



## **Minimização do impacto ambiental do processo de curtume de pele de bovino**

**TELMA DA ROCHA SANTOS**

Novembro de 2015



# **Minimização do impacto ambiental do processo de curtume de pele de bovino**

**Telma da Rocha Santos**

**Novembro 2015**

**Orientação: Engenheiro Gilberto António Pinto**

**Co-orientação: Engenheira Vânia Silva**

## **Agradecimentos**

Gostaria de agradecer em primeiro lugar aos Engenheiros Gilberto António Pinto e Engenheiro António Crispim, pela forte cooperação na realização deste relatório e pelo apoio prestado durante a realização da tese.

À Engenheira Vânia Silva, pela sua orientação a nível prático, pela sua disponibilidade para esclarecimento de dúvidas e pelo apoio prestado a todos os níveis.

Ao laboratório CIETI pelo material disponibilizado para a realização do meu trabalho.

Ao meu gerente de loja Carlos Pinto pelas folgas laborais que concedeu, que foram fundamentais na realização deste trabalho.

Ao meu namorado Bruno Neves pelo forte apoio prestado a nível emocional e por estar sempre presente.

Aos meus pais por sempre acreditarem nas minhas capacidades.



## Resumo

O presente trabalho teve como objectivo a minimização do impacto ambiental do processo de curtume da pele de bovino.

A indústria de curtumes transforma a pele, material putrescível, em couro, material nobre, termicamente estável e imputrescível. A transformação da pele em couro origina uma carga poluente apreciável quer quanto a efluentes líquidos quer quanto a resíduos sólidos. O fluxo produtivo da indústria de curtumes pode dividir-se em quatro sectores: ribeira, curtume, tinturaria e acabamento, sendo que os três primeiros geram efluentes líquidos com elevada carga poluente. Neste trabalho, foram avaliadas as fases do processo que geram efluentes líquidos: molho, caleiro, curtume e tinturaria.

Na avaliação do processo do molho testou-se uma protease e uma lipase contra um molhante e um desgordurante tradicional, agentes químicos normalmente utilizados no molho mas menos biodegradáveis que as enzimas testadas. Salienta-se o bom resultado obtido quanto à eficiência do molho

Na avaliação do processo de caleiro testaram-se várias alternativas no sentido da redução da quantidade de sulfureto de sódio utilizada e da minimização da carga poluente. Entre as alternativas, depilação por oxidação, depilação enzimática com e sem destruição do pêlo, elegeu-se a depilação enzimática sem destruição do pêlo que conduziu a resultados com menor impacto ambiental, nomeadamente a redução da % da quantidade de sulfureto de sódio, sendo a redução da carga poluente de 4,19 % de sulfureto, 32.80% de sólidos suspensos totais (SST), 27.09% de sólidos totais (ST) e de 76.90% da carência química de oxigénio (CQO) no efluente de caleiro.

No processo do curtume da pele é utilizado crómio como agente de curtume em cerca de 80% das peles tratadas, sendo este metal problemático em termos ambientais. No sentido de reduzir a quantidade de crómio utilizada no processo foi realizado um planeamento factorial onde as variáveis a estudar foram a concentração de crómio e a temperatura, tendo este como objectivo observar qual a quantidade mínima de crómio necessária para termos um produto final nas condições desejadas e gerando um menor impacto ambiental. Concluiu-se desenvolvendo um processo que mostra ser possível reduzir a quantidade de sal de crómio de 7% para 5%, além de ter um impacto ambiental claramente menos agressivo nos efluentes de curtume gerado. Este processo quando comparado com o processo tradicional permite a redução de 27% na CQO, 79% nos SST, 11% nos ST e 38% no teor de crómio

Na avaliação do processo de tinturaria foi estudado um processo compacto contra o processo tradicional, tendo-se concluído pelo menor impacto ambiental do

processo estudado, nomeadamente ao nível da redução do consumo de água e da carga poluente gerada. A comparação dos dois processos, no que respeita à carga poluente gerada, permitiu concluir por uma redução de 39% da CQO, 50% dos SST, e 12% dos ST quando aplicado o processo compacto

Por fim foi feita uma avaliação do impacto ambiental do efluente global gerado pelos processos considerados com menor impacto ambiental contra o processo tradicional, normalmente aplicado na indústria. A aplicação do conjunto dos processos desenvolvidos, quando comparada com a aplicação do conjunto dos processos tradicionais, mostra uma redução de 1% no sulfureto, 40% na CQO, 60 % nos SST, 42 % no crómio e 11% nos ST, mostrando claramente que é possível reduzir a carga poluente da indústria de curtumes atuando no processo.

Este trabalho mostrou a importância de atuar no processo para minimizar os custos de tratamento e mesmo de investimento dos efluentes da indústria de curtumes. Importa salientar que os processos desenvolvidos necessitam de validação a uma escala semi-industrial.

## Abstract

This study aimed to minimize the environmental impact of the bovine skin tanning process.

The tanning industry transforms the skin, putrescible material, into leather, noble material, thermally stable and rot-proof. The transformation of the skin leather originates a significant pollutant load either on the wastewater both in terms of solid waste. The production flow of the tanning industry can be divided into four sectors: beamhouse, tanning, dyeing and finishing, and the first three generate wastewater with high pollution load. In this work, the phases were evaluated the process that generate wastewater: soaking, liming, tanning and dyeing.

In evaluating the sauce process test a protease and a lipase against wetting and strip traditional fats, chemical agents commonly used in the sauce but less biodegradable than the tested enzymes. It should be noted the good result obtained on the sauce efficiency.

In the evaluation of the liming process were tested several alternatives for the reduction of the amount of sodium sulfide used and minimizing pollution load. Among the alternatives, removal by oxidation, enzymatic removal with and without destruction of the hair elected to enzymatic removal without destroying the hair leading to results with less environmental impact, including reducing the percentage of the amount of sodium sulfide, with is an reduction of the pollution load of 4.19% sulphide, 32.80% total suspended solids (TSS), 27.09% total solids (TS) and 76.90% of the chemical oxygen demand (COD) in the effluent liming.

In the tanning process chromium is used as a tanning agent in about 80% of the treated skin, which is environmentally problematic metal. In order to reduce the amount of chromium used in the process was carried out factorial planning where the variables studied were the concentrations of chromium and the temperature, and this aim observed that the minimum amount of chromium required to have a final product the desired conditions and generating less environmental impact. It was concluded developing a process that turns out to be possible to reduce the amount of chromium salt of 5% to 7%, and have an environmental impact clearly less aggressive in tannery effluents generated.

This process compared with the traditional process allows 27% reduction in COD, 79% in OSH 11% in the ST and 38% in the chromium content in the evaluation of the dyeing process has been studied a compact case against the traditional process, having If completed by lower environmental impact study process, particularly in terms of reducing consumption of water and generated pollution load. Comparison of the two

processes, as regards the generated pollutant load, has shown a reduction of 39% COD, 50% of TSS, and 12% of ST when applied to the compact process

Finally, an assessment of the environmental impact of global wastewater generated by the processes considered with less environmental impact against the traditional process, usually applied in the industry. The application of all the developed processes compared with the application of all of the traditional processes, shows a 1% reduction in sulfide, 40% COD, 60% in SST, 42% chromium and 11% in the ST, showing clearly it is possible to reduce the pollution load of the tanning industry acting in the process.

This study showed the importance of acting in the process to minimize the costs of treatment and even investment of the tanning industry wastewater. It should be noted that the developed processes require validation to a semi-industrial scale.



# Índice

|     |   |    |
|-----|---|----|
| 1   | Introdução.....   | 1  |
| 1.1 | O processo da indústria de curtumes.....  | 1  |
| 1.2 | Fase da Ribeira .....   | 4  |
| 1.3 | Fase do Curtume .....   | 5  |
| 1.4 | Curtume.....  | 5  |
| 1.5 | Fase da Tinturaria.....   | 6  |
| 1.6 | Impacto Ambiental .....   | 9  |
| 1.7 | Planeamento factorial .....   | 13 |
| 1.8 | Panificação do trabalho .....   | 18 |
| 2   | Parte Experimental .....  | 19 |
| 2.1 | Estudo do processo de molho .....   | 19 |
| 2.2 | Estudo do processo do caleiro.....  | 20 |
| 2.3 | .Processo do processo de curtume.....   | 22 |
| 2.4 | Estudo do processo de tinturaria .....  | 23 |
| 2.5 | Avaliação do efluente global .....  | 23 |
| 3   | Resultados e Discussão .....  | 25 |
| 3.1 | Processo do molho .....   | 25 |
| 3.2 | Estudo do processo Caleiro.....   | 33 |
| 3.3 | Estudo do processo de Curtume.....  | 36 |
| 3.4 | Estudo do processo da tinturaria .....  | 40 |
| 3.5 | Estudo do processo global.....  | 41 |
| 4   | Conclusões.....   | 43 |
| 5   | Sugestão para o trabalho futuro.....  | 45 |
| 6   | Bibliografia.....   | 47 |
|     | Anexos .....  | 49 |
|     | Anexo A-Processo Molho .....  | 49 |
|     | Anexo A1- Ensaio nos gobelés do processo Molho.....                                     | 49 |
|     | Anexo A2- Ensaio nos fulões do processo Molho.....                                      | 53 |
|     | Anexo B-Ensaio processo caleiro .....   | 55 |
|     | Anexo B1-Comparação do processo tradicional com o ecológico .....                       | 55 |
|     | Anexo B2-Ensaio do processo caleiro variação das concentrações das enzimas. ...         | 58 |
|     | Anexo B3-Ensaio do processo caleiro com a variação do tempo de actuação da enzima. .... | 62 |
|     | Anexo B4- Ensaio do processo caleiro com o produto Indical Lan .....                    | 66 |
|     | Anexo B5-Ensaio exploratório do peróxido de Hidrogénio.....                             | 70 |

|   |    |
|---|----|
| Anexo B5-Avaliação do impacto ambiental dos ensaios do caleiro .....    | 71 |
| Anexo C-Ensaio processo Curtume .....                                   | 75 |
| Anexo C1-Planeamento Factorial.....                                     | 75 |
| Anexo C2- Valorização do impacto ambiental do processo Curtume .....    | 87 |
| Anexo D-Processo de tinturaria .....                                    | 89 |
| Anexo E- Parâmetros determinados .....                                  | 92 |
| Anexo F- Tabelas correspondentes aos gráficos do processo do molho..... | 98 |

## Índice de tabelas

|   |    |
|---|----|
| Tabela 1-Carga poluente das várias fases de uma unidade de curtumes de pele de bovino.....                              | 10 |
| Tabela 2-Percentagens de enzimas utilizadas em cada ensaio.....   | 21 |
| Tabela 3-Tabela com o planeamento fatorial realizado.....   | 22 |
| Tabela 4-Resultados da CQO e SST.....   | 31 |
| Tabela 5-Tabela com os resultados dos parâmetros analisados.....  | 33 |
| Tabela 6-Resultados Da CQO e Sulfuretos das amostras do último banho do processo.<br>.....                              | 34 |
| Tabela 7-Parâmetros determinados para as amostras compostas.....  | 35 |
| Tabela 8-Resultados dos ensaios nos vértices com a concentração a 4% e 6% e a temperatura a 35Co. ....                  | 36 |
| Tabela 9- Resultados dos ensaios nos vértices com a concentração a 4% e 6% e a temperatura a 45Co. ....                 | 36 |
| Tabela 10- Resultados dos ensaios ao centro com concentração a 5% e temperatura a 40Co. ....                            | 37 |
| Tabela 12-Teste T. ....   | 38 |
| Tabela 11- Tabela planeamento fatorial.....   | 38 |
| Tabela 13-Parâmetros determinados nos banhos 1 e 2 do curtume e nas amostras compostas . 1 e 2 .....                    | 39 |
| Tabela 14-pH e condutividade dos banhos finais de curtume e das amostras compostas de todos os banhos do processo. .... | 39 |
| Tabela 15-Parâmetros determinados das amostras compostas da tinturaria. ....  | 40 |
| Tabela 16-pH e condutividade das amostras compostas da tinturaria. ....   | 40 |
| Tabela 17-Determinação dos parâmetros das amostras compostas padrão(P) e Ecológico (E). ....                            | 41 |
| Tabela 18-Conductividade e pH da amostra Padrão e Ecológica. ....   | 41 |
| Tabela 19-Conductividade lida ao longo do tempo para os diferentes ensaios.....   | 98 |
| Tabela 20-Peso lido ao longo do tempo para os diferentes ensaios .....  | 98 |
| Tabela 21-pH lido ao longo do tempo para os diferentes ensaios.....   | 98 |
| Tabela 22-Resultados da % de Peso.....  | 99 |
| Tabela 23-Evolução do peso ao longo do tempo .....  | 99 |
| Tabela 24-% de peso.....  | 99 |
| Tabela 25-Evolução da condutividade ao longo do tempo .....   | 99 |
| Tabela 26-% da condutividade.....   | 99 |
| Tabela 27-Evolução da condutividade ao longo do tempo .....   | 99 |

|   |     |
|---|-----|
| Tabela 28- Evolução do peso ao longo do tempo. ....   | 100 |
| Tabela 29-Resultados dos parâmetros de CQO e SST..... | 100 |



## Índice de Figuras

|   |    |
|---|----|
| Figura1-1-Pocessamento do curtume .....   | 3  |
| Figura1-2-Carga Poluente de uma unidade de curtumes (bovino) .....  | 9  |
| Figura 2-1-Fulões de bancada existentes no Laboratório CIETI .....  | 19 |
| Figura3-1-Gráfico de resultados dos tensoactivos ensaio 1. ....   | 25 |
| Figura 3-2-Resultados do ensaio com tensoactivos duplicado ensaio 1'.....                                       | 26 |
| Figura 3-3-Resultados relativos ao ensaio com a protease 0.05% ensaio 2. ....                                   | 26 |
| Figura 3-4-Resultados relativos ao ensaio com a protease 0.05% duplicado ensaio 2'.<br>.....                    | 27 |
| Figura 3-5-Resultados relativos ao ensaio com a protease a 0,1% ensaio 3. ....                                  | 27 |
| Figura 3-6-Resultados relativos ao ensaio com a protease 0,1% duplicado ensaio 3'. 28                           |    |
| Figura 3-7-Resultados relativos ao ensaio com a protease a 0,05% e a Lipase a 0,25%<br>.....                    | 28 |
| Figura 3-8-Resutados relativos ao ensaio com a protease a 0,05% e a lipase a 0,25%<br>duplicado ensaio 4'. .... | 29 |
| Figura 3-9-Gráfico da % de peso de todos os ensaios.....  | 29 |
| Figura 3-10- Gráfico da evolução do peso ao longo do tempo. ....  | 30 |
| Figura 3-11-Evolução da condutividade ao longo do tempo.....  | 30 |
| Figura 3-12-Gráfico com a evolução da % de peso ao longo do tempo .....   | 31 |
| Figura 3-13-Gráfico da % da condutividade ao longo do tempo.....  | 32 |
| Figura 0-1-Digestor da CQO; Hach COD Reader .....   | 96 |
| Figura 0-2-DR 2000 .....  | 96 |



## Lista de Abreviaturas

ACC1- Amostra composta caleiro padrão

ACC2- Amostra composta caleiro ecológico com destruição do pelo

ACC3- Amostra composta caleiro ecológico sem destruição do pelo

ACCu1- Amostra composta de curtume processo padrão

ACCu2- Amostra composta de curtume processo ecológico

C<sub>Cr2O3</sub> - Concentração de Crómio

C1-Ensaio caleiro padrão

C2-Ensaio caleiro Ecológico com destruição do pelo

C4-Ensaio caleiro ecológico mas sem destruição do pelo

CQO-Carência química de oxigénio

Cu1- Amostra do banho curtume do processo padrão

Cu2- Amostra do banho de curtume do processo ecológico

D1-Ensaio do processo caleiro padrão

D2-Ensaio do processo caleiro ecológico

D3-Ensaio do processo caleiro ecológico mas sem destruição do pelo.

M1-Ensaio exploratório do processo padrão do molho

M2-Ensaio exploratório do processo ecológico do molho

MA-Ensaio de bancada do processo padrão

MB-Ensaio de bancada do processo ecológico

S<sup>2-</sup>-Concentração de Sulfuretos

SST-Sólidos suspensos totais

ST-Sólidos Totais

T1-Ensaio processo de tinturaria padrão.

T2-Ensaio processo de tinturaria compacto 1.

T3-Ensaio processo de tinturaria compacto 2.

# **1 Introdução**

A indústria de curtumes transforma a pele, material putrescível, em couro, material nobre, termicamente estável e imputrescível. A transformação da pele em couro origina uma carga poluente apreciável quer quanto a efluentes líquidos quer quanto a resíduos sólidos.

Em Portugal a indústria de curtumes está concentrada em Alcanena, com mais algumas unidades distribuídas por outras regiões do país: quatro unidades na região do Grande Porto, duas unidades em Guimarães, uma unidade em Ovar e duas unidades em Seia.

O presente trabalho teve como objectivo a minimização do impacto ambiental do processo de curtume da pele de bovino.

Nesse sentido procedeu-se ao desenvolvimento de uma série de processos cuja descrição, resultados e respectiva discussão se apresentam nesta dissertação ordenados da seguinte forma: Introdução, Trabalho experimental, resultados e Discussão, Conclusões.

## **1.1 O processo da indústria de curtumes**

O uso de pele é conhecido como sendo umas das actividades mais antigas da espécie humana. As peles começaram a ser utilizadas pelos primatas para se poderem aquecer.

A indústria de curtumes é uma das mais antigas em Portugal e tem vários problemas a nível de impacto ambiental. Torna-se assim necessário trabalhar em técnicas que melhorem este problema. Admite-se que por cada tonelada de peles tratadas apenas 20 % resulta em produtos finais comercializáveis. (Crispim, 2014)

Na indústria de Curtume é produzido couro através da pele de animais, matéria-prima natural e renovável essencialmente gerada como subproduto da indústria da carne. Nesta perspectiva podemos dizer que a indústria do couro presta um serviço importante à sociedade, dando destino a um produto que poderia ser um resíduo. No entanto a própria indústria tem um elevado impacto ambiental, daí ser necessário utilizar alternativas que façam com que esta indústria seja mais amiga do ambiente. A própria lei já começa a preocupar-se com este tipo de problemas, sendo as empresas obrigadas a fazer investimentos em sistemas de tratamento e gestão da sua carga poluente.

