetros para o permeado do banho de caleiro para a 4ª reciclagem após a ultrafiltração para posterior reciclagem, com recuperação do pêlo e aproveitamento do banho de imunização.....	96

Tabela 8.36: Resultados obtidos dos parâmetros para o permeado do banho de caleiro para a 5ª reciclagem após a ultrafiltração para posterior reciclagem, com recuperação do pêlo e aproveitamento do banho de imunização.....	96
Tabela 8.37: Resultados obtidos dos parâmetros para o banho de caleiro branco, com purificação do banho por ultrafiltração para posterior reciclagem, com recuperação do pêlo e rejeição do banho de imunização.....	97
Tabela 8.38: Resultados obtidos dos parâmetros para o banho de caleiro após a 1ª reciclagem, com purificação do banho por ultrafiltração para posterior reciclagem, com recuperação do pêlo e rejeição do banho de imunização.....	97
Tabela 8.39: Resultados obtidos dos parâmetros para o banho de caleiro após a 2ª reciclagem, com purificação do banho por ultrafiltração para posterior reciclagem, com recuperação do pêlo e rejeição do banho de imunização.....	98
Tabela 8.40: Resultados obtidos dos parâmetros para o banho de caleiro após a 3ª reciclagem, com purificação do banho por ultrafiltração para posterior reciclagem, com recuperação do pêlo e rejeição do banho de imunização.....	98
Tabela 8.41: Resultados obtidos dos parâmetros para o banho de caleiro após a 4ª reciclagem, com purificação do banho por ultrafiltração para posterior reciclagem, com recuperação do pêlo e rejeição do banho de imunização.....	99
Tabela 8.42: Resultados obtidos dos parâmetros para o banho de caleiro após a 5ª reciclagem, com purificação do banho por ultrafiltração para posterior reciclagem, com recuperação do pêlo e rejeição do banho de imunização.....	99
Tabela 8.43: Resultados obtidos dos parâmetros para permeado do banho de caleiro branco após a ultrafiltração para posterior reciclagem, com recuperação do pêlo e rejeição do banho de imunização.....	100
Tabela 8.44: Resultados obtidos dos parâmetros para o permeado do banho de caleiro para a 1ª reciclagem após a ultrafiltração para posterior reciclagem, com recuperação do pêlo e rejeição do banho de imunização.....	100
Tabela 8.45: Resultados obtidos dos parâmetros para o permeado do banho de caleiro para a 2ª reciclagem após a ultrafiltração para posterior reciclagem, com recuperação do pêlo e rejeição do banho de imunização.....	101

Tabela 8.46: Resultados obtidos dos parâmetros para o permeado do banho de caleiro para a 3ª reciclagem após a ultrafiltração para posterior reciclagem, com recuperação do pêlo e rejeição do banho de imunização.....	101
Tabela 8.47: Resultados obtidos dos parâmetros para o permeado do banho de caleiro para a 4ª reciclagem após a ultrafiltração para posterior reciclagem, com recuperação do pêlo e rejeição do banho de imunização.....	102
Tabela 8.48: Resultados obtidos dos parâmetros para o permeado do banho de caleiro para a 5ª reciclagem após a ultrafiltração para posterior reciclagem, com recuperação do pêlo e rejeição do banho de imunização.....	102
Tabela 8.49: Determinação da razão entre a massa de pêlo seco e a massa de pele relativos aos ensaios de depilação da pele com reciclagem por ultrafiltração e recuperação do pêlo aproveitando o banho de imunização.....	103
Tabela 8.50: Determinação da razão entre a massa de pêlo seco e a massa de pele relativos aos ensaios de depilação da pele com reciclagem por ultrafiltração e recuperação do pêlo rejeitando o banho de imunização.....	103
Tabela 8.51: Descrição do banho de caleiro para a depilação da pele sem reciclagem do banho e destruição do pêlo (Ensaio controlo).....	104
Tabela 8.52: Descrição do banho de caleiro para a depilação da pele com reciclagem do banho por centrifugação e destruição do pêlo.....	105
Tabela 8.53: Descrição do banho de caleiro para a depilação da pele com reciclagem do banho por ultrafiltração, recuperação do pêlo e aproveitamento do banho de imunização.....	106
Tabela 8.54: Descrição do banho de caleiro para a depilação da pele com reciclagem do banho por ultrafiltração, recuperação do pêlo e rejeição do banho de imunização.....	107
Tabela 8.55: Valores da análise económica para a reciclagem por centrifugação.....	108
Tabela 8.56: Valores da TIR, VAL, RAL, VCL e ERC para a reciclagem por centrifugação.....	110
Tabela 8.57: Tempo de recuperação do investimento para a reciclagem por centrifugação.....	110

Tabela 8.58: Valores da análise económica para a reciclagem por ultrafiltração.....	113
Tabela 8.59: Valores da TIR, VAL, RAL, VCL e ERC para a reciclagem por ultrafiltração.....	115
Tabela 8.60: Tempo de recuperação do investimento para a reciclagem por ultrafiltração.....	115

Índice de figuras

Figura 1.2.1: Etapas da transformação das peles em couro.....	3
Figura 1.4.1.1: Diferentes partes da pele.....	10
Figura 1.4.2.1: Estrutura externa da pele.....	11
Figura 1.5.1.1: Redução da cistina a liantonina por acção do sulfureto.....	13
Figura 1.5.3.1: Esquema da reciclagem do banho de caleiro.....	15
Figura 1.6.1: Esquema de funcionamento de uma unidade de ultrafiltração.....	17
Figura 2.1.1.1: Fulões.....	20
Figura 3.2.1: Evolução da CQO ao longo das 5 reciclagens fazendo a reciclagem do sobrenadante obtido por centrifugação.....	33
Figura 3.2.2: Evolução da concentração dos sulfuretos ao longo das 5 reciclagens fazendo a reciclagem por centrifugação.....	34
Figura 3.2.3: Evolução do pH ao longo das 5 reciclagens, fazendo a reciclagem por centrifugação.....	35
Figura 3.2.4: Evolução da concentração dos SST ao longo das 5 reciclagens, fazendo a reciclagem por centrifugação.....	35
Figura 3.2.5: Evolução da concentração dos SDT ao longo das 5 reciclagens, fazendo a reciclagem por centrifugação.....	36
Figura 3.3.1: Evolução da CQO ao longo das 5 reciclagens, fazendo a reciclagem por ultrafiltração.....	37
Figura 3.3.2: Evolução da concentração dos sulfuretos ao longo das 5 reciclagens, fazendo a reciclagem por ultrafiltração.....	38
Figura 3.3.3: Evolução do pH ao longo das 5 reciclagens fazendo a reciclagem por ultrafiltração.....	39
Figura 3.3.4: Evolução da concentração dos SST ao longo das 5 reciclagens, fazendo a reciclagem por ultrafiltração.....	39
Figura 3.3.5: Evolução da concentração dos SDT ao longo das 5 reciclagens, fazendo a reciclagem por ultrafiltração.....	40

Figura 3.4.1: Fotografia do pêlo de cabra após 30 minutos de imunização com 3% de cal ao microscópio electrónico de varrimento à escala 1:500.....	42
Figura 3.4.2: Fotografia do pêlo de cabra após 30 minutos de imunização com 1,5% de cal ao microscópio electrónico de varrimento à escala 1:500.....	42
Figura 3.4.3: Fotografia do pêlo de cabra após uma hora de imunização com 1,5% de cal ao microscópio electrónico de varrimento à escala 1:500.....	42
Figura 3.4.4: Fotografia do pêlo de cabra após duas horas de imunização com 1,5% de cal ao microscópio electrónico de varrimento à escala 1:500.....	42
Figura 3.4.5: Fotografia do pêlo de cabra após 30 minutos de imunização com 3,0% de cal seguido de banho caleiro ao microscópio electrónico de varrimento à escala 1:500.....	43
Figura 3.4.6: Fotografia do pêlo de cabra após 30 minutos de imunização com 1,5% de cal seguido de banho caleiro ao microscópio electrónico de varrimento à escala 1:500.....	43
Figura 3.4.7: Fotografia do pêlo de cabra após uma hora de imunização com 1,5% de cal seguido de banho caleiro ao microscópio electrónico de varrimento à escala 1:500.....	43
Figura 3.4.8: Fotografia do pêlo de cabra após duas horas de imunização com 1,5% de cal seguido de banho caleiro ao microscópio electrónico de varrimento à escala 1:500.....	43
Figura 3.4.9: Fotografia da pele de cabra salgada vista ao microscópio electrónico de varrimento à escala 1:200.....	43
Figura 3.4.10: Fotografia da pele de cabra após os processos de imunização e caleiro vista ao microscópio electrónico de varrimento à escala 1:30.....	44
Figura 3.4.11: Fotografia da pele de cabra após os processos de imunização e caleiro, vista ao microscópio electrónico de varrimento à escala 1:200.....	44
Figura 3.5.1: Evolução da concentração de CQO ao longo das 5 reciclagens, fazendo a reciclagem por ultrafiltração, com recuperação do pêlo e aproveitando a água da imunização.....	45

Figura 3.5.2: Evolução da concentração dos sulfuretos ao longo das 5 reciclagens, fazendo a reciclagem por ultrafiltração, com recuperação do pêlo e aproveitando a água da imunização.....	46
Figura 3.5.3: Evolução do pH ao longo das 5 reciclagens, fazendo a reciclagem por ultrafiltração, com recuperação do pêlo e aproveitando a água da imunização.....	47
Figura 3.5.4: Evolução da concentração dos SST ao longo das 5 reciclagens, fazendo a reciclagem por ultrafiltração, com recuperação do pêlo e aproveitando a água da imunização.....	47
Figura 3.5.5: Evolução da concentração dos SDT ao longo das 5 reciclagens, fazendo a reciclagem por ultrafiltração, com recuperação do pêlo e aproveitando a água da imunização.....	48
Figura 3.5.6: Razão entre a massa de pêlo seco e a massa de pele para os 6 ensaios da reciclagem.....	49
Figura 3.6.1: Evolução da CQO ao longo das 5 reciclagens fazendo a reciclagem por ultrafiltração, com recuperação do pêlo e rejeitando a água da imunização.....	50
Figura 3.6.2: Evolução da concentração dos sulfuretos ao longo das 5 reciclagens fazendo a reciclagem por ultrafiltração, com recuperação do pêlo e rejeitando a água da imunização.....	51
Figura 3.6.3: Evolução do pH ao longo das 5 reciclagens fazendo a reciclagem por ultrafiltração, com recuperação do pêlo e rejeitando a água da imunização.....	51
Figura 3.6.4: Evolução da concentração dos SST ao longo das 5 reciclagens, fazendo a reciclagem por ultrafiltração, com recuperação do pêlo e rejeitando a água da imunização.....	52
Figura 3.6.5: Evolução da concentração dos SDT ao longo das 5 reciclagens, fazendo a reciclagem por ultrafiltração, com recuperação do pêlo e rejeitando a água da imunização.....	53
Figura 3.6.6: Razão entre a massa de pêlo seco e a massa de pele para os 6 ensaios da reciclagem.....	54
Figura 4.1.1: Balanço material ao processo clássico de banho de caleiro.....	55

Figura 4.2.1: Balanço material ao processo de reciclagem do banho de caleiro por centrifugação.....	56
Figura 4.3.1: Balanço material ao processo de reciclagem do banho de caleiro por ultrafiltração com recuperação do pêlo e aproveitamento do banho de imunização.....	57
Figura 5.1.1.1: Imagem de uma cisterna de armazenamento.....	60
Figura 5.1.1.2: Imagem de uma centrífuga.....	61
Figura 5.2.1.1: Esquema da unidade de ultrafiltração.....	67
Figura 6.1: A – Banho de caleiro em bruto; B – Sobrenadante do banho de caleiro após centrifugação; C – Permeado do banho de caleiro após ultrafiltração.....	74
Figura 8.1 – Representação gráfica do tempo de recuperação do investimento para a reciclagem por centrifugação.....	112
Figura 8.2 – Representação gráfica do tempo de recuperação do investimento para a reciclagem por ultrafiltração.....	118

Glossário

α – taxa de amortização

CQO - carência química de oxigénio

ERC- enriquecimento relativo em capital

MEV- microscopia electrónica de varrimento

RAL- renda anual líquida

SST – sólidos suspensos totais

SDT – sólidos dissolvidos totais

TIR- taxa interna de rendibilidade

UF – ultrafiltração

VAL- valor Actualizado Líquido

VCL- valor Capitalizado Líquido

W/W- percentagem massa/massa

1-Indústria dos curtumes

1.1-Aparecimento da indústria de curtumes

Há muitos séculos atrás, já os homens primitivos usavam peles de animais como bens úteis. Os animais eram caçados para serem comidos e também lhes retiravam a pele para servir de agasalho. Mas as peles, se não fossem tratadas rapidamente, decompunham-se pela forte actividade dos microrganismos. Para o evitar tinham de ser desidratadas, pela exposição ao sol e ao vento, mas ficavam muito duras e pouco maleáveis para serem usadas. Devido a este problema os homens esfregavam gordura nas peles para que estas ficassem mais maleáveis para poderem ser usadas como vestimenta. A gordura usada teria também a função de tornar as peles impermeáveis à chuva.

Mais tarde, para preservar a pele foi feita uma valiosa descoberta: a sua imersão numa solução rica em taninos, impedia que a pele entrasse em putrefacção tão rapidamente e se tornasse maleável, curtindo assim a pele. Esta descoberta foi feita possivelmente por uma dessas peles ter sido deixada em cima de um tronco e com a chuva, os taninos presentes no tronco terem sido arrastados para a pele curtindo-a. Os taninos são substâncias naturais presentes em muitos materiais, tais como a madeira, vinho, cerveja, entre outros. Hoje em dia este tipo de curtume ainda é usado, sendo um processo ecológico.

[1]

1.2-Processamento das peles de animais em couro

O couro é uma pele animal que passa por vários tratamentos tais como, processos de limpeza, de estabilização (curtume) e de acabamento. Este material pode ser usado para a confecção de calçado, peças de vestuário, revestimentos de mobília e até para estofar automóveis, entre outros fins, como já foi referido anteriormente.

O processo da transformação de peles em couro é normalmente dividido em três fases, são elas a fase de ribeira, o curtimento e o acabamento. Estes processos podem ser observados na seguinte figura 1.2.1. ^[3]

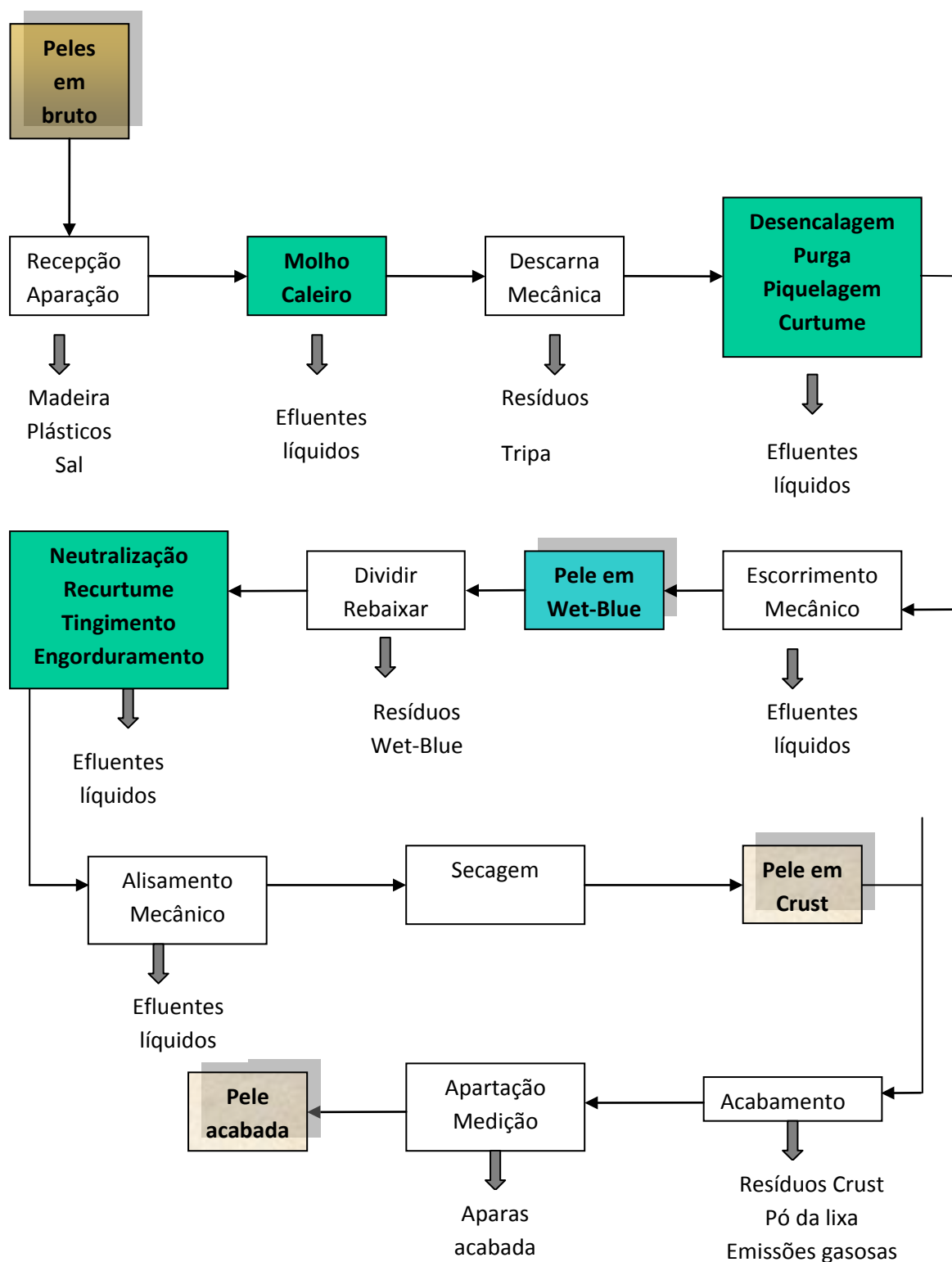


Figura1.2.1: Etapas da transformação das peles em couro. [3]

1.2.1-Descrição das etapas do processo

A transformação da pele em bruto até ao produto acabado, o “couro”, envolve um conjunto de operações manuais e mecânicas, e de processos físico-químicos dos quais se descrevem os principais.

1.2.1.1 Recepção

As peles, normalmente compradas no estado verde salgado (peles em bruto submetidas a um processo de conservação por sal após a esfolia), são recepcionadas através de um controlo adequado da sua qualidade, do peso total e do peso por peça. Após a recepção e quando necessário as peles são aparadas, sendo então constituídos lotes para a produção com base na origem das peles e no seu peso por peça. Da aparação referida resultam resíduos sólidos vulgarmente designados por aparas em cabelo.

1.2.1.2-Ribeira

Nesta fase, a pele é submetida a uma série de processos físico-químicos e operações mecânicas com o objectivo de a preparar para o curtume. Os principais processos são:

1.2.1.2.1-Molho - Tratamento da pele em banho aquoso para restabelecer o seu estado de hidratação quando fresca e eliminar sujidades, sangue, sal, bosta, etc.

Produtos químicos utilizados: tensoactivos, electrólitos, enzimas e bactericidas, etc.

Duração: 6 a 48 horas.

1.2.1.2.2-Caleiro - Tratamento da pele em meio alcalino de modo a proceder à sua depilação (caso desejada) e ao relaxamento da sua estrutura fibrosa.

Produtos químicos utilizados: hidróxido de cálcio, sulfureto de sódio, sulfidrato de sódio, aminas, etc.

Duração: 16 a 48 horas.

1.2.1.2.3-Descarna mecânica - Remoção mecânica das gorduras aderentes à pele e do tecido subcutâneo, por meio de um rolo de lâminas. Durante esta operação, que se mostra na figura anterior, gera-se um resíduo sólido normalmente designado por raspa tripa.

Nesta fase as peles são normalmente designadas por peles em tripa.

Em alguns casos, as peles são divididas em tripa (operação mecânica idêntica à divisão em curtido, explicada no Rebaixamento), gerando outro resíduo sólido designado por retalho tripa.

1.2.1.3-Curtume-As peles provenientes da fase ribeira seguem para a fase do curtume onde são tratadas de modo a ficarem termicamente estáveis e resistentes à putrefacção. Esta fase consiste basicamente nos seguintes processos:

1.2.1.3.1-Desencalagem - Eliminação da cal e produtos alcalinos do interior da pele através de lavagens e produtos químicos, anulando simultaneamente o inchamento alcalino verificado no caleiro. Durante este processo, a pele é neutralizada até um pH à volta de 8,0 adequado para a purga, processo seguinte.

Produtos químicos utilizados: sais de amónio, bissulfito de sódio, ácidos fracos, etc.

Duração: 20 a 120 min.

1.2.1.3.2-Purga - Tratamento normalmente efectuado no mesmo banho da desencalagem com o fim de relaxar a estrutura da pele e eliminar restos de epiderme, pêlo e gorduras. Esta operação é sempre seguida de uma ou duas lavagens.

Produtos químicos utilizados: enzimas.

Duração: 15 a 60 min.

1.2.1.3.3-Piquelagem - Tratamento com sal e ácido em banho aquoso de modo a reduzir o pH para valores ácidos (variam normalmente entre 2,5 a 4,5 conforme o agente de curtume utilizado), preparando a pele para o curtume. Esta operação é como que um complemento da desencalagem e tem ainda a importante acção de interromper definitivamente a purga.

Produtos químicos utilizados: cloreto de sódio, ácido fórmico, ácido sulfúrico, etc.

Duração: 1 a 4 horas, ou mesmo 16 horas com repousos intermédios.

1.2.1.3.4-Curtume - Tratamento, normalmente efectuado no mesmo banho da piquelagem, com o agente de curtume adequado de modo a conferir à pele estabilidade térmica, resistência e outras propriedades específicas de cada caso.

Em alguns casos (normalmente peles de ovinos), esta operação é precedida de um desengorduramento.

Produtos químicos utilizados: dependem do tipo de curtume podendo ser sais minerais (os sais de crómio são os mais utilizados), extractos vegetais (o curtume da sola é o exemplo típico), aldeídos e outros.

Duração: também depende do tipo de curtume podendo variar entre 10 horas (o mais vulgar) e algumas semanas (caso da sola).

1.2.1.3.5-Escorrimento - operação mecânica em que a pele é espremida para eliminação de parte da água nela contida. Nesta fase a pele é internacionalmente designada por **Wet-blue** (no caso de curtume a crómio).

1.2.1.4-Rebaixamento

O rebaixamento é a fase de fabrico em que se acerta a espessura da pele consistindo em duas importantes operações mecânicas:

1.2.1.4.1-Divisão - Nesta operação, a pele curtida é dividida pela espessura em duas partes através de uma lâmina de aço. A parte principal é a pele propriamente dita cuja espessura se pretende acertar; a outra parte (lado da carne) é ainda aproveitada após uma adequada aparação. Desta resultam resíduos sólidos normalmente designados por retalhos curtidos ou retalhos wet-blue no caso do curtume com sais de crómio.

1.2.1.4.2-Rebaixamento - Não sendo a operação de dividir suficientemente precisa, a pele é então submetida ao rebaixamento que consiste em raspar a pele do lado da carne (carnaz) através de um rolo de lâminas com o fim de acertar a espessura para o valor pretendido. Resultam assim resíduos sólidos curtidos, designados por raspa azul ou raspa wet-blue no caso do curtume com sais de crómio.

Quando o curtume é feito com extractos vegetais, aqueles resíduos são designados por retalhos e raspa vegetal.

1.2.1.5-Tinturaria

Nesta fase a pele é submetida a vários tratamentos em meio aquoso com o objectivo de lhe conferir características muito próprias como textura, cor, aptidão para a lixagem, etc. Os tratamentos referidos são os seguintes:

1.2.1.5.1-Neutralização - Eliminação do ácido livre contido na pele e ajuste do pH para valores que permitam os tratamentos posteriores (4,5 a 6,0).

Produtos químicos utilizados: formiato de sódio, bicarbonato de sódio, etc.

Duração: 30 a 120 min

1.2.1.5.2-Recurtume - Utilização de produtos químicos de modo a conferir ao couro a textura pretendida e certas características como aptidão para a lixagem, enchimento, etc.

Produtos químicos utilizados: sais minerais, resinas acrílicas, resinas de ureia-formol, resinas estireno-maleico, extractos vegetais, taninos sintéticos, etc.

Duração: 1 a 4 horas

1.2.1.5.3-Tingimento - Utilização de corantes apropriados de modo a obter a cor pretendida, quer superficialmente quer através da espessura da pele.

Duração: 20 a 60 min

1.2.1.5.4-Engorduramento - Utilização de gorduras de base animal, vegetal e sintética com o fim de lubrificar as fibras conferindo resistência e maciez ao couro.

Duração: 30 a 90 min

Estas operações podem ser precedidas de lavagens efectuando-se quase sempre uma lavagem final.

A partir desta fase acabam os processos físico-químicos em meio aquoso; estes processos ocorrem numa máquina tipo tambor rotativo, designada por fulão.

1.2.1.6-Secagem

Sendo o processo de tinturaria o último efectuado em meio aquoso, é necessário proceder à secagem das peles. Nesta fase, as peles são submetidas às seguintes operações:

1.2.1.6.1-Escorrimento e Alisamento - As peles são espremidas e, simultaneamente, alisadas (estiradas) numa máquina apropriada reduzindo-se assim a sua humidade e atenuando-se as rugas e outras irregularidades.

1.2.1.6.2-Secagem - Redução da humidade da pele através da secagem por vazio, ao ambiente, em estufa, etc. Esta operação é extremamente importante e varia muito com o tipo de curtume.

No caso de couro para calçado, curtido com crómio, a secagem é feita em duas fases: primeiramente, no secador por vazio a 70°C, durante 2 a 5 minutos e então em túnel de secagem.

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

1.2.1.7-Acabamento

Nesta fase a pele é submetida a uma série de operações mecânicas e à aplicação de composições apropriadas com o fim de a tornar mais resistente superficialmente, de a valorizar melhorando o seu aspecto e conferindo-lhe os efeitos moda pretendidos.

Descrevem-se de seguida algumas dessas operações:

1.2.1.7.1-Amaciamento - Batimento mecânico da pele para a tornar macia.

1.2.1.7.2-Aparação - Ligeira aparação da pele para melhorar o seu aspecto e facilitar algumas das operações mecânicas seguintes. Esta operação gera resíduos sólidos genericamente designados por aparas crust.

1.2.1.7.3-Lixagem - Acção mecânica de uma lixa apropriada, aplicada sobre o carnoz ou sobre a flor, para conferir um aspecto característico do artigo em causa ou preparar a pele para aplicações de acabamento posteriores.

Nesta operação gera-se um resíduo sólido vulgarmente conhecido como pó da lixa.

1.2.1.7.4-Prensagem - Aplicação de pressão em prensa aquecida, de pratos ou contínua, para conseguir certos efeitos superficiais do couro como brilho, tacto, gravação, etc.

A aplicação das composições de acabamento pode ser efectuada de várias formas conforme o artigo em causa e o objectivo pretendido: pulverização à pistola, cortina, através de rolos, etc.

Tem-se assim a pele acabada ou o couro propriamente dito.

1.2.1.8-Medição

Por fim, a pele é classificada de acordo com o tipo de defeitos e então medida ou pesada (caso da sola); por vezes, para melhorar a selecção e o aspecto do couro acabado, faz-se uma aparação pontual da qual resultam aparas acabadas.

Na página seguinte apresenta-se o diagrama do processo produtivo com indicação dos resíduos gerados.

Duração: 20 a 120 min. ^[3]

1.3- A indústria dos curtumes e a poluição ambiental

A indústria dos curtumes tem como matéria-prima a pele dos animais, que é uma matéria-prima natural e renovável e também um subproduto da indústria da carne. A partir da pele produz-se couro, que é utilizado principalmente na indústria do calçado e do vestuário.

Sabe-se que a indústria dos curtumes é uma indústria altamente poluidora, gerando emissões perigosas e em larga escala. A grande poluição deve-se ao uso de produtos químicos altamente tóxicos e também à baixa eficiência dos processos, fazendo com que seja necessário usar mais quantidade que o necessário. A maior parte dos produtos químicos estão presentes no efluente final devido ao baixo rendimento do processo como já foi referido.

A água é um factor importante na indústria dos curtumes (na formulação dos banhos de tratamento e nas lavagens das peles) e dependendo da sua produção e do local onde opera, o impacto do consumo de água na região pode ser significativo.

As empresas do sector, devido a este facto e ao facto de a legislação ser cada vez mais restritiva, pois os valores limite de emissão são cada vez mais baixos, foram forçadas a investir em sistemas de tratamento dos efluentes, o que fez aumentar os custos de produção, reflectindo-se no preço final do produto, diminuindo assim a competitividade das empresas perante o mercado. Estes problemas ambientais em certos casos podem não significar perda de dinheiro, mas sim a poupança, uma vez que os banhos podem ser reciclados, poupando assim químicos e água para a formulação dos banhos. ^[2]

Os tratamentos convencionais são geralmente insuficientes para reduzir a concentração dos poluentes (ex: sulfuretos, crómio, CQO) aos valores limite de emissão. Por isso, algumas técnicas têm sido estudadas para reduzir as concentrações de poluentes nos efluentes e ao mesmo tempo reaproveitar alguns desses poluentes que constituem matérias-primas do processo.

Analisando as fases húmidas do processo de produção de curtumes, é possível identificar algumas fases do processo que podem ser melhoradas com o uso de membranas, visto que se pode reaproveitar o banho, filtrando-o, obtendo-se duas fases. O retido que constitui a fase sólida retida na membrana e o permeado que é a fase líquida que passa através dela. Nesta filtração pode ser do interesse aproveitar o retido, o permeado ou ambos.

1.4-Estrutura e diferentes partes da pele

1.4.1-As diferentes partes da pele

A pele do animal é constituída por diferentes partes, conforme se pode observar na figura 1.4.1.1, abaixo representada. Essas partes estão identificadas de acordo com o número da figura. Na referida figura, o número 1 corresponde à parte traseira, que é a parte mais espessa e forte da pele do animal e normalmente origina o couro de melhor qualidade. O número 2 diz respeito ao cachaço do animal e é espesso e forte. O número 3 é a parte dos ombros da rês, e é uma parte fina e fraca relativamente à traseira e cachaço. O número 4 é a parte da espinha dorsal e é mais fina que a parte do rabo. O 5 diz respeito á barriga e é uma parte fina e menos densa estruturalmente. A parte que está definida com o número 7 são as patas e o número 8 é o fim da cauda. Assim como podemos observar anteriormente a pele do animal é uma estrutura muito heterogénea. ^[1]

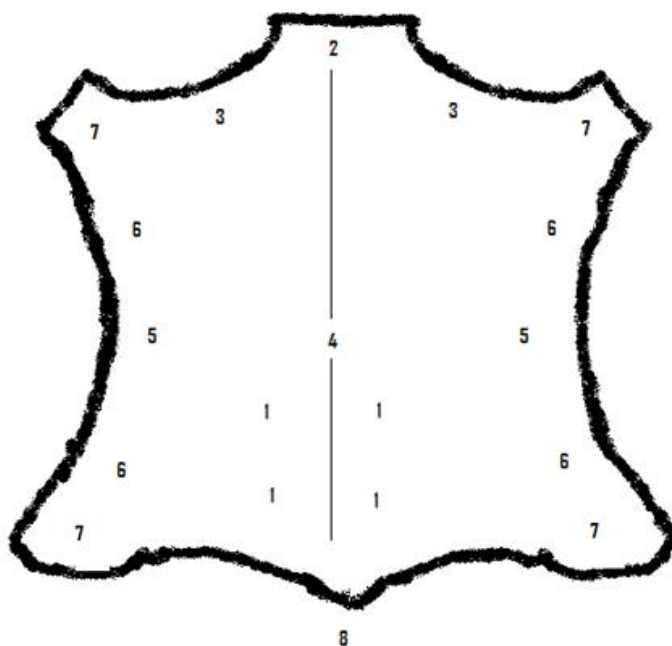


Figura 1.4.1.1: Diferentes partes da pele. ^[1]

1.4.2 – Estrutura da pele

A pele é constituída por três camadas. A camada mais superficial é a epiderme e é constituída principalmente por células mortas, a intermédia é a derme que é um tecido conjuntivo que sustenta a epiderme e a camada mais interna é a hipoderme que é constituída por tecido adiposo que protege o animal contra o frio.