O curtume de peles é um processo complexo que visa transformar um produto natural de forma a torna-lo imputrescível e conferir-lhe propriedades apropriadas (resistência, macieza, textura) para utilização fabril de produtos de uso comum. O produto final é designado de couro que é utilizado em peças de vestuário, estofos para mobiliário e automóvel, marroquinaria e calçado. (Figueiredo, José Miguel;et al, 2000)

São conhecidos três processos de curtume que são o vegetal, mineral e sintético. O curtume vegetal é o mais antigo e utiliza extractos vegetais, sendo ainda utilizado nos nossos dias para a produção de solas devido a conferir à pele uma elevada dureza e resistência. Esta forma de curtume acabou por ser substituída devido ao elevado tempo de permanência necessário que não se enquadra com as actuais exigências a nível do fabrico moderno, sendo portanto substituída nas outras aplicações. O processo de curtume mais utilizado nos dias de hoje é o mineral, onde o agente de curtume é o crómio, que é bastante prejudicial a nível ambiental, mas ainda não foi encontrado um substituto que consiga produzir a pele com as mesmas características apesar de serem conhecidos agentes de curtume mineral tais como o alumínio, o zircónio e o titânio. No caso específico da indústria de calçado é essencial o uso de crómio para o curtume de peles devido à maquinaria estar projectada apenas para o uso deste couro. (Black, Michael et al, 2013)

No curtume sintético utilizam-se compostos orgânicos, de base naftaleno sulfónica, aldeídos, entre outros. Estes também são utilizados como auxiliares no próprio curtume com crómio ou como agentes complementares na fase de recurtume e tinturaria

As peles normalmente são recebidas pelas empresas no estado bruto salgado, método mais simples e barato de conservação no período entre a sua obtenção nos matadouros e o seu processamento. O processo em si divide-se essencialmente em quatro fases: ribeira, curtume, tinturaria e acabamento. (Black, Michael et al, 2013)

A figura que se segue ilustra o processamento da indústria de couro e os resíduos e efluentes produzidos. (Feigel, T., 1998)

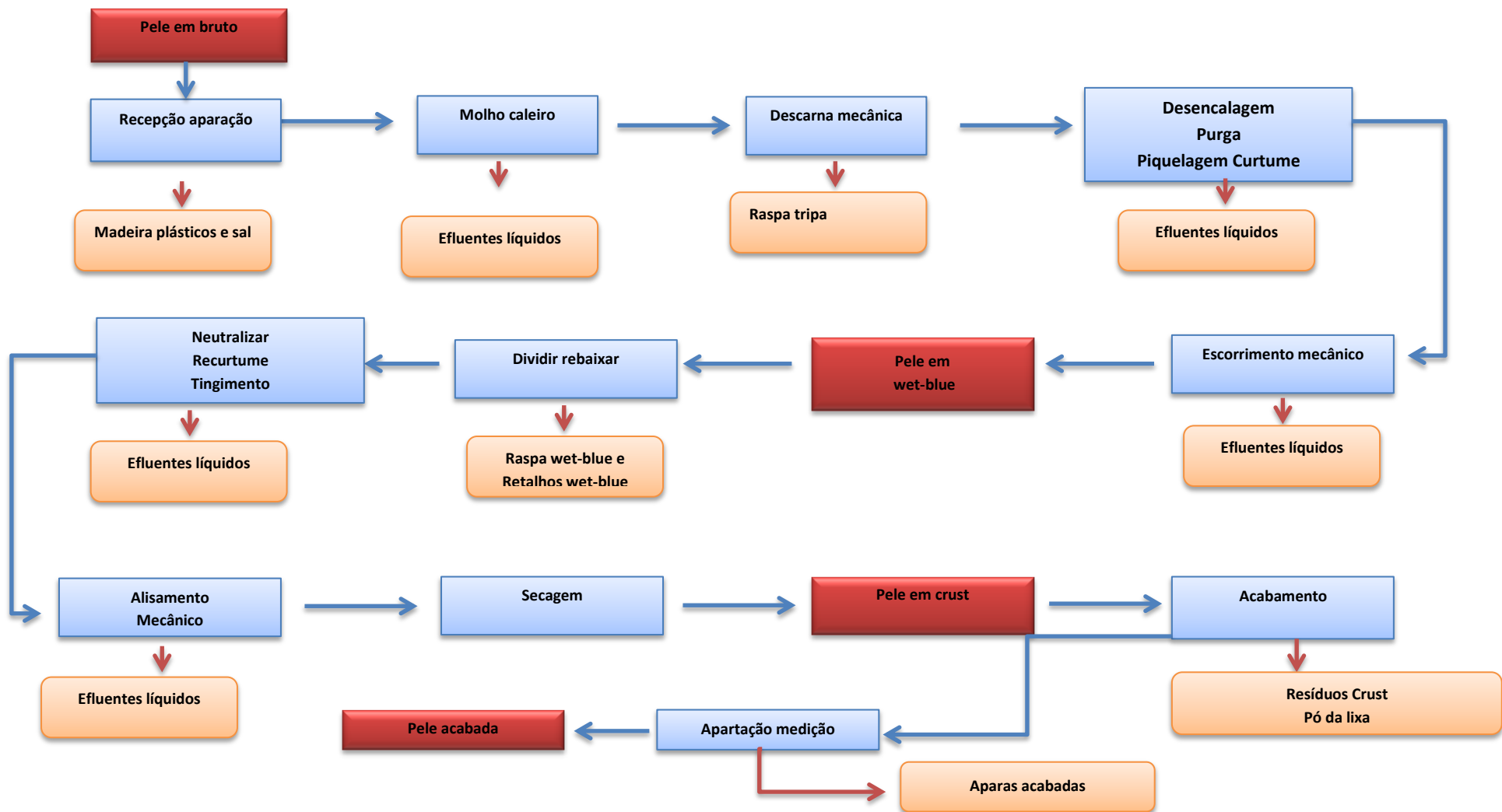


Figura1-1-Pocessamento do curtume

## **Recepção**

As peles, normalmente compradas aos matadouros no estado verde são submetidas a um processo de conservação por sal após a esfolação. Na sua recepção são submetidas a um controlo adequado da sua qualidade, do peso total e do peso por peça. Quando é necessário as peles são aparadas, sendo de seguida constituídos lotes para a produção com base no seu peso por pele e na sua origem. Da aparagem referida resultam resíduos sólidos vulgarmente designados por aparas de cabelo.

## **1.2 Fase da Ribeira**

Nesta fase a pele é submetida a vários processos físico-químicos, molho e caleiro, e operações mecânicas, a descarna mecânica, com o objectivo de a preparar para o curtume.

### **Molho**

Tratamento da pele em banho aquoso, usando tensoativos, enzimas, bactericidas, e outros, para restabelecer o seu estado de hidratação quando fresca e eliminar sujidades, sangue, sal, bosta, etc.

### **Caleiro**

Tratamento da pele em meio alcalino, usando cal e sulfureto de sódio, de modo a proceder à sua depilação (caso desejada) e ao relaxamento da sua estrutura fibrosa.

### **Descarna mecânica**

Remoção mecânica das gorduras aderentes à pele e do tecido subcutâneo, por meio de um rolo de lâminas. Durante esta operação 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 na fase de tinturaria), gerando outro resíduo sólido designado por retalho tripa.

### **1.3 Fase do Curtume**

As peles provenientes da 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:

#### **Desencalagem**

Eliminação da cal e produtos alcalinos do interior da pele através de lavagens e produtos químicos como sulfato de amónio, bissulfito de sódio e outros, 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.

#### **Purga**

Tratamento normalmente efetuado no mesmo banho da desencalagem, através de enzimas, com o fim de relaxar a estrutura da pele e eliminar restos de epiderme, pelo e gorduras. Esta operação é sempre seguida de uma ou duas lavagens.

#### **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 ação de interromper definitivamente a purga.

### **1.4 Curtume**

Tratamento, normalmente efetuado no mesmo banho da piquelagem, com o agente de curtume adequado, sais de crómio, extractos vegetais, e outros, 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.

#### **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).

## 1.5 Fase da Tinturaria

Nesta fase, a pele já em estado de *wet-blue*, é submetida a operações mecânicas no sentido de ajustar a sua espessura ao valor pretendido: a divisão e o rebaixamento.

### 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.

### 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 *wet-blue* no caso do curtume com sais de crómio. Quando o curtume é feito com extratos vegetais, aqueles resíduos são designados por retalhos e raspa vegetal.

Seguidamente, 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:

### 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.

### 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.

## **Tingimento**

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

## **Engorduramento**

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

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:

### **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.

### **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.

### **Fase de 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, e de a valorizar melhorando o seu aspecto e conferindo-lhe os efeitos moda pretendidos. Descrevem-se de seguida algumas dessas operações:

### **Amaciamento**

Batimento mecânico da pele para a tornar macia.

## **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.

## **Lixagem**

Ação mecânica de uma lixa apropriada, aplicada sobre o carnaz 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.

## **Pintura e Prensagem**

Aplicação de composições apropriadas em máquinas de rolos, por cortina ou por pulverização à pistola, de forma a, após pressão em prensa aquecida, de pratos ou contínua, conseguir certos efeitos superficiais do couro como brilho, tacto, gravação, etc. Tem-se assim a pele acabada ou o couro propriamente dito.

## **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. (Figueiredo, José Miguel; et al, 2000)

## 1.6 Impacto Ambiental

Ao analisarmos a descrição do processo podemos desde logo concluir que esta indústria consome uma enorme quantidade de água além de gerar uma elevada quantidade de resíduos sólidos. A figura seguinte ilustra numa forma geral o impacto ambiental da indústria de curtumes.

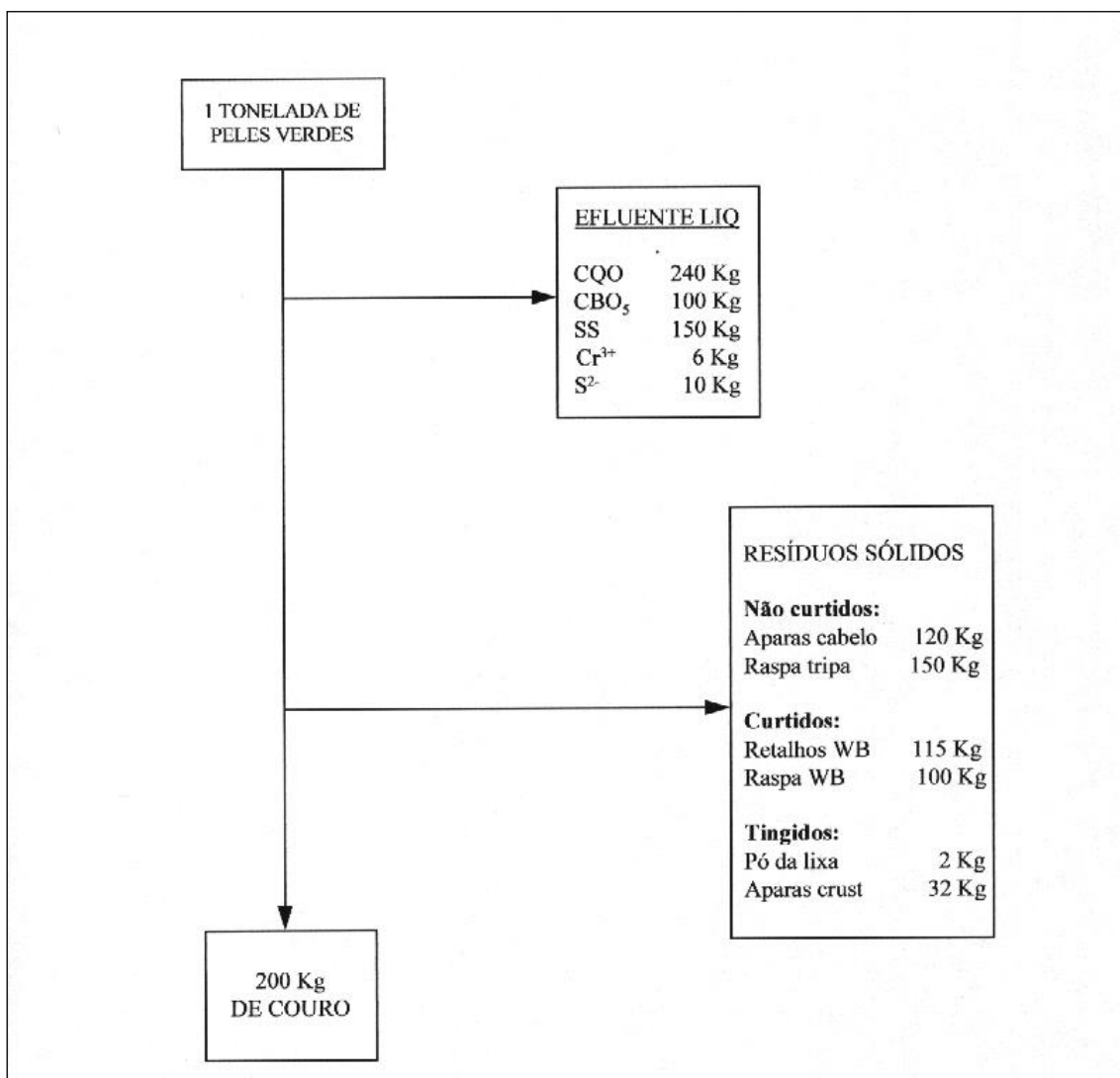


Figura1-2-Carga Poluente de uma unidade de curtumes (bovino)

A figura anterior mostra que a carga poluente dos efluentes líquidos é muito elevada, correspondendo à expectativa natural da análise da descrição do processo produtivo. Por exemplo, as três fases do processo de fabrico seguintes apontam para os resultados apresentados: molho, devido à eliminação do sal utilizado na conservação e de toda a sujidade apresentada pela pele em bruto; caleiro, processo onde a epiderme e o pêlo são eliminados, através da utilização do sulfureto de sódio; piquelagem e curtime, dada a utilização de cloreto de sódio e crómio.

Por outro lado, a elevada quantidade de resíduos não se deve à falta de eficiência dos processos mas sim da necessidade de remover constituintes da pele que pelas suas características não podem fazer parte do produto final.

Na tabela seguinte apresentam-se os resultados obtidos para a carga poluente num trabalho em que se fez a avaliação da carga poluente das várias fases de uma unidade de curtumes que tratava peles de bovino. (Black, Michael et al, 2013) ( P., Mário H., 1991)

Tabela 1-Carga poluente das várias fases de uma unidade de curtumes de pele de bovino.

| Parâmetros            | Molho         | Caleiro       | Desencalagem  | Piquelagem e Curtume | Tinturaria   |
|-----------------------|---------------|---------------|---------------|----------------------|--------------|
| pH                    | 7,7 – 7,8     | 12,6 – 12,8   | 9,3 – 9,4     | 3,6 – 3,9            | 3,7 – 4,0    |
| Sól. Totais (mg/l)    | 40000 – 75000 | 58000- 60000  | 15000 – 16000 | 30000 – 60000        | 7000 – 10000 |
| Sól.Suspensos (mg/l)  | 7000 – 30000  | 22000 – 38000 | 4000 – 6000   | 3000 – 5000          | 1000 – 2000  |
| Azoto Kjeldhal (mg/l) | ± 300         | 200 – 500     | 100 - 200     | 200 – 450            | 100 – 300    |
| Crómio (mg/l)         | -             | -             | -             | 3500 – 10000         | 300 – 700    |
| Sulfuretos (mg/l)     | -             | ± 3000        | 500 – 700     | -                    | -            |
| CQO (mg/l)            | 6000 - 13000  | 40000 – 50000 | 8000 – 11000  | 1700 – 2200          | 2000 – 2500  |
| Condutividade (µS)    | 53000 - 65000 | 52000 – 56000 | 14000 - 15000 | 30000 - 40000        | 6000 – 8000  |

As ilustrações anteriores permitem constatar o considerável consumo de água, a elevada carga poluente e também a grande quantidade de resíduos sólidos gerados por esta indústria.

As soluções utilizadas para resolver o problema ambiental têm consistido na utilização de estações de tratamento de efluentes e aterros para os resíduos, centralizados em regiões de grande concentração da indústria como, por exemplo, Alcanena em Portugal.

A par destes tratamentos, ditos de fim de linha, a evolução tecnológica e o trabalho de investigação, nomeadamente a nível internacional, têm permitido o desenvolvimento de tecnologias limpas que permitem minimizar a carga poluente referida.

Ao nível do processo produtivo tem sido sugerido a descarna em cabelo, já em prática em alguns casos, pois permite a obtenção dum resíduo, raspa cabelo, numa forma natural, sem estar contaminado com o sulfureto de sódio. (Pauckner, W., 1992)

Na depilação aponta-se para produtos alternativos que permitem a redução do sulfureto de sódio como por exemplo, aminas, organo-sulfurosos, polissacarídeos, enzimas e outros; em simultâneo, toma cada vez mais forma a utilização da depilação sem destruição do pêlo que conduz à minimização da carga orgânica do efluente. (Feigel, T., 1998) (Pauckner, W., 1992)

Na desencalagem, a utilização do dióxido de carbono em substituição parcial dos sais de amónio contribui para a diminuição do azoto amoniacal. (Martignone, G. et al, 1997)

A utilização de agentes complexantes basificação mais eficiente e o recurso a sistemas de reciclagem do crómio tem contribuído para minimizar o teor de crómio nos efluentes. (Hanna, 1996) (Martignone, 1997) (Martignone, G. et al, 1997) (Lopes, 2015)

A procura de alternativas ao crómio, com recurso ao glutaraldeído, a novos agentes reticulantes, a outros metais como o titânio e o alumínio, tem sido intensificada nos últimos anos, estando a ser praticada em alguns casos pontuais. (Pauckner, W., 1992)

O recurso a processos compactos de recurtume e engorduramento e a produtos especiais de base acrílica para as mesmas fases, contribui para diminuir a carga poluente proveniente da tinturaria. (TFL, 1997)

Uma análise do documento da união europeia relativo às melhores técnicas disponíveis para a indústria de curtumes (Gregori J. et al, 1993) aponta para a seguinte estratégia no sentido de minimizar a carga poluente: (Crispim, 2014)

- ✓ Utilização de técnicas que produzam poucos resíduos.
- ✓ Utilização de substâncias menos perigosas.
- ✓ Desenvolvimento de técnicas de valorização e reciclagem das substâncias produzidas e utilizadas nos processos, e, eventualmente, dos resíduos.
- ✓ Processos, equipamentos ou métodos de laboração comparáveis que tenham sido experimentados com êxito à escala industrial.
- ✓ Progresso tecnológico e evolução dos conhecimentos científicos.
- ✓ Natureza, efeitos e volume das emissões em causa.
- ✓ Data de entrada em funcionamento das instalações novas ou já existentes.
- ✓ Tempo necessário para a instalação de uma melhor técnica disponível.
- ✓ Consumo e natureza das matérias-primas (incluindo a água) utilizadas nos processos e eficiência energética.
- ✓ Necessidade de prevenir ou reduzir ao mínimo o impacte global das emissões e dos riscos para o ambiente.
- ✓ Necessidade de prevenir os acidentes e de reduzir as suas consequências para o ambiente.
- ✓ Informações publicadas pela União Europeia ou por outras organizações internacionais.