A pele tem vários constituintes, mas só alguns serão abordados (os que mais interessam na depilação da pele).

A pele é uma estrutura porosa, sendo que estes poros são denominados de folículos e neles crescem os pêlos, que são formados por uma proteína (queratina). A raiz do pêlo é a parte que por vezes é mais difícil de remover, uma vez que vai até ao centro do folículo, fazendo assim com que o sulfureto não entre tão facilmente em contacto com a raiz, não a hidrolisando de imediato. Outro constituinte da pele são os músculos erectores de pêlo, que são responsáveis pelo crescimento do pêlo nos animais.

As glândulas sebáceas são as estruturas responsáveis pela segregação dos óleos que lubrificam a pele e o pêlo. Por fim temos as glândulas sudoríferas que segregam o suor que é de extrema importância na regulação da temperatura da pele e do corpo do animal.

Todas as estruturas referidas podem ser observadas na figura 1.4.2.1 abaixo apresentada. ^[1] [5]

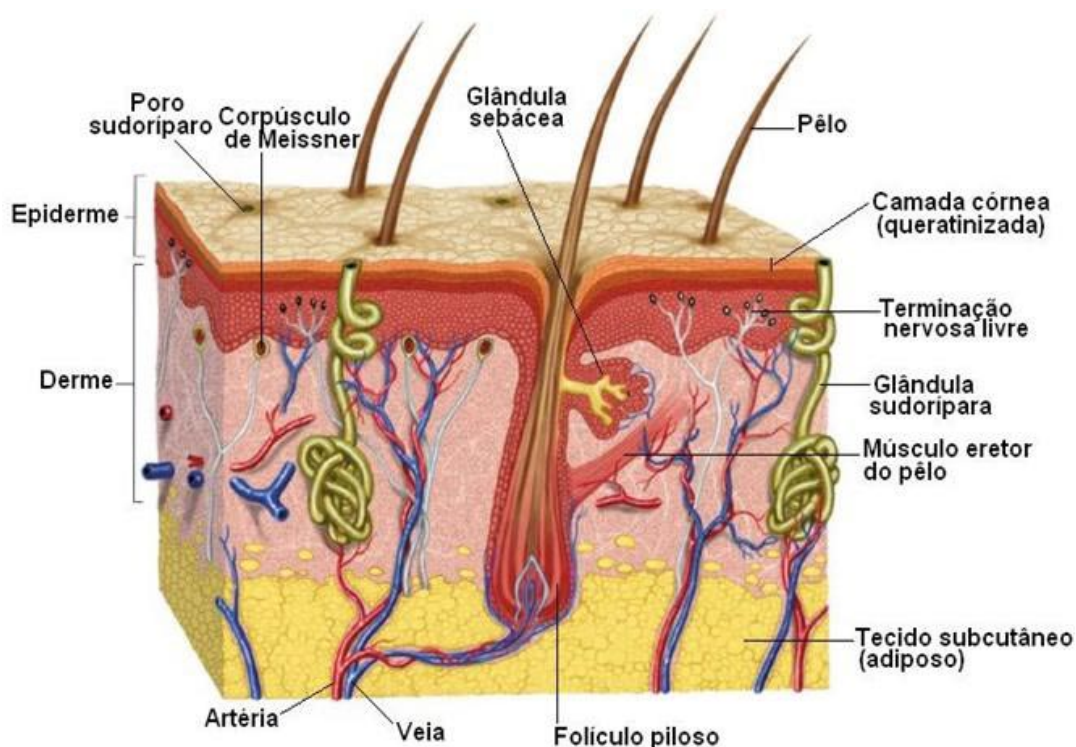


Figura 1.4.2.1: Estrutura da pele. ^[6]

1.5- Banho de Caleiro

A etapa do banho de caleiro insere-se na fase de ribeira e tem como principal objectivo a remoção do pêlo da pele bem como promover um determinado relaxamento da estrutura fibrilar através do inchamento da pele devido á acção da cal e do elevado pH, de forma a tornar mais eficaz a fase de curtume.

Nesta etapa os reagentes usados são a cal, o sulfureto e o sulfidrato de sódio, podendo também ser utilizadas enzimas, que tornam este banho menos poluente, uma vez que permitem a redução nas quantidades de sulfureto e de sulfidrato de sódio.

O processo de depilação tradicional consiste basicamente na destruição da queratina (proteína que constituiu o pêlo) devido à acção dos produtos químicos anteriormente referidos. Este é o processo em que se dá a depilação da pele com destruição do pêlo.

Existe também o processo de depilação da pele em que o pêlo não é destruído, sendo apenas a sua raiz hidrolisada. Este tipo de depilação será abordada no capítulo seguinte (1.5.1).

1.5.1-Depilação sem destruição do pêlo

O processo de caleiro com recuperação do pêlo é um processo em contínuo que só começou a ser utilizado no último decénio, sobretudo por motivos de ordem ecológica. A vantagem deste processo é a drástica redução da CQO e do azoto total, uma vez que o pêlo é removido sem ser dissolvido no banho. O pêlo removido é rico em proteínas e em azoto, podendo ser utilizado como fertilizante biológico na agricultura.

A redução destes parâmetros, permite que não seja tão difícil cumprir os limites impostos por lei e permite baixar os custos da purificação da água.

O valor de CQO presente no banho de caleiro com destruição de pêlo representa 55-60% do valor de CQO de toda a fase de ribeira. Trata-se de um valor muito alto que é possível reduzir até cerca de 50 % com a técnica de recuperação de pêlo.

Devido à influência da alcalinidade suficientemente forte do banho, é possível em certos casos imunizar totalmente o pêlo (com a excepção da raiz do pêlo). Sendo assim as pontes de enxofre da cistina, elemento estrutural da queratina do pêlo quebram-se, formando-se assim um composto chamado liantonina. A reacção está representada na figura 1.5.1.1.

Para se obter uma depilação completa da pele, a imunização do caule do pêlo deve ser feita rapidamente, enquanto que a raiz do pêlo deve estar sensível à acção hidrolítica do sulfureto. Depois do tratamento com cal, dá-se uma reacção lenta na zona do caule do pêlo e, devido à acumulação sucessiva de sulfureto e sulfidrato de sódio na raiz do pêlo, há uma

redução das pontes de enxofre da queratina, provocando a depilação. O caule do pêlo fica intacto devido à acção da cal e pode ser recuperado através da filtração em contínuo do banho. A abertura da estrutura da pele obtém-se através da adição sucessiva de cal e pequenas quantidades de sulfureto e sulfidrato de sódio. Este último composto é usado para remover os pêlos da raiz e a epiderme residual.

Com este sistema, pode ser um problema a completa eliminação do pêlo curto e da epiderme se o pré-tratamento com cal for excessivo ou se a temperatura de trabalho for incorrecta. Quando se trabalha nas condições óptimas do processo, haverá peles de boa qualidade.

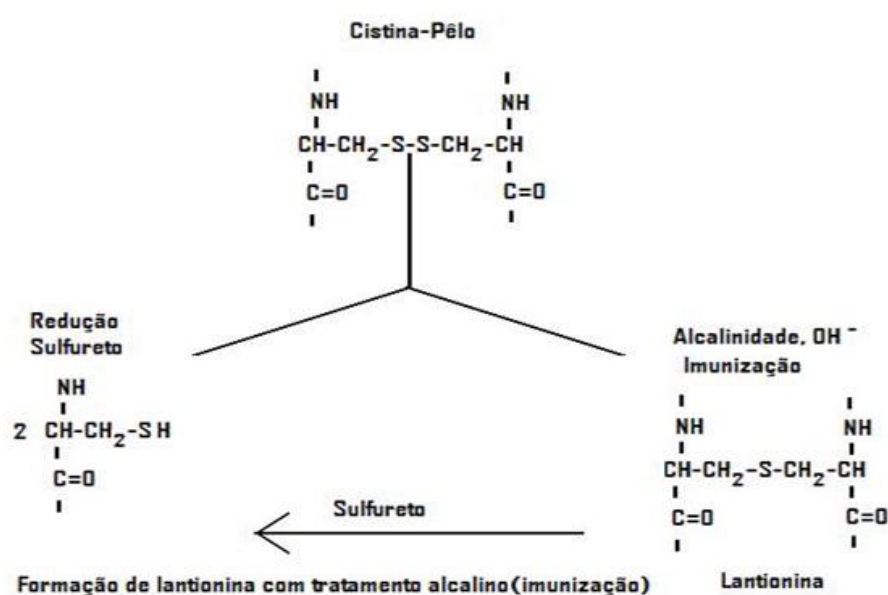


Figura 1.5.1.1: Redução da cistina a liantonina por acção do sulfureto. ^[14]

1.5.2-Recuperação do pêlo com imunização controlada com mercapto-etanol

O problema ligado à possibilidade de eliminação da raiz do pêlo foi resolvido com o desenvolvimento do sistema “imunização controlada”.

A diferença consiste no facto de empregar no início do processo, antes de juntar a cal, o mercapto-etanol, isento de sulfureto, geralmente a 20% de substância activa, dotado de uma capacidade redutora e hidrolítica. O mercapto-etanol penetra na raiz do pêlo, sendo esta a primeira fase da imunização, em que a estrutura pré-queratínica é parcialmente atacada.

Com a junção da cal, verifica-se passado um tempo a imunização da parte externa do pêlo.

Na fase seguinte, com a adição limitada de um forte agente redutor, como é o sulfureto e o sulfidrato de sódio, obtém-se a remoção do pêlo num período de 30-40 minutos.

O pêlo permanece intacto e vem separado do banho através de um processo de filtração. De seguida, aumenta-se o tempo do banho e junta-se cal e sulfureto para se obter a abertura estrutural da pele e eliminar o pêlo residual.

Através desta tecnologia, muito mais segura relativamente ao método descrito anteriormente, obtém-se pele perfeitamente depilada. Em síntese, seguidamente será descrito o processo de imunização controlada.

1.5.2.1-Difusão do mercapto-etanol

A pH 9,5-10,0 o agente redutor (1,0-1,3% (w/w) relativamente ao peso da pele), difunde-se até à raiz do pêlo. A este valor de pH, a queratina do pêlo não se começa a reduzir, mas a pré-queratina vai-se reduzindo lentamente.

1.5.2.2-Imunização e fase de activação da actividade redutora do mercapto-etanol

Junta-se a cal (1,0-1,5% (w/w) relativamente ao peso da pele). O valor do pH aumenta para um valor entre 12,0-12,5 e a consequência disso é que se activa a actividade redutora do mercapto-etanol, que começa a hidrolisar fortemente a pré-queratina da raiz do pêlo. Sobre a influência da cal, durante um período de 90 minutos, dá-se a imunização do resto do pêlo.

1.5.2.3-Abertura estrutural da pele e remoção do pêlo residual

Prolonga-se temporalmente o banho de caleiro e adiciona-se cal (2,0-2,5% (w/w) relativamente ao peso da pele) e sulfureto (0,7-0,9% (w/w) relativamente ao peso da pele) para se obter a dilatação e assim se dar a abertura do entrelaçado fibroso e a consequente remoção do pêlo.

Num banho de caleiro tradicional, a quantidade usada de sulfureto e de sulfidrato de sódio é, em média, respectivamente 3,0 e 1,0% (w/w) (relativamente ao peso da pele), enquanto que no processo em que se usa uma substância redutora nucleófila e se faz a recuperação do pêlo, as percentagens de sulfureto e sulfidrato usadas são respectivamente 1,2% e 0,9% (w/w) (relativamente ao peso da pele).

No banho caleiro em que se utiliza a imunização controlada gasta-se menos sulfureto, sendo mais vantajoso do ponto de vista ecológico.

1.5.3-Reciclagem do banho de caleiro

A reciclagem do banho faz com que haja uma redução no consumo de água e também uma redução no consumo de químicos usados no processo. A recuperação do pêlo faz com que haja uma grande redução na quantidade de proteínas no banho. Portanto com a recuperação do pêlo e com a recuperação parcial do banho devido à reciclagem deste vai haver uma diminuição drástica nos valores de CQO, CBO₅, sólidos sedimentáveis totais e baixa também a concentração de sulfuretos na água de purga.

Este processo vai ser sucintamente descrito e poderá ser observado na figura seguinte (figura 1.5.3.1). Numa primeira fase, o banho é filtrado para que seja retirado o pêlo já solto da pele, sendo que o sistema filtrante – representado pelo número (1) – que retém as partículas sólidas grosseiras em suspensão contidas no banho de caleiro. O número (2) representa uma bacia de homogeneização para onde é bombeado o líquido após a filtração. O número (3) é o decantador, onde se dá a sedimentação dos sólidos contidos no banho proveniente da bacia de homogeneização. Com o número (4) está representado um sistema de bombagem, para transportar os sólidos sedimentados no fundo do decantador para o processo de tratamento de lamas. O número (5) representa um filtro rotativo cujo meio filtrante é constituído por terra de diatomáceas capaz de reter as partículas de pequena dimensão. Segue-se a unidade número (6) que é um reservatório para acumular o banho de caleiro tratado, que poderá ser reutilizado num novo banho de caleiro. Quando se opera de modo correcto, a composição mantém-se constante.

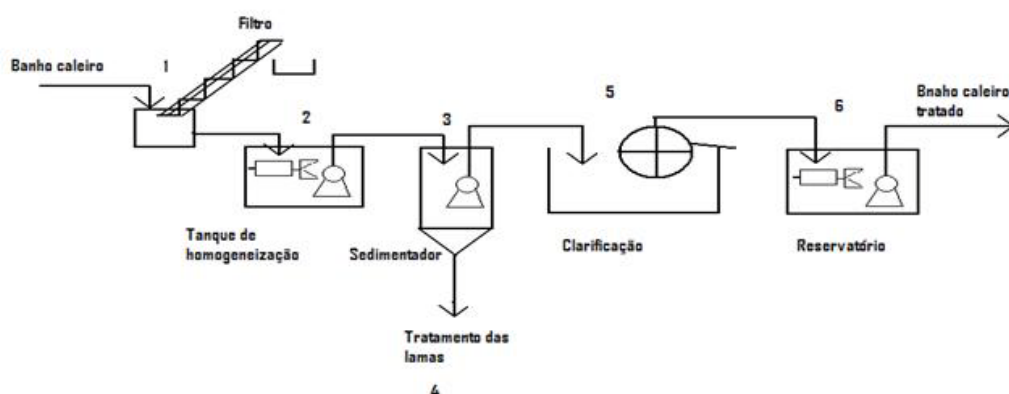


Figura 1.5.3.1: Esquema da reciclagem do banho de caleiro. ^[14]

O reservatório de acumulação prevê um sistema para manter a temperatura entre 22 e 25°C.

A bacia de homogeneização está equipada com um agitador mecânico para que os sólidos sedimentáveis não depositem.

Geralmente a poupança de sulfureto e sulfidrato de sódio é de cerca de 20%-25%, quando se usa este processo de reciclagem.

É importante adicionar durante o processo de caleiro uma certa quantidade de água fresca, de forma a manter o volume constante, porque é difícil recolher completamente o banho; 20%-30% fica retido no processo. O volume do licor usado no novo banho de caleiro deve ser superior a 100% do empregado originalmente. Este ligeiro excesso serve para compensar a perda de volume causada pela remoção dos sólidos suspensos durante a fase de sedimentação. O banho de caleiro com reciclagem de banho e recuperação de pêlo tem sido utilizado a nível industrial e não se notaram diferenças significativas em vários lotes de peles, nem a nível de comércio, nem a nível da resistência físico-mecânica das peles.

O custo de implantação deste processo é rapidamente amortizável e este processo é mais ecológico. ^[14]

1.6-Ultrafiltração

Devido à maior necessidade de proteger o ambiente e cumprir a legislação em vigor, as empresas estão obrigadas a tratar e a reutilizar águas poluídas dos seus processos. Para isso está-se a recorrer cada vez mais à utilização das novas tecnologias. Na indústria dos curtumes, as águas residuais têm uma elevada carga de sólidos dissolvidos totais e uma grande carga orgânica.

As tecnologias de membranas, tais como a ultrafiltração e a osmose inversa, são potenciais tecnologias a usar pela indústria dos curtumes, para tratar os efluentes.

O alto custo relativo do equipamento e das membranas, que de vez em quando têm de ser substituídas, foi um dos maiores impedimentos da utilização destas tecnologias no passado, mas com o aumento global no segmento do tratamento de água, o preço tem decaído significativamente. ^[8]

O banho caleiro utilizando sulfureto exige, para cada quilograma de couro tratado, um consumo de cerca de 0,012 kg de sulfuretos (62% de pureza), 0,01 kg de produtos auxiliares e 0,003 m³ de água.

Vinte por cento dos sulfuretos utilizados são consumidos pelo tratamento, 15-20% são adsorvidos pelo couro; assim o sulfureto residual é cerca de 60-65% da carga inicial. Quando se aplica o tratamento por ultrafiltração, tendo em conta que a membrana rejeita cerca de 2% dos sulfuretos e também que a perda no fluxo retido é de 5%-10%, a quantidade de sulfureto a reciclar será da ordem dos 55%-60. A recuperação de água será na ordem dos 70%.

No processo clássico de caleiro, usando a ultra-filtração, é possível obter alguns benefícios tais como poupança no uso de químicos, água e outros produtos auxiliares e

também diminuição dos problemas de tratamento da água, uma vez que há uma redução de 30-35% no valor de CQO e a diminuição também de substâncias inorgânicas.

Pode também recorrer-se ao uso de membranas ou membranas e enzimas de forma a reduzir o consumo de sulfuretos. ^[9]

Na figura 1.6.1 está representado um esquema de funcionamento de uma unidade de ultrafiltração. Na unidade de ultrafiltração como podemos observar, entra a alimentação (que é a solução que se pretende filtrar), dando origem ao permeado que é a solução pretendida no nosso caso em estudo (solução mais diluída) e ao concentrado (solução mais concentrada). Se o objectivo pretendido for obter a solução mais diluída (permeado) pode-se recircular o concentrado adicionando-o à alimentação. Se objectivo pretendido for obter o concentrado, pode-se recircular o permeado. ^[7]

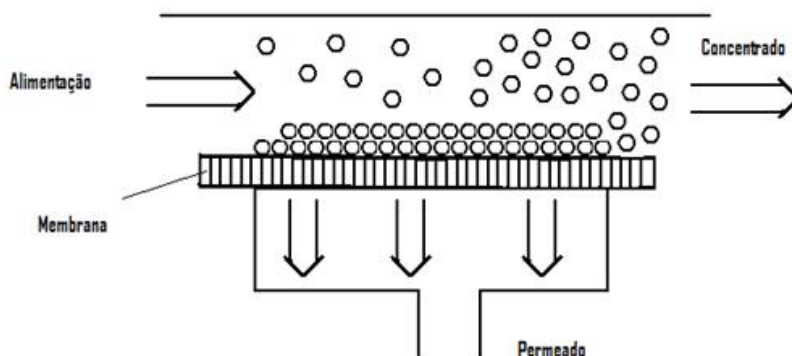


Figura 1.6.1: Esquema de funcionamento de uma unidade de ultrafiltração. ^[7]

2- Métodos e materiais

2.1-Métodos

2.1.1-Depilação da pele sem reciclagem do banho e destruição do pêlo (Ensaio controlo)

Na primeira fase para o processo de depilação da pele sem reciclagem do banho e sem recuperação do pêlo, introduziu-se um retalho de pele (aproximadamente 100 g) no fulão, que é um equipamento semelhante a um tambor rotativo e pode ser observado na figura 2.1.1.1, juntamente com 500% (w/w) de água em relação à massa de pele, rodando no fulão durante 15 minutos a uma temperatura de 25°C. Esta primeira fase normalmente é designada de molho e serve para retirar o sal, algumas impurezas da pele e também hidratá-la.

Ao fim dos 15 minutos retirou-se a água juntamente com o sal e a sujidade da pele e preparou-se um novo banho, vulgarmente conhecido como o remolho, contendo 500% (w/w) de água, 0,5% (w/w) de carbonato de sódio, 0,5% (w/w) de QUITERPON 6060 e 0,1% (w/w) de bactericida (percentagens relativas à massa da pele). No fulão submergiu-se a pele neste banho rodando 24 horas a uma temperatura de 23 °C, e despejou-se o banho quando este atingiu as 24 horas. O objectivo do remolho é hidratar a pele por forma a que se possa fazer uma boa depilação. O uso da água e do QUITERPON 6060 tem como principal objectivo a boa hidratação da pele. O carbonato de sódio é usado para que a pele fique mais alcalina e o bactericida é usado com o objectivo de se conservar a pele para que esta não sofra uma degradação por parte dos microrganismos.

De seguida, procedeu-se à primeira etapa do banho de caleiro, sendo que a temperatura desta operação é de 28°C, assim como a de todas as etapas do banho de caleiro.

O banho de caleiro relativo à primeira etapa é constituído por 2,5% (w/w) de anti-ruga, 3% (w/w) de sulfureto de sódio, 1% (w/w) de sulfidrato de sódio e 1% (w/w) de cal (percentagens relativas à massa de pele). Este banho é adicionado à pele presente no fulão, rodando o fulão durante 30 minutos e depois repousando durante outros 30 minutos.

Depois, na segunda etapa do caleiro, adicionou-se a este banho mais 3% (w/w) de sulfureto de sódio, 1% (w/w) de sulfidrato de sódio e 1% (w/w) de cal (percentagens relativas à massa de pele) e rodou-se o fulão mais 30 minutos e após estes 30 minutos repousou mais 30 minutos.

Na última etapa do caleiro, adicionou-se 1,5% (w/w) de sulfureto de sódio, 0,5% (w/w) de sulfidrato de sódio e 2% (w/w) de cal, rodando 30 minutos e repousando 24 horas.

Para finalizar o processo, lavou-se a pele com 500% (w/w) de água a uma temperatura de 23°C durante 10 minutos.

A etapa de lavagem referida anteriormente, assim como o molho e o remolho foram aplicados para todos os ensaios efectuados, mantendo as percentagens de reagentes usados nelas.



Figura 2.1.1.1: Fulões.

2.1.2-Depilação da pele com reciclagem do banho por centrifugação e destruição do pêlo

A reciclagem do banho de caleiro é feita por centrifugação, enchendo-se os tubos da centrífuga com o nosso banho de caleiro e pondo a centrifugar o banho durante 10 minutos a 3500 rpm. No fim desse tempo, retira-se o sobrenadante dos tubos, usando-o no banho de caleiro seguinte, enquanto que o sedimentado é rejeitado.

O ensaio com reciclagem do banho por centrifugação e destruição do pêlo é idêntico ao ensaio controlo sem reciclagem do banho e destruição do pêlo excepto na fase do banho de caleiro, em que na primeira etapa a constituição do banho é diferente, sendo composta por 400% (w/w) do banho reciclado por centrifugação, 100% de água, 1,5% (w/w) de anti-ruga, 2,5% (w/w) de sulfureto de sódio, 1,5% (w/w) de sulfidrato de sódio e 1% (w/w) de cal

(percentagens relativas à massa da pele). E também na segunda etapa, em que se juntou ao banho 2,5% (w/w) de sulfureto de sódio e 2% (w/w) de cal.

A outra diferença consiste na não existência da terceira etapa.

Com o objectivo de se poder reduzir ainda mais a quantidade de sulfureto a usar, procedeu-se a outro ensaio em tudo idêntico ao anteriormente descrito, excepto na percentagem de sulfureto de sódio que, na primeira etapa foi reduzida para 1,5% (w/w) e na segunda etapa foi reduzida para 2,0% (w/w).

2.1.3-Depilação da pele com reciclagem do banho por ultrafiltração e destruição do pêlo

A reciclagem do banho de caleiro é feita por ultrafiltração. O banho de caleiro é previamente filtrado, sendo de seguida encaminhado para o aparelho de ultrafiltração. O banho de caleiro entra no equipamento de ultrafiltração dando origem ao permeado, que é aproveitado para o banho de caleiro seguinte, e ao retido, que é encaminhado para a alimentação da ultrafiltração. A ultrafiltração é parada quando há uma quantidade suficiente para efectuar o banho de caleiro seguinte.

O banho de caleiro é efectuado exactamente da mesma forma que o banho de caleiro acima mencionado.

2.1.4-Ensaios de imunização do pêlo

A imunização é um processo que consiste na protecção do pêlo para que aquando da remoção do pêlo da pele, este não se destrua, permanecendo praticamente intacto, apenas a sua raiz é destruída uma vez que não é imunizada.

No processo de imunização para se testar qual a imunização mais eficaz fez-se uma bateria de 8 ensaios fazendo variar o tempo de imunização entre 0,5-3 horas e a %(w/w) de cal entre 1,5-3,0%.

Os ensaios consistiam em introduzir-se a pele no fulão juntamente com o banho contendo 500% (w/w) de água, 2,5% (w/w) de anti-ruga, 1,5 ou 3,0% (w/w) de cal, de acordo com o previsto pelo ensaio, e 0,4% (w/w) de enzima (Eravite DMC) a uma temperatura de 28°C. Os ensaios eram postos a rodar nos fulões e eram retiradas as peles passado 0,5, 1, 2 ou 3 horas, de acordo com o tempo previsto para cada ensaio, e despejados os respectivos banhos.

No final da imunização era efectuado o banho de caleiro descrito no ensaio controlo sem reciclagem do banho e destruição do pêlo e o ensaio que apresentasse a pele melhor depilada e sem destruição do pêlo, seria o ensaio que apresentaria as melhores condições de imunização.

2.1.5-Depilação da pele com reciclagem do banho por ultrafiltração, recuperação do pêlo e aproveitamento do banho de imunização

Na etapa de imunização do pêlo a temperatura é de 28°C e o banho de imunização é composto por 200% (w/w) de água, 1,5% (w/w) de anti-ruga, 1% (w/w) de cal e 0,3% (w/w) de enzima (Erhavit DMC), rodando durante 60 minutos.

A fase seguinte é o banho de caleiro, que é realizado a 28°C e numa primeira etapa adiciona-se ao banho da imunização 300% (w/w) do banho reciclado por ultrafiltração, 2,5% (w/w) de sulfureto de sódio e 1% (w/w) de sulfidrato de sódio e roda-se durante 30 minutos, repousando mais 30 minutos.

Numa segunda etapa adiciona-se 1,5% (w/w) de sulfureto de sódio, 0,5% (w/w) de sulfidrato de sódio e 1% (w/w) de cal rodando 30 minutos e parando outros 30 minutos.

No fim da segunda etapa retira-se o pêlo que é de fácil remoção da pele.

Na última fase do caleiro junta-se ao banho e à pele, que já está quase na sua totalidade desprovida de pêlo, 0,25% (w/w) de sulfureto de sódio, 100% (w/w) de água e 2% (w/w) de cal, rodando 30 minutos e repousando 24 horas.

O processo descrito é resultado de uma optimização, em que este foi o processo escolhido de entre três testados, porque era o que gastava a menor quantidade de sulfuretos, permitindo uma boa depilação e recuperação do pêlo.

Nos outros dois processos a imunização foi feita da mesma forma, mas num dos processos o banho caleiro foi idêntico ao banho de caleiro usado no ensaio controlo, resultando daí uma boa depilação mas gastava-se uma quantidade mais elevada de sulfuretos. No outro ensaio, na primeira etapa do caleiro adicionava-se 2,0% (w/w) de sulfureto de sódio e 0,5% (w/w) de sulfidrato de sódio, na segunda etapa adicionava-se 1,0% (w/w) de sulfureto de sódio, 0,25% (w/w) de sulfidrato de sódio e não se adicionava mais sulfureto, na terceira etapa apenas se adicionava cal.

2.1.6-Depilação da pele com reciclagem do banho por ultrafiltração, recuperação do pêlo e rejeição do banho de imunização

Este processo é em tudo idêntico ao anterior à exceção das percentagens de reagentes de imunização serem maiores devido à maior quantidade de água no processo de imunização, sendo elas de 500% (w/w) de água, 2,5% (w/w) de anti-ruga, 1,5% (w/w) de cal e 0,4% (w/w) de enzima (Erhavit DMC).

Neste processo o banho de imunização é totalmente rejeitado, não sendo aproveitado no banho de caleiro.

Tabela 2.1.1: Comparação entre o método de depilação da pele sem reciclagem do banho e destruição do pêlo (ensaio controlo) e o método de depilação da pele com reciclagem do banho por centrifugação e destruição do pêlo.

	Molho	Remolho	Caleiro		Lavagem
Ensaio controlo	500% (w/w) Água	500% (w/w) Água	1ª Fase	2,5% (w/w) Anti-ruga	500% (w/w) água
				3% (w/w) Sulfureto de sódio	
				1% (w/w) Sulfidrato de sódio	
				1% (w/w) Cal	
				500% (w/w) Água	
		0,5% (w/w) Carbonato de sódio	2ª Fase	3% (w/w) Sulfureto de sódio	
				1% (w/w) de Sulfidrato de sódio	
				1% (w/w) de Cal	
		0,5% (w/w) Quiterpon 6060	3ª Fase	1,5% (w/w) Sulfureto de sódio	
				0,5% (w/w) de Sulfidrato de sódio	
0,1% (w/w) Bactericida		2% (w/w) de Cal			
Purificação do banho de caleiro por centrifugação	500% (w/w) Água	500% (w/w) Água	1ª Fase	1,5% (w/w) Anti-ruga	500% (w/w) água
				2,5% (w/w) Sulfureto de sódio	
				1,5% (w/w) Sulfidrato de sódio	
				1% (w/w) Cal	
				100% (w/w) Água	
		0,5% (w/w) Carbonato de sódio	2ª Fase	400% (w/w) Banho caleiro centrifugado	
				2,5% (w/w) Sulfureto de sódio	
				2% (w/w) de Cal	
		0,5% (w/w) Quiterpon 6060			
		0,1% (w/w) Bactericida			

Tabela 2.1.2: Descrição do método de depilação da pele com reciclagem do banho por ultrafiltração e destruição do pêlo.

	Molho	Remolho	Caleiro		Lavagem
Purificação do banho de caleiro por ultrafiltração com destruição do pêlo	500% (w/w) Água	500% (w/w) Água	1ª Fase	1,5% (w/w) Anti-ruga	500% (w/w) água
				2,5% (w/w) Sulfureto de sódio	
				1,5% (w/w) Sulfidrato de sódio	
				1% (w/w) Cal	
				100% (w/w) Água	
		0,5% (w/w) Carbonato de sódio	2ª Fase	400% (w/w) Banho caleiro ultrafiltrado	
				2,5% (w/w) Sulfureto de sódio	
		0,5% (w/w) Qiterpon 6060			
				2% (w/w) de Cal	
		0,1% (w/w) Bactericida			

Tabela 2.1.3: Comparação entre o método de depilação da pele com reciclagem do banho por ultrafiltração, recuperação do pêlo e aproveitamento do banho de imunização com o método de depilação da pele com reciclagem do banho por ultrafiltração, recuperação do pêlo e rejeição do banho de imunização.

	Molho	Remolho	Imunização	Caleiro		Lavagem
Purificação do banho de caleiro por ultrafiltração com recuperação do pêlo e aproveitamento do banho de imunização	500% (w/w) Água	500% (w/w) Água	300% (w/w) Água	1ª Fase	2,5% (w/w) Sulfureto de sódio	500% (w/w) água
			1,5% (w/w) Anti-ruga		1,5% (w/w) Sulfidrato de sódio	
		0,5% (w/w) Carbonato de sódio	1% (w/w) Cal		300% (w/w) Banho de imunização	
					200% (w/w) Banho caleiro ultrafiltrado	
		0,5% (w/w) Quiterpon 6060	0,3% (w/w) Enzima (Erhavit DMC)	2ª Fase	1,5% (w/w) Sulfureto de sódio	
					0,5% (w/w) Sulfidrato de sódio	
					1% (w/w) de Cal	
		0,1% (w/w) Bactericida	3ª Fase	0,25% (w/w) Sulfureto de sódio		
				2% (w/w) de Cal		
				100% (w/w) Água		
Purificação do banho caleiro por ultrafiltração com recuperação do pêlo e rejeição do banho de imunização	500% (w/w) Água	500% (w/w) Água	500% (w/w) Água	1ª Fase	2,5% (w/w) Sulfureto de sódio	500% (w/w) Água
					1,5% (w/w) Sulfidrato de sódio	
		0,5% (w/w) Carbonato de sódio	2,5% (w/w) Anti-ruga		400% (w/w) Banho caleiro ultrafiltrado	
					100% (w/w) Água	
		0,5% (w/w) Quiterpon 6060	1,5% (w/w) Cal	2ª Fase	1,5% (w/w) Sulfureto de sódio	
					0,5% (w/w) Sulfidrato de sódio	
					1% (w/w) de Cal	
		0,1% (w/w) Bactericida	3ª Fase	0,25% (w/w) Sulfureto de sódio		
				2% (w/w) de Cal		
				100% (w/w) Água		

2.2-Material

- Gobelés
- Provetas
- Pipetas
- Buretas
- Matrizes
- Kitsatos
- Filtros magnéticos
- Tubos de ensaio
- Pompetes
- Frascos de armazenamento
- Balões volumétricos
- Pipetas de Pasteur
- Tinas
- Fulões (Mathis)
- Reactor de digestão para determinação de CQO (VELP)
- Centrifuga (ORTO ALRESA)
- Unidade de ultrafiltração (RAYFLOW), com membrana catiónica de acrilonitrilo, *cut-off* de 50 KD, IRIS® 3050, refª RAY105P2
- Cones de decantação
- Colorímetro (Hach, DR2000)
- Medidor de pH (METROHM, 632 pH-METER)
- Estufa (BINDER)
- Balança (KERN)
- Papel de filtro (ALBET $\square_{\text{poro}}=47$ mm)

2.3-Reagentes

- Água
- Água desionizada
- Carbonato de sódio (DAGENHAM) (grau de pureza 99,4%)
- QUITERPON 6060 (molhante da Chemilinks)
- Bactericida
- Anti-ruga (MOLLESCAL LS da BASF)
- Sulfureto de sódio (da FORET com grau de pureza 65%)
- Sulfidrato de sódio (da FORET com grau de pureza 72%)
- Hidróxido de cálcio
- Enzima de depilação (Erhavit DMC da TFL)
- HCl 6N (PRONALAB)
- Cozimento de amido (0,5M)
- Solução padrão de iodo (CARLO ERBA) (0,1 M)
- Solução padrão de tiosulfato de sódio (CARLO ERBA) (0,1 M)
- Solução digestora de CQO
- Solução catalisadora de CQO
- Solução de NaOH (0,1 M)
- Solução de NaClO (2 g/L)

3-Descrição experimental

3.1- Caracterização e reciclagem do banho de caleiro da empresa Curtumes Fabrício, Lda

Numa fase inicial deste trabalho, definiu-se o objectivo de reciclar os banhos de caleiro de uma indústria de curtumes. O primeiro passo seria a caracterização do banho de caleiro da indústria, determinando os valores de vários parâmetros: concentração de sulfuretos, pH, concentração de sólidos suspensos totais (SST), concentração de sólidos dissolvidos totais (SDT) e carência química de oxigénio (CQO). Na tabela 3.1.1 estão representados os valores destes parâmetros, apresentando-se de seguida uma pequena discussão dos mesmos relativamente ao banho de caleiro da indústria em causa.

Tabela 3.1.1: Parâmetros e caracterização do banho de caleiro recolhido na empresa Curtumes Fabrício, Lda.

Parâmetros	Resultados	Unidades
CQO	127	(g O ₂ /L)
SDT	67,3	(g/L)
SST	24,9	(g/L)
pH	11,6	Unidades de pH
[S ²⁻]	4,4	(g S ²⁻ /L)

Os valores obtidos no que respeita á CQO são muito elevados, podendo dizer-se que o banho apresenta uma grande quantidade de matéria orgânica, uma vez que se sabe que na origem deste banho está um processo que visa remover os pêlos da pele assim como a primeira camada da pele, a epiderme.

Os valores de SDT e SST são também elevados, apesar de os SDT serem bastante maiores. Isto deve-se ao facto de o pêlo e a epiderme serem hidrolisados ficando dissolvidos no banho. A parte que não se dissolve está em suspensão na solução que serão restos de pêlo não hidrolisado e restos de carne e epiderme, entre outros.

Em relação á concentração de sulfuretos, esta é bastante elevada, o que justifica a maior percentagem de SDT relativamente aos SST uma vez que ainda existe muito sulfureto livre para atacar a matéria orgânica e dissolve-la. A concentração de sulfuretos deverá ser tão elevada, devido ao facto de se ter usado um grande excesso de sulfureto e sulfidrato de sódio, para garantir em absoluto a total remoção dos pêlos e da epiderme.

Quanto ao pH, este tem o valor indicado para o processo de depilação da pele.

O passo seguinte foi dado com o intuito de testar processos que conseguissem diminuir consideravelmente a concentração de SST, SDT e CQO.

Os processos testados foram a centrifugação e a sedimentação. De seguida são apresentados, nas tabelas 3.1.2 e 3.1.3, os valores dos parâmetros estudados nos processos testados.

Na tabela 3.1.2 encontram-se os resultados do processo de centrifugação enquanto que na tabela 3.1.3 se encontram os resultados do processo de sedimentação. É de referir que os valores apresentados são os correspondentes à fase sobrenadante obtida em cada um dos processos.

Tabela 3.1.2: Valores dos parâmetros na fase sobrenadante resultante da centrifugação do banho de caleiro da indústria para um intervalo de tempo de 10 minutos e uma velocidade de rotação de 3500rpm.

Parâmetros	Resultados	Unidades
CQO	61	(g O ₂ /L)
SDT	64,3	(g/L)
SST	7,6	(g/L)
pH	11,5	Unidades de pH
[S²⁻]	4,2	(g S ²⁻ /L)

Tabela 3.1.3: Valores dos parâmetros na fase sobrenadante resultante da sedimentação do banho de caleiro da indústria para um intervalo de tempo de 24 horas.

Parâmetros	Resultados	Unidades
CQO	82	(g O ₂ /L)
SDT	66,1	(g/L)
SST	23,8	(g/L)
pH	11,6	Unidades de pH
[S²⁻]	4,4	(g S ²⁻ /L)

Comparando os dois processos, é evidente que o processo de centrifugação é bastante mais eficaz que a sedimentação, indo de acordo com o nosso objectivo, pois os valores de concentração de CQO, SDT e sobretudo os SST são muito inferiores aos obtidos na sedimentação. Quanto aos sulfuretos e ao valor de pH os valores são idênticos nos dois processos e também ao banho inicial da indústria, concluindo-se assim que os processos em estudo não removem sulfuretos.

É de salientar também, que na sedimentação existe uma grande quantidade de lamas, sobrando assim uma pequena quantidade de sobrenadante, sendo também pouco nítida a separação de fases. Já na centrifugação há claramente uma separação de fases e é

possível reaproveitar quase todo o banho porque o sobrenadante é claramente a fase dominante, havendo apenas um ligeiro depósito de sólidos.

No seguimento destes resultados, tentou-se reciclar o banho de caleiro, purificando-o através do processo de centrifugação, uma vez que é o processo mais fiável para a remoção da matéria orgânica do banho, abandonando assim o processo de sedimentação.

A reciclagem foi feita de modo a diminuir a quantidade de sulfureto e sulfidrato de sódio, assim como a quantidade de cal inicialmente usada, recirculando ao banho uma dada quantidade do sobrenadante do banho de caleiro da indústria centrifugado.

Na tabela 3.1.4 apresentam-se os valores obtidos para os parâmetros analisados no banho de caleiro reciclado.

Tabela 3.1.4: Valores dos parâmetros na fase sobrenadante para a primeira reciclagem do banho de caleiro.

Parâmetros	Resultados	Unidades
CQO	74	(g O ₂ /L)
SDT	63,3	(g/L)
SST	44,9	(g/L)
pH	12,2	Unidades de pH
[S²⁻]	1,7	(g S ²⁻ /L)

Os valores obtidos neste ensaio, são valores que não têm muito significado, uma vez que o objectivo deste banho é a remoção do pêlo e epiderme e isso não foi conseguido. Isto pode dever-se a uma possível oxidação dos sulfuretos, pois não se sabe quanto tempo tinha o banho antes de ser analisado. Outra das causas para que não se tivesse conseguido o objectivo pretendido, poderia ser o facto de a solução ter muitos sólidos ainda não hidrolisados e talvez tenha havido reacção entre o sulfureto livre e esses sólidos, não atacando assim o pêlo como era o pretendido no ensaio. Uma outra causa poderia ser a existência de um contaminante desconhecido no banho.

Como este banho não servia para ser reciclado da forma que se pretendia, teve de fazer-se um banho de caleiro no laboratório com características semelhantes às do banho de caleiro utilizado na indústria.

Com este banho foi possível obter uma depilação satisfatória, uma vez que a pele estava isenta de pêlos e de epiderme, sendo que de seguida se determinaram os parâmetros habituais que estão representados na tabela 3.1.5.

Tabela 3.1.5: Valores dos parâmetros na fase sobrenadante do banho de caleiro simulado em laboratório.

Parâmetros	Resultados	Unidades
CQO	37	(g O ₂ /L)
SDT	15,8	(g/L)
SST	8,7	(g/L)
pH	12,3	Unidades de pH
[S²⁻]	2,1	(g S ²⁻ /L)

Os valores dos parâmetros no banho caleiro simulado no laboratório são valores muito inferiores aos da indústria no que respeita às concentrações de CQO, SST e SDT. Estes valores são quase quatro vezes inferiores. No que respeita à concentração de sulfureto esta é metade. O valor de pH é aproximadamente igual. Uma conclusão que se pode tirar, é que o banho simulado no laboratório é ainda bastante diferente do banho produzido na indústria uma vez que a carga orgânica é muito inferior. Outro aspecto de referir é que a indústria utiliza o dobro da quantidade de sulfuretos necessária ao processo, sendo um excesso demasiado elevado.

3.2-Depilação da pele com reciclagem por centrifugação e destruição do pêlo

O passo seguinte foi a realização de cinco reciclagens consecutivas do banho fabricado em laboratório usando a centrifugação como forma de purificar o banho. Foram estabelecidas 5 reciclagens, uma vez que não se podia estar a reciclar indefinidamente o banho e este número já é considerado um número suficiente para o estudo deste processo.

Nos gráficos das figuras 3.2.1, 3.2.2, 3.2.3, 3.2.4, 3.2.5 estão representadas as evoluções dos parâmetros avaliados ao longo das reciclagens, tanto no banho após a reciclagem antes da centrifugação como no sobrenadante após a centrifugação.

Numa primeira fase reciclou-se o banho de caleiro, purificando-o usando o processo de centrifugação. A centrifugação era feita numa centrífuga a uma velocidade de 3500 rpm e para um periodo de 10 minutos. Ao fim de 10 minutos retirava-se o sobrenadante da amostra centrifugada e adicionava-se ao banho de caleiro, fazendo este processo sucessivamente até se obter as 5 reciclagens.

Os valores da concentração de CQO no sobrenadante do banho de caleiro após a centrifugação são muito inferiores relativamente aos valores da concentração do banho de caleiro antes de ser centrifugado (figura 3.2.1).

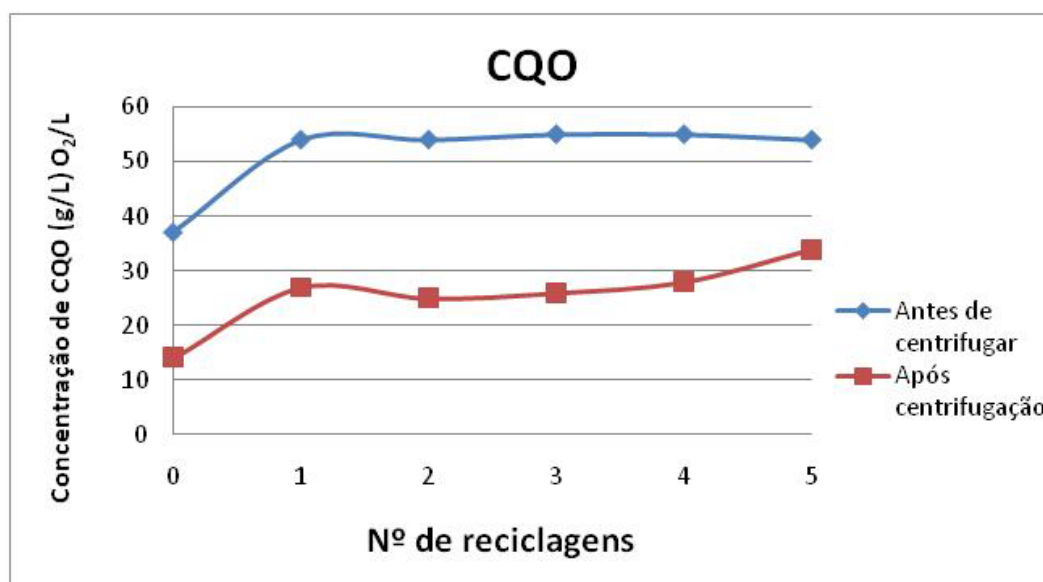


Figura 3.2.1: Evolução da CQO ao longo das 5 reciclagens fazendo a reciclagem do sobrenadante obtido por centrifugação.

Com este resultado pode concluir-se que a centrifugação é um bom processo para a remoção da matéria orgânica do banho. Do ensaio denominado de 0 (ensaio de controlo) para o ensaio 1, há um grande aumento da CQO, isto deve-se à grande quantidade de

matéria orgânica que transita do sobrenadante do ensaio controlo centrifugado, para a elaboração do banho de caleiro do ensaio 1.

Os valores de concentração da CQO antes de os banhos serem centrifugados, são praticamente constantes desde a primeira até à quinta reciclagem, enquanto que os valores de CQO obtidos a partir do sobrenadante do centrifugado vão aumentando ligeiramente. Tal facto poderá ser explicado pelo aumento dos SDT ao longo das sucessivas reciclagens (ver figura 3.2.5), fazendo assim aumentar também o valor da CQO.

A concentração de sulfuretos é notoriamente decrescente ao longo do processo de reciclagens dos banhos (figura 3.2.2). Isto deve-se ao facto de se adicionar sempre a mesma quantidade de sulfureto e sulfidrato de sódio em cada reciclagem, mas a quantidade de sulfuretos livre presente no sobrenadante do banho centrifugado que será reciclado, ser sempre menor ao longo de cada reciclagem, fazendo assim com que o seu valor diminua sempre.

Os valores das concentrações de sulfuretos antes de o banho ser centrifugado bem como após ser centrifugado são quase sobrepostos, o que leva a concluir que a centrifugação não remove sulfuretos, tal como se tinha anteriormente concluído (tabela 3.1.2).

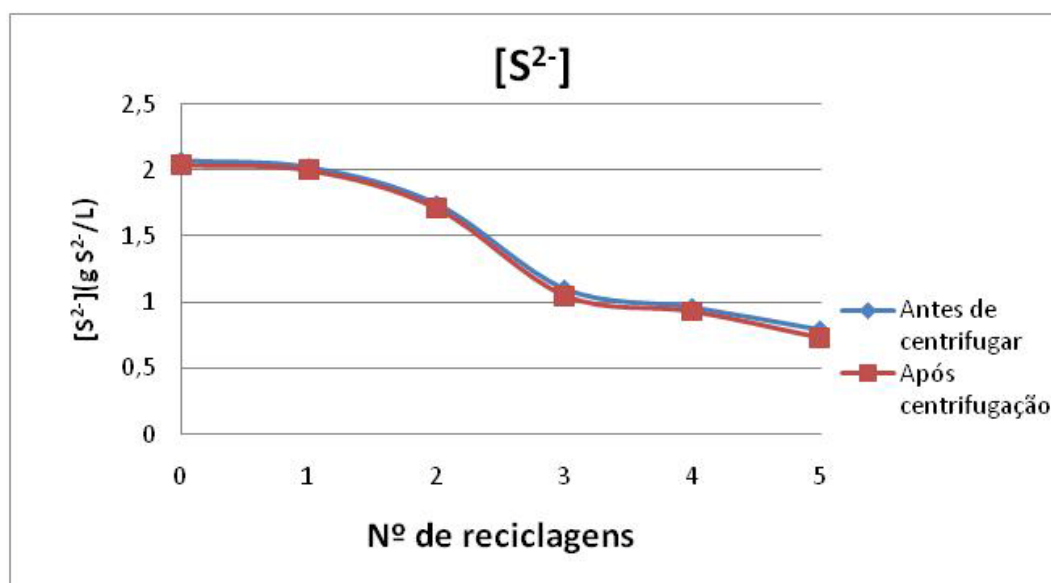


Figura 3.2.2: Evolução da concentração dos sulfuretos ao longo das 5 reciclagens fazendo a reciclagem por centrifugação.

O valor do pH é praticamente constante ao longo dos ensaios de reciclagem do banho (figura 3.2.3), tanto após a centrifugação como antes da centrifugação. O que leva a concluir que a centrifugação não aumenta nem diminui a alcalinidade do banho (tal como concluído anteriormente – ver tabela 3.1.2).

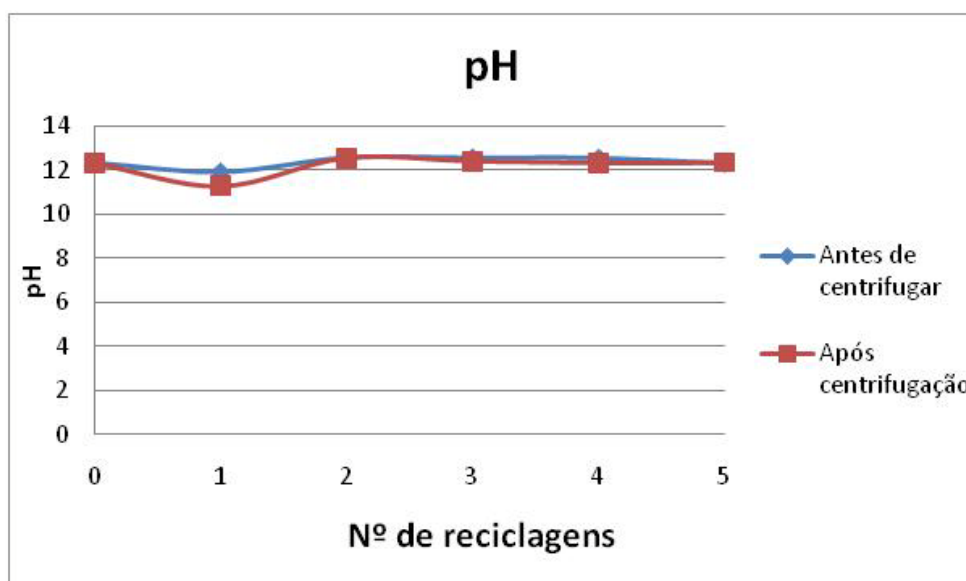


Figura 3.2.3: Evolução do pH ao longo das 5 reciclagens, fazendo a reciclagem por centrifugação.

Os valores da concentração dos SST no banho após centrifugação é praticamente constante (figura 3.2.4) o que leva a concluir que o processo de centrifugação é bastante eficaz, uma vez que não transitam SST do sobrenadante do banho centrifugado para o banho de caleiro seguinte.

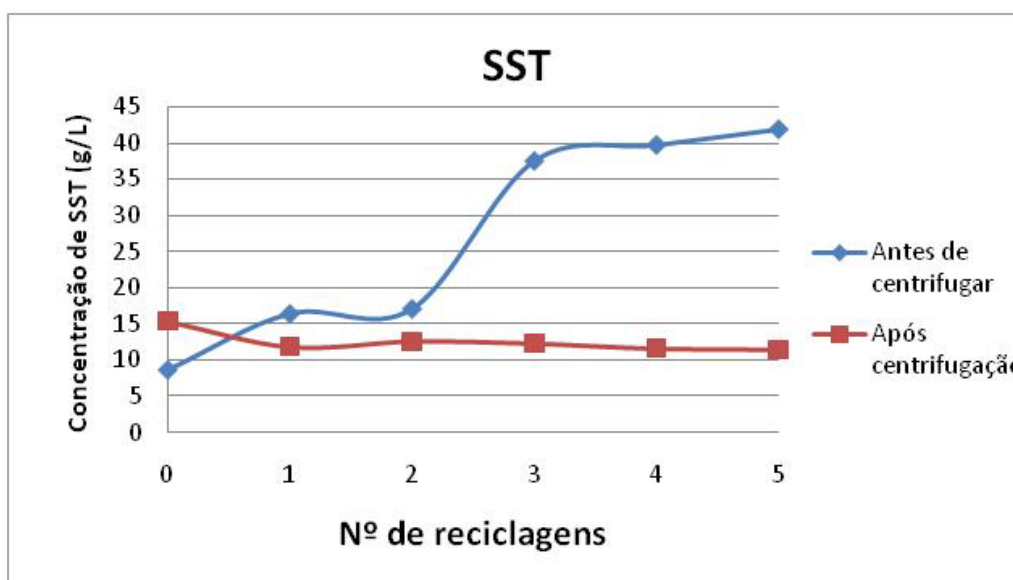


Figura 3.2.4: Evolução da concentração dos SST ao longo das 5 reciclagens, fazendo a reciclagem por centrifugação.

Quanto à concentração de SST no banho antes da centrifugação, esta vai aumentando talvez devido à diminuição progressiva da concentração de sulfureto ao longo

das sucessivas reciclagens, fazendo assim com que se dê a remoção mas não a completa hidrolisação do pêlo da pele.

Os valores da concentração dos SDT no sobrenadante do banho após a centrifugação aumentam à medida que aumenta o número de reciclagens. Isto possivelmente deve-se ao facto de a centrifugação não ser um processo muito eficaz na remoção dos SDT, transitando estes do sobrenadante do banho de caleiro centrifugado anterior para o banho de caleiro seguinte, fazendo aumentar constantemente o valor da concentração dos SDT nos ensaios seguintes (figura 3.2.5).

Os valores da concentração dos SDT antes de o banho ser centrifugado têm uma grande variação, aumentando numa primeira fase (ensaio branco ao ensaio 2) e diminuindo de seguida (ensaio 2 ao ensaio 4). Esta incoerência de valores pode ter sido causada pela dificuldade de filtração da solução, pois esta tinha um teor de SST muito elevado, fazendo com que alguma fase líquida da solução ficasse retida no filtro juntamente com a fase sólida, fazendo assim oscilar os valores.

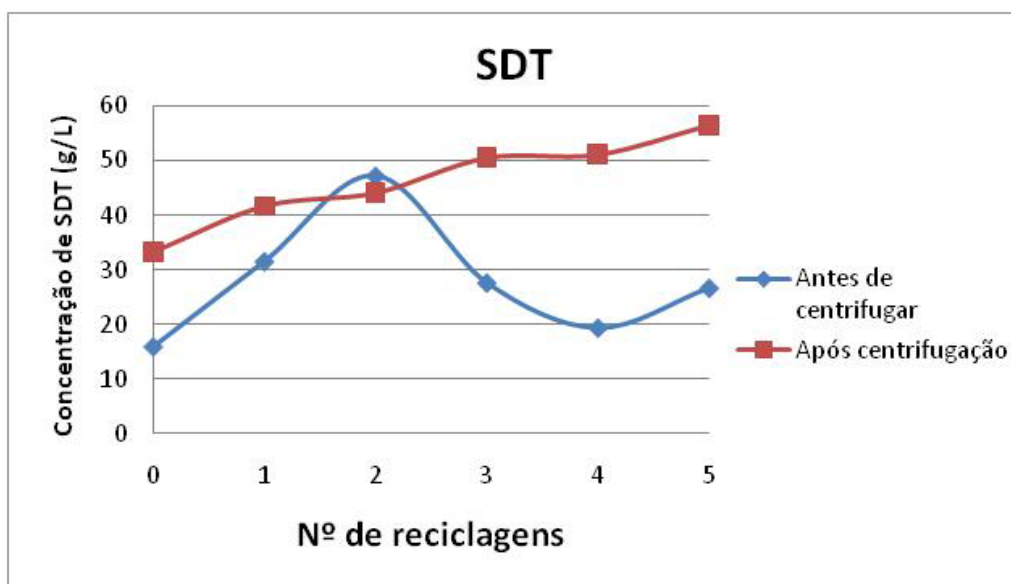


Figura 3.2.5: Evolução da concentração dos SDT ao longo das 5 reciclagens, fazendo a reciclagem por centrifugação.

3.3- Depilação da pele com reciclagem por ultrafiltração e destruição do pêlo

Depois de ser testada a reciclagem do banho de caleiro através do processo de centrifugação para a sua purificação, fez-se o mesmo tipo de ensaios mas, desta vez a purificação do banho foi feita usando o processo de ultrafiltração.

A ultrafiltração foi efectuada a um caudal de 500 l/hora e à temperatura ambiente (cerca de 20 °C). Não foi possível estudar o efeito da variação do caudal na eficiência da ultrafiltração, porque a unidade de ultrafiltração só estava preparada para trabalhar com o caudal máximo (caudal usado). O processo de ultrafiltração era parado quando se obtinha 400% (w/w) (% relativa à massa de pele) de permeado que se adicionava então ao banho caleiro, fazendo este processo sucessivamente até se obter as 5 reciclagens. Nos gráficos 3.3.1, 3.3.2, 3.3.3, 3.3.4 e 3.3.5 é possível observar as evoluções da CQO, $[S^{2-}]$, pH, SST e SDT.

Os valores da concentração de CQO após a ultrafiltração dos banhos têm apenas um ligeiro aumento, podendo quase dizer-se que a CQO é constante (figura 3.3.1), o que leva a concluir que a ultrafiltração remove de uma forma muito eficaz a matéria orgânica do banho, fazendo com que não transite matéria orgânica do permeado do banho de caleiro anterior para o banho de caleiro seguinte. Os valores da concentração de CQO antes de os banhos serem submetidos a ultrafiltração, aumenta ao longo das reciclagens, talvez devido ao facto de haver um ligeiro aumento dos sólidos dissolvidos totais tal como aconteceu no processo de reciclagem por centrifugação.

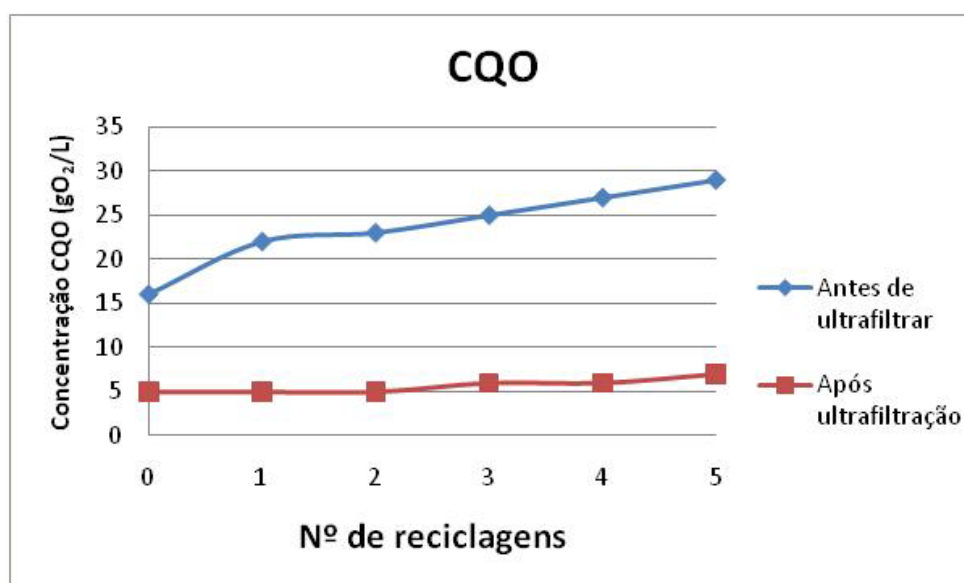


Figura 3.3.1: Evolução da CQO ao longo das 5 reciclagens, fazendo a reciclagem por ultrafiltração.

Os valores das concentrações de sulfureto no banho antes da ultrafiltração, assim como os valores das concentrações de sulfureto no permeado obtido após a ultrafiltração dos banhos vai decrescendo ao longo dos ensaios, a explicação para tal facto já foi referida anteriormente no comentário referente ao gráfico 3.2.2.

Os valores da concentração de sulfuretos referente ao banho antes de se submeter à ultrafiltração são valores muito mais elevados relativamente aos valores obtidos no permeado após ultrafiltração, porque a ultrafiltração poderá remover algum teor de sulfuretos, mas principalmente dever-se-á à dificuldade de remoção da água presente no sistema de ultrafiltração aquando da sua regeneração, fazendo assim com que o banho fique mais diluído.

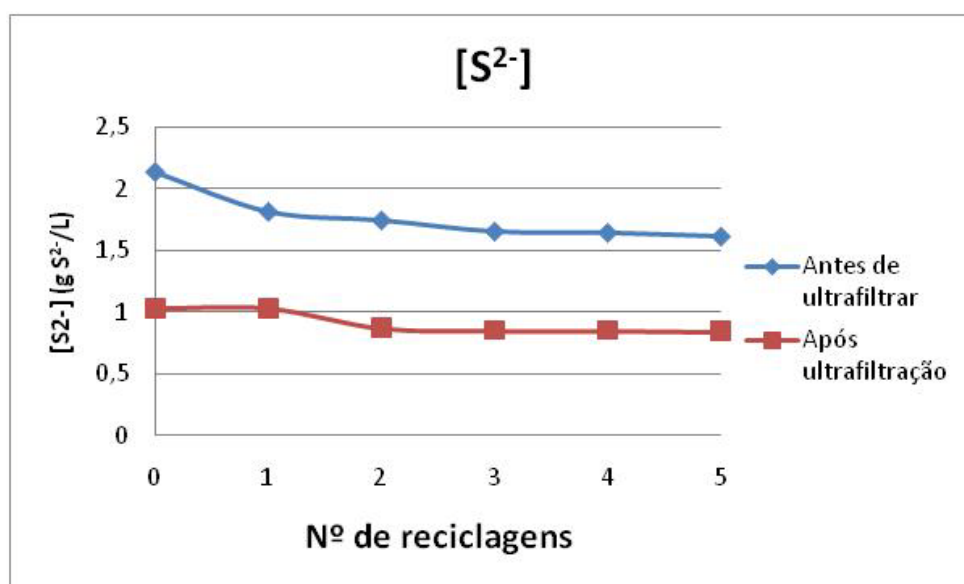


Figura 3.3.2: Evolução da concentração dos sulfuretos ao longo das 5 reciclagens, fazendo a reciclagem por ultrafiltração.

O valor do pH é praticamente constante ao longo dos ensaios tanto antes como após a ultrafiltração (figura 3.3.3). O que leva a concluir que a ultrafiltração, tal como a centrifugação, não aumenta nem diminui a alcalinidade do banho como já foi referido no comentário à figura 3.2.3.