Este documento avança com proposta de soluções para as várias fases do processo produtivo da indústria de curtumes. (Martins, 2014)

## 1.7 Planeamento factorial

Ao conduzir um trabalho experimental pretende-se determinar a influência de um certo número de variáveis,  $x_1, x_2, \dots$ , isoladamente (efeitos) e em conjunto (interacções), sobre uma grandeza  $r$ . Pretende-se reunir informação sobre a função  $r=f(x_1, x_2, \dots)$  dentro de uma certa gama de valores para as variáveis  $x_1, x_2, \dots$ . Há a distinguir duas situações:

- A função  $r=f(x_1, x_2, \dots)$  é conhecida teoricamente e o objectivo da experimentação é determinar os parâmetros que nela figuram;
- A função  $r=f(x_1, x_2, \dots)$  não é conhecido teoricamente e o objectivo da experimentação é determinar as variáveis, e quais as interacções entre variáveis, que afectam significativamente a grandeza  $r$ , quais os valores de  $x_1, x_2, \dots$  aos quais corresponde o valor óptimo de  $r$ , ou ainda determinar uma expressão empírica em função  $r$ , válida na gama de valores ensaiadas para cada uma das variáveis.

A primeira situação já foi anteriormente estudada: usualmente procede-se à determinação dos valores dos parâmetros mediante aplicação do critério dos mínimos quadrados (minimização do somatório dos quadrados dos resíduos entre valores calculados e valores observados).

Vamos tratar a segunda situação começando por definir:

**Factor**-qualquer variável que possamos fazer variar de experiência em experiência.

**Nível de um factor**-valor que toma um factor numa determinada experiência.

**Tratamento**-conjunto dos níveis para cada um dos factores numa determinada experiência.

**Resposta**-resultado obtido numa experiência (para um determinado tratamento).

**Efeito principal de um factor**-efeito de um factor independentemente dos restantes factores.

**Interacção entre factores**- mudança de resposta produzida por uma variação no nível de um factor para diferentes níveis de outros factores.

Um dos objectivos da experimentação factorial é determinar, com mínimo de esforço os efeitos e interacções de cada factor dentro da gama de valores ensaiados. Simultaneamente os ensaios devem ser conduzidos por forma a reunir informação suficiente para decidir quantos e quais os factores e interacção são significativos e se é ou não necessário considerar um modelo mais complexo (envolvendo um maior número de factores e interacções e /ou funções mais complexas) a fim de descrever convenientemente o fenómeno em estudo. Para tal será necessário recorrer a técnicas estatísticas (teste de hipóteses, análise da variância).

Acessoriamente é frequente pretender-se determinar os valores das variáveis (factores) que optimizam, segundo determinados critérios, a resposta  $r$ . Se a função for

conhecida teoricamente aplicam-se os algoritmos de otimização matemática já estudados anteriormente. (Lopes, 2015)

Os ensaios devem ser conduzidos por forma a permitir evidenciar a variância de  $r$  e a controlar as variâncias de erro e de variáveis não incluídas no modelo. A fim de evidenciar a variância de  $r$  (ou seja, reunir informação suficiente sobre a função  $r$ ) é necessário conduzir experiências em condições experimentais tão diferentes quanto possível e por forma a cobrir toda a gama de condições experimentais em estudo.

Se seguirmos um plano factorial do tipo  $2^2$ , onde o nível mais elevado foi atribuído o +1 o nível menos elevado foi o -1. A sua conversão será:

$$x_i = \frac{X_i - \bar{X}}{\Delta X / 2}$$

Onde:  $x_i$ =valor do factor após codificação;

$X_i$ =valor do factor expresso em unidades de medição correntes;

$\bar{X}, \Delta X$ =média e amplitude dos valores de  $X$  para os dois níveis considerados, expressos em unidades de medição correntes;

Para o cálculo do efeito para a resposta e a quantidade de crómio foi utilizada a expressão:

$$E = -R_1 + R_2 - R_3 + R_4$$

Cálculo dos coeficientes:

$$a_0 = \frac{\sum_{j=1}^4 r_j}{4} \quad a_1 = \frac{E_i}{4}$$

Cálculo das variâncias:

$$V_i = \frac{E_i^2}{4} \quad \forall i = x, y, z$$

Temos um total de  $2^2$  ensaios para proceder à análise de variância necessitamos de 4 graus de liberdade: 2 graus de liberdade para os coeficientes das variáveis isoladas, 3 graus de liberdade para os coeficientes das interações entre duas variáveis, 1 grau de liberdade para o coeficiente da interação entre as 2 variáveis e 1 grau de liberdade para o coeficiente  $a_0$ . Ou seja, esgotamos os graus de liberdade disponíveis. Portanto temos de proceder a ensaios adicionais mas para que esses ensaios adicionais não comprometam a “simetria” do plano factorial. Tal só é possível:

1. Ou se procedermos a ensaios complementares para os valores dos factores correspondentes ao centro do cubo;
2. Ou se repetirmos o mesmo número de vezes todos os ensaios (isto é, procedendo a réplicas em todos os vértices do cubo).

Podemos, portanto, considerar as duas alternativas designadas por 1 e 2.

1. Proceder a ensaios adicionais com todos os factores ao nível 0 (ponto central <sup>4</sup>) e tomar a variância associada a esses ensaios adicionais como estimativa da variância do erro experimental,  $V_e$ :

$$V_e = \frac{\sum(r_j - \bar{r})^2}{(n_0 - 1)}$$

Onde  $n_0$ = número de ensaios efectuados para o ponto central;

$\bar{r}$ = média das respostas obtidas nos ensaios efectuados para o ponto central.

Nesta última expressão o somatório apenas inclui os valores obtidos nos ensaios efectuados para o ponto central.

Notar que acrescentar ao plano factorial ensaios correspondentes ao ponto central não compromete a ortogonalidade dos vectores nem afecta o cálculo dos efeitos e interacções (notar que para o ponto central os valores codificados dos factores são todos nulos, pelo que as parcelas correspondentes nos somatórios que determinam os valores dos efeitos são nulas). Aliás como esses ensaios apenas intervêm para o cálculo de  $V_e$  continuamos a ter um plano experimental  $2^2$  e não um plano experimental  $2^2$  centrado. Num plano centrado os ensaios efectuados para o ponto central, embora não intervindo no cálculo dos efeitos/interacções, intervêm no cálculo dos coeficientes  $a_0$ ).

Em seguida temos de proceder a um teste de Fisher a fim de eliminar os efeitos e interacções sem significado. Determinam-se os quocientes  $F_i = V_i / V_e$  (representando  $i$  os diferentes efeitos e interacções). Comparam-se os valores obtidos com os valores de  $F_{\alpha_1 \alpha_2}$  que constam nas tabelas de distribuição F para graus de liberdade  $\alpha_1$  e  $\alpha_2$ , sendo:

$\alpha_1$ = nº de graus de liberdade para o numerador;

$\alpha_2$ = nº de graus de liberdade para o denominador.

- Se  $F_1 > F_{\alpha_1 \alpha_2}$  o efeito ou interacção é significativo (é responsável por uma parte significativa da variância total) e o termo correspondente deve ser incluído no modelo.
- Se  $F_1 < F_{\alpha_1 \alpha_2}$  o efeito ou interacção não é significativa e o termo correspondente deve ser excluído no modelo.

O facto de  $F_i = V_i/V_e > F_{\alpha_1 \alpha_2}$  significa que existe uma determinada probabilidade (indicada nas tabelas de Fisher) de a variância devida ao factor ou interacção  $i$  ser superior à variância devida às flutuações ambientais.

Alternativa 2:

2. Repetir cada um dos ensaios do plano de experimentação. Deve ter-se cuidado de repetir todos os ensaios um mesmo número de vezes,  $R$ , é necessário adaptar as expressões anteriores de modo que um denominador figure o número total de ensaios incluindo réplicas ( $NR=2^2R$  no caso presente):

$$a_0 = \frac{\sum_{j=1}^{4R} r_j}{4R}$$

$$a_i = \frac{E_i}{4R} \quad \forall i = x, y, z$$

Para as variâncias:

$$V_i = \frac{E_i^2}{4R} \quad \forall i = x, y, z$$

$$V_i = \frac{E_{i,j}^2}{4R} \quad \forall i, j = x, y, z$$

Onde  $R$  é o número de réplicas dos pontos de experimentação.

Se cada ensaio for repetido  $R$  vezes torna-se como estimativa da variância do erro experimental,  $V_\epsilon$ :

$$V_\epsilon = \frac{\sum_j^4 (r-1) S_j^2}{\alpha_\epsilon}$$

Onde:

$S_j^2$  = Variância dos resultados obtidos para o ponto  $j$

$\alpha_\epsilon$  = Graus de liberdade para o erro experimental ( $N=2^2$  no caso presente).

No caso de cada tratamento ser repetido duas vezes ( $R=2, \forall i$ ) e  $N=2^2$  a expressão que determina  $V_\epsilon$  reduz-se a:

$$V_{\varepsilon} = \frac{1}{16} \sum_{i=1}^4 (\text{amplitude dos valores para o ponto } j)^2$$

Em seguida temos de proceder ao teste de Fischer a fim de eliminar os efeitos e interações sem significado. Determinam-se os quocientes de  $F_i = V_i/V_{\varepsilon}$  (onde  $i$  representa os efeitos e interações). Comparam-se os valores obtidos com os valores de  $F_{\alpha_1 \alpha_2}$  que constam das tabelas da distribuição F para graus de liberdade  $\alpha_1$  (numerador) e  $\alpha_2$  (denominador), sendo neste caso:

$$\alpha_1 = \alpha_i = (n - 1)$$

$$\alpha_2 = \alpha_{\varepsilon}$$

- Se  $F_i > F_{\alpha_1 \alpha_2}$  o efeito ou interação é significativo (é responsável por uma parte significativa da variância total) e o termo correspondente deve ser incluído no modelo.
- Se  $F_i < F_{\alpha_1 \alpha_2}$  o efeito ou interação não é significativo e o termo correspondente deve ser excluído no modelo.

É ainda necessário averiguar se o modelo que se postulou ignora factores e/ou interações com significado estatístico. Determina-se a variância residual que pode ser calculada mediante: (Lopes, 2015)

$$V_R = \frac{\sum_j^{NR} r_j^2 - \sum_i^{N-1} \alpha_i E_i a_i - \alpha_i V_{\varepsilon}}{\alpha_R}$$

Onde

$$\sum_j \text{ está entendido a todas as experiências incluindo as réplicas}$$

$$\sum_i \text{ está entendido a todos os efeitos e interações. No caso no modelo intervir o termo constante, } a_o \text{ incluir neste somatório uma parcela igual a } \left( \left( \sum_j r_j \right) a_o \right)$$

## 1.8 Panificação do trabalho

Tendo por base os trabalhos de investigação consultados e as indicações apontadas pelas melhores técnicas disponíveis fez-se uma planificação do trabalho de acordo com cronograma seguinte.

| Mês        | Março     |          |           |          | Abril     |          |           |          | Maio      |          |           |          | Junho     |          |           |          | Julho     |          |  |
|------------|-----------|----------|-----------|----------|-----------|----------|-----------|----------|-----------|----------|-----------|----------|-----------|----------|-----------|----------|-----------|----------|--|
| Actividade | 1ª semana | 2ªSemana | 3ª semana | 4ªSemana | 1ª semana | 2ªSemana | 3ª semana | 4ªSemana | 1ª semana | 2ªSemana | 3ª semana | 4ªSemana | 1ª semana | 2ªSemana | 3ª semana | 4ªSemana | 1ª semana | 2ªSemana |  |
| A1         | →         |          |           |          |           |          |           |          |           |          |           |          |           |          |           |          |           |          |  |
| A2         |           |          | →         |          |           |          |           |          |           |          |           |          |           |          |           |          |           |          |  |
| A3         |           |          |           | →        |           |          |           |          |           |          |           |          |           |          |           |          |           |          |  |
| A4         |           |          |           |          | →         |          |           |          |           |          |           |          |           |          |           |          |           |          |  |
| A5         |           |          |           |          |           |          |           |          |           |          |           |          |           |          |           | →        |           |          |  |
| A6         |           |          |           |          |           |          |           |          |           |          |           |          |           |          |           |          | →         |          |  |
| A7         |           |          |           |          |           |          |           |          | →         |          |           |          |           |          |           |          |           |          |  |

### Actividades

- A1- Levantamento do processo
- A2- Estudo do processo de molho
- A3 - Estudo do processo de caleiro
- A4 - Estudo do processo de curtume
- A5 – Estudo do processo de tinturaria
- A6 – Avaliação do efluente global
- A7-Escrita do relatório de dissertação

A actividade A1 corresponde ao levantamento do processo normalmente aplicado na indústria de curtumes. O estudo de minimização do impacto ambiental iniciou-se com a actividade A2, referente ao processo do molho em que se recorreu à utilização de agentes de molho mais biodegradáveis, e prosseguiu com a actividade A3 em que se procurou minimizar a quantidade de sulfureto de sódio utilizada no caleiro e reduzir a sua carga orgânica. Na actividade A4 procurou-se reduzir a quantidade de sal de crómio utilizada no curtume assim como a quantidade de cloreto de sódio utilizada na piquelagem. Na actividade A5 avaliou-se a carga poluente da tinturaria comparando um processo tradicional com um processo compacto. Por fim na actividade A6, procedeu-se à avaliação do processo global juntando todos os efluentes.

## 2 Parte Experimental

Neste capítulo descreve-se a metodologia experimental utilizada em cada um dos estudos efectuados descrevendo os ensaios realizados e o princípio base que levou à alteração proposta para minimizar a carga poluente. A metodologia utilizada na caracterização dos diferentes parâmetros nos banhos obtidos é descrita no Anexo H.

### 2.1 Estudo do processo de molho

No estudo do processo do molho foram realizados ensaios comparativos entre o processo comum e o processo proposto. No processo comum recorreu-se a produtos correntemente utilizados no molho, tensoactivos para auxiliar o molho da pele e desengordurantes para eliminar e homogeneizar a gordura natural da pele. No processo proposto recorreu-se a produtos enzimáticos, nomeadamente uma protéase para auxiliar o molho da pele e uma lípase para hidrolisar a gordura natural da pele.

Numa primeira fase, realizaram-se ensaios em gobelés nos quais se colocou uma porção de pele a quantidade de água definida e os agentes de molho. Utilizou-se um agitador orbital com controlo de velocidade de agitação e temperatura. Controlou-se a condutividade do banho, o pH e a massa da pele ao longo do tempo para ter uma noção das condições mais adequadas de operação. Também se avaliou a qualidade do molho no fim do processo de uma forma subjectiva através do toque da pele.

Numa segunda fase, com base nos resultados obtidos na primeira fase, realizaram-se ensaios em fulões (Figura 3) de bancada tendo-se controlado a massa da pele, a condutividade, a qualidade do molho e a CQO no final do processo. Estes processos encontram-se descritos nos anexos A e B.



Figura 2-1-Fulões de bancada existentes no Laboratório CIETI

## 2.2 Estudo do processo do caleiro

No estudo do processo de caleiro foram realizados ensaios para avaliação da quantidade e tempo de aplicação de enzimas a utilizar, para avaliação do efeito de um novo agente auxiliar de caleiro da INDINOR, o Indical LAN, e finalmente para comparação em termos de impacto ambiental dos processos seleccionados contra um processo padrão.

Numa primeira fase, e para adaptação ao processo de caleiro, comparou-se um processo padrão tradicional (ensaio D1) com dois processos: um processo de caleiro enzimático com redução da quantidade de sulfureto de sódio utilizada e com destruição do pêlo (ensaio D2), e outro processo de caleiro enzimático com redução da quantidade de sulfureto de sódio utilizada e sem destruição do pêlo (ensaio D3). Estes processos encontram-se descritos no Anexo B1.

Numa segunda fase, foram realizados ensaios com enzimas no sentido de avaliar o efeito da acção enzimática na depilação. Estes ensaios, realizados nos fulões de bancada, tinham como objectivo seleccionar a dosagem das enzimas mais adequada. Foram realizados quatro ensaios, D4 a D7, de acordo com processo apresentado no Anexo B2, em que se fez variar a quantidade das enzimas com mais influência no mecanismo da depilação: a protéase, Mazyme HL, e a amílase, Mazyme SDL. A Mazyme GL, uma lípase, e o BX 13713, um agente auxiliar de caleiro, têm como função facilitar a acção da protease e da amílase. A Tabela 2 mostra as quantidades aplicadas em cada ensaio, sendo que a quantidade de sulfureto de sódio aplicada foi sempre igual a 1,5% (% calculada relativamente à massa de pele em tripa utilizada). O banho resultante destes ensaios foi avaliado quanto ao teor de CQO, SST, ST.e sulfureto.

Tabela 2-Percentagens de enzimas utilizadas em cada ensaio.

| <b>D4</b>   |                   |
|-------------|-------------------|
| <b>0,3%</b> | <b>BX 13713</b>   |
| <b>0,3%</b> | <b>Mazyme HL</b>  |
| <b>0,2%</b> | <b>Mazyme GL</b>  |
| <b>0,3%</b> | <b>Mazyme SDL</b> |
| <b>D5</b>   |                   |
| <b>0,3%</b> | <b>Bx 13713</b>   |
| <b>0,3%</b> | <b>Mazyme HL</b>  |
| <b>0,2%</b> | <b>Mazyme GL</b>  |
| <b>0,6%</b> | <b>Mazyme SDL</b> |
| <b>D6</b>   |                   |
| <b>0,3%</b> | <b>Bx 13713</b>   |
| <b>0,6%</b> | <b>Mazyme HL</b>  |
| <b>0,2%</b> | <b>Mazyme GL</b>  |
| <b>0,3%</b> | <b>Mazyme SDL</b> |
| <b>D7</b>   |                   |
| <b>0,3%</b> | <b>Bx 13713</b>   |
| <b>0,6%</b> | <b>Mazyme HL</b>  |
| <b>0,2%</b> | <b>Mazyme GL</b>  |
| <b>0,6%</b> | <b>Mazyme SDL</b> |

A depilação da pele foi avaliada através de uma classificação subjetiva de 1 a 5 em que o valor 1 representa uma má depilação e o valor 5 representa uma boa depilação.

Na sequência deste ensaio, com o objectivo de avaliar o efeito do tempo de atuação das enzimas, fizeram-se mais quatro ensaios com base nas quantidades utilizadas no ensaio D4, em que se fez variar o tempo de aplicação: duas horas para ensaio D8, três horas para o ensaio D9, quatro horas para o ensaio D10 e cinco horas para o ensaio D11. O processo utilizado encontra-se descrito no anexo B3.

Após esta sequência de ensaios passou-se ao estudo da introdução no processo enzimático dum produto formulado com base em dietilenoamina mais ligeira quantidade de um mercaptano. Este produto, designado por Indical LAN, foi cedido pela INDINOR. Realizaram-se quatro ensaios de acordo com processo descrito no anexo B4 Num dos ensaios não se aplicou Indical LAN e nos outros três ensaios aplicou-se respectivamente 0,5%, 1,0% e 1,5%. Estes ensaios foram avaliados quanto à qualidade da depilação.

Recorreu-se ainda ao estudo de um processo de depilação oxidativa com base no peróxido de hidrogénio em que se utilizaram diferentes quantidades de hidróxido de sódio e de peróxido de hidrogénio sobre pequenas porções de pele em gobelés. Este procedimento encontra-se descrito no anexo B5.

Por fim, com base nas conclusões dos diferentes ensaios, foi feita uma aplicação dos melhores processos para avaliação do seu impacto ambiental contra o processo padrão

normalmente aplicado. Assim, realizou-se um ensaio com base no processo padrão, dois ensaios com base na aplicação de enzimas e do Indical LAN, um com destruição do pêlo e outro sem destruição do pêlo, e ainda mais um ensaio com base no processo de depilação oxidativa. A descrição dos processos relativos a estes ensaios encontra-se no anexo B6. O banho resultante destes ensaios foi avaliado quanto à CQO, SST, SS e sulfuretos.

### 2.3 .Processo do processo de curtume

O estudo do processo de curtume teve como ponto de partida um processo recentemente desenvolvido no CIETI (Centro de Inovação em Engenharia e Tecnologia Industrial) que tem por base uma piquelagem sem cloreto de sódio.

Utilizando esse processo, procedeu-se a um planeamento fatorial no sentido de avaliar o efeito da quantidade de crómio utilizada e da temperatura de aplicação com o objetivo de minimizar a quantidade de crómio utilizada e, conseqüentemente, a sua concentração no efluente. No processo tradicional, normalmente aplicado, a quantidade de sal de crómio utilizada varia entre 7 e 8% sobre a massa tripa. A variação dos dois fatores estudados neste planeamento fatorial apresenta-se na Tabela 3.

Tabela 3-Tabela com o planeamento fatorial realizado

| <b>Níveis</b>           | <b>-1</b> | <b>0</b> | <b>+1</b> |
|-------------------------|-----------|----------|-----------|
| Quantidade de crómio(%) | 4         | 5        | 6         |
| Temperatura (°C)        | 35        | 40       | 45        |

Tendo por base os resultados do planeamento factorial foi realizada uma avaliação do impacto ambiental do processo optimizado contra o processo padrão tradicional, normalmente aplicado. Para tal, foram avaliados os seguintes parâmetros nos banhos de curtume recolhidos: teor de crómio, CQO, pH, e condutividade.

Avaliou-se ainda o impacto ambiental do processo global de curtume em que se juntaram proporcionalmente as quantidades dos diferentes banhos das várias fases do processo de curtume. Do mesmo modo, para estas amostras compostas, foram avaliados os seguintes parâmetros: teor de crómio, SST,ST,CQO, condutividade e pH.

## **2.4 Estudo do processo de tinturaria**

No que respeita ao estudo do processo de tinturaria foi testado um processo compacto contra um processo tradicional de tinturaria. Neste processo compacto, a ideia base consiste na redução do número de banhos e numa exaustão mais eficiente dos banhos. Foi determinada a CQO, SST, ST, pH e condutividade, para avaliação da carga poluente dos processos estudados

## **2.5 Avaliação do efluente global**

Para avaliação do efluente global misturaram-se proporcionalmente os diferentes banhos das várias fases do processo para ambos os casos: processo tradicional e processo considerado com o tendo o menor impacto ambiental. Os processos considerados com menor impacto ambiental foram o processo enzimático para o molho, o processo enzimático com Indical LAN para o caleiro, o processo com piquelagem sem cloreto de sódio e com aplicação de 5% de sal de crómio para o curtume, e o processo compacto com menos tempo de recurtume para a tinturaria.

Foi determinada a CQO, SST, ST, pH e condutividade, para avaliação da carga poluente dos efluentes globais preparados.



### 3 Resultados e Discussão

Neste capítulo apresentam-se os vários ensaios realizados e discutem-se os resultados obtidos face ao objetivo definido para cada estudo.

#### 3.1 Processo do molho

Este estudo teve como objetivo substituir os agentes tradicionais de molho, tensoativos e desengordurantes, por agentes enzimáticos que são mais biodegradáveis, sem prejudicar o desempenho do molho.

Numa primeira fase foram realizados quatro ensaios em duplicado, em duplicado que consistiram no seguinte:

Ensaio M1: colocou-se uma pequena porção de pele num gobelé e procedeu-se de acordo com processo apresentado no Anexo A1, sendo que como agentes de molho se utilizou 0,3% de Indiwet OH30 (molhante) e 0,2% de Indiwet L30 (desengordurante).

Ensaio M2: procedeu-se do mesmo modo utilizando 0,05% de *Buzyme 148* (protéase) como agente de molho.

Ensaio M3: procedeu-se do mesmo modo utilizando 0,1% de *Buzyme 148* (protéase) como agente de molho.

Ensaio M4: procedeu-se do mesmo modo utilizando 0,05% de *Buzyme 148* (protéase) e 0,25% de *Mazyme GL* (lípase) como agentes de molho.

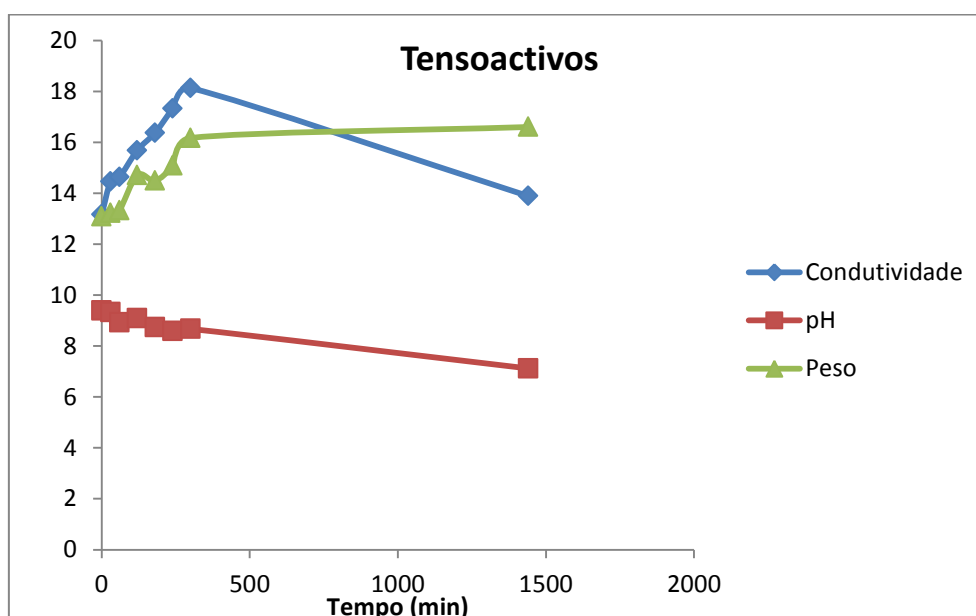


Figura3-1-Gráfico de resultados dos tensoactivos ensaio 1.

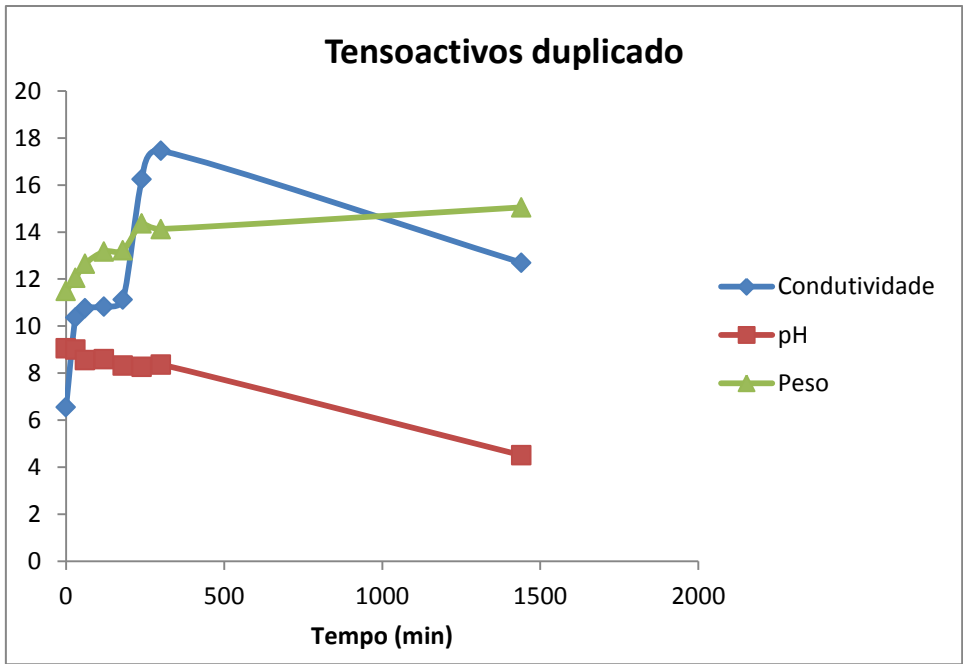


Figura 3-2-Resultados do ensaio com tensoactivos duplicado ensaio 1'.

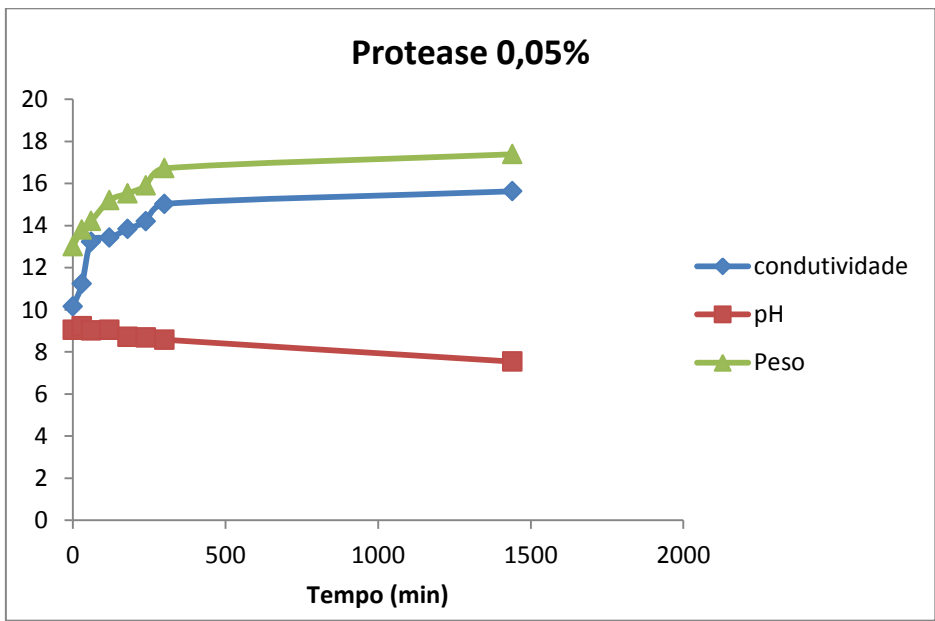


Figura 3-3-Resultados relativos ao ensaio com a protease 0.05% ensaio 2.

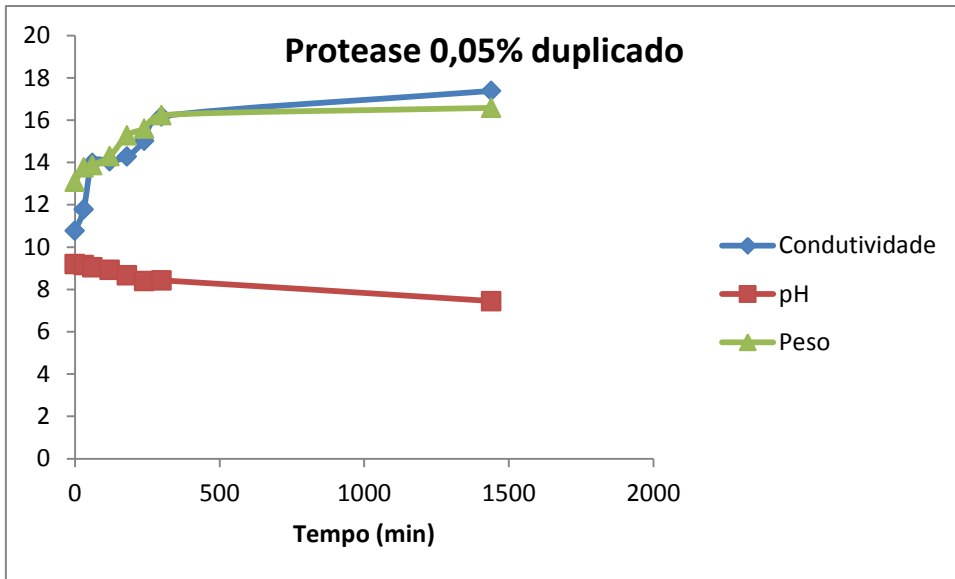


Figura 3-4-Resultados relativos ao ensaio com a protease 0.05% duplicado ensaio 2'.

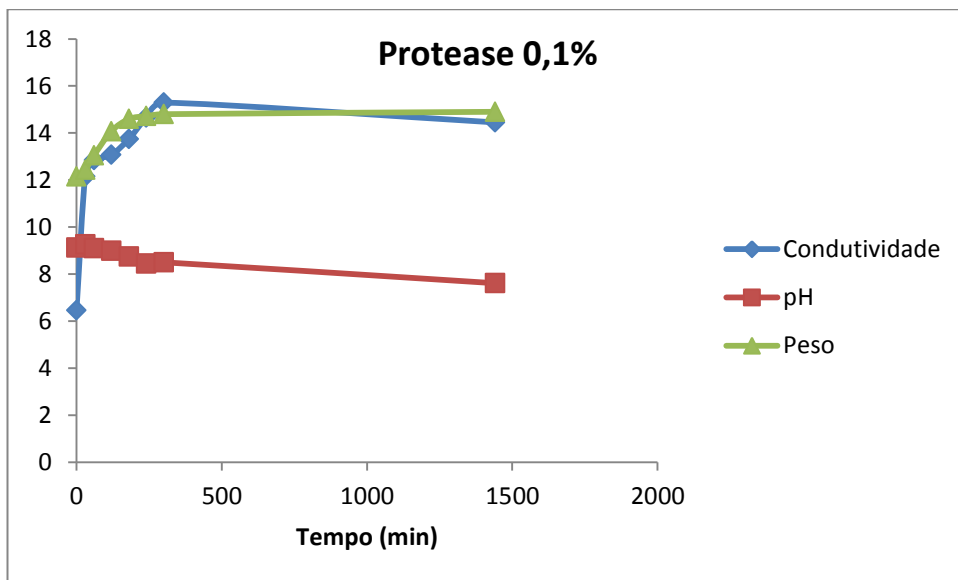


Figura 3-5-Resultados relativos ao ensaio com a protease a 0,1% ensaio 3.

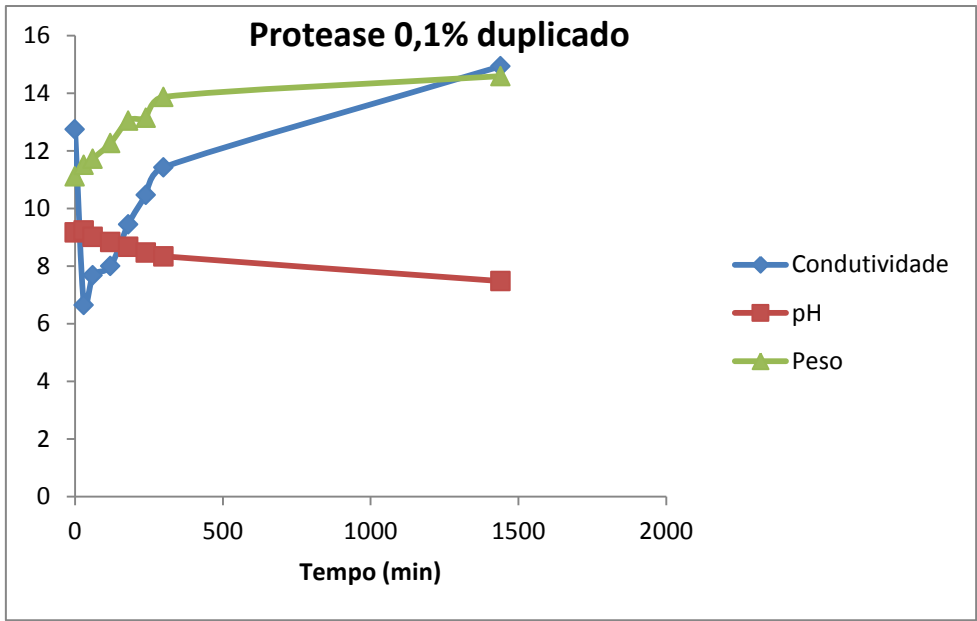


Figura 3-6-Resultados relativos ao ensaio com a protease 0,1% duplicado ensaio 3'.

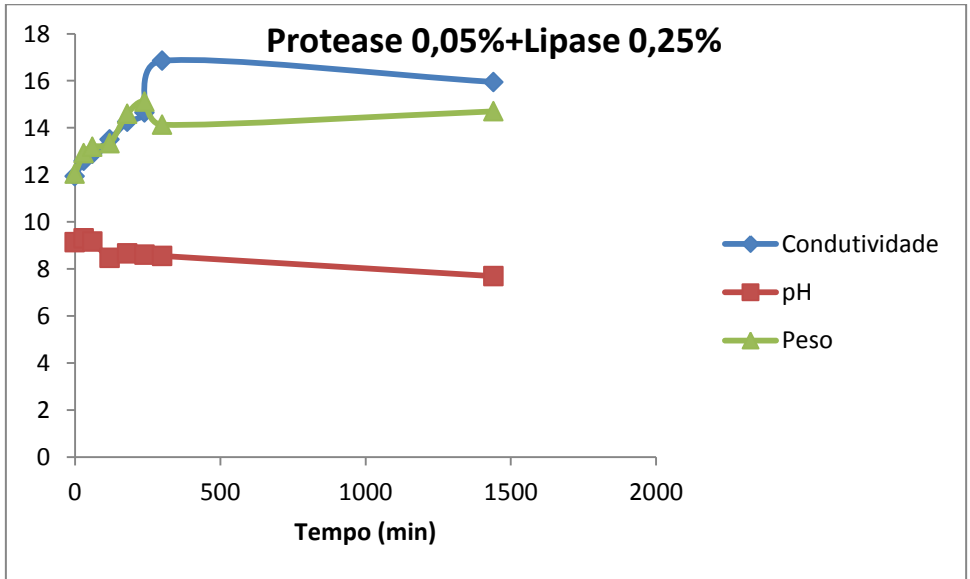


Figura 3-7-Resultados relativos ao ensaio com a protease a 0,05% e a Lipase a 0,25%

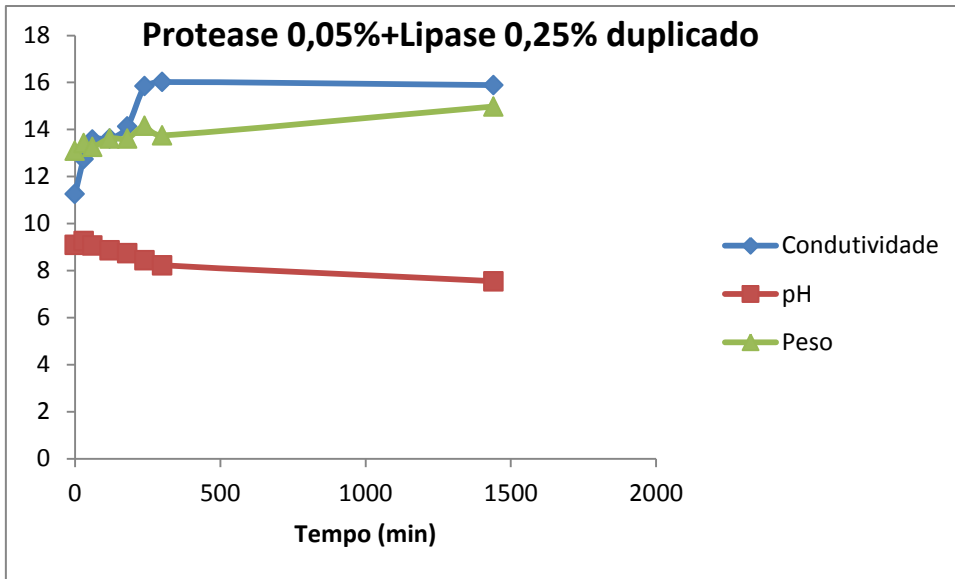


Figura 3-8-Resultados relativos ao ensaio com a protease a 0,05% e a lipase a 0,25% duplicado ensaio 4'.