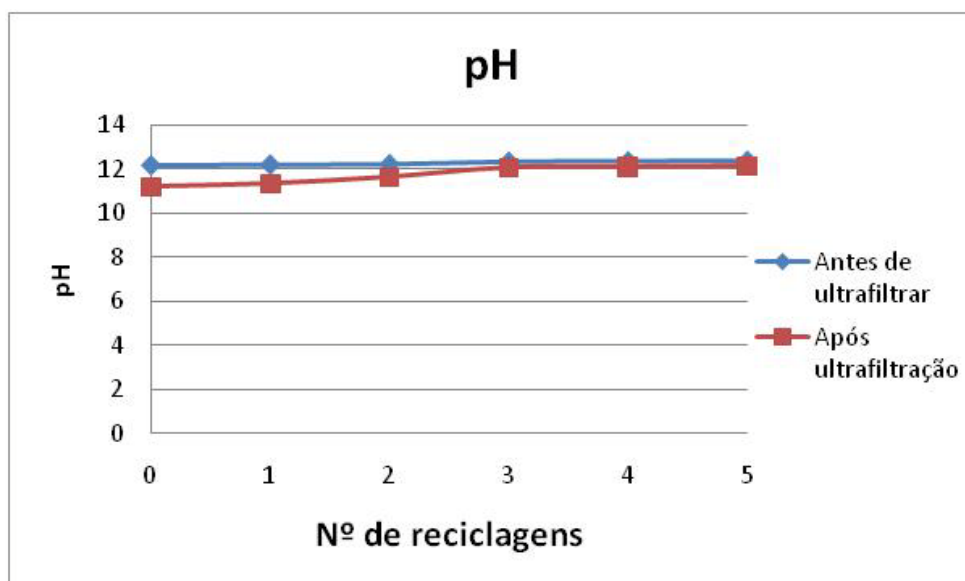


Figura 3.3.3: Evolução do pH ao longo das 5 reciclagens fazendo a reciclagem por ultrafiltração.

Os valores da concentração de SST no banho de caleiro antes da ultrafiltração são superiores aos valores da concentração de SST no permeado do banho de caleiro após a ultrafiltração (figura 3.3.4). Este resultado evidencia a boa remoção dos SST por parte do sistema de ultrafiltração. Os valores de concentração de SST nos banhos de caleiro e nos permeados são praticamente constantes, o que demonstra ainda mais a boa remoção por parte da ultrafiltração, pois impede que os SST do permeado vão aumentar os SST no banho de caleiro seguinte e assim sucessivamente.

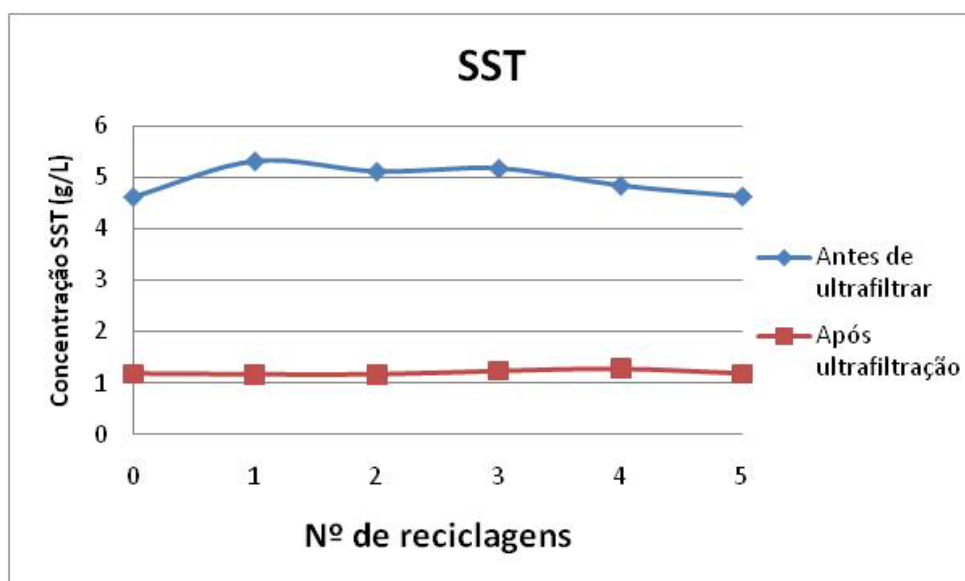


Figura 3.3.4: Evolução da concentração dos SST ao longo das 5 reciclagens, fazendo a reciclagem por ultrafiltração.

Os valores concentração de SDT no banho antes de ser ultrafiltrado são superiores aos obtidos no permeado obtido após a ultrafiltração. Isto demonstra que há uma boa remoção de SDT por parte do sistema de ultrafiltração. A concentração de SDT no banho antes de ser ultrafiltrado e no permeado obtido após a ultrafiltração é praticamente constante e a explicação é semelhante à que foi descrita no comentário ao gráfico 3.2.5.

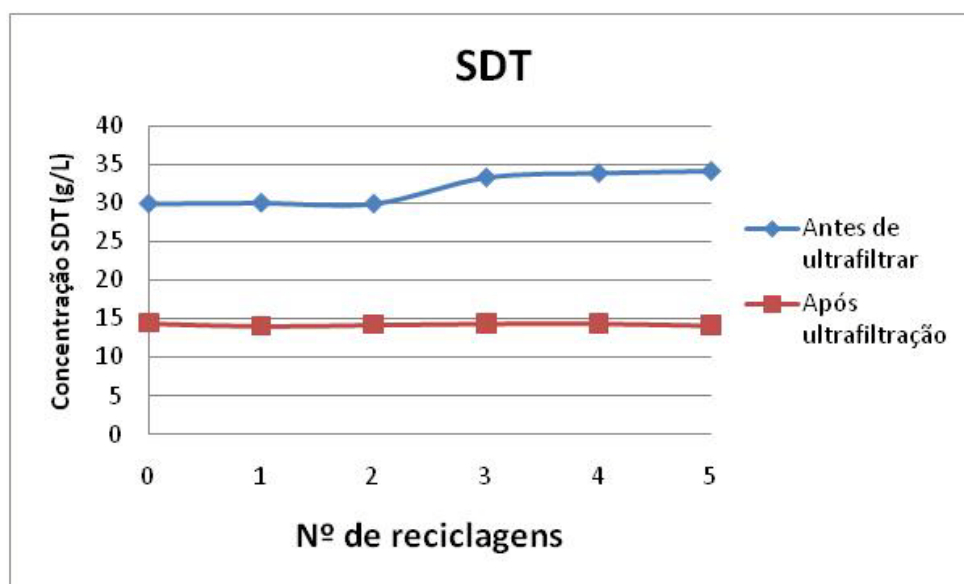


Figura 3.3.5: Evolução da concentração dos SDT ao longo das 5 reciclagens, fazendo a reciclagem por ultrafiltração.

3.4-Ensaio para a optimização da imunização do pêlo utilizando a cal como agente de imunização

Os resultados da imunização seguida da remoção do pêlo estão representados na tabela 3.4.1. Efectuaram-se as imunizações da pele fazendo variar o tempo de imunização para um intervalo entre 0,5 e 3 horas e de seguida procedeu-se ao banho caleiro (condições iguais para todos os ensaios). Foi testada assim a facilidade com que era possível remover os pêlos da pele.

Foram também analisados ao microscópio electrónico de varrimento (MEV) os pêlos imunizados e a pele de cabra, para se observar o estado de conservação ou destruição dos pêlos e também a remoção dos pêlos da pele.

Este estudo foi feito para se tentar optimizar o processo de imunização descobrindo as melhores condições de acordo com o objectivo do processo.

Tabela 3.4.1: Resultados da facilidade de remoção dos pêlos da pele após a imunização, variando o tempo de imunização entre 0,5-3 horas e a % de cal entre 1,5 e 3,0%.

% de cal usada	Duração	[S ²]	pH	Remoção
1,5 % de cal	30 Minutos	1,48	12,35	***
	1 Hora	1,58	12,41	****
	2 Horas	1,52	12,39	*
	3 Horas	1,43	12,42	*
3,0 % de cal	30 Minutos	1,6	12,26	**
	1 Hora	1,29	12,30	*
	2 Horas	1,67	12,40	*
	3 Horas	2,00	12,43	*

**** Remoção Excelente; *** Boa Remoção; ** Difícil remoção; * Remoção muito difícil

O ensaio em que se deu mais facilmente a remoção do pêlo da pele foi para o período de imunização de uma hora e para uma percentagem de cal relativamente à massa de pele de 1,5% (w/w). A explicação para o resultado deve-se ao facto de que para um tempo inferior (30 minutos) e uma percentagem de cal de 1,5% (w/w), a reacção da cal com o pêlo ainda não se ter dado em toda a sua extensão, fazendo assim com que o caule do pêlo não tenha sido totalmente imunizado (formação da liantonina), o que é perfeitamente visível na figura 3.4.2. Para períodos superiores a uma hora e percentagens de cal de 1,5 % (w/w), o tempo de reacção da cal com o pêlo é muito elevado, fazendo com que até a raiz

do pêlo seja imunizada tornando difícil a sua remoção, podendo observar-se nas figuras 3.4.3, e 3.4.4 que o pêlo se encontra bem imunizado.

Para uma percentagem de cal de 3% (w/w), e para um tempo igual ou superior a 30 minutos, a remoção do pêlo é muito difícil. Devido à elevada concentração de cal, o pêlo é totalmente imunizado (inclusive a raiz), não reagindo tão extensivamente os sulfuretos com a raiz do pêlo, daí a dificuldade de remoção deste da pele. Na figura 3.4.1 pode observar-se que o pêlo se encontra imunizado pela acção da cal que se depositou na sua superfície.

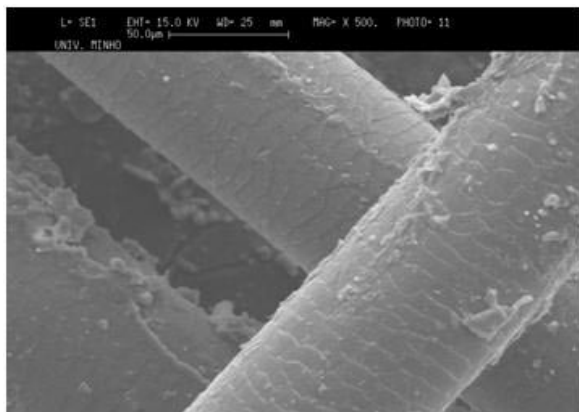


Figura 3.4.1: Fotografia do pêlo de cabra após 30 minutos de imunização com 3% de cal ao microscópio electrónico de varrimento à escala 1:500.

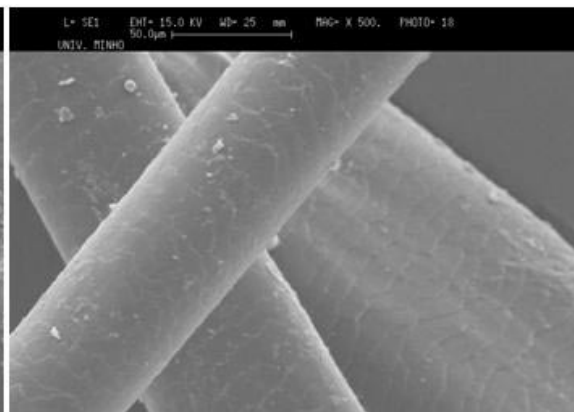


Figura 3.4.2: Fotografia do pêlo de cabra após 30 minutos de imunização com 1,5% de cal ao microscópio electrónico de varrimento à escala 1:500.

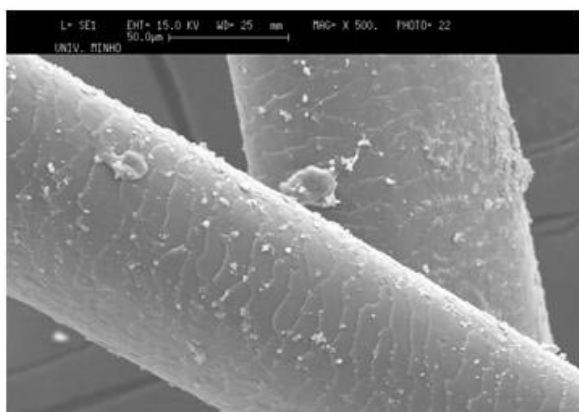


Figura 3.4.3: Fotografia do pêlo de cabra após uma hora de imunização com 1,5% de cal ao microscópio electrónico de varrimento à escala 1:500.

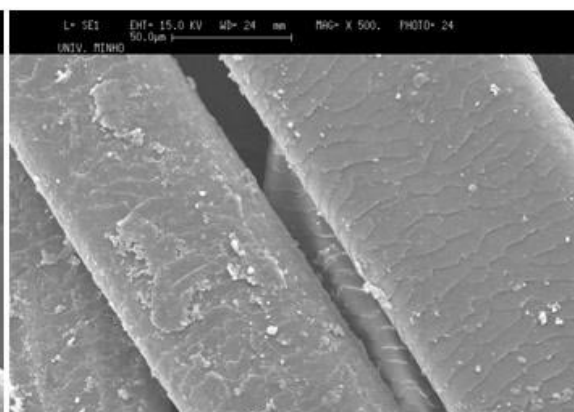


Figura 3.4.4: Fotografia do pêlo de cabra após duas horas de imunização com 1,5% de cal ao microscópio electrónico de varrimento à escala 1:500.

É de salientar que através da microscopia electrónica de varrimento (MEV) percebe-se que no processo de imunização de 30 minutos seguida do caleiro, tanto com 1,5% (w/w) como com 3,0% (w/w) de cal o pêlo é danificado pela acção dos sulfuretos (figura 3.4.5 e 3.4.6), enquanto que na imunização com a duração de uma e duas horas usando 1,5% (w/w) de cal e seguida do caleiro a destruição do pêlo é muito menor relativamente às anteriores (figura 3.4.7 e 3.4.8).

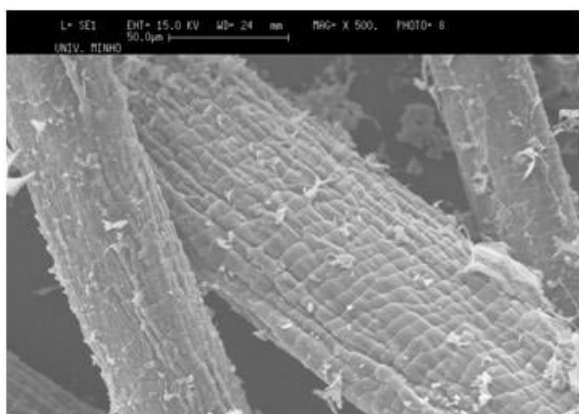


Figura 3.4.5 : Fotografia do pêlo de cabra após 30 minutos de imunização com 3,0% de cal seguido de banho caleiro ao microscópio electrónico de varrimento à escala 1:500.

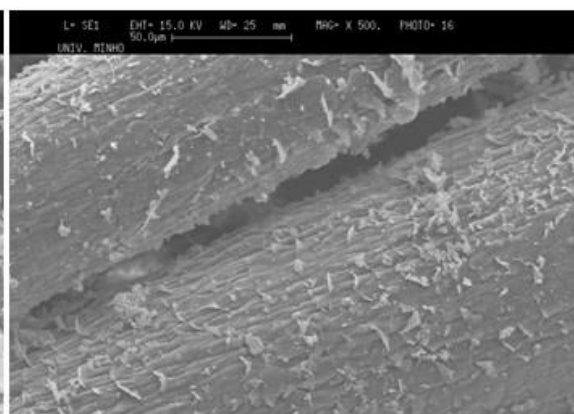


Figura 3.4.6 : Fotografia do pêlo de cabra após 30 minutos de imunização com 1,5% de cal seguido de banho caleiro ao microscópio electrónico de varrimento à escala 1:500.

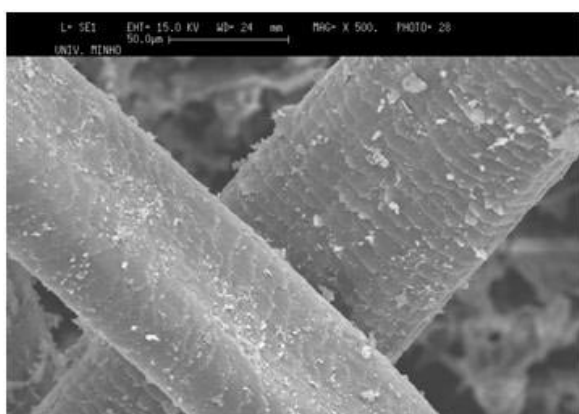


Figura 3.4.7: Fotografia do pêlo de cabra após uma hora de imunização com 1,5% de cal seguido de banho caleiro ao microscópio electrónico de varrimento à escala 1:500.

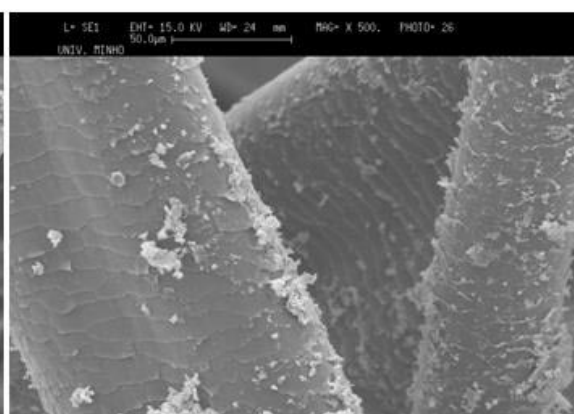


Figura 3.4.8 : Fotografia do pêlo de cabra após duas horas de imunização com 1,5% de cal seguido de banho caleiro ao microscópio electrónico de varrimento à escala 1:500.

Com a ajuda do MEV foi também possível observar a boa depilação da pele. Na figura 3.4.9 podemos observar a pele em bruto após ser salgada e na figura 3.4.10 podemos ver que não há qualquer pêlo na pele depilada. A figura 3.4.11 mostra um folículo desprovido do pêlo uma vez que este se encontra vazio devido ao banho de caleiro.

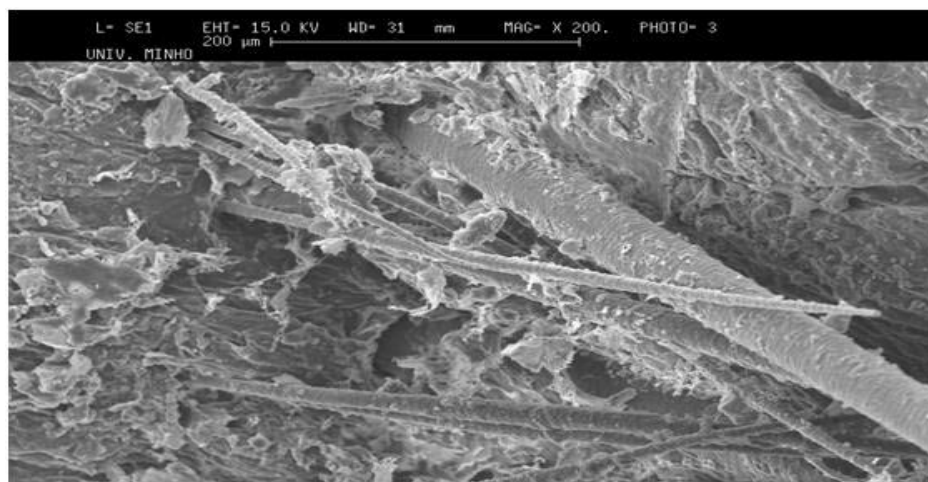


Figura 3.4.9: Fotografia da pele de cabra salgada vista ao microscópio electrónico de varrimento à escala 1:200.

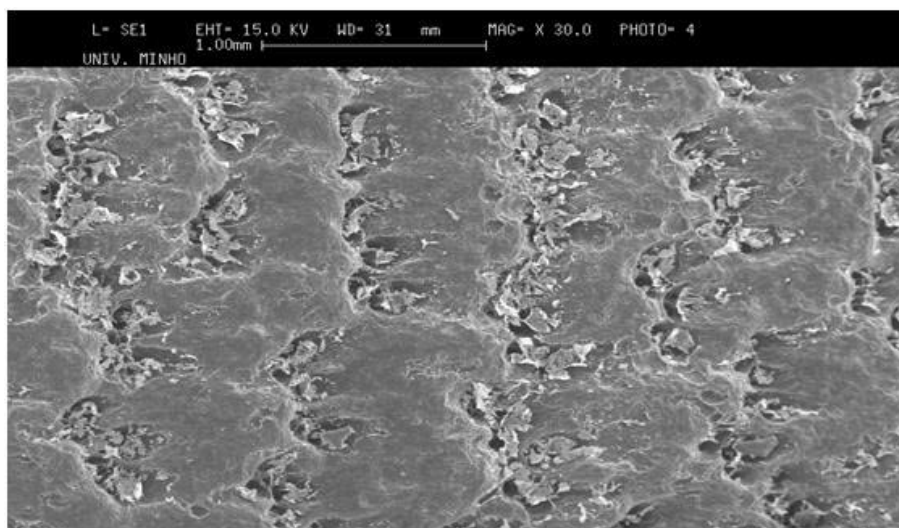


Figura 3.4.10: Fotografia da pele de cabra após os processos de imunização e caleiro vista ao microscópio electrónico de varrimento à escala 1:30.

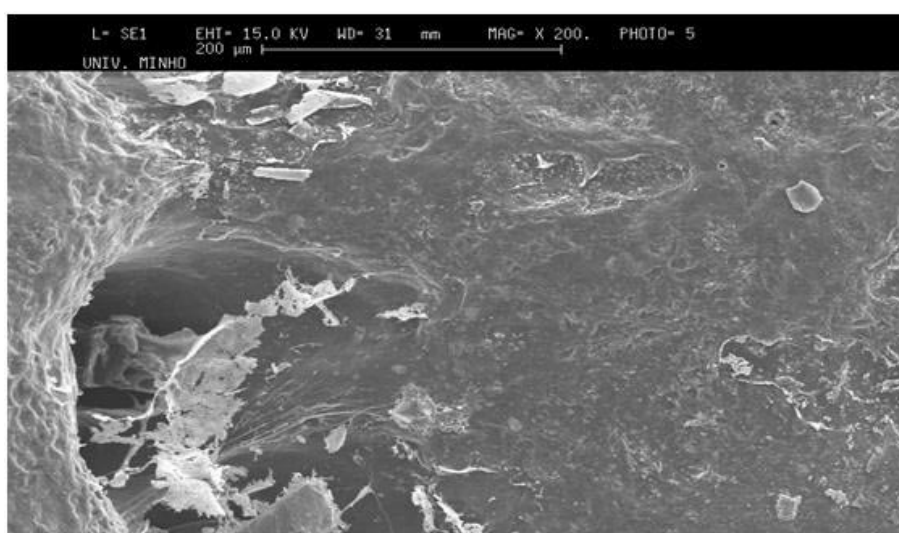


Figura3.4.11: Fotografia da pele de cabra após os processos de imunização e caleiro, vista ao microscópio electrónico de varrimento à escala 1:200.

Após a análise dos resultados dos ensaios de imunização, decidiu-se optar pelo processo de imunização de uma hora de duração e usando 1,5% (w/w) de cal para a depilação com recuperação do pêlo, porque através deste processo a remoção do pêlo é extremamente fácil, não danifica o pêlo, ambientalmente é mas ecológico e económico pois usa menos cal, e torna-se um processo rápido pois só necessita de uma hora para a imunização.

3.5-Depilação da pele com reciclagem por ultrafiltração e recuperação do pêlo aproveitando o banho de imunização

Como já foi referido no capítulo de **métodos e materiais**, para se estudar a depilação sem destruição do pêlo reciclando os banhos por ultrafiltração, escolheu-se o método que permitiu efectuar uma boa depilação e que gastou a quantidade mínima de sulfuretos possível. De acordo com este critério, escolheu-se o processo que permitiu uma redução do teor de sulfuretos em 25% garantindo uma depilação e conservação do pêlo em boas condições.

No processo em causa, o banho de imunização é aproveitado e integrado no banho caleiro, o que quer dizer que a enzima está presente durante todo o processo de imunização assim como no processo de depilação (caleiro), facilitando assim a remoção do pêlo devido ao facto de esta ser responsável pelo alargamento dos poros da pele.

No gráfico 3.5.1 é possível observar que os valores de CQO aumentam à medida que aumenta o número de reciclagens, tanto no banho antes como no permeado obtido após a ultrafiltração. Estes valores vão aumentando, uma vez que também aumentam os SDT (figura 3.5.5), fazendo os valores de CQO aumentar. A partir da terceira reciclagem os valores tendem a estabilizar, talvez devido à saturação da solução, tornando então mais difícil a dissolução dos sólidos na solução. A diferença de valores de CQO entre os banhos antes da ultrafiltração e após a ultrafiltração será devida ao processo de ultrafiltração que remove a matéria orgânica e também devido à presença de água no sistema de ultrafiltração que diluiu o permeado do banho caleiro que se ultrafiltrou.

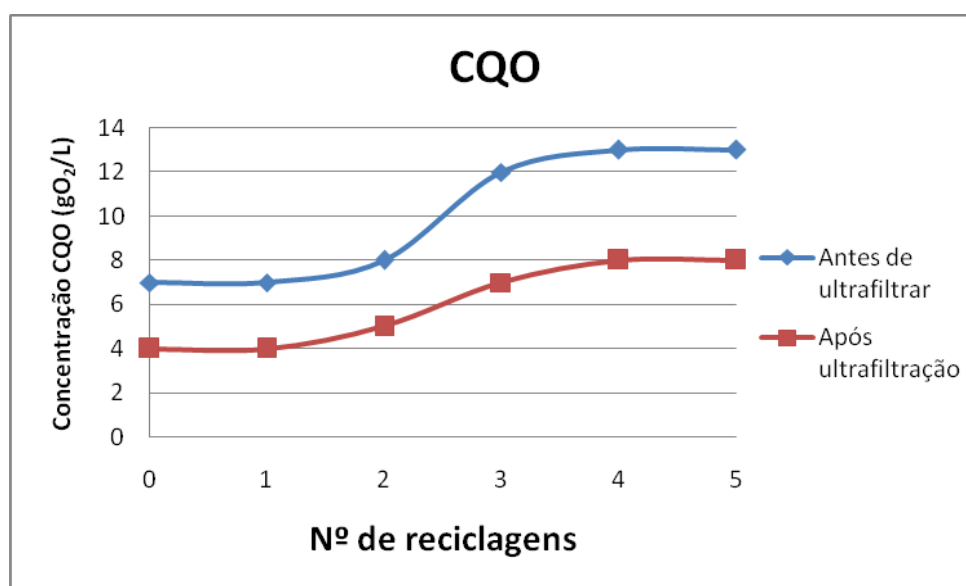


Figura 3.5.1: Evolução da concentração de CQO ao longo das 5 reciclagens, fazendo a reciclagem por ultrafiltração, com recuperação do pêlo e aproveitando a água da imunização.

No gráfico 3.5.2 é visível um decréscimo na concentração de sulfuretos à medida que aumenta o número de reciclagens. Isto deve-se ao facto de se adicionar sempre a mesma quantidade de sulfureto e sulfidrato de sódio em cada reciclagem, mas a quantidade de sulfuretos livres presente no permeado do banho ultrafiltrado que será reciclado, ser sempre menor ao longo de cada reciclagem.

Os valores da concentração de sulfuretos ao longo das reciclagens, antes de os banhos serem ultrafiltrados apresentam valores ligeiramente superiores em relação aos valores no permeado obtido após os banhos serem ultrafiltrados, o que leva a concluir que a ultrafiltração pode remover alguns sulfuretos ou que também o facto do sistema de ultrafiltração conter água ainda no seu interior faz diluir a concentração de sulfuretos no permeado.

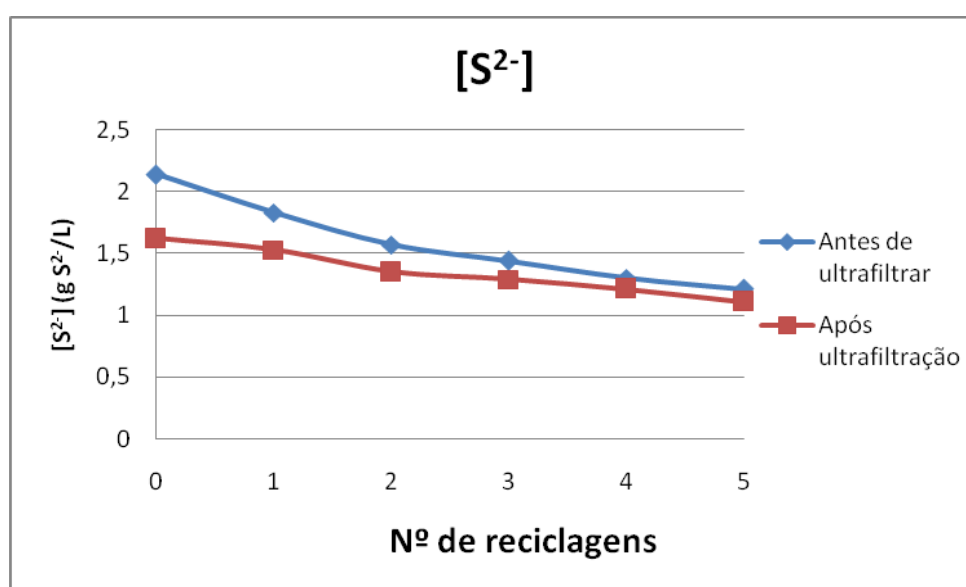


Figura 3.5.2: Evolução da concentração dos sulfuretos ao longo das 5 reciclagens, fazendo a reciclagem por ultrafiltração, com recuperação do pêlo e aproveitando a água da imunização.

O gráfico da figura 3.5.3 representa a evolução do pH ao longo das reciclagens sendo possível observar que, tanto os valores pH antes de os banhos serem ultrafiltrados como no permeado obtido após serem ultrafiltrados, são praticamente constantes, daí se pode concluir que a ultrafiltração não diminui ou aumenta o valor da alcalinidade do banho.

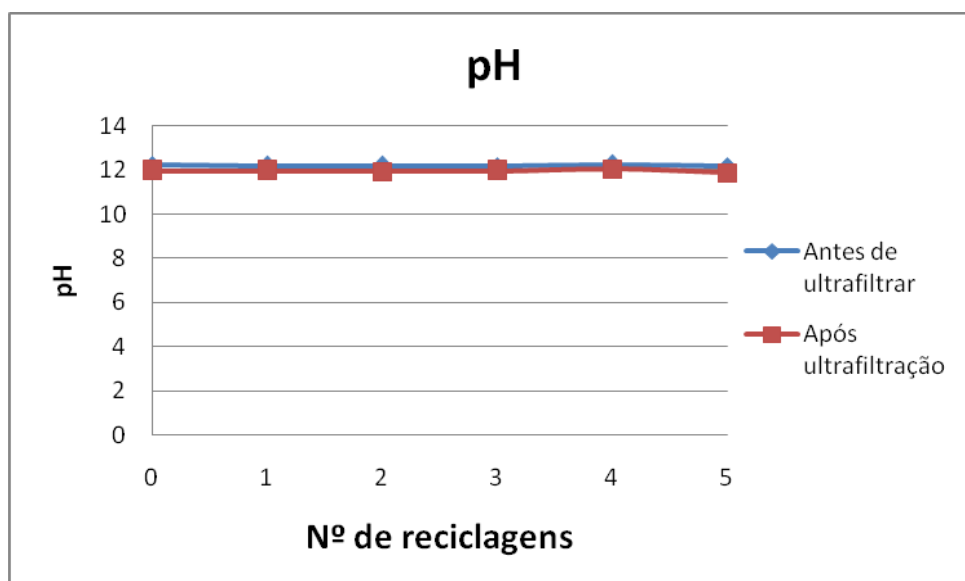


Figura 3.5.3: Evolução do pH ao longo das 5 reciclagens, fazendo a reciclagem por ultrafiltração, com recuperação do pêlo e aproveitando a água da imunização.

O gráfico 3.5.4 representa os valores da concentração dos SST nos banhos, tanto antes como após a ultrafiltração podendo concluir-se que estes são praticamente constantes. Os valores da concentração dos SST no banho antes da ultrafiltração, são muito mais elevados do que os valores no permeado obtido após a ultrafiltração, do que se pode concluir que o sistema de ultrafiltração remove com grande eficácia os SST.

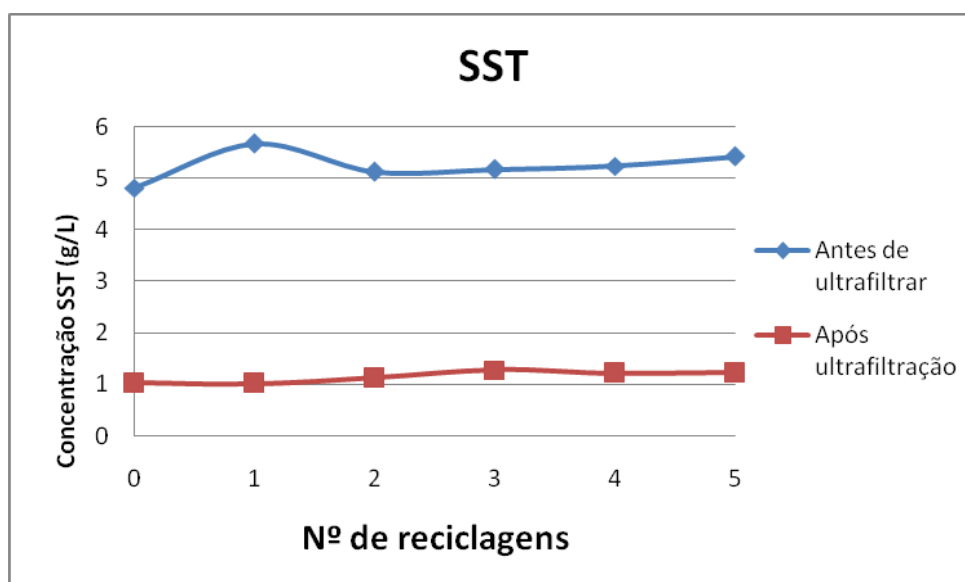


Figura 3.5.4: Evolução da concentração dos SST ao longo das 5 reciclagens, fazendo a reciclagem por ultrafiltração, com recuperação do pêlo e aproveitando a água da imunização.

Os valores da concentração dos SDT no banho antes da ultrafiltração são mais elevados que os valores no permeado obtido após a ultrafiltração (figura 3.5.5), o que leva a

concluir que o processo tem uma boa remoção de SDT. As concentrações de SDT têm tendência a aumentar, porque poderá não estar a haver uma remoção total ou parcial dos SDT e por isso os SDT do permeado do banho anterior vão ser adicionados no banho de caleiro seguinte, fazendo assim aumentar os valores dos SDT, o que faz com que as duas curvas aumentem sempre até estabilizarem devido à solução (banho) estar saturada.

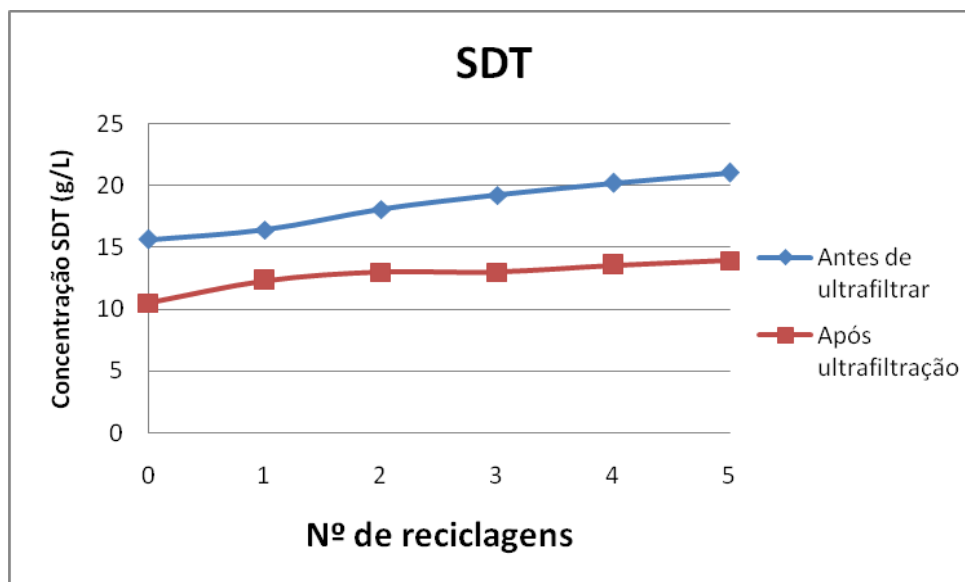


Figura 3.5.5: Evolução da concentração dos SDT ao longo das 5 reciclagens, fazendo a reciclagem por ultrafiltração, com recuperação do pêlo e aproveitando a água da imunização.

O processo de reciclagem do banho de caleiro com recuperação do pêlo tem como principal objectivo relativamente à reciclagem do banho de caleiro com destruição do pêlo, uma menor contaminação do banho com o pêlo, diminuindo assim os SST, SDT e CQO, sendo que o pêlo pode ser valorizado e transformado em fertilizante agrícola.

No seguimento do processo determinou-se a massa de pêlo (g) que era possível remover da pele em cada ensaio. Fez-se então um gráfico que nos apresenta a razão entre a massa de pêlo seco (g) e a massa de pele (g) (figura 3.5.6) tem resultados muito diferentes para os 6 ensaios (ensaios relativos ao ponto 3.5). Não se vislumbra qualquer relação entre os valores porque a pele de cabra estudada assim como todas as peles são estruturas muito heterogéneas e um bocado de pele pode ter mais carne e menos pêlo, sendo que o contrario também acontece. O que se pretende com estes valores é calcular um intervalo ou um valor médio para esta razão. A percentagem média desta razão é de 9,58% (w/w) sendo que o intervalo desta razão se situa entre 6,35-13,63%.

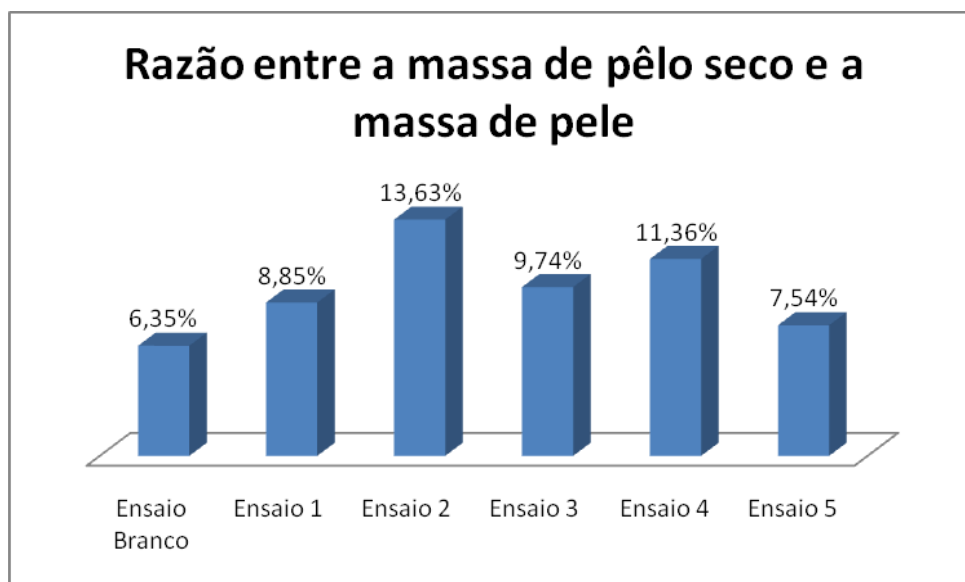


Figura 3.5.6: Razão entre a massa de pêlo seco e a massa de pele para os 6 ensaios da reciclagem.

3.6-Depilação da pele com reciclagem por ultrafiltração e recuperação do pêlo rejeitando o banho de imunização

Nos ensaios efectuados para este estudo, o banho de imunização foi rejeitado, não constituindo parte integrante do banho de caleiro. A enzima que continha o banho de imunização não prosseguiu para o banho caleiro, o que veio a originar resultados diferentes dos obtidos quando o banho de imunização era aproveitado, como poderemos ver nos gráficos abaixo representados, pois a enzima como já anteriormente foi referido, ajuda a alargar os poros da pele, facilitando a remoção do pêlo.

No gráfico 3.6.1 pode ver-se que, no permeado obtido após a ultrafiltração do banho de caleiro, há uma descida dos valores da CQO relativamente aos valores de CQO nos banhos antes da ultrafiltração. Como já foi referido anteriormente, isto deve-se à remoção da matéria orgânica e talvez à água presente no sistema de UF que dilui a solução de permeado.

Os valores da CQO no banho antes da ultrafiltração tendem a aumentar, assim como os valores da CQO no permeado após a ultrafiltração do banho, com excepção do ensaio 4, que diminui, talvez devido a erros experimentais. O facto do aumento da CQO em ambos os banhos (bruto e permeado) pode ser explicado devido à remoção incompleta dos SDT na ultrafiltração, o que levará a um aumento da CQO de ensaio para ensaio, estabilizando apenas quando o banho ficar saturado.

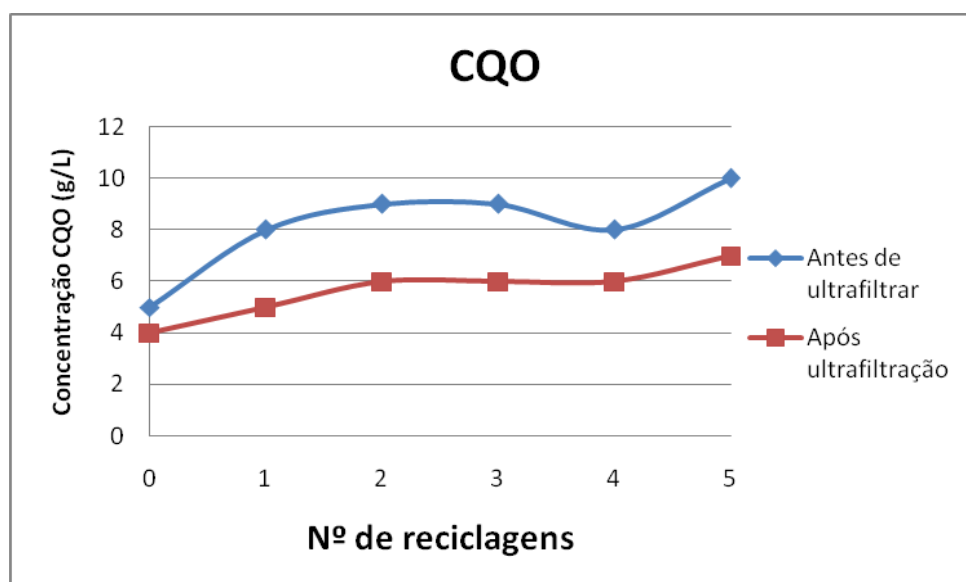


Figura 3.6.1: Evolução da CQO ao longo das 5 reciclagens fazendo a reciclagem por ultrafiltração, com recuperação do pêlo e rejeitando a água da imunização.

Quanto à concentração de sulfuretos, há um decréscimo do seu valor à medida que aumenta o número de reciclagens, tanto nos banhos antes como depois da ultrafiltração (figura 3.6.2). Este facto já foi explicado no gráfico 3.2.2.

Os valores da concentração de sulfuretos nos banhos antes da ultrafiltração são ligeiramente superiores aos valores da concentração de sulfuretos nos permeados obtidos após ultrafiltração dos banhos. O fenómeno ocorrido encontra-se justificado no comentário ao gráfico da figura 3.3.2.

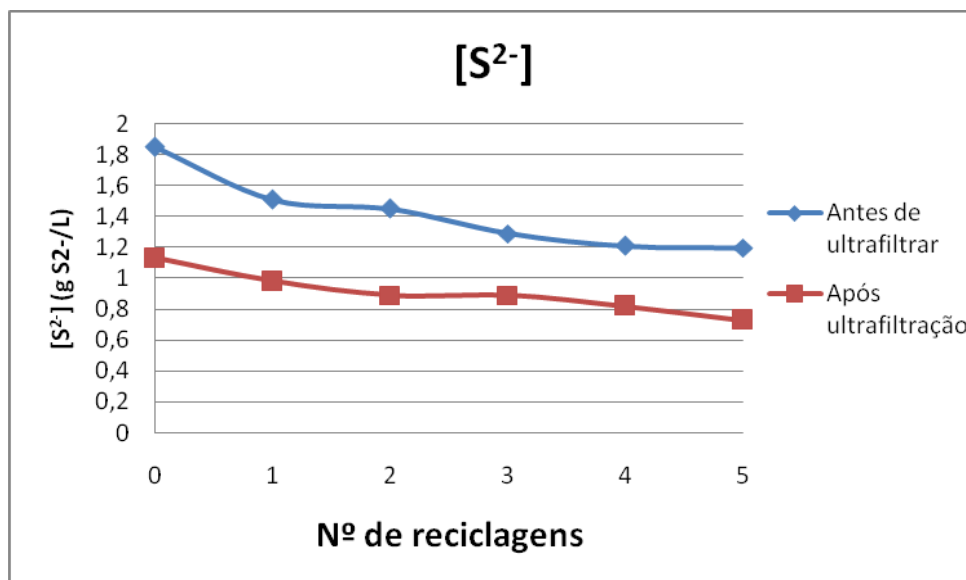


Figura 3.6.2: Evolução da concentração dos sulfuretos ao longo das 5 reciclagens fazendo a reciclagem por ultrafiltração, com recuperação do pêlo e rejeitando a água da imunização.

Os valores de pH tanto no banho antes como no permeado obtido após ultrafiltração (figura 3.6.3), são praticamente constantes ao longo das reciclagens, daí concluir-se que a ultrafiltração não faz variar o valor da alcalinidade do banho.

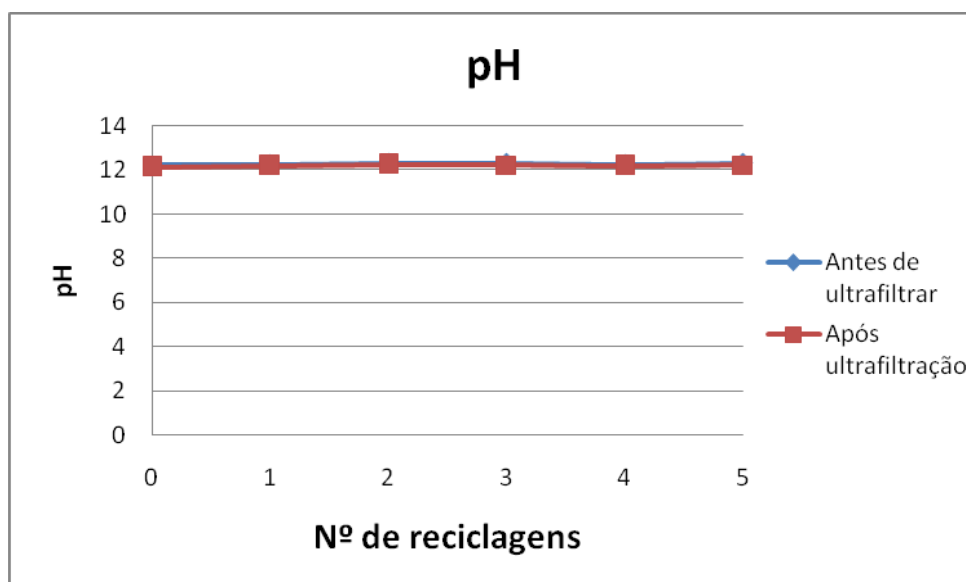


Figura 3.6.3: Evolução do pH ao longo das 5 reciclagens fazendo a reciclagem por ultrafiltração, com recuperação do pêlo e rejeitando a água da imunização.

Os valores da concentração dos SST tanto no banho como no permeado obtido após a ultrafiltração do banho, têm tendência a aumentar (figura 3.6.4), sendo de referir que o terceiro ensaio do banho antes da ultrafiltração parece apresentar um valor menor do que o esperado, talvez devido a erros experimentais na determinação da concentração dos SST. Os valores da concentração dos SST nos banhos antes da ultrafiltração, são muito mais elevados do que os valores nos permeados obtidos após a ultrafiltração, donde se pode concluir que o sistema de ultrafiltração remove com grande eficácia os SST.

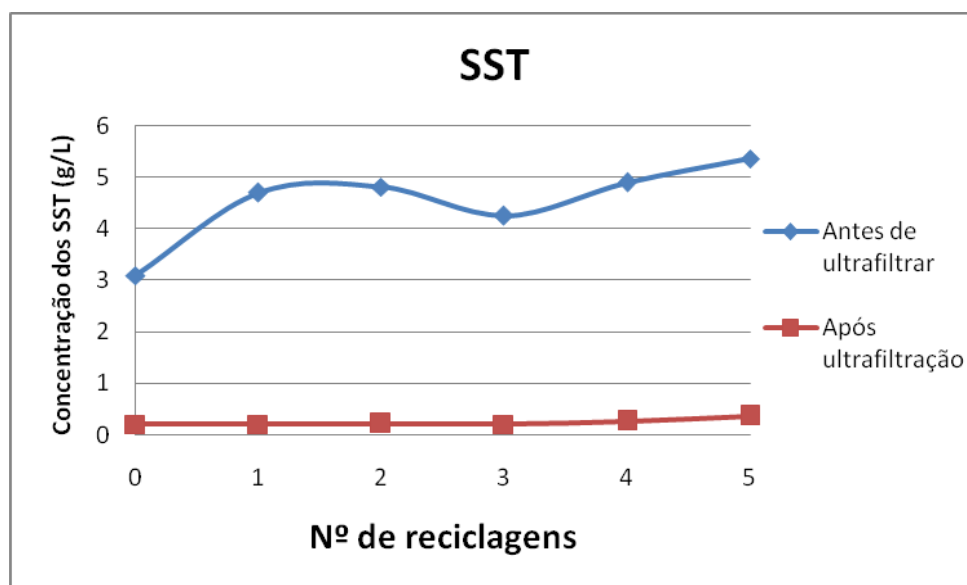


Figura 3.6.4: Evolução da concentração dos SST ao longo das 5 reciclagens, fazendo a reciclagem por ultrafiltração, com recuperação do pêlo e rejeitando a água da imunização.

Os valores da concentração dos SDT aumentam ligeiramente até ao terceiro ensaio e depois estabilizam. Isto passa-se tanto nos banhos antes como nos permeados após a ultrafiltração do banho (figura 3.6.5). Isto deve-se à talvez ao facto de, a partir do terceiro ensaio haver uma saturação de SDT na solução.

Existe uma diferença nos valores das concentrações nos banhos antes e após a ultrafiltração, uma vez que os valores no banho antes da ultrafiltração são bastante maiores que os valores nos permeados após a ultrafiltração, isto deve-se à boa remoção dos SDT por parte do sistema de ultrafiltração e também à possível contenção de água por parte do sistema de ultrafiltração, fazendo diluir os banhos.

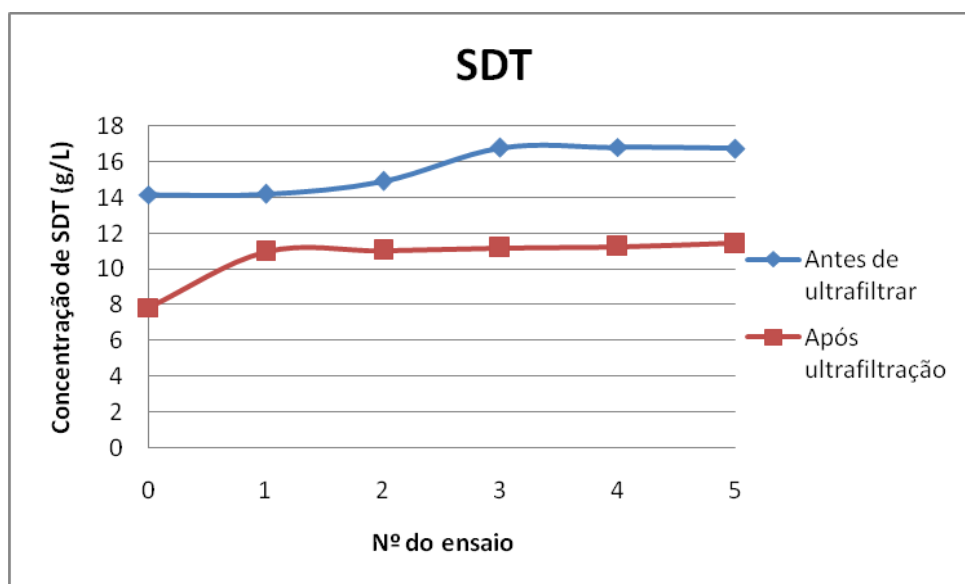


Figura 3.6.5: Evolução da concentração dos SDT ao longo das 5 reciclagens, fazendo a reciclagem por ultrafiltração, com recuperação do pêlo e rejeitando a água da imunização.

Tal como já foi referido no ponto anterior pelas mesmas razões, fez-se também um gráfico para a depilação da pele com reciclagem por ultrafiltração e recuperação do pêlo rejeitando o banho de imunização.

O gráfico 3.6.6, que nos apresenta a razão entre a massa de pêlo seco (g) e a massa de pele (g), tem resultados muito diferentes para todos os ensaios, tal como o gráfico 3.5.6 anteriormente apresentado (ensaios referentes ao ponto 3.5). Não se vislumbra qualquer relação entre os valores da razão pêlo seco/pele, tal como já foi explicado para o gráfico da figura 3.5.6. O que se pretende com estes valores é determinar um intervalo ou um valor médio para esta razão. A percentagem média desta razão é de 9,07% (w/w) sendo que o intervalo desta razão se situa entre 7,08-13,19%. O valor médio é idêntico ao valor calculado quando o banho de imunização era aproveitado.

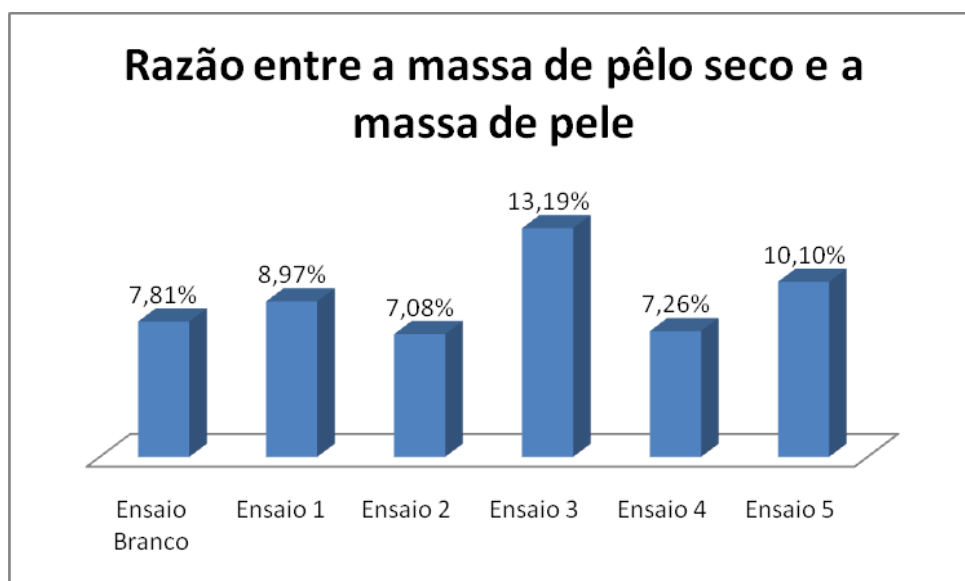


Figura 3.6.6: Razão entre a massa de pêlo seco e a massa de pele para os 6 ensaios da reciclagem.

4-Balanço material aos processos

De seguida procede-se ao balanço material para os vários processos assumindo uma produção diária de entrada ao molho é de 4 ton/dia de pele caprina.

4.1-Processo Clássico de banho de caleiro

O processo clássico é o processo descrito anteriormente, definido com o apoio da empresa Curtumes Fabrício, Lda, em que depois de se fazer o molho e o remolho das peles se procede ao banho caleiro adicionando os reagentes necessários para a depilação já mencionados no capítulo **métodos e materiais**, assim como a água necessária (20 m³/dia).

Procede-se então à depilação com destruição de pêlo, resultando daí as peles depiladas, assim como o respectivo banho de caleiro.

Considerou-se por aproximação que o volume de banho caleiro seria de 20 m³/dia, ou seja, igual ao volume de água introduzido para o banho, uma vez que embora contendo os reagentes do banho dissolvidos e também alguns SDT e SST resultantes da depilação da pele o volume não aumentaria significativamente.

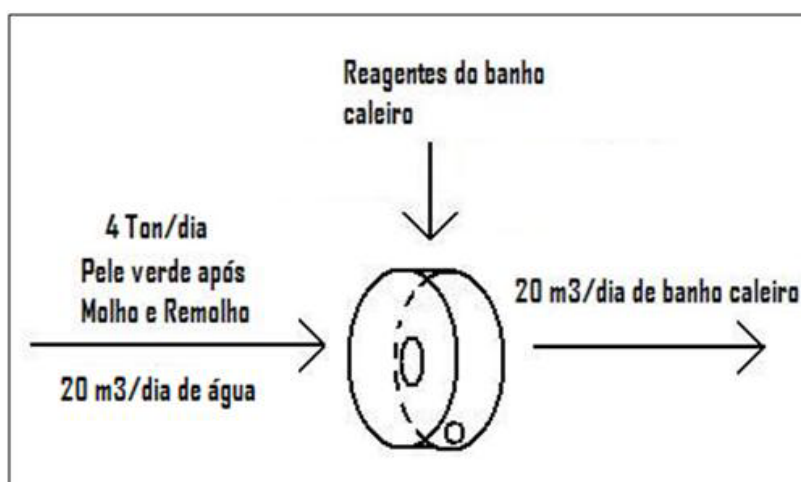


Figura 4.1.1: Balanço material ao processo clássico de banho de caleiro.

4.2-Processo de reciclagem do banho de caleiro por centrifugação

No processo em que se usa a centrifugação como forma de purificar o banho, a seguir ao molho e remolho das 4 ton/dia de pele verde, adiciona-se a estas os reagentes correspondentes para a depilação da pele, que neste caso serão em menor quantidade do que os usados no processo clássico, assim como 4 m³/dia de água e 16 m³/dia de sobrenadante de banho de caleiro centrifugado.

Do banho de caleiro resultarão as peles depiladas e aproximadamente 20 m³/dia de banho caleiro. Considerou-se aproximadamente 20 m³/dia de banho de caleiro tal como no processo clássico.

Considerou-se também que após o processo de centrifugação não há perda de volume no banho de caleiro pois o processo de centrifugação não retira uma quantidade significativa de sólidos. Por isso considera-se 20 m³/dia de sobrenadante de centrifugado.

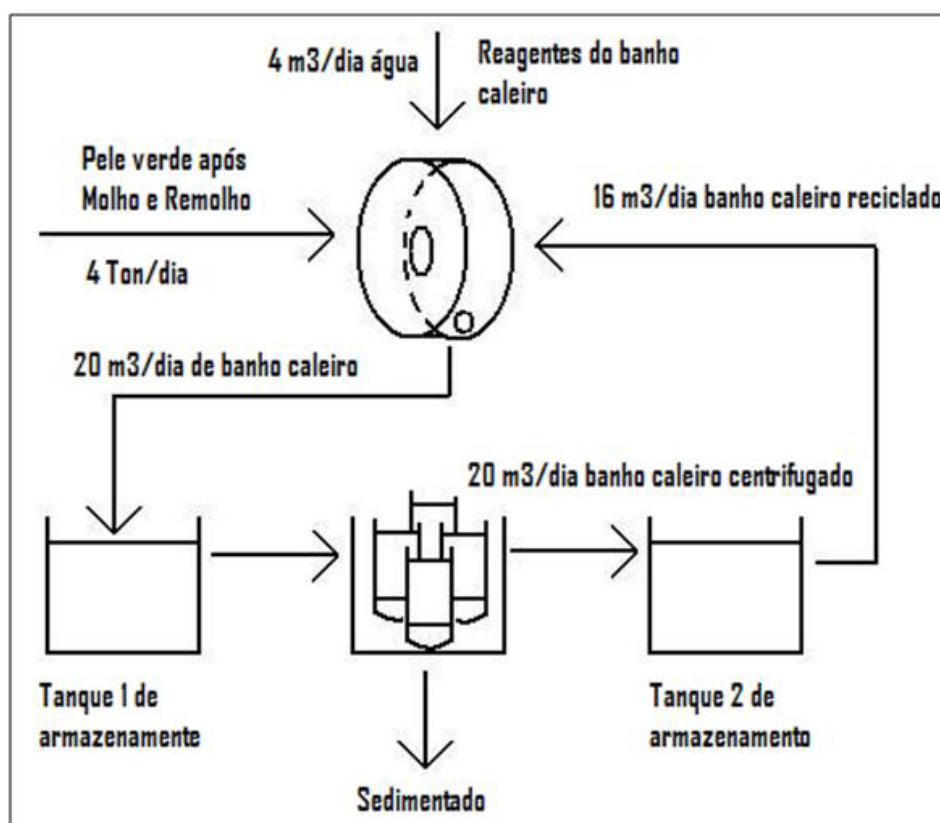


Figura 4.2.1: Balanço material ao processo de reciclagem do banho de caleiro por centrifugação.

4.3-Processo de reciclagem do banho de caleiro por ultrafiltração com recuperação do pêlo e aproveitamento do banho de imunização

No processo que usa a ultrafiltração como forma de purificar o banho, às 4 ton/dia de pele verde após o molho e remolho, adicionam-se os reagentes correspondentes para a depilação da pele que neste caso serão em menor quantidade do que os usados no processo clássico, assim como 4 m³/dia de água e 16 m³/dia de permeado de banho de caleiro ultrafiltrado.

Do banho de caleiro resultaram as peles depiladas e aproximadamente 20 m³/dia de banho caleiro. Considerou-se aproximadamente 20 m³/dia de banho de caleiro tal como no processo clássico.

Considerou-se também que após o processo de ultrafiltração não há perda de volume no banho de caleiro pois o processo de ultrafiltração não retira uma quantidade significativa de sólidos, tanto dissolvidos como totais. Por isso considera-se 20 m³/dia de sobrenadante de centrifugado.

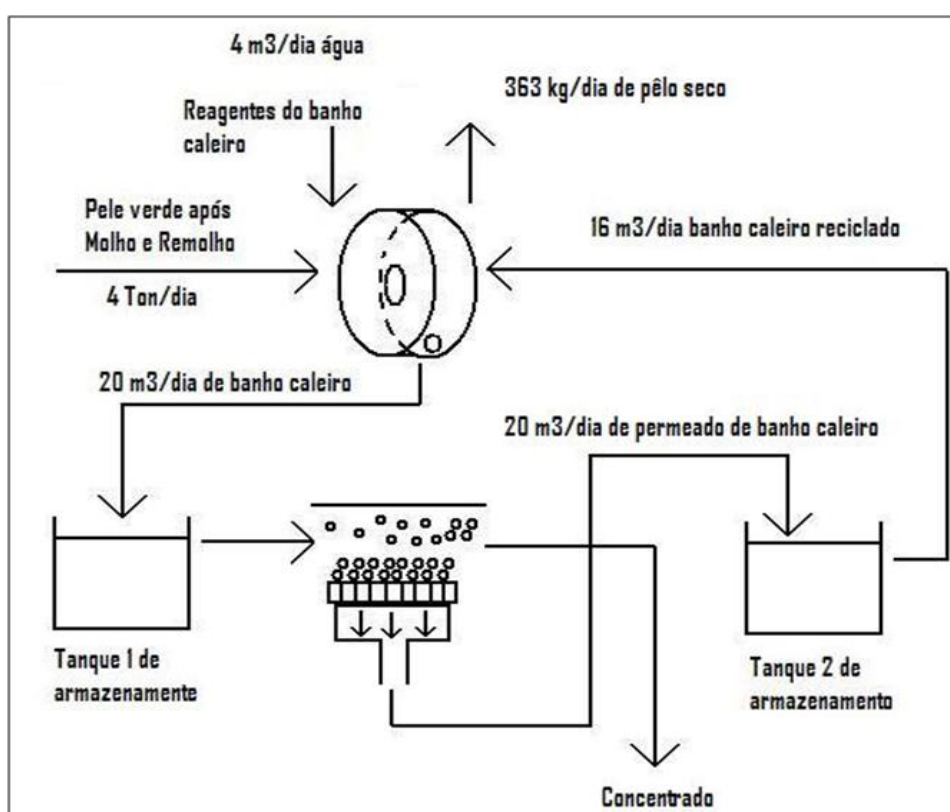


Figura 4.3.1: Balanço material ao processo de reciclagem do banho de caleiro por ultrafiltração com recuperação do pêlo e aproveitamento do banho de imunização.