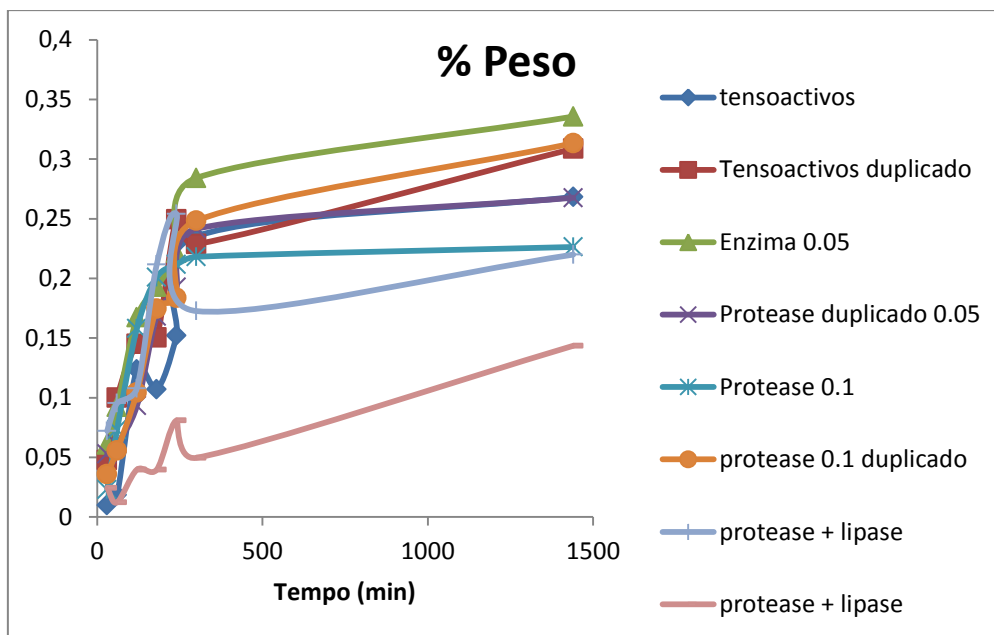


Figura 3-9-Gráfico da % de peso de todos os ensaios

As figuras anteriores mostram uma diferença insignificante no pH entre os vários ensaios e uma diferença significativa quer ao nível da variação da massa da pele quer ao nível da condutividade. Assumindo a variação da massa da pele como a mais influente na avaliação da eficiência do molho decidiu-se apresentar os diferentes ensaios num único gráfico para este parâmetro, Figura 12. Este gráfico mostra que, relativamente ao processo normal, a utilização de protease apresenta uma eficiência ligeiramente melhor.

Assim, avançou-se para a segunda fase de ensaios utilizando os fulões de bancada e em que se comparou o processo tradicional contra o processo enzimático utilizando 0,05% de *Buzyme 148*.

Nesta fase de ensaios nos fulões de bancada, avaliou-se da mesma forma a massa da pele e a condutividade ao longo do tempo e, no banho final foi avaliada a CQO e os SST. As figuras 10,11 e a Tabela 4 apresentam os resultados alcançados. Este procedimento encontra-se descrito no Anexo A2.

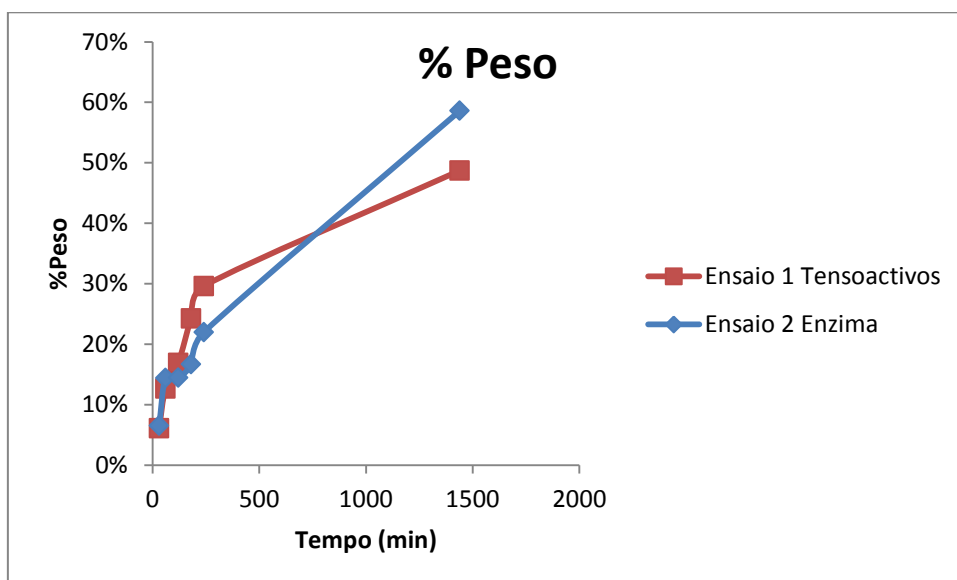


Figura 3-10- Gráfico da evolução do peso ao longo do tempo.

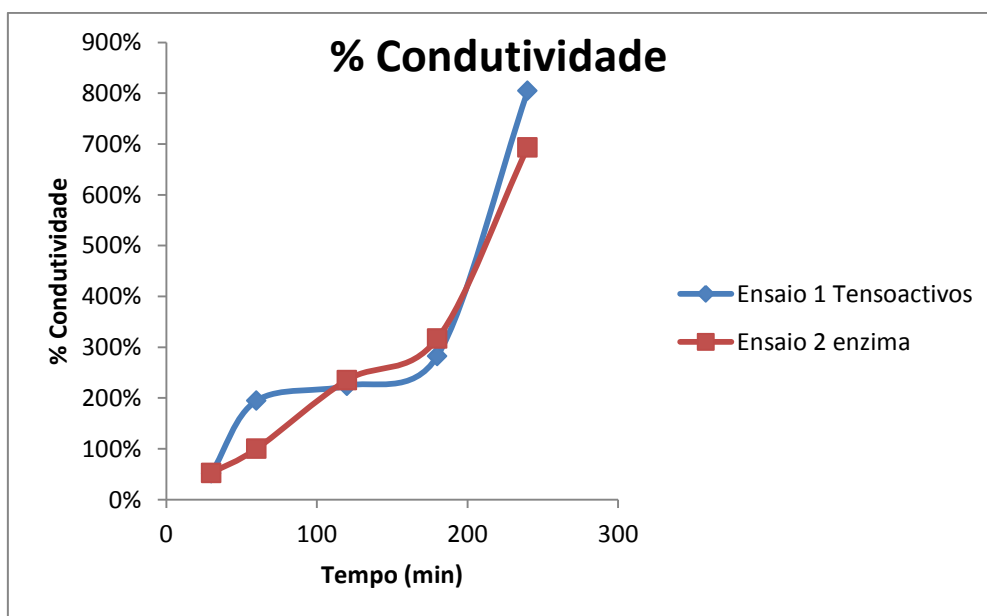


Figura 3-11-Evolução da condutividade ao longo do tempo.

Tabela 4-Resultados da CQO e SST.

| Ensaio | CQO (mg/L) | SST(mg/L) |
|--------|------------|-----------|
| MA     | 14900      | 5.75      |
| MB     | 13629      | 4.62      |

Ao analisarmos os resultados da tabela 4 verificamos que os valores da CQO e dos SST são menores no caso dos ensaios com enzima (MB). Por outro lado, as Figuras 13 e 14 mostram uma maior eficiência no caso do processo do molho com enzimas nas primeiras horas, sendo que no final o aumento da condutividade e da massa é maior no caso do processo tradicional, embora uma avaliação subjetiva da pele indicasse que esta estava bem molhada em ambos os casos.

Decidiu-se então repetir os ensaios no sentido de confirmar os resultados obtidos no que respeita à evolução da condutividade do banho e da massa da pele. Os resultados obtidos apresentam-se nas Figuras 15 e 16.

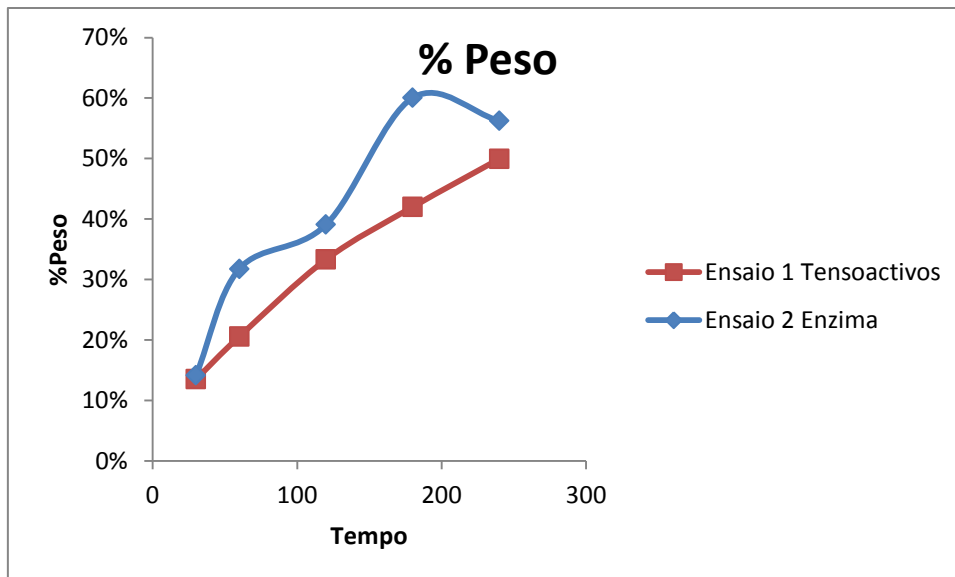


Figura 3-12-Gráfico com a evolução da % de peso ao longo do tempo

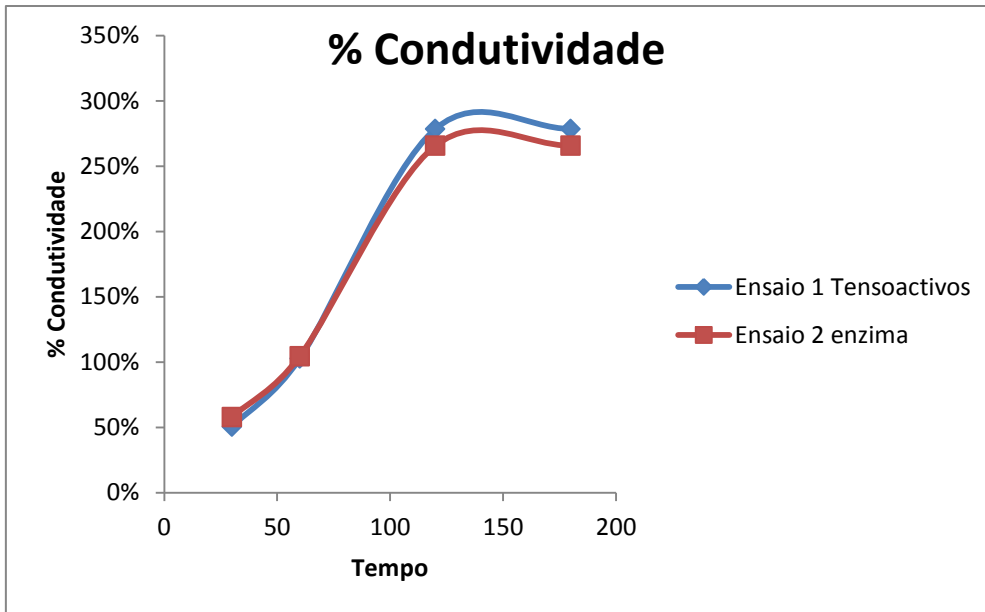


Figura 3-13-Gráfico da % da condutividade ao longo do tempo

Nesta repetição confirma-se a não existência de uma diferença significativa no que respeita à condutividade, mantendo-se a mesma diferença no que respeita à variação da massa no final embora neste caso a variação da massa da pele com o tempo seja mais acentuada no caso do processo tradicional.

## 3.2 Estudo do processo Caleiro

Este estudo teve como objectivo principal encontrar um processo de caleiro com redução significativa na quantidade de sulfureto de sódio utilizada.

Numa primeira fase, foi feita a comparação do processo normal (ensaio D1) com dois mais ecológicos: um enzimático com destruição do pêlo (ensaio D2), e outro também de base enzimática sem destruição do pêlo (ensaio D3). Estes processos encontram-se descritos no Anexo B1. Os banhos de caleiro resultantes foram avaliados e os resultados obtidos são apresentados na Tabela 5.

Tabela 5-Tabela com os resultados dos parâmetros analisados.

| Ensaio | ST(mg/L) | SST(mg/L) | CQO (mg/L) | Sulfuretos (mg/L) |
|--------|----------|-----------|------------|-------------------|
| D1     | 36,80    | 15,33     | 36350,00   | 1,67              |
| D2     | 26,83    | 5,98      | 19300,00   | 1,60              |
| D3     | 27,29    | 4,17      | 14012,50   | 1,48              |

Da Tabela 5 depreende-se que os processos testados contra o processo padrão tradicional são claramente mais vantajosos quanto ao impacto ambiental gerado. O processo enzimático sem destruição do pêlo apresenta os melhores resultados, nomeadamente na CQO, SST e Sulfuretos, o que se compreende pelo facto de se utilizar menos sulfureto de sódio no processo e também porque a não destruição do pêlo e consequente separação origina uma diminuição da matéria orgânica existente no banho. Por outro lado, o processo enzimático com destruição do pêlo apresenta uma carga poluente algo mais intensa que o processo sem destruição do pêlo, mas ainda muito menos acentuada que o processo padrão tradicional. Entendeu-se assim ser adequado explorar o processo enzimático no sentido de favorecer a redução da quantidade de sulfureto de sódio utilizada.

Assim, numa segunda fase, procedeu-se aos ensaios com diferentes quantidades de enzima para avaliar da necessidade de alterar as mesmas nos processos previamente testados. Nos ensaios efectuados, de acordo com a Tabela 2, faz-se uma avaliação subjectiva da qualidade da depilação conforme já descrito. A classificação dada foi de 4 ao ensaio D4, 3 ao ensaio D5 e D6 e por fim 2 ao ensaio D7. Nenhum dos ensaios teve classificação de 5 devido a conter sempre alguma raiz de pelo, o poderá ser justificado pelo facto do pelo ser de cor preta, normalmente de mais difícil remoção, e também pela ausência de ação mecânica entre peles o que não acontece à escala industrial.

Utilizando as quantidades de enzima do ensaio D4 fez-se mais uma série de ensaios em que o tempo de aplicação de enzima foi alterado, ensaios D8, D9, D10 e D11 com 2, 3, 4 e 5 horas de aplicação de enzima respectivamente. Após repouso dos quatro ensaios durante 24 horas foram observadas as diferentes peles com o objectivo de saber qual delas estaria melhor depilada e observou-se que havia uma melhoria na depilação das peles que ficaram mais tempo com a enzima a actuar. A classificação dada foi respetivamente 2,3,4 e 5.

Passou-se então ao estudo da aplicação do Indical LAN recorrendo a ensaios nos fulões de bancada em que as quantidades de Indical LAN aplicadas foram de 0%, 0,5%, 1,0% e 1,5%. Através da avaliação da qualidade da depilação concluiu-se ser vantajosa a aplicação deste agente químico auxiliar, sendo que o melhor resultado correspondeu à quantidade de 1%.

Foi realizado um estudo exploratório da depilação oxidativa, neste ensaio foi possível depilar a pele este procedimento encontra-se descrito no Anexo B3.

Por fim, com base nas conclusões dos diferentes ensaios, foi feita uma aplicação dos melhores processos para avaliação do seu impacto ambiental contra o processo padrão normalmente aplicado. Assim, realizou-se um ensaio com base no processo padrão (C1), dois ensaios com base na aplicação de enzimas e do Indical LAN como substituto dos sulfuretos, um com destruição do pêlo (C2) e outro sem destruição do pêlo (C4) e ainda mais um ensaio com base no processo de depilação oxidativa (C3).

O ensaio de depilação oxidativa não apresentou os resultados esperados na sequência dos ensaios prévios pelo que não foi avaliada a sua carga poluente. A Tabela 6 apresenta os resultados obtidos nesta avaliação.

**Tabela 6-Resultados Da CQO e Sulfuretos das amostras do último banho do processo.**

| <b>Amostras do caleiro</b> |                  |                                       |
|----------------------------|------------------|---------------------------------------|
| <b>Ensaio</b>              | <b>CQO(mg/L)</b> | <b>Sulfuretos (gS<sup>2-</sup>/L)</b> |
| <b>C1</b>                  | 11800            | 3,44                                  |
| <b>C2</b>                  | 3265             | 2,38                                  |
| <b>C4</b>                  | 11663            | 2,71                                  |

Ao avaliar os resultados apresentados na tabela 6, o ensaio C2, quando comparado com o processo padrão (C1) apresenta uma redução significativa no valor da CQO, cerca de 72%. L. Relativamente ao ensaio C4 correspondente ao ensaio realizado sem destruição de pelo, os valores obtidos foi de 11663 mg/L, cerca de 1,2% inferior ao ensaio padrão, o que já não seria esperado, dado que a pele se apresentava quase sem pelo, o que implicaria a uma redução significativa na carga orgânica. Este resultado poderá ser devido a erros

experimentais. Relativamente aos sulfuretos verificou-se que os valores obtidos para os ensaios C1,C2 e C4 foram de 3,44 mg/L, 2,38 mg/L e de 2,71 mg/L, neste caso já se nota uma redução maior no ensaio C4, o que seria esperado.