5 - Análise Técnico-económica

Foi feita uma análise técnico-económica aos processos de reciclagem do banho de caleiro por centrifugação e ultrafiltração com destruição do pêlo, comparando os dois processos com o processo clássico de banho de caleiro, para estudar a viabilidade destes a nível financeiro.

5.1 - Análise Técnico-económica ao processo de reciclagem por centrifugação

5.1.1 - Descrição dos equipamentos para o processo de reciclagem por centrifugação

Neste ponto é feita uma breve descrição dos equipamentos usados no processo de reciclagem do banho de caleiro por centrifugação.

Tabela 5.1.1.1 – Características da bomba centrífuga (fornecidas pela Lowara).

REFERÊNCIA	HMS7T
Tipo	Electrobomba centrífuga
Fluido e operação	Banho caleiro
Material	Aço inox AISI 316
Peso (kg)	11,7
Tipo motor	Monofásico
Tensão	220-240 V
Velocidade nominal	2850 min ⁻¹
Potência nominal:	0,75 KW
Caudal máximo:	7,2 m ³ /h
Pressão máxima	8 bar
Altura manométrica	60 m
Temperatura do líquido bombeado:	De -10°C a +110°C
Caudal requerido	20 m ³ /dia
Equipamento auxiliar	Variador <i>HYDROVAR modelo HV2.1</i> com sensor de pressão
Fornecedor	Lowara, Portugal
Bomba centrífuga (€)	394,82
HV2.1 (€)	1153,88
Preço unitário total (€)	1548,7

Tabela 5.1.1.2 – Características do tanque de armazenamento do banho de caleiro antes e após centrifugação e ultrafiltração (fornecidas pela Indústrias Céspedes e Hijos,S.L.).

DIÂMETRO (M)	2,687
Altura (m)	5,267
Espessura (mm)	3
Material	Aço inox AISI 316
Capacidade (m3)	25
Fornecedor	Indústrias Céspedes e Hijos,S.L.
Preço (€)	11.212



Figura 5.1.1.1: Imagem de uma cisterna de armazenamento.

Tabela 5.1.1.3 – Características da centrífuga (fornecidas pela Carda Engineering).

REFERÊNCIA	DECANTER KHD S3-01 (YOM 1985)
Comprimento (m)	3,7
Altura (m)	1
Largura (m)	1,45
Potencia (kW)	18,5
Espessura (mm)	12,5
Caudal máximo (m3/h)	36
Caudal requerido (m3/h)	20
Fornecedor	Carda Engineering
Preço (€)	32.000



Figura 5.1.1.2: Imagem de uma centrífuga

5.1.2– Custos de Aquisição de Equipamentos para o processo de reciclagem por centrifugação

Tabela 5.1.2.1 – Custo de aquisição de equipamento para reciclagem do banho de caleiro por centrifugação.

EQUIPAMENTO	NÚMERO DE UNIDADES	CUSTO/UNIDADE (€)	CUSTO TOTAL (€)
Bomba centrífuga	2	1548,7	3097,4
Centrífuga	1	32.000	32.000
Tanque de armazenamento	2	11.212	22.424
Total	-----	-----	57.521

5.1.3 – Custos energéticos para a reciclagem por centrifugação

Os custos energéticos foram obtidos através de informação fornecida pela empresa Curtumes Fabrício, Lda , em que o custo de um kW.h é de 0,086 €.

Na tabela seguinte listam-se os consumos estimados para cada um dos equipamentos que irão laborar na empresa.

É de referir que o ano de trabalho considerado tem 240 dias, uma vez que não se contabilizou os fins de semana e o mês de Agosto, sendo este para manutenção da fábrica.

5.1.3.1 – Custos energéticos para a reciclagem por centrifugação

Tabela 5.1.3.1.1 – Consumo de energia eléctrica para a reciclagem do banho de caleiro por centrifugação

Equipamento	Número de Unidades	Potência (kW)	Horas Anuais	Consumo diário por unidade (kW.h)	Consumo anual por unidade (kW.h)	Consumo total (kW.h)
Bomba centrífuga	2	0,75	720	2,25	540	1080
Centrifuga	1	18,5	240	18,5	4440	4440

Tabela 5.1.3.1.2 – Custos energéticos dos equipamentos para a reciclagem do banho de caleiro por centrifugação.

Equipamento	Número de unidades	Custo diário por unidade (€)	Custo anual por unidade (€)	Custo anual (€)
Bomba centrífuga	2	0,19	46,44	92,88
Centrifuga	1	1,59	381,84	381,84
Total	-	-	-	474,72

5.1.4 - Custo dos reagentes para a reciclagem por centrifugação

Na tabela seguinte listam-se os custos com os reagentes usados no banho de caleiro na empresa no processo clássico e no processo de reciclagem por centrifugação.

Tabela 5.1.4.1 – Custos com os reagentes usados no banho de caleiro na empresa no processo clássico e reciclagem por centrifugação.

Reagentes	Custo por unidade	Processo	Consumo diário (kg)	Consumo anual (kg)	Custo diário (€)	Custo anual (€)
Sulfureto de Sódio	0,56 (€/kg)	Clássico	300	72.000	168	40.320
		Centrifugação	200	48.000	112	26.880
Sulfidrato de Sódio	0,82 (€/kg)	Clássico	100	24.000	82	19.680
		Centrifugação	60	14.400	49,2	11.808
Cal	0,09 (€/kg)	Clássico	160	38.400	14,4	3.456
		Centrifugação	120	28.800	10,8	2.592

5.1.5-Custo da água e do tratamento de efluentes para a reciclagem por centrifugação

Tabela 5.1.5.1 – Custos da água e do tratamento de efluentes para a reciclagem do banho de caleiro por centrifugação.

Reagentes	Custo por unidade	Processo	Consumo diário (m3)	Consumo anual (m3)	Custo diário (€)	Custo anual (€)
Água	(€/m3)	Clássico	20	4800	*	*
		Centrifugação	4	960	*	*
Tratamento de efluente	2 (€/m3)	Clássico	20	4800	40	9600
		Centrifugação	4	960	8	1920

*O custo da água pode considerar-se desprezável, uma vez que a empresa possui um furo e o único custo que tem é a energia necessária para retirar a água desse furo através de uma bomba que foi contabilizado nos cálculos da análise económica.

O custo do tratamento dos resíduos da centrifugação (sedimentado) e ultrafiltração (concentrado) foram considerados desprezáveis, uma vez que apresentam quantidades muito baixas e podem ser valorizados ou para compostagem ou para produção de adubo agrícola.

5.1.6-Amortização para a reciclagem por centrifugação

Calculou-se os valores da amortização tendo em conta que o tempo de vida útil do nosso projecto seria de 20 anos e a amortização degressiva ou a taxa constante. O valor residual do projecto considerado foi de 10% do investimento total.

$$\alpha = 1 - \left(\frac{L}{I} \right)^{\frac{1}{n}}$$

$$\alpha = 1 - \left(\frac{5.752,1}{57.521} \right)^{\frac{1}{20}}$$

$$\alpha = 10,87 \%$$

Investimento amortizável = Duas Bombas centrifugas + Uma Centrifuga + Dois tanques de armazenamento

$$\text{Investimento amortizável} = 2 \times 1548,7 + 32000 + 2 \times 11212 = 57521,4 \text{ €}$$

Tabela 5.1.6.1 – Amortização para a reciclagem do banho de caleiro por centrifugação.

ANO	1	2	3	4	5	-----	21
Valor residual	57521	51266	45691	40722	36293	----	5752,1
Amortização	6255	5575	4969	4428	3947	----	0

5.1.7 – Custos Operatórios para a reciclagem por centrifugação

Os custos operatórios foram calculados para o período de um ano, fazendo a diferença entre o que se gasta a mais no processo por centrifugação relativamente ao processo clássico.

Tabela 5.7.1 – Custos Operatórios para a reciclagem do banho de caleiro por centrifugação.

CUSTOS ENERGÉTICOS (€)	474,72
-------------------------------	--------

5.1.8 – Proveitos Operatórios para a reciclagem por centrifugação

Os proveitos operatórios tais como os custos foram considerados para o período de um ano, calculando a poupança de reagentes do processo centrifugado para o processo clássico.

Tabela 5.1.8.1 – Proveitos operatórios para a reciclagem do banho de caleiro por centrifugação.

POUPANÇA NOS REAGENTES (€)	SULFURETO DE SÓDIO	13.440
	SULFIDRATO DE SÓDIO	7.872
	CAL	864
Poupança no tratamento de efluente (€)		7.680
Total (€)		29.856

Tabela 5.1.8.2 – Receitas obtidas em cada ano para a reciclagem do banho de caleiro por centrifugação.

ANO	0	1	2	3
Receitas (€)	-----	29856	29856	29856	29856

5.1.9 – Estudo da rendibilidade do projecto para a reciclagem por centrifugação

A rendibilidade do projecto foi analisada de acordo com os seguintes pressupostos:

- O valor residual é 10 % do valor do nosso investimento amortizável, sendo este de 5752,1 €;
- A escalada dos custos é exactamente compensada pela escalada das receitas;
- A taxa de actualização aplicável é de 10%.

Através dos pressupostos referidos anteriormente calculou-se a taxa interna de rendibilidade (TIR). Em anexo estão representados os cash-flow bem como o cálculo da taxa interna de rendibilidade.

Com o estudo efectuado para que se possa implementar a reciclagem do banho de caleiro com purificação por centrifugação, retiraram-se as seguintes conclusões:

- A taxa interna de rendibilidade é de 51%.
- O investimento total do projecto estudado é de 57521 €
- Os custos operatórios do mesmo anualmente são de 474,7 €
- A receita anual é de 29856 €
- O Valor Actualizado Líquido (VAL) é de 193473 € e a renda anual líquida (RAL) é de 22725 €, e uma vez que os seus valores são superiores a zero, de acordo com este critério, o projecto tende a ser admitido.
- O Valor Capitalizado Líquido (VCL) é de $1,302 \cdot 10^6$ €
- O enriquecimento relativo em capital (ERC) é de 336 %.

5.2 - Análise Técnico-económica ao processo de reciclagem por ultrafiltração

5.2.1 - Descrição dos equipamentos para o processo de reciclagem por ultrafiltração

Os equipamentos usados para o processo de reciclagem do banho de caleiro por ultrafiltração são os mesmos usados no processo de reciclagem do banho de caleiro por centrifugação, excepto a centrífuga que é trocada por uma unidade de ultrafiltração, sendo que estão representadas na tabela a baixo as características da unidade de ultrafiltração.

Tabela 5.2.1.1 – Características do sistema de ultrafiltração (fornecidas pela Koch Membrane).

REFERÊNCIA	DECANTER KHD S3-01 (YOM 1985)
Potencia (kW)	12
Superfície filtrante (m ²)	42
Diâmetro interno do tubo de cada membrana (")	½"
Caudal máximo (m ³ /h)	4
Caudal requerido (m ³ /dia)	20
Fornecedor	Koch Membrane
Preço (€)	50.400



Figura 5.2.1.1: Esquema da unidade de ultrafiltração.

5.2.2 – Custos de Aquisição de Equipamentos para reciclagem por ultrafiltração

Tabela 5.2.2.1 – Custo de aquisição de equipamento para reciclagem do banho de caleiro por ultrafiltração.

EQUIPAMENTO	NÚMERO DE UNIDADES	CUSTO/UNIDADE (€)	CUSTO TOTAL (€)
Bomba centrífuga	2	1548,7	3097
Centrífuga	1	50.400	50.400
Tanque de armazenamento	2	11.212	22.424
Total	-----	-----	75.921

5.2.3 – Custos energéticos para a reciclagem por ultrafiltração

Tabela 5.2.3.1 – Consumo de energia eléctrica para reciclagem do banho de caleiro por ultrafiltração.

Equipamento	Número de Unidades	Potência (kW)	Horas Anuais	Consumo diário por unidade (kW.h)	Consumo anual por unidade (kW.h)	Consumo total (kW.h)
Bomba centrífuga	2	0,75	720	2,25	540	1080
Unidade de Ultrafiltração	1	12	1200	60	14400	14400

Tabela 5.2.3.2 – Custos energéticos dos equipamentos para reciclagem do banho de caleiro por ultrafiltração.

Equipamento	Número de unidades	Custo diário por unidade (€)	Custo anual por unidade (€)	Custo anual (€)
Bomba centrífuga	2	0,19	46,44	92,9
Unidade de Ultrafiltração	1	5,16	1238,4	1238,4
Total	-	-	-	1331,3

5.2.4 - Custo dos reagentes para a reciclagem por ultrafiltração

Tabela 5.2.4.1 – Custos com os reagentes usados no banho de caleiro na empresa no processo clássico e reciclagem por ultrafiltração.

Reagentes	Custo por unidade	Processo	Consumo diário (kg)	Consumo anual (kg)	Custo diário (€)	Custo anual (€)
Sulfureto de Sódio	0,56 (€/kg)	Clássico	300	72.000	168	40.320
		Ultrafiltração	200	48.000	112	26.880
Sulfidrato de Sódio	0,82 (€/kg)	Clássico	100	24.000	82	19.680
		Ultrafiltração	60	14.400	49,2	11.808
Cal	0,09 (€/kg)	Clássico	160	38.400	14,4	3.456
		Ultrafiltração	120	28.800	10,8	2.592

5.2.5-Custo da água e do tratamento de efluentes para a reciclagem por ultrafiltração

Tabela 5.2.5.1 – Custos da água e do tratamento de efluentes para reciclagem do banho de caleiro por ultrafiltração.

Reagentes	Custo por unidade	Processo	Consumo diário (m3)	Consumo anual (m3)	Custo diário (€)	Custo anual (€)
Água	(€/m3)	Clássico	20	4800	*	*
		Ultrafiltração	4	960	*	*
Tratamento de efluente	2 (€/m3)	Clássico	20	4800	40	9600
		Ultrafiltração	4	960	8	1920

*O custo da água pode considerar-se desprezável, uma vez que a empresa possui um furo e o único custo que tem é a energia necessária para retirar a água desse furo através de uma bomba que foi contabilizado nos cálculos da análise económica.

O custo do tratamento dos resíduos da centrifugação (sedimentado) e ultrafiltração (concentrado) foram considerados desprezáveis, uma vez que apresentam quantidades muito baixas e podem ser valorizados.

5.2.6-Amortização para a reciclagem por ultrafiltração

Investimento amortizável = Duas Bombas centrífugas + Uma Unidade de ultrafiltração + Dois tanques de armazenamento

Investimento amortizável = $2 \times 1548,7 + 50400 + 2 \times 11212 = 75921\text{€}$

Tabela 5.2.6.1 – Amortização para reciclagem do banho de caleiro por ultrafiltração.

ANO	1	2	3	4	5	----	21
Valor residual	75921,4	67665	60307	53748	47903	----	7592,14
Amortização	8256	7359	6558	5845	5209	----	0

5.2.7 – Custos Operatórios para a reciclagem por ultrafiltração

Os custos operatórios foram calculados para o período de um ano, fazendo a diferença entre o que se gasta a mais no processo por ultrafiltração relativamente ao processo clássico.

Tabela 5.2.7.1 – Custos Operatórios para reciclagem do banho de caleiro por ultrafiltração.

CUSTOS ENERGÉTICOS (€)	1331,3
-------------------------------	--------

5.2.8 – Proveitos Operatórios para a reciclagem por ultrafiltração

Os proveitos operatórios tais como os custos foram considerados para o período de um ano, calculando a poupança de reagentes do processo centrifugado para o processo clássico.

Tabela 5.2.8.1 – Proveitos operatórios para reciclagem do banho de caleiro por ultrafiltração.

POUPANÇA NOS REAGENTES (€)	SULFURETO DE SÓDIO	13.440
	SULFIDRATO DE SÓDIO	7.872
	CAL	864
Poupança no tratamento de efluente (€)		7.680
Total (€)		29.856

Tabela 5.2.8.2 – Receitas obtidas em cada ano para reciclagem do banho de caleiro por ultrafiltração.

ANO	0	1	2	3
Receitas (€)	-----	29856	29856	29856	29856

5.2.9 – Estudo da rendibilidade do projecto para a reciclagem por ultrafiltração

A rendibilidade do projecto foi analisada de acordo com os pressupostos a cima já referidos no ponto:

Com o estudo efectuado para que se possa implementar a reciclagem do banho caleiro com purificação por centrifugação, retiraram-se as seguintes conclusões:

- A taxa interna de rendibilidade é de 38%.
- O investimento total do projecto estudado é de 75921 €
- Os custos operatórios do mesmo anualmente são de 1331 €
- A receita anual é de 29856 €
- O Valor Actualizado Líquido (VAL) é de 168054 € e a renda anual líquida (RAL) é de 19740 €, e uma vez que os seus valores são superiores a zero, de acordo com este critério, o projecto tende a ser admitido.
- O Valor Capitalizado Líquido (VCL) é de $1,131 \cdot 10^6$ €
- O enriquecimento relativo em capital (ERC) é de 221 %.

6-Conclusões

O presente trabalho teve como objectivo principal o estudo da reciclagem do banho de caleiro de pele caprina. Concluiu-se que a reciclagem do banho de caleiro é possível com economia de água e de produtos químicos.

Estudou-se ainda a imunização do pêlo de cabra concluindo-se quanto às seguintes condições óptimas: tempo de imunização igual a uma hora com utilização de 1,5 % (w/w) de cal relativamente ao peso da pele. Nestas condições foi possível observar tanto a olho nu como ao MEV que o pêlo se encontrava imunizado e não apresentava sinais de destruição e era facilmente removido da pele pelo facto da raiz não se encontrar imunizada, sendo sensível á hidrólise por parte dos sulfuretos presentes no banho caleiro. Verificou-se também que para tempos de imunização inferiores a uma hora, (ensaios de 30 minutos) tanto para percentagens de cal de 1,5% (w/w) como 3,0% (w/w) o pêlo apresentava sinais de destruição devido á acção dos sulfuretos. Para tempos de imunização superiores a uma hora (ensaios de 2 e 3 horas) tanto para percentagens de cal de 1,5% (w/w) como 3,0% (w/w) o pêlo apresentava-se totalmente imunizado não sendo facilmente removido da pele uma vez que também a raiz deste se encontrava imunizada.

No estudo das reciclagens do banho de caleiro efectuaram-se quatro processos diferentes. Em dois deles ocorria a destruição do pêlo, divergindo a purificação do banho, sendo que um era por centrifugação e o outro por ultrafiltração. Nos outros dois processos não ocorria a destruição do pêlo porque era feita a imunização deste, sendo a purificação feita por ultrafiltração em ambos, variando apenas o aproveitamento do banho de imunização para o banho caleiro num dos processos enquanto que no outro processo o banho de imunização era rejeitado.

Quanto aos dois primeiros estudos, quer na purificação do banho por centrifugação quer por ultrafiltração, as peles apresentavam-se bem depiladas. Relativamente aos parâmetros estudados só o pH é que é idêntico nos dois processos tendo um valor em torno de 12. Quanto aos valores da CQO, SST e SDT para o processo de reciclagem por ultrafiltração com destruição do pêlo, estes são muito inferiores relativamente ao processo de reciclagem com purificação do banho por centrifugação, o que leva a concluir que o sistema de ultrafiltração é muito mais eficiente que o processo de centrifugação para a remoção da matéria orgânica do banho, tendo assim um banho muito mais límpido. No que respeita á concentração de sulfuretos, no processo de centrifugação esta será menor porque havendo mais matéria orgânica neste banho, os sulfuretos reagem com ela hidrolisando-a, fazendo baixar assim a $[S^{2-}]$.

Nos processos em que se utilizou a ultrafiltração como processo de purificação do banho caleiro e não se destruiu o pêlo, obtiveram-se resultados muito idênticos sendo que a pele ficou bem depilada em ambos os processos, mas os valores da CQO, SST e SDT foram ligeiramente inferiores no processo em que se rejeitou o banho de imunização relativamente ao processo em que se aproveitou o banho para fazer o caleiro. Esta diferença de valores não é significativa.

Comparando o processo de ultrafiltração com destruição do pêlo com o processo sem destruição do pêlo, obtêm-se valores de CQO, SST e SDT bastante inferiores para o processo em que se faz a recuperação do pêlo. Este facto deve-se ao facto do pêlo ser recuperado.

Assim, o método mais favorável dos quatro em estudo, numa perspectiva mais técnica, será o da reciclagem por ultrafiltração com recuperação do pêlo e rejeição do banho de imunização, uma vez que é o que apresenta valores mais baixos de CQO, SST e SDT, tornando o banho mais limpo e por outro lado, com este método é possível recuperar o pêlo que poderá ser valorizado para diversos fins: fertilizante orgânico, hidrolisado de queratina, produção de biogás, compostagem, etc. É possível observar na figura 6.1 a transparência do banho de caleiro das duas purificações usadas, ficando assim com uma ideia da carga orgânica de cada um dos ensaios.

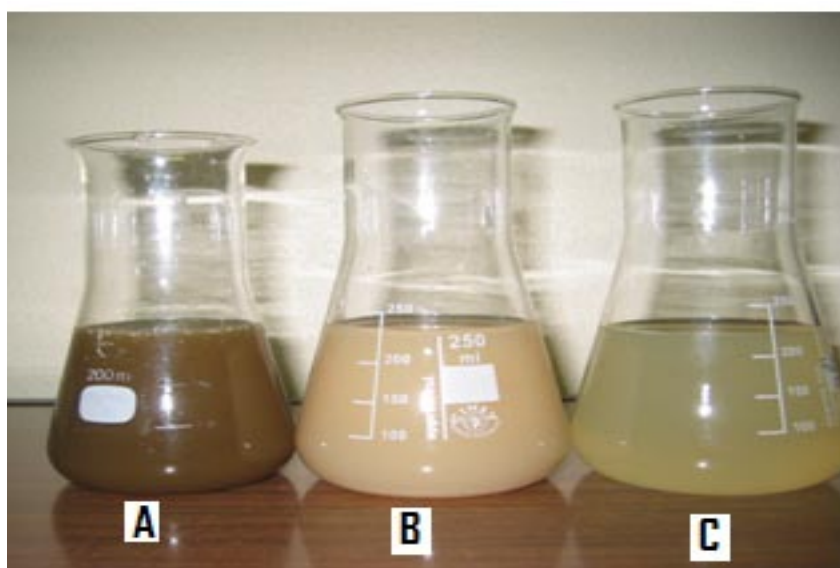


Figura 6.1: A – Banho de caleiro em bruto; B – Sobrenadante do banho de caleiro após centrifugação; C – Permeado do banho de caleiro após ultrafiltração.

Realizou-se um estudo económico para ver se era viável instalar uma unidade de centrifugação ou de ultrafiltração na indústria. Comparou-se então o processo clássico que não faz a reciclagem dos banhos com a reciclagem dos banhos por centrifugação e também por ultrafiltração.

Relativamente ao processo de reciclagem que usa a centrifugação como processo de purificação do banho concluiu-se que este é viável apresentando um VAL de 193473 €, um RAL de 22725 €, um ERC de 336 % e um VCL de $1,302 \cdot 10^6$ €, com um *payback* é feito 3 anos.

Quanto ao processo de reciclagem do banho por ultrafiltração, este é também viável e apresenta um VAL de 168054 €, um RAL de 19740 €, um ERC de 221 % e um VCL de $1,131 \cdot 10^6$ €, com um *payback* de 4 anos.

Sendo assim o processo escolhido através do factor económico é o da reciclagem por centrifugação uma vez que é o processo que se paga num menor período de tempo.

Para tornar válido este trabalho, os processos ensaiados carecem de confirmação a uma escala semi-industrial e, posteriormente, a uma escala industrial.

7-Bibliografia

- [1] <http://www.hewit.com>
- [2] <http://www.netresiduos.com/cont/file/SectorCurtumes.pdf>
- [3] http://www.cetesb.sp.gov.br/Tecnologia/producao_limpa/documentos/curtumes.pdf
- [4] **Schneider P.**, 2002.“Estudo de Caracterização dos Processos de Transformação e Avaliação Energética de Curtumes” - Universidade Federal do Rio Grande do Sul
- [5] (<http://pt.wikipedia.org/wiki/Pele>)
- [6] (<http://www.afh.bio.br/sentidos/img/sentidos%20pele.jpg>)
- [7] **Barefield S., Turan F.**, “Membrane technologies and the leather industry”, World Leather, November 1997, 43-45
- [8] **Allison P.**, “The use of membrane technologies for tannery wastewater treatment”, Leather International, March 2002, 33-35
- [9] **Cassano A., Drioli E., Molinari R.**, “Recovery and reuse of chemicals in unhairing, degreasing and chromium tanning processes by membranes”, Desalination (ELSEVIER), 1997, 113, 251-261
- [10] **Aloy M., Donikian S.**, “Ultrafiltration of Tannery Floats”, IDC - Industrie du Cuir, 9204, 72-74
- [11] **Marshall N., Estal T.**, “Water Re-cycling and Re-used”, BLC Leather Technology Centre, July/August 2002, 121-123
- [12] **Puig R., Rius A., Olalla S.**, “Osservazioni sul riciclo di sottoprodotti e scarti del settore conciario”, Tecnologie Conciarie, 2004, 183, 45-47
- [13] **Morera, J. M., Bartoli, E., Borràs, M. D.**, “Calcinaio ossidante com perossido di idrogeno e recupero del pelo”, Tecnologie Conciarie, 2004, 183, 48-49
- [14] **Sammarco U.**, “Aspetti tecnologici, ambientali e tossicologici nella moderna lavorazione del cuoio”, Tecnologie Conciarie, 2004, 183, 51-68

8-Anexos

8.1-Resultados da determinação dos SST, SDT, CQO, [S²⁻] e pH para as reciclagens por centrifugação, ultrafiltração com e sem recuperação do pêlo

Tabela 8.1: Resultados obtidos dos parâmetros para o banho de caleiro branco, com purificação do banho por centrifugação para posterior reciclagem.

Parâmetros	Amostras	Resultados experimentais	Unidades	Resultados calculados	Unidades
CQO	Amostra 1	357	mg O ₂ /L	37	g O ₂ /L
	Amostra 2	375			
SDT	Massa cadinho	75,6749	g	15,8	g
	Massa cadinho + amostra	75,7539			
SST	Massa cadinho + papel de filtro	26,9517	g	8,68	g
	Massa cadinho + papel de filtro + amostra	26,9951			
Sulfuretos	Volume de titulante 1	3,5	mL	2,07	g S ²⁻ /L
	Volume de titulante 2	3,6			
	Volume de titulante 3	3,5			
	Volume médio de titulante	3,53			
pH	Amostra	12,33	Unidades de pH	12,33	Unidades de pH

Tabela 8.2: Resultados obtidos dos parâmetros para o banho de caleiro após a 1^a reciclagem, com purificação do banho por centrifugação para posterior reciclagem.

Parâmetros	Amostras	Resultados experimentais	Unidades	Resultados calculados	Unidades
CQO	Amostra 1	525	mg O ₂ /L	54	g O ₂ /L
	Amostra 2	549			
SDT	Massa cadinho	112,6285	g	31,48	g
	Massa cadinho + amostra	112,7859			
SST	Massa cadinho + papel de filtro	23,4937	g	16,42	g
	Massa cadinho + papel de filtro + amostra	23,5758			
Sulfuretos	Volume de titulante 1	3,70	mL	2,02	g S ²⁻ /L
	Volume de titulante 2	3,65			
	Volume de titulante 3	3,70			
	Volume médio de titulante	3,68			
pH	Amostra	11,90	Unidades de pH	11,90	Unidades de pH

Tabela 8.3: Resultados obtidos dos parâmetros para o banho após a 2ª reciclagem, com purificação do banho por centrifugação para posterior reciclagem.

Parâmetros	Amostras	Resultados experimentais	Unidades	Resultados calculados	Unidades
CQO	Amostra 1	546	mg O ₂ /L	54	g O ₂ /L
	Amostra 2	539			
SDT	Massa cadinho	59,488	g	47,2	g
	Massa cadinho + amostra	59,724			
SST	Massa cadinho + papel de filtro	19,9463		17,1	
	Massa cadinho + papel de filtro + amostra	20,0318			
Sulfuretos	Volume de titulante 1	4,5	mL	1,74	g S ²⁻ /L
	Volume de titulante 2	4,6			
	Volume de titulante 3	4,55			
	Volume médio de titulante	4,55			
pH	Amostra	12,57	Unidades de pH	12,57	Unidades de pH

Tabela 8.4: Resultados obtidos dos parâmetros para o banho após a 3ª reciclagem, com purificação do banho por centrifugação para posterior reciclagem.

Parâmetros	Amostras	Resultados experimentais	Unidades	Resultados calculados	Unidades
CQO	Amostra 1	548	mg O ₂ /L	54	g O ₂ /L
	Amostra 2	532			
SDT	Massa cadinho	58,0296	g	27,54	g
	Massa cadinho + amostra	58,1673			
SST	Massa cadinho + papel de filtro	28,218		37,48	
	Massa cadinho + papel de filtro + amostra	28,4054			
Sulfuretos	Volume de titulante 1	6,5	mL	1,10	g S ²⁻ /L
	Volume de titulante 2	6,6			
	Volume de titulante 3	6,6			
	Volume médio de titulante	6,57			
pH	Amostra	12,56	Unidades de pH	12,56	Unidades de pH

Tabela 8.5: Resultados obtidos dos parâmetros para o banho de caleiro após a 4ª reciclagem, com purificação do banho por centrifugação para posterior reciclagem.

Parâmetros	Amostras	Resultados experimentais	Unidades	Resultados calculados	Unidades
CQO	Amostra 1	563	mg O ₂ /L	55	g O ₂ /L
	Amostra 2	542			
SDT	Massa cadinho	57,5428	g	19,94	g
	Massa cadinho + amostra	57,6425			
SST	Massa cadinho + papel de filtro	21,4414		39,68	
	Massa cadinho + papel de filtro + amostra	21,6398			
Sulfuretos	Volume de titulante 1	7,05	mL	0,96	g S ²⁻ /L
	Volume de titulante 2	7			
	Volume de titulante 3	6,95			
	Volume médio de titulante	7,00			
pH	Amostra	12,55	Unidades de pH	12,55	Unidades de pH

Tabela 8.6: Resultados obtidos dos parâmetros para o banho de caleiro após a 5ª reciclagem, com purificação do banho por centrifugação para posterior reciclagem.

Parâmetros	Amostras	Resultados experimentais	Unidades	Resultados calculados	Unidades
CQO	Amostra 1	545	mg O ₂ /L	54	g O ₂ /L
	Amostra 2	534			
SDT	Massa cadinho	76,2251	g	26,58	g
	Massa cadinho + amostra	76,358			
SST	Massa cadinho + papel de filtro	23,6119		41,84	
	Massa cadinho + papel de filtro + amostra	23,8211			
Sulfuretos	Volume de titulante 1	7,5	mL	0,79	g S ²⁻ /L
	Volume de titulante 2	7,55			
	Volume de titulante 3	7,55			
	Volume médio de titulante	7,53			
pH	Amostra	12,30	Unidades de pH	12,30	Unidades de pH

Tabela 8.7: Resultados obtidos dos parâmetros para o sobrenadante do banho de caleiro branco após centrifugação.

Parâmetros	Amostras	Resultados experimentais	Unidades	Resultados calculados	Unidades
CQO	Amostra 1	144	mg O ₂ /L	14	g O ₂ /L
	Amostra 2	139			
SDT	Massa cadinho	83,1646	g	33,28	g
	Massa cadinho + amostra	83,331			
SST	Massa cadinho + papel de filtro	20,8478		15,42	
	Massa cadinho + papel de filtro + amostra	20,9249			
Sulfuretos	Volume de titulante 1	3,55	mL	2,04	g S ²⁻ /L
	Volume de titulante 2	3,65			
	Volume de titulante 3	3,65			
	Volume médio de titulante	3,62			
pH	Amostra	12,31	Unidades de pH	12,31	Unidades de pH

Tabela 8.8: Resultados obtidos dos parâmetros para o sobrenadante do banho de caleiro após a 1ª reciclagem e após a centrifugação.

Parâmetros	Amostras	Resultados experimentais	Unidades	Resultados calculados	Unidades
CQO	Amostra 1	275	mg O ₂ /L	27	g O ₂ /L
	Amostra 2	263			
SDT	Massa cadinho	78,766	g	41,7	g
	Massa cadinho + amostra	78,9745			
SST	Massa cadinho + papel de filtro	25,0967		11,78	
	Massa cadinho + papel de filtro + amostra	25,1556			
Sulfuretos	Volume de titulante 1	3,8	mL	2,00	g S ²⁻ /L
	Volume de titulante 2	3,75			
	Volume de titulante 3	3,7			
	Volume médio de titulante	3,75			
pH	Amostra	11,27	Unidades de pH	11,27	Unidades de pH

Tabela 8.9: Resultados obtidos dos parâmetros para o sobrenadante do banho de caleiro após a 2ª reciclagem e após a centrifugação.

Parâmetros	Amostras	Resultados experimentais	Unidades	Resultados calculados	Unidades
CQO	Amostra 1	254	mg O ₂ /L	25	g O ₂ /L
	Amostra 2	255			
SDT	Massa cadinho	77,2707	g	44,12	g
	Massa cadinho + amostra	77,4913			
SST	Massa cadinho + papel de filtro	20,8335		12,58	
	Massa cadinho + papel de filtro + amostra	20,8964			
Sulfuretos	Volume de titulante 1	4,7	mL	1,71	g S ²⁻ /L
	Volume de titulante 2	4,6			
	Volume de titulante 3	4,65			
	Volume médio de titulante	4,65			
pH	Amostra	12,56	Unidades de pH	12,56	Unidades de pH

Tabela 8.10: Resultados obtidos dos parâmetros para o sobrenadante do banho de caleiro após a 3ª reciclagem e após a centrifugação.

Parâmetros	Amostras	Resultados experimentais	Unidades	Resultados calculados	Unidades
CQO	Amostra 1	256	mg O ₂ /L	26	g O ₂ /L
	Amostra 2	267			
SDT	Massa cadinho	128,6791	g	50,54	g
	Massa cadinho + amostra	128,9318			
SST	Massa cadinho + papel de filtro	21,0906		12,28	
	Massa cadinho + papel de filtro + amostra	21,1520			
Sulfuretos	Volume de titulante 1	6,70	mL	1,05	g S ²⁻ /L
	Volume de titulante 2	6,75			
	Volume de titulante 3	6,70			
	Volume médio de titulante	6,72			
pH	Amostra	12,40	Unidades de pH	12,40	Unidades de pH

Tabela 8.11: Resultados obtidos dos parâmetros para o sobrenadante do banho de caleiro após a 4ª reciclagem e após a centrifugação.

Parâmetros	Amostras	Resultados experimentais	Unidades	Resultados calculados	Unidades
CQO	Amostra 1	287	mg O ₂ /L	28	g O ₂ /L
	Amostra 2	281			
SDT	Massa cadinho	27,3748	g	51,12	g
	Massa cadinho + amostra	27,6304			
SST	Massa cadinho + papel de filtro	19,0167			
	Massa cadinho + papel de filtro + amostra	19,0744			
Sulfuretos	Volume de titulante 1	7,1	mL	0,93	g S ²⁻ /L
	Volume de titulante 2	7,15			
	Volume de titulante 3	7,05			
	Volume médio de titulante	7,10			
pH	Amostra	12,33	Unidades de pH	12,33	Unidades de pH

Tabela 8.12: Resultados obtidos dos parâmetros para o sobrenadante do banho de caleiro após a 5ª reciclagem e após a centrifugação.

Parâmetros	Amostras	Resultados experimentais	Unidades	Resultados calculados	Unidades
CQO	Amostra 1	345	mg O ₂ /L	34	g O ₂ /L
	Amostra 2	332			
SDT	Massa cadinho	72,5889	g	56,52	g
	Massa cadinho + amostra	72,8715			
SST	Massa cadinho + papel de filtro	22,506			
	Massa cadinho + papel de filtro + amostra	22,5631			
Sulfuretos	Volume de titulante 1	7,7	mL	0,73	g S ²⁻ /L
	Volume de titulante 2	7,7			
	Volume de titulante 3	7,8			
	Volume médio de titulante	7,73			
pH	Amostra	12,34	Unidades de pH	12,34	Unidades de pH

Tabela 8.13: Resultados obtidos dos parâmetros para o banho de caleiro branco, com purificação do banho por ultrafiltração para posterior reciclagem.

Parâmetros	Amostras	Resultados experimentais	Unidades	Resultados calculados	Unidades
CQO	Amostra 1	172	mg O ₂ /L	16	g O ₂ /L
	Amostra 2	157			
SDT	Massa cadinho	41,9251	g	14,39	g
	Massa cadinho + amostra	42,069			
SST	Massa cadinho + papel de filtro	21,5226		1,18	
	Massa cadinho + papel de filtro + amostra	21,5344			
Sulfuretos	Volume de titulante 1	3,4	mL	2,13	g S ²⁻ /L
	Volume de titulante 2	3,3			
	Volume de titulante 3	3,35			
	Volume médio de titulante	3,35			
pH	Amostra	12,17	Unidades de pH	12,17	Unidades de pH

Tabela 8.14: Resultados obtidos dos parâmetros para o banho de caleiro após a 1^a reciclagem, com purificação do banho por ultrafiltração para posterior reciclagem.

Parâmetros	Amostras	Resultados experimentais	Unidades	Resultados calculados	Unidades
CQO	Amostra 1	219	mg O ₂ /L	22	g O ₂ /L
	Amostra 2	214			
SDT	Massa cadinho	20,99	g	14,07	g
	Massa cadinho + amostra	21,1307			
SST	Massa cadinho + papel de filtro	21,1759		1,16	
	Massa cadinho + papel de filtro + amostra	21,1875			
Sulfuretos	Volume de titulante 1	4,3	mL	1,81	g S ²⁻ /L
	Volume de titulante 2	4,4			
	Volume de titulante 3	4,35			
	Volume médio de titulante	4,35			
pH	Amostra	12,20	Unidades de pH	12,20	Unidades de pH

Tabela 8.15: Resultados obtidos dos parâmetros para o banho de caleiro após a 2ª reciclagem, com purificação do banho por ultrafiltração para posterior reciclagem.

Parâmetros	Amostras	Resultados experimentais	Unidades	Resultados calculados	Unidades
CQO	Amostra 1	233	mg O ₂ /L	23	g O ₂ /L
	Amostra 2	228			
SDT	Massa cadinho	20,3051	g	14,22	g
	Massa cadinho + amostra	20,4473			
SST	Massa cadinho + papel de filtro	19,6412		1,16	
	Massa cadinho + papel de filtro + amostra	19,6528			
Sulfuretos	Volume de titulante 1	4,5	mL	1,74	g S ²⁻ /L
	Volume de titulante 2	4,6			
	Volume de titulante 3	4,6			
	Volume médio de titulante	4,57			
pH	Amostra	12,22	Unidades de pH	12,22	Unidades de pH

Tabela 8.16: Resultados obtidos dos parâmetros para o banho de caleiro após a 3ª reciclagem, com purificação do banho por ultrafiltração para posterior reciclagem.

Parâmetros	Amostras	Resultados experimentais	Unidades	Resultados calculados	Unidades
CQO	Amostra 1	256	mg O ₂ /L	25	g O ₂ /L
	Amostra 2	246			
SDT	Massa cadinho	28,0779	g	14,37	g
	Massa cadinho + amostra	28,2216			
SST	Massa cadinho + papel de filtro	21,769		1,24	
	Massa cadinho + papel de filtro + amostra	21,7814			
Sulfuretos	Volume de titulante 1	4,8	mL	1,65	g S ²⁻ /L
	Volume de titulante 2	4,8			
	Volume de titulante 3	4,9			
	Volume médio de titulante	4,83			
pH	Amostra	12,32	Unidades de pH	12,32	Unidades de pH

Tabela 8.17: Resultados obtidos dos parâmetros para o banho de caleiro após a 4ª reciclagem, com purificação do banho por ultrafiltração para posterior reciclagem.

Parâmetros	Amostras	Resultados experimentais	Unidades	Resultados calculados	Unidades
CQO	Amostra 1	262	mg O ₂ /L	27	g O ₂ /L
	Amostra 2	269			
SDT	Massa cadinho	41,8558	g	14,38	g
	Massa cadinho + amostra	41,9996			
SST	Massa cadinho + papel de filtro	20,7583		1,29	
	Massa cadinho + papel de filtro + amostra	20,7712			
Sulfuretos	Volume de titulante 1	4,8	mL	1,64	g S ²⁻ /L
	Volume de titulante 2	4,9			
	Volume de titulante 3	4,9			
	Volume médio de titulante	4,87			
pH	Amostra	12,34	Unidades de pH	12,34	Unidades de pH

Tabela 8.18: Resultados obtidos dos parâmetros para o banho de caleiro após a 5ª reciclagem, com purificação do banho por ultrafiltração para posterior reciclagem.

Parâmetros	Amostras	Resultados experimentais	Unidades	Resultados calculados	Unidades
CQO	Amostra 1	288	mg O ₂ /L	29	g O ₂ /L
	Amostra 2	294			
SDT	Massa cadinho	20,871	g	14,14	g
	Massa cadinho + amostra	21,0124			
SST	Massa cadinho + papel de filtro	25,1753		1,18	
	Massa cadinho + papel de filtro + amostra	25,1871			
Sulfuretos	Volume de titulante 1	4,95	mL	1,61	g S ²⁻ /L
	Volume de titulante 2	5			
	Volume de titulante 3	4,95			
	Volume médio de titulante	4,97			
pH	Amostra	12,36	Unidades de pH	12,36	Unidades de pH

Tabela 8.19: Resultados obtidos dos parâmetros para o permeado do banho de caleiro branco após ultrafiltração.

Parâmetros	Amostras	Resultados experimentais	Unidades	Resultados calculados	Unidades
CQO	Amostra 1	45	mg O ₂ /L	5	g O ₂ /L
	Amostra 2	47			
SDT	Massa cadinho	23,3619	g	29,96	g
	Massa cadinho + amostra	23,6615			
SST	Massa cadinho + papel de filtro	20,9045		4,62	
	Massa cadinho + papel de filtro + amostra	20,9507			
Sulfuretos	Volume de titulante 1	6,8	mL	1,03	g S ²⁻ /L
	Volume de titulante 2	6,7			
	Volume de titulante 3	6,8			
	Volume médio de titulante	6,77			
pH	Amostra	11,19	Unidades de pH	11,19	Unidades de pH

Tabela 8.20: Resultados obtidos dos parâmetros para o permeado do banho de caleiro após a 1ª reciclagem e após a ultrafiltração.

Parâmetros	Amostras	Resultados experimentais	Unidades	Resultados calculados	Unidades
CQO	Amostra 1	50	mg O ₂ /L	5	g O ₂ /L
	Amostra 2	56			
SDT	Massa cadinho	96,2416	g	30,07	g
	Massa cadinho + amostra	96,5423			
SST	Massa cadinho + papel de filtro	27,5788		5,31	
	Massa cadinho + papel de filtro + amostra	27,6319			
Sulfuretos	Volume de titulante 1	6,8	mL	1,03	g S ²⁻ /L
	Volume de titulante 2	6,75			
	Volume de titulante 3	6,8			
	Volume médio de titulante	6,78			
pH	Amostra	11,33	Unidades de pH	11,33	Unidades de pH

Tabela 8.21: Resultados obtidos dos parâmetros para o permeado do banho de caleiro após a 2ª reciclagem e após a ultrafiltração.

Parâmetros	Amostras	Resultados experimentais	Unidades	Resultados calculados	Unidades
CQO	Amostra 1	55	mg O ₂ /L	5	g O ₂ /L
	Amostra 2	53			
SDT	Massa cadinho	130,6119	g	29,97	g
	Massa cadinho + amostra	130,9116			
SST	Massa cadinho + papel de filtro	19,9995	g	5,11	g
	Massa cadinho + papel de filtro + amostra	20,0506			
Sulfuretos	Volume de titulante 1	7,25	mL	0,87	g S ²⁻ /L
	Volume de titulante 2	7,3			
	Volume de titulante 3	7,3			
	Volume médio de titulante	7,28			
pH	Amostra	11,63	Unidades de pH	11,63	Unidades de pH

Tabela 8.22: Resultados obtidos dos parâmetros para o permeado do banho de caleiro após a 3ª reciclagem e após a ultrafiltração.

Parâmetros	Amostras	Resultados experimentais	Unidades	Resultados calculados	Unidades
CQO	Amostra 1	57	mg O ₂ /L	6	g O ₂ /L
	Amostra 2	56			
SDT	Massa cadinho	112,5571	g	33,36	g
	Massa cadinho + amostra	112,8907			
SST	Massa cadinho + papel de filtro	26,9998	g	5,17	g
	Massa cadinho + papel de filtro + amostra	27,0515			
Sulfuretos	Volume de titulante 1	7,3	mL	0,85	g S ²⁻ /L
	Volume de titulante 2	7,35			
	Volume de titulante 3	7,35			
	Volume médio de titulante	7,33			
pH	Amostra	12,06	Unidades de pH	12,06	Unidades de pH

Tabela 8.23: Resultados obtidos dos parâmetros para o permeado do banho de caleiro após a 4ª reciclagem e após a ultrafiltração.

Parâmetros	Amostras	Resultados experimentais	Unidades	Resultados calculados	Unidades
CQO	Amostra 1	58	mg O ₂ /L	6	g O ₂ /L
	Amostra 2	60			
SDT	Massa cadinho	110,7022	g	33,94	g
	Massa cadinho + amostra	111,0416			
SST	Massa cadinho + papel de filtro	24,537			
	Massa cadinho + papel de filtro + amostra	24,5854			
Sulfuretos	Volume de titulante 1	7,3	mL	0,85	g S ²⁻ /L
	Volume de titulante 2	7,35			
	Volume de titulante 3	7,35			
	Volume médio de titulante	7,33			
pH	Amostra	12,10	Unidades de pH	12,10	Unidades de pH

Tabela 8.24: Resultados obtidos dos parâmetros para o permeado do banho de caleiro após a 5ª reciclagem e após a ultrafiltração.

Parâmetros	Amostras	Resultados experimentais	Unidades	Resultados calculados	Unidades
CQO	Amostra 1	71	mg O ₂ /L	7	g O ₂ /L
	Amostra 2	74			
SDT	Massa cadinho	108,3727	g	34,2	g
	Massa cadinho + amostra	108,7147			
SST	Massa cadinho + papel de filtro	25,6189			
	Massa cadinho + papel de filtro + amostra	25,6652			
Sulfuretos	Volume de titulante 1	7,35	mL	0,84	g S ²⁻ /L
	Volume de titulante 2	7,4			
	Volume de titulante 3	7,4			
	Volume médio de titulante	7,38			
pH	Amostra	12,13	Unidades de pH	12,13	Unidades de pH

Tabela 8.25: Resultados obtidos dos parâmetros para o banho de caleiro branco, com purificação do banho por ultrafiltração para posterior reciclagem, com recuperação do pêlo e aproveitamento do banho de imunização.

Parâmetros	Amostras	Resultados experimentais	Unidades	Resultados calculados	Unidades
CQO	Amostra 1	71	mg O ₂ /L	7	g O ₂ /L
	Amostra 2	74			
SDT	Massa cadinho	28,0765	g	15,66	g
	Massa cadinho + amostra	28,3897			
SST	Massa cadinho + papel de filtro	18,673	g	4,82	g
	Massa cadinho + papel de filtro + amostra	18,7694			
Sulfuretos	Volume de titulante 1	3,35	mL	2,14	g S ²⁻ /L
	Volume de titulante 2	3,3			
	Volume de titulante 3	3,3			
	Volume médio de titulante	3,32			
pH	Amostra	12,22	Unidades de pH	12,22	Unidades de pH

Tabela 8.26: Resultados obtidos dos parâmetros para o banho de caleiro após a 1ª reciclagem, com purificação do banho por ultrafiltração para posterior reciclagem, com recuperação do pêlo e aproveitamento do banho de imunização.

Parâmetros	Amostras	Resultados experimentais	Unidades	Resultados calculados	Unidades
CQO	Amostra 1	76	mg O ₂ /L	7	g O ₂ /L
	Amostra 2	71			
SDT	Massa cadinho	18,7534	g	16,435	g
	Massa cadinho + amostra	19,0821			
SST	Massa cadinho + papel de filtro	19,0745	g	5,68	g
	Massa cadinho + papel de filtro + amostra	19,1881			
Sulfuretos	Volume de titulante 1	4,25	mL	1,83	g S ²⁻ /L
	Volume de titulante 2	4,25			
	Volume de titulante 3	4,35			
	Volume médio de titulante	4,28			
pH	Amostra	12,21	Unidades de pH	12,21	Unidades de pH

Tabela 8.27: Resultados obtidos dos parâmetros para o banho de caleiro após a 2ª reciclagem, com purificação do banho por ultrafiltração para posterior reciclagem, com recuperação do pêlo e aproveitamento do banho de imunização.

Parâmetros	Amostras	Resultados experimentais	Unidades	Resultados calculados	Unidades
CQO	Amostra 1	79	mg O ₂ /L	8	g O ₂ /L
	Amostra 2	83			
SDT	Massa cadinho	30,5609	g	18,085	g
	Massa cadinho + amostra	30,9226			
SST	Massa cadinho + papel de filtro	21,7593			
	Massa cadinho + papel de filtro + amostra	21,8619			
Sulfuretos	Volume de titulante 1	5,1	mL	1,57	g S ²⁻ /L
	Volume de titulante 2	5,15			
	Volume de titulante 3	5,05			
	Volume médio de titulante	5,10			
pH	Amostra	12,20	Unidades de pH	12,20	Unidades de pH

Tabela 8.28: Resultados obtidos dos parâmetros para o banho de caleiro após a 3ª reciclagem, com purificação do banho por ultrafiltração para posterior reciclagem, com recuperação do pêlo e aproveitamento do banho de imunização.

Parâmetros	Amostras	Resultados experimentais	Unidades	Resultados calculados	Unidades
CQO	Amostra 1	119	mg O ₂ /L	12	g O ₂ /L
	Amostra 2	126			
SDT	Massa cadinho	21,3742	g	19,23	g
	Massa cadinho + amostra	21,7588			
SST	Massa cadinho + papel de filtro	20,7473			
	Massa cadinho + papel de filtro + amostra	20,8508			
Sulfuretos	Volume de titulante 1	5,55	mL	1,44	g S ²⁻ /L
	Volume de titulante 2	5,45			
	Volume de titulante 3	5,5			
	Volume médio de titulante	5,50			
pH	Amostra	12,18	Unidades de pH	12,18	Unidades de pH

Tabela 8.29: Resultados obtidos dos parâmetros para o banho de caleiro após a 4^a reciclagem, com purificação do banho por ultrafiltração para posterior reciclagem, com recuperação do pêlo e aproveitamento do banho de imunização.

Parâmetros	Amostras	Resultados experimentais	Unidades	Resultados calculados	Unidades
CQO	Amostra 1	129	mg O ₂ /L	13	g O ₂ /L
	Amostra 2	127			
SDT	Massa cadinho	20,8682	g	20,205	g
	Massa cadinho + amostra	21,2723			
SST	Massa cadinho + papel de filtro	19,6384			
	Massa cadinho + papel de filtro + amostra	19,7433			
Sulfuretos	Volume de titulante 1	5,95	mL	1,30	g S ²⁻ /L
	Volume de titulante 2	5,9			
	Volume de titulante 3	5,95			
	Volume médio de titulante	5,93			
pH	Amostra	12,26	Unidades de pH	12,26	Unidades de pH

Tabela 8.30: Resultados obtidos dos parâmetros para o banho de caleiro após a 4^a reciclagem, com purificação do banho por ultrafiltração para posterior reciclagem, com recuperação do pêlo e aproveitamento do banho de imunização.

Parâmetros	Amostras	Resultados experimentais	Unidades	Resultados calculados	Unidades
CQO	Amostra 1	124	mg O ₂ /L	13	g O ₂ /L
	Amostra 2	131			
SDT	Massa cadinho	21,3076	g	21,055	g
	Massa cadinho + amostra	21,7287			
SST	Massa cadinho + papel de filtro	22,2316			
	Massa cadinho + papel de filtro + amostra	22,3401			
Sulfuretos	Volume de titulante 1	6,25	mL	1,21	g S ²⁻ /L
	Volume de titulante 2	6,2			
	Volume de titulante 3	6,2			
	Volume médio de titulante	6,22			
pH	Amostra	12,18	Unidades de pH	12,18	Unidades de pH

Tabela 8.31: Resultados obtidos dos parâmetros para permeado do banho de caleiro branco após a ultrafiltração para posterior reciclagem, com recuperação do pêlo e aproveitamento do banho de imunização.

Parâmetros	Amostras	Resultados experimentais	Unidades	Resultados calculados	Unidades
CQO	Amostra 1	37	mg O ₂ /L	4	g O ₂ /L
	Amostra 2	39			
SDT	Massa cadinho	20,9618	g	10,53	g
	Massa cadinho + amostra	21,1724			
SST	Massa cadinho + papel de filtro	18,7151			
	Massa cadinho + papel de filtro + amostra	18,7354			
Sulfuretos	Volume de titulante 1	4,95	mL	1,62	g S ²⁻ /L
	Volume de titulante 2	4,95			
	Volume de titulante 3	4,9			
	Volume médio de titulante	4,93			
pH	Amostra	11,96	Unidades de pH	11,96	Unidades de pH

Tabela 8.32: Resultados obtidos dos parâmetros para o permeado do banho de caleiro para a 1ª reciclagem após a ultrafiltração para posterior reciclagem, com recuperação do pêlo e aproveitamento do banho de imunização.

Parâmetros	Amostras	Resultados experimentais	Unidades	Resultados calculados	Unidades
CQO	Amostra 1	45	mg O ₂ /L	4	g O ₂ /L
	Amostra 2	43			
SDT	Massa cadinho	20,3254	g	12,32	g
	Massa cadinho + amostra	20,5718			
SST	Massa cadinho + papel de filtro	20,6289			
	Massa cadinho + papel de filtro + amostra	20,65			
Sulfuretos	Volume de titulante 1	5,25	mL	1,53	g S ²⁻ /L
	Volume de titulante 2	5,2			
	Volume de titulante 3	5,2			
	Volume médio de titulante	5,22			
pH	Amostra	11,97	Unidades de pH	11,97	Unidades de pH

Tabela 8.33: Resultados obtidos dos parâmetros para o permeado do banho de caleiro para a 2ª reciclagem após a ultrafiltração para posterior reciclagem, com recuperação do pêlo e aproveitamento do banho de imunização.

Parâmetros	Amostras	Resultados experimentais	Unidades	Resultados calculados	Unidades
CQO	Amostra 1	54	mg O ₂ /L	5	g O ₂ /L
	Amostra 2	54			
SDT	Massa cadinho	30,5472	g	13,01	g
	Massa cadinho + amostra	30,8074			
SST	Massa cadinho + papel de filtro	20,8979			
	Massa cadinho + papel de filtro + amostra	20,9204			
Sulfuretos	Volume de titulante 1	5,8	mL	1,35	g S ²⁻ /L
	Volume de titulante 2	5,8			
	Volume de titulante 3	5,75			
	Volume médio de titulante	5,78			
pH	Amostra	11,93	Unidades de pH	11,93	Unidades de pH

Tabela 8.34: Resultados obtidos dos parâmetros para o permeado do banho de caleiro para a 3ª reciclagem após a ultrafiltração para posterior reciclagem, com recuperação do pêlo e aproveitamento do banho de imunização.

Parâmetros	Amostras	Resultados experimentais	Unidades	Resultados calculados	Unidades
CQO	Amostra 1	70	mg O ₂ /L	7	g O ₂ /L
	Amostra 2	69			
SDT	Massa cadinho	20,9918	g	13	g
	Massa cadinho + amostra	21,2518			
SST	Massa cadinho + papel de filtro	21,0539			
	Massa cadinho + papel de filtro + amostra	21,07955			
Sulfuretos	Volume de titulante 1	6	mL	1,29	g S ²⁻ /L
	Volume de titulante 2	6			
	Volume de titulante 3	5,95			
	Volume médio de titulante	5,98			
pH	Amostra	11,97	Unidades de pH	11,97	Unidades de pH

Tabela 8.35: Resultados obtidos dos parâmetros para o permeado do banho de caleiro para a 4ª reciclagem após a ultrafiltração para posterior reciclagem, com recuperação do pêlo e aproveitamento do banho de imunização.

Parâmetros	Amostras	Resultados experimentais	Unidades	Resultados calculados	Unidades
CQO	Amostra 1	81	mg O ₂ /L	8	g O ₂ /L
	Amostra 2	79			
SDT	Massa cadinho	29,4948	g	13,57	g
	Massa cadinho + amostra	29,7662			
SST	Massa cadinho + papel de filtro	18,9173			
	Massa cadinho + papel de filtro + amostra	18,9429			
Sulfuretos	Volume de titulante 1	6,2	mL	1,21	g S ²⁻ /L
	Volume de titulante 2	6,25			
	Volume de titulante 3	6,25			
	Volume médio de titulante	6,23			
pH	Amostra	12,06	Unidades de pH	12,06	Unidades de pH

Tabela 8.36: Resultados obtidos dos parâmetros para o permeado do banho de caleiro para a 5ª reciclagem após a ultrafiltração para posterior reciclagem, com recuperação do pêlo e aproveitamento do banho de imunização.

Parâmetros	Amostras	Resultados experimentais	Unidades	Resultados calculados	Unidades
CQO	Amostra 1	83	mg O ₂ /L	8	g O ₂ /L
	Amostra 2	81			
SDT	Massa cadinho	45,2137	g	13,96	g
	Massa cadinho + amostra	45,4929			
SST	Massa cadinho + papel de filtro	20,0147			
	Massa cadinho + papel de filtro + amostra	20,0391			
Sulfuretos	Volume de titulante 1	6,5	mL	1,11	g S ²⁻ /L
	Volume de titulante 2	6,5			
	Volume de titulante 3	6,6			
	Volume médio de titulante	6,53			
pH	Amostra	11,89	Unidades de pH	11,89	Unidades de pH

Tabela 8.37: Resultados obtidos dos parâmetros para o banho de caleiro branco, com purificação do banho por ultrafiltração para posterior reciclagem, com recuperação do pêlo e rejeição do banho de imunização.

Parâmetros	Amostras	Resultados experimentais	Unidades	Resultados calculados	Unidades
CQO	Amostra 1	56	mg O ₂ /L	5	g O ₂ /L
	Amostra 2	53			
SDT	Massa cadinho	20,9634	g	14,16	g
	Massa cadinho + amostra	21,2465			
SST	Massa cadinho + papel de filtro	18,6838			
	Massa cadinho + papel de filtro + amostra	18,7457			
Sulfuretos	Volume de titulante 1	4,25	mL	1,86	g S ²⁻ /L
	Volume de titulante 2	4,2			
	Volume de titulante 3	4,15			
	Volume médio de titulante	4,20			
pH	Amostra	12,22	Unidades de pH	12,22	Unidades de pH

Tabela 8.38: Resultados obtidos dos parâmetros para o banho de caleiro após a 1^a reciclagem, com purificação do banho por ultrafiltração para posterior reciclagem, com recuperação do pêlo e rejeição do banho de imunização.

Parâmetros	Amostras	Resultados experimentais	Unidades	Resultados calculados	Unidades
CQO	Amostra 1	85	mg O ₂ /L	8	g O ₂ /L
	Amostra 2	84			
SDT	Massa cadinho	36,4619	g	14,18	g
	Massa cadinho + amostra	36,7455			
SST	Massa cadinho + papel de filtro	19,9902			
	Massa cadinho + papel de filtro + amostra	20,0844			
Sulfuretos	Volume de titulante 1	5,3	mL	1,51	g S ²⁻ /L
	Volume de titulante 2	5,3			
	Volume de titulante 3	5,2			
	Volume médio de titulante	5,27			
pH	Amostra	12,25	Unidades de pH	12,25	Unidades de pH

Tabela 8.39: Resultados obtidos dos parâmetros para o banho de caleiro após a 2ª reciclagem, com purificação do banho por ultrafiltração para posterior reciclagem, com recuperação do pêlo e rejeição do banho de imunização.

Parâmetros	Amostras	Resultados experimentais	Unidades	Resultados calculados	Unidades
CQO	Amostra 1	85	mg O ₂ /L	9	g O ₂ /L
	Amostra 2	87			
SDT	Massa cadinho	30,5622	g	14,905	g
	Massa cadinho + amostra	30,8603			
SST	Massa cadinho + papel de filtro	25,1673			
	Massa cadinho + papel de filtro + amostra	25,2637			
Sulfuretos	Volume de titulante 1	5,4	mL	1,45	g S ²⁻ /L
	Volume de titulante 2	5,5			
	Volume de titulante 3	5,5			
	Volume médio de titulante	5,47			
pH	Amostra	12,31	Unidades de pH	12,31	Unidades de pH

Tabela 8.40: Resultados obtidos dos parâmetros para o banho de caleiro após a 3ª reciclagem, com purificação do banho por ultrafiltração para posterior reciclagem, com recuperação do pêlo e rejeição do banho de imunização.

Parâmetros	Amostras	Resultados experimentais	Unidades	Resultados calculados	Unidades
CQO	Amostra 1	88	mg O ₂ /L	9	g O ₂ /L
	Amostra 2	83			
SDT	Massa cadinho	27,3757	g	16,79	g
	Massa cadinho + amostra	27,7115			
SST	Massa cadinho + papel de filtro	20,7489			
	Massa cadinho + papel de filtro + amostra	20,8341			
Sulfuretos	Volume de titulante 1	5,9	mL	1,29	g S ²⁻ /L
	Volume de titulante 2	6			
	Volume de titulante 3	6			
	Volume médio de titulante	5,97			
pH	Amostra	12,31	Unidades de pH	12,31	Unidades de pH

Tabela 8.41: Resultados obtidos dos parâmetros para o banho de caleiro após a 4ª reciclagem, com purificação do banho por ultrafiltração para posterior reciclagem, com recuperação do pêlo e rejeição do banho de imunização.

Parâmetros	Amostras	Resultados experimentais	Unidades	Resultados calculados	Unidades
CQO	Amostra 1	80	mg O ₂ /L	8	g O ₂ /L
	Amostra 2	83			
SDT	Massa cadinho	20,8691	g	16,81	g
	Massa cadinho + amostra	21,2053			
SST	Massa cadinho + papel de filtro	19,6434			
	Massa cadinho + papel de filtro + amostra	19,7414			
Sulfuretos	Volume de titulante 1	6,2	mL	1,21	g S ²⁻ /L
	Volume de titulante 2	6,25			
	Volume de titulante 3	6,2			
	Volume médio de titulante	6,22			
pH	Amostra	12,27	Unidades de pH	12,27	Unidades de pH

Tabela 8.42: Resultados obtidos dos parâmetros para o banho de caleiro após a 5ª reciclagem, com purificação do banho por ultrafiltração para posterior reciclagem, com recuperação do pêlo e rejeição do banho de imunização.

Parâmetros	Amostras	Resultados experimentais	Unidades	Resultados calculados	Unidades
CQO	Amostra 1	99	mg O ₂ /L	10	g O ₂ /L
	Amostra 2	106			
SDT	Massa cadinho	21,3083	g	16,73	g
	Massa cadinho + amostra	21,6429			
SST	Massa cadinho + papel de filtro	28,0173			
	Massa cadinho + papel de filtro + amostra	28,1246			
Sulfuretos	Volume de titulante 1	6,25	mL	1,20	g S ²⁻ /L
	Volume de titulante 2	6,25			
	Volume de titulante 3	6,25			
	Volume médio de titulante	6,25			
pH	Amostra	12,32	Unidades de pH	12,32	Unidades de pH

Tabela 8.43: Resultados obtidos dos parâmetros para permeado do banho de caleiro branco após a ultrafiltração para posterior reciclagem, com recuperação do pêlo e rejeição do banho de imunização.