Por fim foi realizada a análise dos parâmetros de CQO, ST e SST das amostras compostas, cujos resultados se encontram na tabela 7. Para a composição destas amostras foram recolhidos todos os banhos, sendo estes misturados em proporções conhecidas.

**Tabela 7-Parâmetros determinados para as amostras compostas**

| <b>Amostras Compostas do Caleiro</b> |                  |                  |                   |           |                          |
|--------------------------------------|------------------|------------------|-------------------|-----------|--------------------------|
| <b>Ensaio</b>                        | <b>SST(mg/L)</b> | <b>ST (mg/L)</b> | <b>CQO (mg/L)</b> | <b>pH</b> | <b>gS<sup>2-</sup>/L</b> |
| <b>ACC1</b>                          | 12,30            | 39,14            | 29338             | 12,52     | 3,01                     |
| <b>ACC2</b>                          | 8,25             | 34,33            | 25412             | 12,26     | 2,60                     |
| <b>ACC4</b>                          | 9,34             | 34,86            | 14728             | 12,23     | 1,84                     |

Em relação aos SST e ST os valores foram de, 12,30 mg/L e 39,14 mg/L, para o ensaio ACC1, para o ensaio ACC2 8,25 mg/L e 34,33 mg/L e para o ensaio ACC4 9,34 mg/L e 34,86 mg/L. Neste caso pode-se afirmar que os resultados do ACC4 não fazem sentido pois a quantidade de pelo é menor.

Relativamente à CQO os valores obtidos foi de, 29338 mg/L,25412 mg/L,14728 mg/L, respectivamente. O valor do ensaio ACC4 é inferior ao ACC2, tal como seria de esperar dada à quantidade de matéria orgânica presente em solução ser inferior devido à redução de pelo presente no efluente.

No caso dos Sulfuretos observa-se uma redução significativa. Os valores obtidos foi de 3,01 mg/L, 2,60 mg/L e 1,84 mg/L. Como podemos observar a redução não foi muita significativa, este resultado é justificável, porque o produto contém sulfuretos, mas numa quantidade mais reduzida. No entanto não nos é possível saber os constituintes exatos deste produto.

No ensaio ACC3, como já foi dito anteriormente, que corresponde ao ensaio em que foi utilizado o peróxido de hidrogénio para a depilação da pele, foram determinados os mesmos parâmetros, mas por falta de tempo para poder explorar este tipo de depilação, estes ensaios não foram considerados nesta tese.

### 3.3 Estudo do processo de Curtume

Utilizando o processo base de piquelagem sem cloreto de sódio, procedeu-se a um planeamento factorial no sentido de avaliar o efeito da quantidade de crómio utilizada e da temperatura de aplicação com o objectivo de minimizar a quantidade de crómio utilizada e, conseqüentemente, a sua concentração no efluente.

Os resultados obtidos encontram-se descritos nas Tabelas 8, 9 e 10, sendo que se fez duas réplicas nos vértices e quatro réplicas no centro.

Tabela 8-Resultados dos ensaios nos vértices com a concentração a 4% e 6% e a temperatura a 35C°.

| Concentração(%),Temperatura(°C)<br>(-1,-1)/(+1,-1) | C <sub>Cr2O3(g/L)</sub> | PH final | Volume<br>Banho<br>(mL) | m <sub>Cr(g)</sub> |
|--|-------------------------|----------|-------------------------|--------------------|
| <b>Ensaio (4%,35°C)</b>                            | 0,0729                  | 4,6/4,9  | 0,0350                  | 2,55E-03           |
| <b>Ensaio duplicado(4%,35°C)</b>                   | 0,0524                  | 4,60     | 0,0047                  | 2,46E-04           |
| <b>Ensaio (6%,35°C)</b>                            | 0,1485                  | 4,6/4,9  | 0,0044                  | 6,53E-04           |
| <b>Ensaio duplicado (6%,35°C)</b>                  | 0,1351                  | 4,60     | 0,0050                  | 6,69E-04           |

Tabela 9- Resultados dos ensaios nos vértices com a concentração a 4% e 6% e a temperatura a 45C°.

| Concentração(%),Temperatura(°C)<br>(-1,+1)/(+1,+1) | C <sub>Cr2O3(g/L)</sub> | PH final | Volume<br>Banho<br>(mL) | m <sub>Cr(g)</sub> |
|--|-------------------------|----------|-------------------------|--------------------|
| <b>Ensaio (4%,45°C)</b>                            | 0,0511                  | 4,2/4,4  | 0,0350                  | 1,79E-03           |
| <b>Ensaio duplicado (4%,45°C)</b>                  | 0,1044                  | 3,8/4,0  | 0,0047                  | 4,91E-04           |
| <b>Ensaio (6%,45°C)</b>                            | 0,1771                  | 3,8/4,0  | 0,0044                  | 7,79E-04           |
| <b>Ensaio duplicado(6%,45°C)</b>                   | 0,0545                  | 3,8/4,0  | 0,0050                  | 2,70E-04           |

Ao analisarmos os resultados obtidos na tabela 8 e 9 verificamos que as suas réplicas denunciam falta de reprodutibilidade nos resultados. Estes resultados, são justificados pelo facto de ter existido perdas de banho durante o processo.

Tabela 10- Resultados dos ensaios ao centro com concentração a 5% e temperatura a 40C°.

| Concentração(%),Temperatura(°C)<br>(0,0)/(0,0) | C <sub>Cr2O3(g/L)</sub> | PH final | Volume<br>Banho<br>(mL) | m <sub>Cr(g)</sub> |
|--|-------------------------|----------|-------------------------|--------------------|
| <b>Ensaio (5%,40°C)</b>                        | 0,0817                  | 4,6/4,9  | 0,0350                  | 2,86E-03           |
| <b>Ensaio duplicado (5%,40°C)</b>              | 0,0931                  | 4,60     | 0,0047                  | 4,16E-04           |
| <b>Ensaio duplicado (5%,40°C)</b>              | 0,0885                  | 4,6/4,9  | 0,0044                  | 4,10E-04           |
| <b>Ensaio duplicado (5%,40°C)</b>              | 0,1185                  | 4,60     | 0,0050                  | 5,87E-04           |

Relativamente aos ensaios da tabela 10 já se verifica que os duplicados têm uma maior reprodutibilidade. O facto de obtermos melhores resultados nos ensaios ao centro, é justificado pelo facto de ter sido feita 4 réplicas. Nos ensaios aos vértices não foi possível ser feito quatro réplicas porque são só quatro fulões, e seria necessário mais tempo.

Tabela 11- Tabela planeamento fatorial

| Ensaio         | Resposta (min) | Quant Cromio | Tempe   | Cro*Temp | erro dos vertices | variância média dos vertices | Var centro | Var err |
|----------------|----------------|--------------|---------|----------|-------------------|------------------------------|------------|---------|
| 1              | 0,0729         | -1           | -1      | 1        | 0,00021           | 0,002309                     | 3,263E-05  | 0,00133 |
| 2              | 0,1485         | 1            | -1      | -1       | 0,00009           |                              |            |         |
| 3              | 0,0511         | -1           | 1       | -1       | 0,00142           |                              |            |         |
| 4              | 0,1771         | 1            | 1       | 1        | 0,00751           |                              |            |         |
| 5              | 0,0524         | -1           | -1      | 1        |                   |                              |            |         |
| 6              | 0,1351         | 1            | -1      | -1       |                   |                              |            |         |
| 7              | 0,1044         | -1           | 1       | -1       |                   |                              |            |         |
| 8              | 0,0545         | 1            | 1       | 1        |                   |                              |            |         |
| 9              | 0,0817         | 0            | 0       | 0        |                   |                              |            |         |
| 10             | 0,0931         | 0            | 0       | 0        |                   |                              |            |         |
| 11             | 0,0885         | 0            | 0       | 0        |                   |                              |            |         |
| 12             | 0,1185         | 0            | 0       | 0        |                   |                              |            |         |
| Efeito         |                | 0,2343       | -0,0218 | -0,0822  |                   |                              |            |         |
| Coeficientes   | 0,0995         | 0,0293       | -0,0027 | -0,0103  |                   |                              |            |         |
| Variancia      |                | 0,0069       | 0,0001  | 0,0008   |                   |                              |            |         |
| F              |                | 5,1457       | 0,0445  | 0,6331   |                   |                              |            |         |
| Fest(0,05;1;7) | 5,591447851    |              |         |          |                   |                              |            |         |

Tabela 12-Teste T.

| Teste T: duas amostras com variâncias iguais |             |             |
|--|-------------|-------------|
|  | Variável 1  | Variável 2  |
| Média  | 0,112364584 | 0,087773008 |
| Variância                                    | 0,003601541 | 3,26348E-05 |
| Observações                                  | 4           | 3           |
| Variância agrupada                           | 0,002173979 |             |
| Hipótese de diferença de média               | 0           |             |
| Gl   | 5           |             |
| Stat t                                       | 0,690558252 |             |
| P(T<=t) uni-caudal                           | 0,260291807 |             |
| t crítico uni-caudal                         | 2,015048373 |             |
| P(T<=t) bi-caudal                            | 0,520583615 |             |
| t crítico bi-caudal                          | 2,570581836 |             |

Ao avaliarmos os resultados do planeamento fatorial chegamos à conclusão que, as concentrações dos ensaios realizados nos fulões 3 e 4, apresentam erros, devido a perda de banho, como já foi referido anteriormente. Ao realizarmos os cálculos do planeamento verificamos que os duplicados desses ensaios apresentam elevadas diferenças o que anunciam uma falta de reprodutividade dos resultados. Por exemplo, no primeiro ensaio, no fulão 3, onde temos uma concentração de 4% e a temperatura a 40 C° quando comparado com o duplicado, ocorre um aumento da concentração de 0,0511 g/L para uma

concentração de 0,1044 g/L. Tratando-se de um ensaio duplicado, a diferença de resultados não pode ser tão elevada como neste caso, cuja diferença é de 5,33%, este resultado não é aceitável. O mesmo acontece no fulão 4 onde obteve-se uma concentração de 0,1771 g/L e o seu duplicado é de 0,5450g/L esta diferença foi de 36.79%.

Avaliando a diferença de resultados entre os ensaios realizados e os seus duplicados, os ensaios realizados no fulão 4 apresentam uma diferença significativa, implicando a sua rejeição,. Sendo o que perde mais banho.

Através da análise do teste de hipótese chegamos à conclusão que só o ensaio ao centro é que pode ser considerado. Logo a concentração de crómio que apresenta melhores resultados a nível de planeamento e a nível de carga poluente será a 5% e com a temperatura de 40 °C.

Os resultados que se encontram nas tabelas 13 e 14 são referentes à avaliação do impacto ambiental.

**Tabela 13-Parâmetros determinados nos banhos 1 e 2 do curtume e nas amostras compostas . 1 e 2**

| Ensaio       | C <sub>Cr2O3</sub> (g/L) | CQO(mg/L) | ST(mg/L) | SST(mg/L) |
|--------------|--------------------------|-----------|----------|-----------|
| <b>Cu 1</b>  | 0,32                     |           |          |           |
| <b>Cu 2</b>  | 0,20                     |           |          |           |
| <b>ACCu1</b> | 0,14                     | 4600      | 33.13    | 6.10      |
| <b>ACCu2</b> | 0,11                     | 3350      | 29.35    | 1.29      |

**Tabela 14-pH e condutividade dos banhos finais de curtume e das amostras compostas de todos os banhos do processo.**

| Ensaio        | pH   | Condutividade(ms/cm) |
|---------------|------|----------------------|
| <b>Cu 1</b>   | 4,55 | 136,25               |
| <b>Cu 2</b>   | 3,60 | 33,25                |
| <b>ACCu 1</b> | 6,55 | 30,00                |
| <b>ACCu 2</b> | 5,51 | 12,75                |

Analisando os resultados obtidos verificamos que houve uma redução dos parâmetros, quando comparado o processo mais ecológico com o processo tradicional, redução de 27% na CQO, 79% nos SST, 11% nos ST e 38% no teor de crómio.

### 3.4 Estudo do processo da tinturaria

No que respeita ao estudo do processo de tinturaria foi testado um processo compacto contra um processo tradicional de tinturaria. Os processos ensaiados apresentam-se no Anexo D, sendo que se testaram duas versões do processo compacto, uma com 90 minutos de recurtume e outra com 180 minutos de recurtume. Avaliou-se a CQO, os SST, os ST, o pH e a condutividade da amostra composta do banho de tinturaria resultante de cada ensaio: processo padrão (ensaio T1), processo compacto com 90 minutos de recurtume (ensaio T2) e processo compacto com 180 minutos de recurtume (ensaio T3). Os resultados obtidos encontram-se nas Tabelas 15 e 16.

Tabela 15-Parâmetros determinados das amostras compostas da tinturaria.

| Ensaio | SST(mg/L) | ST(mg/L) | CQO  |
|--------|-----------|----------|------|
| T1     | 0,94      | 38,62    | 6594 |
| T2     | 0,47      | 33,83    | 4044 |
| T3     | 1,11      | 26,45    | 7001 |

Tabela 16-pH e condutividade das amostras compostas da tinturaria.

| Ensaio | pH   | Condutividade(ms/cm) |
|--------|------|----------------------|
| T1     | 3,74 | 7,71                 |
| T2     | 3,64 | 11,35                |
| T3     | 3,53 | 11,93                |

Os resultados apresentados mostram que o processo compacto apresenta vantagens relativamente ao processo padrão em vários aspectos: menor consumo de água, menor consumo de energia pelo menor tempo de rodagem, e menor impacto ambiental. O ensaio T2 apresenta os melhores resultados de SST e de CQO e o ensaio T3 apresenta o melhor resultado de ST. O ensaio T1 apenas apresenta um melhor resultado. Quanto aos ST o ensaio T3 apresenta o melhor resultado. Contrariamente ao que seria de esperar, o ensaio T3 apresenta piores resultados que o ensaio T2 no que respeita à CQO. Tendo em conta que no ensaio T3, o tempo de recurtume é superior ao ensaio T2 e não havendo melhorias significativas considerou-se mais adequado assumir o ensaio T2 como o mais ecológico pelo facto de implicar um menor consumo de energia.

### 3.5 Estudo do processo global

Por fim foi feita a avaliação do impacto ambiental do conjunto dos processos mais ecológicos contra o processo padrão tradicional. Para avaliação do efluente global misturaram-se proporcionalmente os diferentes banhos das várias fases do processo para ambos os casos.

No que respeita ao molho, optou-se pelo processo enzimático; quanto ao caleiro considerou-se o processo com Indical LAN mas com destruição do pêlo para estar mais em sintonia com o processo padrão; o processo seleccionado no curtume foi o de piquelagem sem cloreto de sódio e correspondente ao ensaio no centro com utilização de 5% de sal de crómio e uma temperatura de curtume de 40°C; na tinturaria foi utilizado o processo compacto com menos tempo de recurtume.

Tabela 17-Determinação dos parâmetros das amostras compostas padrão(P) e Ecológico (E).

| Ensaio | gS <sup>2-</sup> /L | CQO(mg/L) | SST(mg/L) | C <sub>Cr2O3</sub> (g/L) | ST(mg/L) |
|--------|---------------------|-----------|-----------|--------------------------|----------|
| P      | 2,86                | 8371      | 5,01      | 0,019                    | 45,68    |
| E      | 2,83                | 4990      | 2,00      | 0,011                    | 41,26    |

Tabela 18-Conductividade e pH da amostra Padrão e Ecológica.

| Ensaio | Conductividade (ms/cm) | pH |
|--------|------------------------|----|
| P      | 31,2                   | 10 |
| E      | 31,2                   | 7  |

Observa-se uma redução do impacto ambiental em todos os parâmetros com maior incidência na CQO.



## 4 Conclusões.

A indústria de curtumes transforma a pele, material putrescível, em couro, material nobre, termicamente estável e imputrescível. A transformação da pele em couro origina uma carga poluente apreciável quer quanto a efluentes líquidos quer quanto a resíduos sólidos.

O presente trabalho teve como objectivo a minimização do impacto ambiental do processo de curtume da pele de bovino.

Iniciou-se com o estudo do processo do molho em que se concluiu pela utilização de uma protease em detrimento dos tradicionais agentes tensioactivos, molhantes e desengordurantes, gerando um efluente com menor carência química de oxigénio e mais biodegradável, sem prejudicar o desempenho do processo.

Em relação ao processo de caleiro, numa primeira fase, foi feito um estudo com o objectivo de comparar as CQO do processo normal (D1), do processo com enzima (D2) sem aproveitação do pêlo e por último um processo com enzima mas com aproveitação do pêlo (D3). Chegou-se à conclusão que o D2 teria uma CQO mais baixa relativamente ao D1, sendo os valores respectivamente de 36350 mg/L para o D1; 19300 mg/L para o D2. No caso do D3 o valor da CQO foi 14013 mg/L, que é mais baixo do que o D2 o que já seria esperado porque ao retirar o pêlo temos uma quantidade de matéria orgânica muito menor. Relativamente aos sólidos suspensos totais e aos sólidos totais verificou-se que, o ensaio com a utilização de sulfuretos, apresenta um valor de 11,33 mg/L; o ensaio sem aproveitação do pêlo 5,98 mg/L e por último o ensaio com aproveitamento do pêlo 4,17 mg/L. No caso dos Sólidos totais os valores são respectivamente, 36,80mg/L; 26,83mg/L; 27,29mg/L. Estes valores estão conforme esperado, uma vez que o ensaio com a enzima (D2) apresenta valores mais baixos comparativamente com o ensaio D1. Relativamente ao ensaio D3 apresenta um valor mais elevado o que não seria esperado pois foi retirado o pêlo. Nos ensaios exploratórios para sabermos qual o tipo de enzima que depilava melhor e qual o tempo necessário para a sua atuação concluiu-se que quanto maior o tempo maior será a capacidade de depilação. Foi ainda estudado a atuação do produto Indical lan que apesar de ter uma quantidade significativa de sulfuretos, permite obter bons resultados juntamente com a enzima. Foi este o processo que foi utilizado para a valorização do impacto ambiental do caleiro. E após análise dos parâmetros determinados concluiu-se que foi possível reduzir a carga poluente.

No estudo do processo de curtume foi utilizado um processo recentemente desenvolvido no CIETI que evita a utilização de cloreto de sódio na piquelagem. Este processo foi alvo de um estudo através de planeamento fatorial para otimizar a quantidade de sal de crómio utilizada. Estudaram-se os fatores quantidade de sal de crómio e

temperatura. Os resultados obtidos apontam para algumas discrepâncias que ocorreram possivelmente devido a perdas no volume de banho no decorrer dos ensaios. Do teste de hipóteses, só foram considerados os ensaios ao centro, por apresentarem melhores resultados comparativamente com os ensaios nos vértices e também pelo facto de terem sido efetuadas quatro réplicas.