Parâmetros	Amostras	Resultados experimentais	Unidades	Resultados calculados	Unidades
CQO	Amostra 1	41	mg O ₂ /L	4	g O ₂ /L
	Amostra 2	38			
SDT	Massa cadinho	18,7465	g	7,845	g
	Massa cadinho + amostra	18,9034			
SST	Massa cadinho + papel de filtro	25,6901		0,205	
	Massa cadinho + papel de filtro + amostra	25,6942			
Sulfuretos	Volume de titulante 1	6,5	mL	1,13	g S ²⁻ /L
	Volume de titulante 2	6,5			
	Volume de titulante 3	6,45			
	Volume médio de titulante	6,48			
pH	Amostra	12,14	Unidades de pH	12,14	Unidades de pH

Tabela 8.44: Resultados obtidos dos parâmetros para o permeado do banho de caleiro para a 1ª reciclagem após a ultrafiltração para posterior reciclagem, com recuperação do pêlo e rejeição do banho de imunização.

Parâmetros	Amostras	Resultados experimentais	Unidades	Resultados calculados	Unidades
CQO	Amostra 1	47	mg O ₂ /L	5	g O ₂ /L
	Amostra 2	46			
SDT	Massa cadinho	20,3185	g	10,97	g
	Massa cadinho + amostra	20,5379			
SST	Massa cadinho + papel de filtro	20,632		0,2	
	Massa cadinho + papel de filtro + amostra	20,636			
Sulfuretos	Volume de titulante 1	7	mL	0,98	g S ²⁻ /L
	Volume de titulante 2	6,95			
	Volume de titulante 3	6,9			
	Volume médio de titulante	6,95			
pH	Amostra	12,20	Unidades de pH	12,20	Unidades de pH

Tabela 8.45: Resultados obtidos dos parâmetros para o permeado do banho de caleiro para a 2ª reciclagem após a ultrafiltração para posterior reciclagem, com recuperação do pêlo e rejeição do banho de imunização.

Parâmetros	Amostras	Resultados experimentais	Unidades	Resultados calculados	Unidades
CQO	Amostra 1	54	mg O ₂ /L	6	g O ₂ /L
	Amostra 2	58			
SDT	Massa cadinho	30,545	g	11,035	g
	Massa cadinho + amostra	30,7657			
SST	Massa cadinho + papel de filtro	18,719			
	Massa cadinho + papel de filtro + amostra	18,7234			
Sulfuretos	Volume de titulante 1	7,2	mL	0,89	g S ²⁻ /L
	Volume de titulante 2	7,25			
	Volume de titulante 3	7,25			
	Volume médio de titulante	7,23			
pH	Amostra	12,25	Unidades de pH	12,25	Unidades de pH

Tabela 8.46: Resultados obtidos dos parâmetros para o permeado do banho de caleiro para a 3ª reciclagem após a ultrafiltração para posterior reciclagem, com recuperação do pêlo e rejeição do banho de imunização.

Parâmetros	Amostras	Resultados experimentais	Unidades	Resultados calculados	Unidades
CQO	Amostra 1	63	mg O ₂ /L	6	g O ₂ /L
	Amostra 2	61			
SDT	Massa cadinho	20,9902	g	11,195	g
	Massa cadinho + amostra	21,2141			
SST	Massa cadinho + papel de filtro	21,0528			
	Massa cadinho + papel de filtro + amostra	21,0569			
Sulfuretos	Volume de titulante 1	7,2	mL	0,89	g S ²⁻ /L
	Volume de titulante 2	7,2			
	Volume de titulante 3	7,3			
	Volume médio de titulante	7,23			
pH	Amostra	12,24	Unidades de pH	12,24	Unidades de pH

Tabela 8.47: Resultados obtidos dos parâmetros para o permeado do banho de caleiro para a 4ª reciclagem após a ultrafiltração para posterior reciclagem, com recuperação do pêlo e rejeição do banho de imunização.

Parâmetros	Amostras	Resultados experimentais	Unidades	Resultados calculados	Unidades
CQO	Amostra 1	68	mg O ₂ /L	6	g O ₂ /L
	Amostra 2	61			
SDT	Massa cadinho	29,4942	g	11,245	g
	Massa cadinho + amostra	29,7191			
SST	Massa cadinho + papel de filtro	18,918			
	Massa cadinho + papel de filtro + amostra	18,9232			
Sulfuretos	Volume de titulante 1	7,5	mL	0,82	g S ²⁻ /L
	Volume de titulante 2	7,45			
	Volume de titulante 3	7,4			
	Volume médio de titulante	7,45			
pH	Amostra	12,19	Unidades de pH	12,19	Unidades de pH

Tabela 8.48: Resultados obtidos dos parâmetros para o permeado do banho de caleiro para a 5ª reciclagem após a ultrafiltração para posterior reciclagem, com recuperação do pêlo e rejeição do banho de imunização.

Parâmetros	Amostras	Resultados experimentais	Unidades	Resultados calculados	Unidades
CQO	Amostra 1	67	mg O ₂ /L	7	g O ₂ /L
	Amostra 2	65			
SDT	Massa cadinho	45,212	g	11,42	g
	Massa cadinho + amostra	45,4404			
SST	Massa cadinho + papel de filtro	42,1245			
	Massa cadinho + papel de filtro + amostra	42,2164			
Sulfuretos	Volume de titulante 1	7,75	mL	0,73	g S ²⁻ /L
	Volume de titulante 2	7,7			
	Volume de titulante 3	7,7			
	Volume médio de titulante	7,72			
pH	Amostra	12,23	Unidades de pH	12,23	Unidades de pH

Tabela 8.49: Determinação da razão entre a massa de pêlo seco e a massa de pele relativos aos ensaios de depilação da pele com reciclagem por ultrafiltração e recuperação do pêlo aproveitando o banho de imunização.

Nº do ensaio	Massa pele	Massa pêlo	Razão massa de pêlo/massa pele (% g pêlo/g pele)
Branco	114,11	7,25	6,35%
1º Ensaio	95,38	8,44	8,85%
2º Ensaio	91,21	12,43	13,63%
3º Ensaio	97,54	9,5	9,74%
4º Ensaio	96,21	10,93	11,36%
5º Ensaio	104,84	7,9	7,54%

Tabela 8.50: Determinação da razão entre a massa de pêlo seco e a massa de pele relativos aos ensaios de depilação da pele com reciclagem por ultrafiltração e recuperação do pêlo rejeitando o banho de imunização.

Nº do ensaio	Massa pele	Massa pêlo	Razão massa de pêlo/massa pele (% g pêlo/g pele)
Branco	96,31	7,52	7,81%
1º Ensaio	102,39	9,18	8,97%
2º Ensaio	96,76	6,85	7,08%
3º Ensaio	98,06	12,93	13,19%
4º Ensaio	102,92	7,47	7,26%
5º Ensaio	106,15	10,72	10,10%

8.2-Tabelas de descrição dos processos das reciclagens por centrifugação, ultrafiltração com e sem recuperação do pêlo

Tabela 8.51: Descrição do banho de caleiro para a depilação da pele sem reciclagem do banho e destruição do pêlo (Ensaio controlo).

Operação	%	Produto	Temperatura (°C)	Tempo	Rotação fulões (posição)	
Lavar	500	Água	23	15 min	2	
Rodar						
Despejar banho						
Molho	500	Água	23			
	0,5	Carbonato de sódio				
	0,25	Qui 6060				
	0,1	Bactericida				
Rodar				24 horas	1	
Despejar banho						
Banho caleiro	500	Água	28			
	2,5	Anti-ruga				
	3	Sulfureto de sódio				
	1	Sulfidrato de sódio				
	1	Cal				
Rodar				30 min	2	
Parar				30 min		
Banho caleiro	3	Sulfureto de sódio				
	1	Sulfidrato de sódio				
	1	Cal				
Rodar				30 min	2	
Parar				30 min		
Banho caleiro	1,5	Sulfureto de sódio				
	0,5	Sulfidrato de sódio				
	2	Cal				
Rodar			24 horas	1		
Despejar banho						
Lavar	500	Água	23	10 min	2	
Despejar banho						

Tabela 8.52: Descrição do banho de caleiro para a depilação da pele com reciclagem do banho por centrifugação e destruição do pêlo.

Operação	%	Produto	Temperatura (°C)	Tempo	Rotação fulões (posição)	
Lavar	500	Água	23	15 min	2	
Rodar						
Despejar banho						
Molho	500	Água	23	24 horas	1	
	0,5	Carbonato de sódio				
	0,25	Qui 6060				
	0,1	Bactericida				
Rodar						
Despejar banho						
Banho caleiro	100	Água	28			
	400	Banho reciclado				
	1,5	Anti-ruga				
	2,5	Sulfureto de sódio				
	1,5	Sulfidrato de sódio				
	1	Cal				
Rodar				30 min	2	
Parar				30 min		
Banho caleiro	2,5	Sulfureto de sódio				
	2	Cal				
Rodar					30 min	2
Parar					30 min	
Rodar				24 horas	1	
Despejar banho						
Lavar	500	Água	23	10 min	2	
Despejar banho						

Tabela 8.53: Descrição do banho de caleiro para a depilação da pele com reciclagem do banho por ultrafiltração, recuperação do pêlo e aproveitamento do banho de imunização.

Operação	%	Produto	Temperatura (°C)	Tempo	Rotação fulões (posição)
Lavar	500	Água	23	15 min	2
Rodar					
Despejar banho					
Molho	500	Água	23	24 horas	1
	0,5	Carbonato de sódio			
	0,25	Qui 6060			
	0,1	Bactericida			
Rodar					
Despejar banho					
Imunização	200	Água	25	60 min	2
	1,5	Anti-ruga			
	1	Cal			
	0,3	Eravite dmc			
Rodar					
Banho caleiro	300	Banho reciclado	28	30 min	2
	2,5	Sulfureto de sódio			
	1,5	Sulfidrato de sódio			
Rodar					
Parar				30 min	
Banho caleiro	1,5	Sulfureto de sódio	28	30 min	2
	0,5	Sulfidrato de sódio			
	1	Cal			
Rodar					
Parar				30 min	
Retirar pêlo solto da pele					
Banho caleiro	0,25	Sulfureto de sódio	28	30 min	2
	100	Água			
	2	Cal			
Rodar					
Parar				30 min	
Rodar				24 horas	1
Despejar banho					
Lavar	500	Água	23	10 min	2
Despejar banho					

Tabela 8.54: Descrição do banho de caleiro para a depilação da pele com reciclagem do banho por ultrafiltração, recuperação do pêlo e rejeição do banho de imunização.

Operação	%	Produto	Temperatura (°C)	Tempo	Rotação fulões (posição)
Lavar	500	Água	23	15 min	2
Rodar					
Despejar banho					
Molho	500	Água	23	24 horas	1
	0,5	Carbonato de sódio			
	0,25	Qui 6060			
	0,1	Bactericida			
Rodar					
Despejar banho					
Imunização	500	Água	25	60 min	2
	2,5	Anti-ruga			
	1,5	Cal			
	0,4	Eravite dmc			
Rodar					
Despejar banho					
Banho caleiro	400	Banho reciclado	28	30 min	2
	100	Água			
	2,5	Sulfureto de sódio			
	1,5	Sulfidrato de sódio			
Rodar					
Parar				30 min	
Banho caleiro	1	Sulfureto de sódio	28	30 min	2
	0,5	Sulfidrato de sódio			
	1	Cal			
Rodar					
Parar				30 min	
Retirar pêlo solto da pele					
Banho caleiro	0,25	Sulfureto de sódio	28	30 min	2
	100	Água			
	2	Cal			
Rodar					
Parar				30 min	
Rodar				24 horas	1
Despejar banho					
Lavar	500	Água	23	10 min	2
Despejar banho					

8.3-Análise económica

Tabela 8.55: Valores da análise económica para a reciclagem por centrifugação.

Investimento total	57.521											
Receitas	29.856											
Custos operatórios	474,7											
Valor residual	5752,1											
Vida (anos)	20											
Taxa de amortização	10,8749062											
Taxa actualização (%)	10,00											
Anos	0	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11
Investimento por amortizar		57521	51266	45691	40722	36293	32346,44	28828,79	25693,69	22899,52	20409,22	18189,74
Amortização		6255	5575	4969	4428	3947	3518	3135	2794	2490	2219	1978
Receitas		29856	29856	29856	29856	29856	29856	29856	29856	29856	29856	29856
Custos operatórios		475	475	475	475	475	475	475	475	475	475	475
Amortização		6255	5575	4969	4428	3947	3518	3135	2794	2490	2219	1978
Benefício		23126	23806	24412	24953	25434	25864	26246	26587	26891	27162	27403
Amortização		6255	5575	4969	4428	3947	3518	3135	2794	2490	2219	1978
Cash-flow	-57521	29381	29381	29381	29381	29381	29381	29381	29381	29381	29381	29381

(Continuação da tabela 55)

Anos	12	13	14	15	16	17	18	19	20	21
Investimento por amortizar	16211,62	14448,62	12877,35	11476,95	10228,84	9116,464	8125,057	7241,465	6453,962	5752,1
Amortização	1763	1571	1400	1248	1112	991	884	788	702	
Receitas										
	29856	29856	29856	29856	29856	29856	29856	29856	29856	
Custos operatórios										
	475	475	475	475	475	475	475	475	475	
Amortização	1763	1571	1400	1248	1112	991	884	788	702	
Benefício	27618	27810	27981	28133	28269	28390	28498	28594	28679	
Amortização	1763	1571	1400	1248	1112	991	884	788	702	
Cash-flow	29381	29381	29381	29381	29381	29381	29381	29381	35133	

Tabela 8.56: Valores da TIR, VAL, RAL, VCL e ERC.

TIR (%)	51
VAL (€)	193473
RAL (€)	22725
VCL (€)	1,302E+06
ERC (%)	336

Tabela 8.57: Tempo de recuperação do investimento para a reciclagem por centrifugação.

ANOs	€
0	-5,752E+04
1	-6,327E+04
1	-3,389E+04
2	-3,728E+04
2	-7,900E+03
3	-8,690E+03
3	2,069E+04
4	2,276E+04
4	5,214E+04
5	5,736E+04
5	8,674E+04
6	9,541E+04
6	1,248E+05
7	1,373E+05
7	1,667E+05
8	1,833E+05
8	2,127E+05
9	2,340E+05

9	2,634E+05
10	2,897E+05
10	3,191E+05
11	3,510E+05
11	3,804E+05
12	4,184E+05
12	4,478E+05
13	4,925E+05
13	5,219E+05
14	5,741E+05
14	6,035E+05
15	6,639E+05
15	6,932E+05
16	7,626E+05
16	7,919E+05
17	8,711E+05
17	9,005E+05
18	9,906E+05
18	1,020E+06
19	1,122E+06
19	1,151E+06
20	1,266E+06
21	1,302E+06

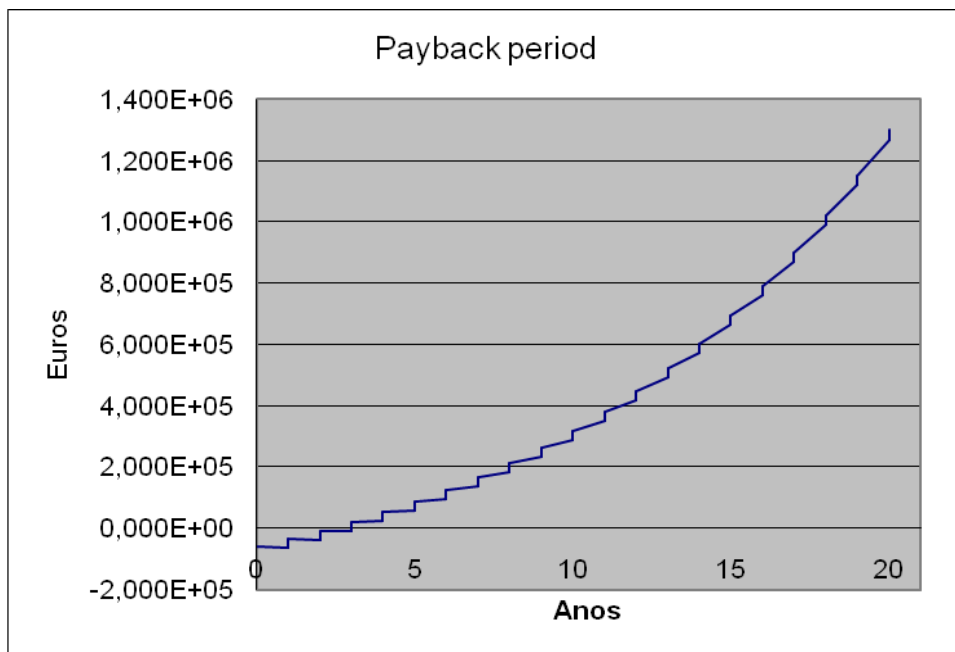


Figura 8.1 – Representação gráfica do tempo de recuperação do investimento para a reciclagem por centrifugação.

Tabela 8.58: Valores da análise económica para a reciclagem por ultrafiltração.

Investimento total	75921,4											
Receitas	29.856											
Custos operatórios	1331,28											
Valor residual	7592,14											
Vida (anos)	20											
Taxa de amortização	10,87											
Taxa actualização (%)	10,0											
Anos	0	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11
Investimento por amortizar		75921,4	67665	60307	53748	47903	42693,74	38050,84	33912,84	30224,85	26937,93	24008,45
Amortização		8256	7359	6558	5845	5209	4643	4138	3688	3287	2929	2611
Receitas		29856	29856	29856	29856	29856	29856	29856	29856	29856	29856	29856
Custos operatórios		1331	1331	1331	1331	1331	1331	1331	1331	1331	1331	1331
Amortização		8256	7359	6558	5845	5209	4643	4138	3688	3287	2929	2611
Benefício		20268	21166	21966	22680	23315	23882	24387	24837	25238	25595	25914
Amortização		8256	7359	6558	5845	5209	4643	4138	3688	3287	2929	2611
Cash-flow	-75921	28525	28525	28525	28525	28525	28525	28525	28525	28525	28525	28525

(Continuação da tabela 58)

Anos	12	13	14	15	16	17	18	19	20	21
Investimento por amortizar	21397,56	19070,59	16996,68	15148,31	13500,95	12032,73	10724,18	9557,938	8518,521	7592,14
Amortização	2327	2074	1848	1647	1468	1309	1166	1039	926	
Receitas										
	29856	29856	29856	29856	29856	29856	29856	29856	29856	
Custos operatórios										
	1331	1331	1331	1331	1331	1331	1331	1331	1331	
Amortização	2327	2074	1848	1647	1468	1309	1166	1039	926	
Benefício	26198	26451	26676	26877	27057	27216	27358	27485	27598	
Amortização	2327	2074	1848	1647	1468	1309	1166	1039	926	
Cash-flow	28525	28525	28525	28525	28525	28525	28525	28525	36117	

Tabela 8.59: Valores da TIR, VAL, RAL, VCL e ERC para a reciclagem por ultrafiltração.

TIR (%)	38
VAL (€)	168054
RAL (€)	19740
VCL (€)	1,131E+06
ERC (%)	221

Tabela 8.60: Tempo de recuperação do investimento para a reciclagem por ultrafiltração.

ANOS	€
0	-7,592E+04
1	-8,351E+04
1	-5,499E+04
2	-6,049E+04
2	-3,196E+04
3	-3,516E+04
3	-6,635E+03
4	-7,298E+03
4	2,123E+04
5	2,335E+04
5	5,187E+04
6	5,706E+04
6	8,559E+04
7	9,414E+04
7	1,227E+05
8	1,349E+05
8	1,635E+05
9	1,798E+05
9	2,083E+05
10	2,292E+05
10	2,577E+05

11	2,835E+05
11	3,120E+05
12	3,432E+05
12	3,717E+05
13	4,089E+05
13	4,374E+05
14	4,811E+05
14	5,097E+05
15	5,606E+05
15	5,892E+05
16	6,481E+05
16	6,766E+05
17	7,443E+05
17	7,728E+05
18	8,501E+05
18	8,786E+05
19	9,664E+05
19	9,950E+05
20	1,094E+06
21	

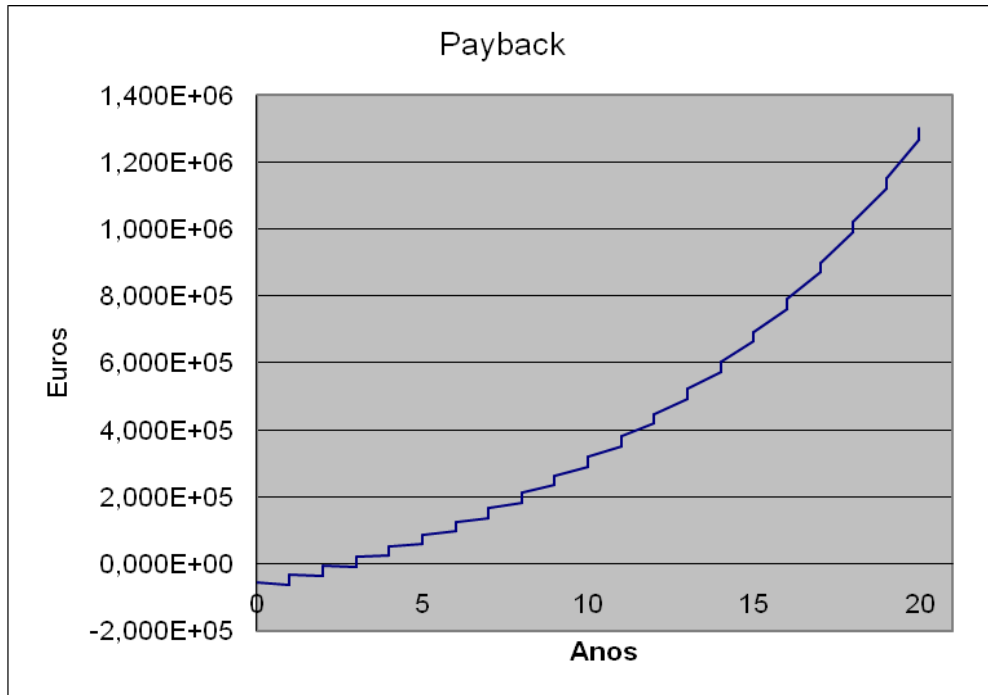


Figura 8.2 – Representação gráfica do tempo de recuperação do investimento para a reciclagem por ultrafiltração.

8.4-Descrição das metodologias de análise dos SST, SDT, pH, CQO e [S²⁻]

8.4.1-Determinação da concentração de sulfuretos

Método de referência: 4500 S₂- E. Iodometric Method ("Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater", 18th edition, 1992.)

Pipetou-se para um matraz de 250 ml uma alíquota (10 ml) de solução padrão de iodo de modo a que esteja em excesso relativamente á quantidade de sulfuretos esperada. Adicionou-se um pouco de água de modo a perfazer 20 ml. Adicionou-se de seguida 1 a 2 ml de de HCl a 6 N. De seguida juntou-se um volume de amostra (5ml), colocando-se a pipeta abaixo do nível do líquido para evitar o contacto com o ar. Se a cor do iodo desaparecer, deve adicionar-se mais solução padrão de iodo até a cor reaparecer. Senão, deve titular-se imediatamente todo o iodo residual com a solução de tiosulfato de sódio, usando cozimento de amido (algumas gotas) como indicador, até viragem de azul para incolor. O cozimento de amido só deve ser adicionado na parte final da titulação ou seja, quando a solução apresentar uma tonalidade amarelo palha.

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

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

A = volume de solução padrão de iodo (mL)

B = concentração de solução padrão de iodo (mol/L)

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

D = concentração da solução padrão de tiosulfato (mol/L)

E = volume de amostra (mL)

8.4.2-Determinação da concentração dos sólidos suspensos totais (SST)

Prepararam-se os filtros de fibra de vidro, colocando-os um por um no sistema de filtração aplicando o vácuo e lavando com três porções de 200 mL de água ultrapura, sucessivamente. Continuou-se com a sucção para eliminar todos os vestígios de água,

desligando-se de seguida a sucção. Secou-se os filtros numa estufa a 103-105°C durante uma hora. Arrefeceu-se no excicador e pesou-se, repetindo o ciclo de secagem, arrefecimento e pesagem até se obter peso constante ou até que a diferença de peso com anterior fosse inferior a 4% ou de 0,5 mg. Armazenou-se os filtros até serem usados.

Seleção do filtro e do volume da amostra: Escolhe-se um volume de amostra que contenha entre 2,5 e 200 mg de resíduo seco. Se o volume de filtrado não chegar ao mínimo requerido, aumentar o volume da amostra até 1 L. Se a filtração completa demorar mais de 10 minutos, aumentar o diâmetro do filtro ou diminuir o volume da amostra.

Análise das amostras: Preparar o sistema de filtração o filtro e começar a filtrar. Humedecer o filtro com um pequeno volume de água ultrapura para o fixar. Agitar bem a amostra para que se obtenha um tamanho de partículas mais uniforme. Enquanto se agita, pipetar o volume desejado para o filtro de fibra de vidro fixo, no sistema. Lavar o filtro com três quantidades sucessivas de 10 mL de água ultrapura, permitindo uma drenagem completa entre as lavagens e continuar a sucção cerca de três minutos após a filtração se encontrar completa. Amostras com sólidos dissolvidos elevados podem necessitar de lavagens adicionais. Cuidadosamente retirar o filtro do aparelho e transferir para um disco de pesagem de alumínio, como suporte. Secar pelo menos uma hora a 103-105°C na estufa, arrefecer num excicador e pesar. Repetir o ciclo até se obter um peso constante ou até que a diferença da pesagem seja inferior a 4% relativamente às anteriores ou de 0,5 mg.

8.4.3-Determinação da concentração dos sólidos dissolvidos totais (SDT)

Preparação dos filtros de fibra de vidro: equivalente á dos sólidos suspensos totais.

Preparação das cápsulas de evaporação: aquecer as cápsulas a 103-105°C durante uma hora.

Seleção do filtro e do volume da amostra: equivalente á dos sólidos suspensos totais.

Análise da amostra: agitar a amostra e pipetar o volume requerido para um filtro de fibra de vidro com aplicação de vácuo. Lavar três porções sucessivas de 10 ml de água ultrapura, permitindo uma drenagem completa entre as lavagens. E continuar a sucção por mais três minutos. Após a filtração estar completa transfere-se o total filtrado (com as lavagens) para uma capsula de evaporação e levar até á secura num banho de vapor ou numa estufa, levar seguidamente a cápsula á estufa a 180±2°C durante pelo menos uma hora, arrefecer num excicador e pesar. Repetir o ciclo até que se obtenha um peso constante ou até que a alteração do peso seja inferior 4% ou 0,5 mg.

8.4.4-Determinação do pH

Calibração

Retirara tampa preta do eléctrodo e introduzi-lo devidamente limpo e seco na solução tampão de pH=7 (devidamente homogeneizada) e colocar em moda MEAS.

De seguida regular o potenciometro para a temperatura real da solução, aguardar alguns segundos e regular o potenciometro de contra-tensão U-COMP, de forma a que o valor que se visualiza seja o correspondente ao da solução, isto é pH=7,00.

Depois deve colocar-se em modo STAND-BY e lavar o eléctrodo com água destilada, secando-o com papel absorvente.

O próximo passo será emergir o eléctrodo na solução tampão de controle (geralmente pH=4 ou pH=10, dependendo da gama de valores da amostra problema), colocar em modo MEAS e ajustar a leitura ao valor real com o amplificador de ganho (comando do lado direito).

Para finalizar a calibração, coloca-se novamente em modo STAND-BY e lava-se o eléctrodo com água destilada.

Nota: Deve-se proceder á calibração sempre que decorrer um período muito longo entre medições, de forma a controlar a variação natural de tensão dos eléctrodos.

Análise da amostra problema

Para analisar a amostra problema basta colocar em modo MEAS e inserir o eléctrodo na solução devidamente homogeneizada (ex: placa de agitação magnética).

8.4.5-Determinação da CQO

Digestão da amostra

Aquecer o reactor previamente a 150°C (temperatura pré-programada) premindo duas vezes a tecla START. Visualiza-se então, a temperatura de operação e o tempo de digestão (120'), O reactor demora cerca de 10' a atingir a temperatura pré-definida, período após o qual se inicia a contagem decrescente de tempo. Homogeneizar a amostra e pipetar 2,5 mL de amostra para o interior de um tubo de ensaio já contendo solução digestora (1,5 mL) e solução catalizadora (3,5 mL).

Tapar o tubo rapidamente, homogeneizar e limpar cuidadosamente o seu exterior.

Repetir o procedimento com outro tubo de ensaio igual, substituindo a amostra por igual volume de água (ensaio em branco);

Colocar os tubos (branco e amostra), no reactor e deixar digerir as amostras durante 2 horas a 150°C;

Findo este período de tempo, homogeneizar bem as amostras enquanto quentes e deixar arrefecer até $\pm 120^\circ\text{C}$, colocando-se então num gobelé com água fria até atingirem a temperatura ambiente;

Medir a CQO pelo método titulométrico ou colorimétrico.

NOTA: O “branco” é estável quando armazenado num local escuro – envolver em folha de alumínio.

No fim dos ensaios, despejar os tubos utilizados e colocá-los juntamente com a solução no recipiente apropriado.

Determinação da CQO da amostra por colorimetria

Ligar o aparelho (POWER ON);

Após o auto-teste, irá surgir a mensagem: “Method #? “. Inserir a número do método (para a carência química de oxigénio é o 961), e dar entrada (ENTER). Caso surja a indicação de que é necessário corrigir o comprimento de onda “DIAL nm TO” – para a CQO, o comprimento correcto para a gama programada é de 600 nm – utilizar o comando lateral direito para fixar o valor correcto.

Limpar cuidadosamente o exterior do tubo, e introduzir o que contém o ensaio em branco no orifício correspondente, tapando-o com o acessório apropriado. Premir então a tecla ZERO (surge a mensagem “ 0 mg/L” no ecrã, após um curto período de espera “WAIT”);

De seguida, introduzir as amostras uma a uma (limpar o exterior dos tubos!), e premir a tecla READ/ENTER. A leitura da CQO em mg/L O₂, é visualizada no *display*.

8.5-Exemplos de cálculo

Determinação da CQO

$$F.d=100 \times$$

$$[CQO]_{final} = \frac{[CQO]_{inicial} \times f.d.}{1000 \frac{mL}{L}}$$

$$[CQO]_{final} = \frac{54,5 \frac{mg}{L} \times 100}{1000 \frac{mg}{L}}$$

$$[CQO]_{final} = 5,45 \frac{g}{L} \text{ O}_2/L$$

Determinação da concentração dos SDT

$$[SDT] = \frac{[(\text{Massa cadinho} + \text{amostra}) - (\text{Massa cadinho})] \times 1000}{\text{volume da amostra}}$$

$$[SDT] = \frac{(21,2465 - 20,9634) \times 1000}{20,00}$$

$$[SDT] = 14,16 \frac{g}{L}$$

Determinação da concentração dos SST

$$[SST] = \frac{[(\text{Massa cadinho} + \text{amostra} + \text{papel filtro}) - (\text{Massa cadinho} + \text{papel filtro})] \times 1000}{\text{volume da amostra}}$$

$$[SST] = \frac{(18,7457 - 18,6838) \times 1000}{20,00}$$

$$[SST] = 3,10 \frac{g}{L}$$

Determinação da concentração dos sulfuretos

$$[S^{2-}] = \left[\text{volume iodo} \times \text{concentração iodo} - \frac{\text{volume titulante} \times [\text{titulante}]}{2} \right] \times \frac{32}{\text{volume amostra}}$$

$$[S^{2-}] = \left[10,00 \times 0,05 - \frac{4,20 \times 0,1}{2} \right] \times \frac{32}{5,00}$$

$$[S^{2-}] = 1,86 \frac{g S^{2-}}{L}$$