Sendo assim, seleccionou-se 5% como o valor adequado para a quantidade de crómio utilizada e o valor de 40°C para a temperatura. Este processo reduz a carga poluente duma forma significativa relativamente ao processo tradicional, não só pela eliminação do cloreto de sódio como também pela redução da quantidade de crómio utilizada e pela redução da CQO e dos sólidos.

Foi ainda feita a determinação do impacto ambiental do processo de tinturaria e conclui-se que ser possível reduzir o impacto ambiental através de um processo compacto. Atingiu-se uma redução de 39% para a CQO, 50% para os SST e 12% para os ST.

Finalmente estudou-se, o efeito da utilização dos processos mais ecológicos contra o processo tradicional para a globalidade do processo. Obtiveram-se reduções significativas da carga poluente, nomeadamente 40% na CQO, 60 % nos SST, 42 % no crómio e 11% nos ST.

Concluiu-se assim que é possível atuar no processo de forma a minimizar a carga poluente dos efluentes da indústria de curtumes, sendo que todos os trabalhos efectuados carecem de validação a uma escala piloto e semi-industrial.

## 5 Sugestão para o trabalho futuro

É necessário explorar no processo do caleiro a depilação com peróxido de hidrogénio.

Nesta tese foi feito este estudo, mas por falta de tempo para explorar este tipo de depilação acabou por ser rejeitado devido ao insucesso de alguns ensaios. Como o peróxido evapora com muita facilidade, é necessário ter atenção especial com o seu armazenamento. O grande problema desta técnica é o facto de terem de ser usados fulões com um material específico, pois o material usual é afectado pelo peróxido de hidrogénio.

Em relação ao planeamento factorial realizado no processo de curtume, como já foi referido, só nos ensaios ao centro é que foram obtidos resultados reproduzíveis. Para um trabalho futuro poderíamos aumentar o número de réplicas feitas nos ensaios nos vértices para podermos obter melhores resultados. Será necessário ter uma melhor atenção nos motivos que levaram a esta falta de reprodutibilidade dos ensaios nos vértices. Aumentar o número de réplicas nos ensaios nos vértices, poderá ser um caminho a seguir.



## 6 Bibliografia

P., Mário H. (1991). *Tratamento de águas residuais*. Relatório de Estágio da Licenciatura em Engenharia Biológica da Universidade do Minho.

Is wet-white the answer? (1993). *Leather Clean technology Update*, 18-21.

BASF. (s.d.). *Pocket book for the leather technologist, fourth edition revised and enlarged*. Germany.

Black, Michael et al. (2013). *Best Available Techniques (BAT) Reference Document for the Tanning of Hides and skins*. J rc Reference Reports: European Commission Joint Research Centre.

Cotance. (1991). In *EC tanners face environmental test* (pp. 122-124). Leather.

Crispim A., M. M. (November 2003). Unhairing With enzymes. *Journal of the Society of Leather Technologist and Chemists*, Vol 87 198-202.

Crispim, A. (2014). *Slides sobre as MTD-Melhores Técnicas disponíveis*. Instituto Superior de Engenharia do Porto.

Dasgupta, S. (1997). Minimising the environmental impact of chrome tanning the "thrublu" process. *Journal of the Society of the Leather Technologist and Chemists*, Vol 82 15-21.

Feigel, T. (1998). Use of enzymes in the beamhouse- possibilities and limitations. *Leather World*, 54-59.

Figueiredo, J. M., Nogueira, C. A., Pedroso, F., & Guimarães, J. (Novembro 2000). *Guia Técnico de sector de curtumes*. Lisboa: Instituto Nacional de Engenharia e tecnologia Nacional (INETI).

Figueiredo, José Miguel; et al. (2000). *Guia técnico de sectores de curtumes*. Lisboa: Instituto nacional de engenharia e tecnologia nacional (INETI).

Gregori J. et al. (1993). Optimization of the chrome tanning process: influence of three types of commercially available masking agents. *Journal of Society Technologists and chemists*, vol 77 147-150.

Hanna, A. (1996). High exhaust liquid chrome system using wayne CFX. *The Leather Manufacturer*, 12-16.

Hodder, J. (June 1988). Et White. *The leather Manufacturer*, 12-17.

Kaussen, M. (January 1997). The use of special polymers in the wet-end processes. *Leather*, 85-90.

Lopes, J. M. (2015). *Planeamento Factorial e optimização experimental, modelo incluído na disciplina "Matemática aplicada à Engenharia Química"*. Porto: Departamento de Engenharia Química do Instituto Superior de Engenharia do Porto.

Martignone, G. (1997). *Manuale di pratica conciaria*. Milão: EDITMA.

- Martignone, G. et al. (1997). Progress for leather makers. *Leather*, 35-40.
- Martins, F. (2014). *Slides das aulas de Sustentabilidade*. Departamento de Engenharia Química Instituto Superior de Engenharia.
- Pauckner, W. (1992). In *The 1992 Arthur Wilson memorial lecture keather tanning in the year 2000* (pp. vol 87 156-173). Jalca.
- Petroselli, R. (April 1995). Titanbit- an alternative tanning system Leahr. *Leather*, 31-34.
- T., Feigel;. (May). Use of enzymes in the beamhouse possibilities and limitations. *world Leather* , 54-59.
- TFL. (1997). Wet ende tcnology Miroosan CS gan.

## Anexos

### Anexo A-Processo Molho

#### Anexo A1- Ensaio nos gobelés do processo Molho

| ISEP   |      |                 |                        | Ensaio exploratório     |            |                  |        |
|--|------|-----------------|------------------------|-------------------------|------------|------------------|--------|
| Pele bovino  |      |                 |                        |                         |            | Data: 24/03/2015 |        |
| Designação do ensaio M1                              |      |                 |                        |                         |            | Fulão 1          |        |
|  |      |                 |                        |                         |            | Peso (kg) 94,03  |        |
| Operação   | %    | Produto         | Temp <sup>a</sup> (°C) | Temp <sup>o</sup> (min) | Quantidade | Controlo         |        |
| Lavar  | 250  | Agua            | 25                     | 30'                     | 235        | m                |        |
|  | 0,25 | Carbonato sodio |                        |                         | 0,24       | L                | ver pH |
| Despejar banho                                       |      |                 |                        |                         |            |                  |        |
| Purga  | 250  | Agua            | 35                     |                         | 235        | m                |        |
|  | 0,25 | Carbonato sodio |                        |                         | 0,24       | L                |        |
|  | 0,3  | Indiwet OH30    |                        |                         | 0,2821     | g                |        |
|  | 0,2  | Indiwet L30     |                        | 24h                     | 0,1881     | g                |        |
| retirar amostras ao longo do tempo (30';1h; 2h, etc) |      |                 |                        |                         |            |                  |        |
| Despejar banho e reservar o banho para analise       |      |                 |                        |                         |            |                  |        |

| <b>ISEP</b>  |          |                       |                              | <b>Ensaio exploratório</b> |                   |                         |                 |
|--|----------|-----------------------|------------------------------|----------------------------|-------------------|-------------------------|-----------------|
| <b>Pele bovino</b>                                     |          |                       |                              |                            |                   | <b>Data:</b> 24/03/2015 |                 |
| <b>Designação do ensaio M2</b>                         |          |                       |                              |                            |                   | <b>Fulão</b> 2          |                 |
|  |          |                       |                              |                            |                   | <b>Peso (kg)</b> 90,8   |                 |
| <b>Operação</b>  | <b>%</b> | <b>Produto</b>        | <b>Temp<sup>a</sup> (°C)</b> | <b>Tempo (min)</b>         | <b>Quantidade</b> |                         | <b>Controlo</b> |
| Lavar  | 250      | Água                  | 25                           | 30'                        | 227               | mL                      |                 |
|  | 0,25     | Carbonato sódio       |                              |                            | 0,23              | g                       |                 |
| Despejar banho   |          |                       |                              |                            |                   |                         |                 |
| Purga  | 250      | Água                  | 35                           |                            | 227               | mL                      |                 |
|  | 0,25     | Carbonato sódio       |                              |                            | 0,23              | g                       |                 |
|  | 0,05     | Protease - buzyme 148 |                              |                            | 0,0454            | g                       |                 |
|  |          |                       |                              | 24h                        |                   |                         |                 |
| retirar amostras ao longo do tempo (30';1h; 2h, 3h,4h) |          |                       |                              |                            |                   |                         |                 |
| Despejar banho e reservar o banho para análise         |          |                       |                              |                            |                   |                         |                 |

| <b>ISEP</b>  |          |                       | <b>Ensaio exploratório</b>       |                         |                   |    |                 |
|--|----------|-----------------------|----------------------------------|-------------------------|-------------------|----|-----------------|
| <b>Pele bovino</b>                                     |          |                       |                                  | <b>Data:</b> 24/03/2015 |                   |    |                 |
| <b>Designação do ensaio</b> M3                         |          |                       |                                  | <b>Fulão</b> 3          |                   |    |                 |
|  |          |                       |                                  | <b>Peso (kg)</b> 90,4   |                   |    |                 |
| <b>Operação</b>  | <b>%</b> | <b>Produto</b>        | <b>Temp<sup>a</sup><br/>(°C)</b> | <b>Tempo<br/>(min)</b>  | <b>Quantidade</b> |    | <b>Controlo</b> |
| Lavar  | 250      | Água                  | 25                               | 30'                     | 226               | mL |                 |
|  | 0,25     | Carbonato sódio       |                                  |                         | 0,23              | g  |                 |
| Despejar banho   |          |                       |                                  |                         |                   |    |                 |
| Purga  | 250      | Água                  | 35                               |                         | 226               | mL |                 |
|  | 0,25     | Carbonato sódio       |                                  |                         | 0,23              | g  |                 |
|  | 0,1      | Protease - buzyme 148 |                                  |                         | 0,0904            | g  |                 |
|  |          |                       |                                  | 24h                     |                   |    |                 |
| retirar amostras ao longo do tempo (30';1h; 2h, 3h,4h) |          |                       |                                  |                         |                   |    |                 |
| Despejar banho e reservar o banho para análise         |          |                       |                                  |                         |                   |    |                 |

| <b>ISEP</b>  |          |                       |                                  | <b>Ensaio exporatórios</b> |                         |    |                 |
|--|----------|-----------------------|----------------------------------|----------------------------|-------------------------|----|-----------------|
| <b>Pele bovino</b>                                     |          |                       |                                  |                            | <b>Data:</b> 24/03/2015 |    |                 |
| <b>Designação do ensaio M4</b>                         |          |                       |                                  |                            | <b>Fulão</b> 4          |    |                 |
|  |          |                       |                                  |                            | <b>Peso (kg)</b> 93,49  |    |                 |
| <b>Operação</b>  | <b>%</b> | <b>Produto</b>        | <b>Temp<sup>a</sup><br/>(°C)</b> | <b>Tempo<br/>(min)</b>     | <b>Quantidade</b>       |    | <b>Controlo</b> |
| Lavar  | 250      | Agua                  | 25                               | 30'                        | 234                     | mL |                 |
|  | 0,25     | Carbonato sodio       |                                  |                            | 0,23                    | g  |                 |
| Despejar banho   |          |                       |                                  |                            |                         |    |                 |
| Purga  | 250      | Agua                  | 35                               |                            | 234                     | mL |                 |
|  | 0,25     | Carbonato sodio       |                                  |                            | 0,23                    | g  |                 |
|  | 0,05     | Protease - Buzyme 148 |                                  |                            | 0,0467                  | g  |                 |
|  | 0,05     | Lipase - Mazyme GL    |                                  |                            | 0,0467                  | g  |                 |
|  |          |                       |                                  |                            | 24h                     |    |                 |
| retirar amostras ao longo do tempo (30';1h; 2h, 3h,4h) |          |                       |                                  |                            |                         |    |                 |
| Despejar banho e reservar o banho para analise         |          |                       |                                  |                            |                         |    |                 |

## Anexo A2- Ensaio nos fulões do processo Molho.

| <b>ISEP</b>  |          |                 |                                  | <b>Ensaio bancada</b>  |                         |    |                 |
|--|----------|-----------------|----------------------------------|------------------------|-------------------------|----|-----------------|
| <b>Pele bovino</b><br><br><b>Designação do ensaio MA</b> |          |                 |                                  |                        | <b>Data:</b> 24,03,2015 |    |                 |
|  |          |                 |                                  |                        | <b>Fulão</b> 1          |    |                 |
|  |          |                 |                                  |                        | <b>Peso (kg)</b> 90,9   |    |                 |
| <b>Operação</b>  | <b>%</b> | <b>Produto</b>  | <b>Temp<sup>a</sup><br/>(°C)</b> | <b>Tempo<br/>(min)</b> | <b>Quantidade</b>       |    | <b>Controlo</b> |
| Lavar  | 250      | Agua            | 25                               | 30'                    | 227                     | mL |                 |
|  | 0,25     | Carbonato sodio |                                  |                        | 0,23                    | g  | ver pH          |
| Despejar banho   |          |                 |                                  |                        |                         |    |                 |
| Purga  | 250      | Agua            | 35                               |                        | 227                     | mL |                 |
|  | 0,25     | Carbonato sodio |                                  |                        | 0,23                    | g  |                 |
|  | 0,3      | Indiwet oH30    |                                  |                        | 0,2727                  | g  |                 |
|  | 0,2      | Indiwet L30     |                                  | 24h                    | 0,1818                  | g  |                 |
| retirar amostras ao ongo do tempo (30';1h; 2h, etc)      |          |                 |                                  |                        |                         |    |                 |
| Despejar banho e reservar o banho para analise           |          |                 |                                  |                        |                         |    |                 |

| <b>ISEP</b>   |          |                       |                                  | <b>Ensaio bancada</b>  |                         |    |                 |
|---|----------|-----------------------|----------------------------------|------------------------|-------------------------|----|-----------------|
| <b>Pele bovino</b>                                    |          |                       |                                  |                        | <b>Data:</b> 24,03,2015 |    |                 |
| <b>Designação do ensaio MB</b>                        |          |                       |                                  |                        | <b>Fulão</b> 2          |    |                 |
|   |          |                       |                                  |                        | <b>Peso (kg)</b> 90,8   |    |                 |
| <b>Operação</b>                                       | <b>%</b> | <b>Produto</b>        | <b>Temp<sup>a</sup><br/>(°C)</b> | <b>Tempo<br/>(min)</b> | <b>Quantidade</b>       |    | <b>Controlo</b> |
| Lavar   | 250      | Agua                  | 25                               | 30'                    | 227                     | mL |                 |
|   | 0,25     | Carbonato sodio       |                                  |                        | 0,23                    | g  |                 |
| Despejar banho  |          |                       |                                  |                        |                         |    |                 |
| Purga   | 250      | Agua                  | 35                               |                        | 227                     | mL |                 |
|   | 0,25     | Carbonato sodio       |                                  |                        | 0,23                    | g  |                 |
|   | 0,05     | Protease - buzyme 148 |                                  |                        | 0,0454                  | g  |                 |
|   |          |                       |                                  | 24h                    |                         |    |                 |
| retirar amostras ao ongo do tempo (30';1h; 2h, 3h,4h) |          |                       |                                  |                        |                         |    |                 |
| Despejar banho e reservar o banho para analise        |          |                       |                                  |                        |                         |    |                 |

## Anexo B-Ensaio processo caleiro

### Anexo B1-Comparação do processo tradicional com o ecológico

| <b>ISEP</b>   |          | <b>Padrão</b>       |                                  |                             |                   |                 |                   |
|---|----------|---------------------|----------------------------------|-----------------------------|-------------------|-----------------|-------------------|
| <b>Pele bovino fresca conservada em frigorífico</b>   |          |                     |                                  |                             |                   | <b>Data:</b>    | <b>22.04.2015</b> |
| <b>Designação do ensaio</b>   |          |                     |                                  |                             |                   | <b>Fulão</b>    | <b>1</b>          |
| <b>D1</b>   |          |                     |                                  |                             |                   | <b>Peso (g)</b> | <b>100</b>        |
| <b>Operação</b>   | <b>%</b> | <b>Produto</b>      | <b>Temp<sup>a</sup><br/>(°C)</b> | <b>Tempo<br/>(min)</b>      | <b>Quantidade</b> |                 | <b>Controlo</b>   |
| Lavar (rpm1)  | 250      | Agua                | 25                               |                             | 250               | mL              |                   |
|   | 0,25     | Carbonato sodio     |                                  | 15'                         | 0,250             | g               |                   |
| Despejar banho  |          |                     |                                  |                             |                   |                 |                   |
| Molho (rpm1)  | 250      | Agua                | 25                               |                             | 250               | mL              |                   |
|   | 0,25     | Carbonato sodio     |                                  |                             | 0,250             | g               |                   |
|   | 0,10     | Busan 85            |                                  |                             | 0,100             | g               |                   |
|   | 0,05     | Buzyme 148          |                                  |                             | 0,050             | g               |                   |
|   | 0,10     | Mazyme GL           |                                  |                             | 0,100             | g               |                   |
|   |          |                     |                                  | 180'                        |                   |                 |                   |
| Despejar banho  |          |                     |                                  |                             |                   |                 |                   |
| Caleiro (rpm2)  | 250      | Agua                | 25                               |                             | 250               | mL              |                   |
|   | 0,30     | BX13713             |                                  |                             | 0,300             | g               |                   |
|   | 0,50     | Hidroxido de calcio |                                  |                             | 0,500             | g               |                   |
|   | 1,00     | Sufidrato de sodio  |                                  |                             | 1,000             | g               |                   |
|   | 0,50     | Sufureto de sodio   |                                  |                             | 0,500             | g               |                   |
|   |          |                     |                                  |                             | 60'               |                 |                   |
|   | 0,50     | Hidroxido de calcio |                                  |                             | 0,500             | g               |                   |
|   | 1,00     | Sulfureto de sódio  |                                  |                             | 1,000             | g               |                   |
|   |          |                     |                                  |                             | 60'               |                 |                   |
|   | 1,50     | Hidróxido de cálcio |                                  |                             | 1,500             | g               |                   |
|   | 0,25     | Sulfureto de sódio  |                                  |                             | 0,250             | g               |                   |
|   | 0,20     | Indiwet L30         |                                  |                             | 0,200             | g               |                   |
|   |          |                     |                                  | 30'                         |                   |                 |                   |
|   |          |                     |                                  | repousa até ao dia seguinte |                   |                 |                   |
| No dia seguinte, roda 30 minutos; controlar a pele (verificar se está depilada); retirar banho para avaliação |          |                     |                                  |                             |                   |                 |                   |
| Despejar banho  |          |                     |                                  |                             |                   |                 |                   |
| Lavar   | 250      | Agua                | 25                               |                             | 250               | mL              |                   |
|   |          |                     |                                  | 15'                         |                   |                 |                   |



| <b>ISEP</b>  |          |                     | <b>Ecológico sem destruição do pêlo</b> |                             |                   |                         |                 |  |
|--|----------|---------------------|---|-----------------------------|-------------------|-------------------------|-----------------|--|
| <b>Pele bovino fresca conservada em frigorífico</b>  |          |                     |   |                             |                   | <b>Data:</b> 22.04.2015 |                 |  |
| <b>Designação do ensaio</b> D3 (sem destruição do pêlo)  |          |                     |   |                             |                   | <b>Fulão</b> 3          |                 |  |
|  |          |                     |   |                             |                   | <b>Peso (g)</b> 100     |                 |  |
| <b>Operação</b>  | <b>%</b> | <b>Produto</b>      | <b>Temp<sup>a</sup><br/>(°C)</b>        | <b>Tempo<br/>(min)</b>      | <b>Quantidade</b> |                         | <b>Controlo</b> |  |
| Lavar (rpm1)   | 250      | Agua                | 25                                      |                             | 250               | mL                      |                 |  |
|  | 0,25     | Carbonato sodio     |   | 15'                         | 0,250             | g                       |                 |  |
| Despejar banho   |          |                     |   |                             |                   |                         |                 |  |
| Molho (rpm1)   | 250      | Agua                | 25                                      |                             | 250               | mL                      |                 |  |
|  | 0,25     | Carbonato sodio     |   |                             | 0,250             | g                       |                 |  |
|  | 0,1      | Busan 85            |   |                             | 0,100             | g                       |                 |  |
|  | 0,05     | Buzyme 148          |   |                             | 0,050             | g                       |                 |  |
|  | 0,1      | Mazyme GL           |   |                             | 0,100             | g                       |                 |  |
|  |          |                     |   |                             | 180'              |                         |                 |  |
| Despejar banho   |          |                     |   |                             |                   |                         |                 |  |
| Caleiro (rpm2)   | 250      | Agua                | 25                                      |                             | 250               | mL                      |                 |  |
|  | 0,3      | BX13713             |   |                             | 0,300             | g                       |                 |  |
|  | 0,3      | Mazyme HL           |   |                             | 0,300             | g                       |                 |  |
|  | 0,2      | Mazyme GL           |   |                             | 0,200             | g                       |                 |  |
|  | 0,2      | Mazyme SDL          |   |                             | 0,200             | g                       |                 |  |
|  |          |                     |   |                             | 30'               |                         |                 |  |
|  | 1        | Hidroxido de calcio |   |                             |                   | 1,000                   | g               |  |
|  |          |                     |   |                             | 45'               |                         |                 |  |
|  | 1        | Sulfureto de sódio  |   |                             |                   | 1,000                   | g               |  |
|  |          |                     |   | 120'                        |                   |                         |                 |  |
| Avaliar a facilidade de remoção do pêlo ao longo do tempo e, após os 120', retirar pêlo da pele e pesar o pêlo |          |                     |   |                             |                   |                         |                 |  |
|  | 1,5      | Hidróxido de cálcio |   |                             | 1,500             | g                       |                 |  |
|  | 0,25     | Sulfureto de sódio  |   |                             | 0,250             | g                       |                 |  |
|  |          |                     |   | 30'                         |                   |                         |                 |  |
|  |          |                     |   | repousa até ao dia seguinte |                   |                         |                 |  |
| No dia seguinte, roda 30 minutos; controlar a pele (verificar se está depilada); retirar banho para avaliação  |          |                     |   |                             |                   |                         |                 |  |
| Despejar banho   |          |                     |   |                             |                   |                         |                 |  |
| Lavar  | 250      | Agua                | 25                                      |                             | 250               | mL                      |                 |  |
|  |          |                     |   | 15'                         |                   |                         |                 |  |

**Anexo B2-Ensaio do processo calcário variação das concentrações das enzimas.**

| <b>ISEP</b>   |      |                     | <b>Variação da % de enzima</b> |                             |                 |                  |          |
|---|------|---------------------|--------------------------------|-----------------------------|-----------------|------------------|----------|
| Pele bovino fresca conservada em frigorífico                                    |      |                     |                                |                             |                 | Data: 28.04.2015 |          |
| Designação do ensaio D4   |      |                     |                                |                             |                 | Fulão 1          |          |
|   |      |                     |                                |                             |                 | Peso (g) 100     |          |
| Operação  | %    | Produto             | Temp <sup>a</sup> (°C)         | Tempo (min)                 | Quantidade      |                  | Controlo |
| Lavar (rpm1)  | 250  | Agua                | 25                             |                             | 250             | mL               |          |
|   | 0,25 | Carbonato sodio     |                                | 15'                         | 0,250           | g                |          |
| Despejar banho  |      |                     |                                |                             |                 |                  |          |
| Molho (rpm1)  | 250  | Agua                | 25                             |                             | 250             | mL               |          |
|   | 0,25 | Carbonato sodio     |                                |                             | 0,250           | g                |          |
|   | 0,1  | Busan 85            |                                |                             | 0,100           | g                |          |
|   | 0,05 | Buzyme 148          |                                |                             | 0,050           | g                |          |
|   | 0,1  | Mazyme GL           |                                |                             | 0,100           | g                |          |
|   |      |                     |                                |                             | 30'             |                  |          |
|   |      |                     |                                |                             | Repousa a noite |                  |          |
|   |      |                     |                                | 30'                         |                 |                  | pH =8    |
| Despejar banho  |      |                     |                                |                             |                 |                  |          |
| Calcário (rpm2)   | 250  | Agua                | 25                             |                             | 250             | mL               |          |
|   | 0,3  | BX13713             |                                |                             | 0,300           | g                |          |
|   | 0,3  | Mazyme HL           |                                |                             | 0,300           | g                |          |
|   | 0,2  | Mazyme GL           |                                |                             | 0,200           | g                |          |
|   | 0,3  | Mazyme SDL          |                                |                             | 0,300           | g                |          |
|   |      |                     |                                |                             | 120'            |                  |          |
|   | 0,5  | Hidroxido de calcio |                                |                             | 0,500           | g                |          |
|   | 1,25 | Sulfureto de sódio  |                                |                             | 1,250           | g                |          |
|   |      |                     |                                |                             | 120'            |                  |          |
|   | 2    | Hidróxido de cálcio |                                |                             | 2,000           | g                |          |
|   | 0,25 | Sulfureto de sódio  |                                |                             | 0,250           | g                |          |
|   |      |                     |                                | 30'                         |                 |                  |          |
|   |      |                     |                                | repousa até ao dia seguinte |                 |                  |          |
| No dia seguinte, roda 30 minutos; controlar a pele (verificar se está depilada) |      |                     |                                |                             |                 |                  |          |
| Despejar banho  |      |                     |                                |                             |                 |                  |          |
| Lavar   | 250  | Agua                | 25                             |                             | 250             | mL               |          |
|   |      |                     |                                | 15'                         |                 |                  |          |

| <b>ISEP</b>   |          | <b>Variação da % de Enzima</b> |                                  |                             |                   |                 |                   |
|---|----------|--------------------------------|----------------------------------|-----------------------------|-------------------|-----------------|-------------------|
| <b>Pele bovino fresca conservada em frigorífico</b>                             |          |                                |                                  |                             |                   | <b>Data:</b>    | <b>28.04.2015</b> |
| <b>Designação do ensaio D5</b>  |          |                                |                                  |                             |                   | <b>Fulão</b>    | <b>2</b>          |
|   |          |                                |                                  |                             |                   | <b>Peso (g)</b> | <b>100</b>        |
| <b>Operação</b>   | <b>%</b> | <b>Produto</b>                 | <b>Temp<sup>a</sup><br/>(°C)</b> | <b>Tempo<br/>(min)</b>      | <b>Quantidade</b> |                 | <b>Controlo</b>   |
| Lavar (rpm1)  | 250      | Água                           | 25                               |                             | 250               | mL              |                   |
|   | 0,25     | Carbonato sódio                |                                  | 15'                         | 0,250             | g               |                   |
| Despejar banho  |          |                                |                                  |                             |                   |                 |                   |
| Molho (rpm1)  | 250      | Água                           | 25                               |                             | 250               | mL              |                   |
|   | 0,25     | Carbonato sódio                |                                  |                             | 0,250             | g               |                   |
|   | 0,1      | Busan 85                       |                                  |                             | 0,100             | g               |                   |
|   | 0,05     | Buzyme 148                     |                                  |                             | 0,050             | g               |                   |
|   | 0,1      | Mazyme GL                      |                                  |                             | 0,100             | g               |                   |
|   |          |                                |                                  |                             | 30'               |                 |                   |
|   |          |                                |                                  |                             | Repousa a noite   |                 |                   |
|   |          |                                |                                  | 30'                         |                   |                 | pH =8             |
| Despejar banho  |          |                                |                                  |                             |                   |                 |                   |
| Caleiro (rpm2)  | 250      | Água                           | 25                               |                             | 250               | mL              |                   |
|   | 0,3      | BX13713                        |                                  |                             | 0,300             | g               |                   |
|   | 0,3      | Mazyme HL                      |                                  |                             | 0,300             | g               |                   |
|   | 0,2      | Mazyme GL                      |                                  |                             | 0,200             | g               |                   |
|   | 0,6      | Mazyme SDL                     |                                  |                             | 0,600             | g               |                   |
|   |          |                                |                                  |                             | 120'              |                 |                   |
|   | 0,5      | Hidróxido de cálcio            |                                  |                             | 0,500             | g               |                   |
|   | 1,25     | Sulfureto de sódio             |                                  |                             | 1,250             | g               |                   |
|   |          |                                |                                  |                             | 120'              |                 |                   |
|   | 2        | Hidróxido de cálcio            |                                  |                             | 2,000             | g               |                   |
|   | 0,25     | Sulfureto de sódio             |                                  |                             | 0,250             | g               |                   |
|   |          |                                |                                  | 30'                         |                   |                 |                   |
|   |          |                                |                                  | repousa até ao dia seguinte |                   |                 |                   |
| No dia seguinte, roda 30 minutos; controlar a pele (verificar se está depilada) |          |                                |                                  |                             |                   |                 |                   |
| Despejar banho  |          |                                |                                  |                             |                   |                 |                   |
| Lavar   | 250      | Água                           | 25                               |                             | 250               | mL              |                   |
|   |          |                                |                                  | 15'                         |                   |                 |                   |

| <b>ISEP</b>   |      | <b>Variação da % de Enzima</b> |                        |             |                  |          |  |
|---|------|--------------------------------|------------------------|-------------|------------------|----------|--|
| Pele bovino fresca conservada em frigorífico                                    |      |                                |                        |             | Data: 28.04.2015 |          |  |
| Designação do ensaio D6   |      |                                |                        |             | Fulão 3          |          |  |
|   |      |                                |                        |             | Peso (g) 100     |          |  |
| Operação  | %    | Produto                        | Temp <sup>a</sup> (°C) | Tempo (min) | Quantidade       | Controlo |  |
| Lavar (rpm1)  | 250  | Agua                           | 25                     |             | 250 mL           |          |  |
|   | 0,25 | Carbonato sodio                |                        | 15'         | 0,250 g          |          |  |
| Despejar banho  |      |                                |                        |             |                  |          |  |
| Molho (rpm1)  | 250  | Agua                           | 25                     |             | 250 mL           |          |  |
|   | 0,25 | Carbonato sodio                |                        |             | 0,250 g          |          |  |
|   | 0,1  | Busan 85                       |                        |             | 0,100 g          |          |  |
|   | 0,05 | Buzyme 148                     |                        |             | 0,050 g          |          |  |
|   | 0,1  | Mazyme GL                      |                        |             | 0,100 g          |          |  |
|   |      |                                |                        |             | 30'              |          |  |
|   |      |                                |                        |             | Reposua a noite  |          |  |
|   |      |                                |                        | 30'         |                  | pH =8    |  |
| Despejar banho  |      |                                |                        |             |                  |          |  |
| Caleiro (rpm2)  | 250  | Agua                           | 25                     |             | 250 mL           |          |  |
|   | 0,3  | BX13713                        |                        |             | 0,300 g          |          |  |
|   | 0,6  | Mazyme HL                      |                        |             | 0,600 g          |          |  |
|   | 0,2  | Mazyme GL                      |                        |             | 0,200 g          |          |  |
|   | 0,3  | Mazyme SDL                     |                        |             | 0,300 g          |          |  |
|   |      |                                |                        |             | 120'             |          |  |
|   | 0,5  | Hidroxido de calcio            |                        |             | 0,500 g          |          |  |
|   | 1,25 | Sulfureto de sódio             |                        |             | 1,250 g          |          |  |
|   |      |                                |                        |             | 120'             |          |  |
|   | 2    | Hidróxido de cálcio            |                        |             | 2,000 g          |          |  |
|   | 0,25 | Sulfureto de sódio             |                        |             | 0,250 g          |          |  |
|   |      |                                |                        |             | 30'              |          |  |
| repousa até ao dia seguinte   |      |                                |                        |             |                  |          |  |
| No dia seguinte, roda 30 minutos; controlar a pele (verificar se está depilada) |      |                                |                        |             |                  |          |  |
| Despejar banho  |      |                                |                        |             |                  |          |  |
| Lavar   | 250  | Agua                           | 25                     |             | 250 mL           |          |  |
|   |      |                                |                        | 15'         |                  |          |  |

| <b>ISEP</b>  |          | <b>Variação da % de Enzima</b> |                              |                             |                   |                         |                 |
|--|----------|--------------------------------|------------------------------|-----------------------------|-------------------|-------------------------|-----------------|
| <b>Pele bovino fresca conservada em frigorífico</b>                                    |          |                                |                              |                             |                   | <b>Data: 28.04.2015</b> |                 |
| <b>Designação do ensaio D7</b>   |          |                                |                              |                             |                   | <b>Fulão 4</b>          |                 |
|  |          |                                |                              |                             |                   | <b>Peso (g) 100</b>     |                 |
| <b>Operação</b>  | <b>%</b> | <b>Produto</b>                 | <b>Temp<sup>a</sup> (°C)</b> | <b>Tempo (min)</b>          | <b>Quantidade</b> |                         | <b>Controlo</b> |
| Lavar (rpm1)   | 250      | Agua                           | 25                           |                             | 250               | mL                      |                 |
|  | 0,25     | Carbonato sodio                |                              | 15'                         | 0,250             | g                       |                 |
| <b>Despejar banho</b>  |          |                                |                              |                             |                   |                         |                 |
| Molho (rpm1)   | 250      | Agua                           | 25                           |                             | 250               | mL                      |                 |
|  | 0,25     | Carbonato sodio                |                              |                             | 0,250             | g                       |                 |
|  | 0,1      | Busan 85                       |                              |                             | 0,100             | g                       |                 |
|  | 0,05     | Buzyme 148                     |                              |                             | 0,050             | g                       |                 |
|  | 0,1      | Mazyme GL                      |                              |                             | 0,100             | g                       |                 |
|  |          |                                |                              |                             | 30'               |                         |                 |
|  |          |                                |                              |                             | Repousa a noite   |                         |                 |
|  |          |                                |                              | 30'                         |                   |                         | pH =8           |
| <b>Despejar banho</b>  |          |                                |                              |                             |                   |                         |                 |
| Caleiro (rpm2)   | 250      | Agua                           | 25                           |                             | 250               | mL                      |                 |
|  | 0,3      | BX13713                        |                              |                             | 0,300             | g                       |                 |
|  | 0,6      | Mazyme HL                      |                              |                             | 0,600             | g                       |                 |
|  | 0,2      | Mazyme GL                      |                              |                             | 0,200             | g                       |                 |
|  | 0,6      | Mazyme SDL                     |                              |                             | 0,600             | g                       |                 |
|  |          |                                |                              |                             | 120'              |                         |                 |
|  | 0,5      | Hidroxido de calcio            |                              |                             | 0,500             | g                       |                 |
|  | 1,25     | Sulfureto de sódio             |                              |                             | 1,250             | g                       |                 |
|  |          |                                |                              |                             | 120'              |                         |                 |
|  | 2        | Hidróxido de cálcio            |                              |                             | 2,000             | g                       |                 |
|  | 0,25     | Sulfureto de sódio             |                              |                             | 0,250             | g                       |                 |
|  |          |                                |                              |                             | 30'               |                         |                 |
|  |          |                                |                              | repousa até ao dia seguinte |                   |                         |                 |
| <b>No dia seguinte, roda 30 minutos; controlar a pele (verificar se está depilada)</b> |          |                                |                              |                             |                   |                         |                 |
| <b>Despejar banho</b>  |          |                                |                              |                             |                   |                         |                 |
| Lavar  | 250      | Agua                           | 25                           | 15'                         | 250               | mL                      |                 |

**Anexo B3-Ensaio do processo caleiro com a variação do tempo de actuação da enzima.**

| <b>ISEP</b>   |      |                     | <b>Variação do tempo de actuação da Enzima</b> |                             |                 |                  |          |  |
|---|------|---------------------|--|-----------------------------|-----------------|------------------|----------|--|
| Pele bovino fresca conservada em frigorífico                                    |      |                     |  |                             |                 | Data: 01.05.2015 |          |  |
| Designação do ensaio D8   |      |                     |  |                             |                 | Fulão 1          |          |  |
|   |      |                     |  |                             |                 | Peso (g) 100     |          |  |
| Operação  | %    | Produto             | Temp <sup>a</sup> (°C)                         | Tempo (min)                 | Quantidade      |                  | Controlo |  |
| Lavar (rpm1)  | 250  | Agua                | 25   |                             | 250             | mL               |          |  |
|   | 0,25 | Carbonato sodio     |  | 15'                         | 0,250           | g                |          |  |
| Despejar banho  |      |                     |  |                             |                 |                  |          |  |
| Molho (rpm1)  | 250  | Agua                | 25   |                             | 250             | mL               |          |  |
|   | 0,25 | Carbonato sodio     |  |                             | 0,250           | g                |          |  |
|   | 0,1  | Busan 85            |  |                             | 0,100           | g                |          |  |
|   | 0,05 | Buzyme 148          |  |                             | 0,050           | g                |          |  |
|   | 0,1  | Mazyme GL           |  |                             | 0,100           | g                |          |  |
|   |      |                     |  |                             | 30'             |                  |          |  |
|   |      |                     |  |                             | Repousa a noite |                  |          |  |
|   |      |                     |  | 30'                         |                 |                  | pH =8    |  |
| Despejar banho  |      |                     |  |                             |                 |                  |          |  |
| Caleiro (rpm2)  | 250  | Agua                | 25   |                             | 250             | mL               |          |  |
|   | 0,3  | BX13713             |  |                             | 0,300           | g                |          |  |
|   | 0,6  | Mazyme HL           |  |                             | 0,600           | g                |          |  |
|   | 0,2  | Mazyme GL           |  |                             | 0,200           | g                |          |  |
|   | 0,6  | Mazyme SDL          |  |                             | 0,600           | g                |          |  |
|   |      |                     |  |                             | 120'            |                  |          |  |
|   | 0,5  | Hidroxido de calcio |  |                             | 0,500           | g                |          |  |
|   | 1,25 | Sulfureto de sódio  |  |                             | 1,250           | g                |          |  |
|   |      |                     |  |                             | 120'            |                  |          |  |
|   | 2    | Hidróxido de cálcio |  |                             | 2,000           | g                |          |  |
|   | 0,25 | Sulfureto de sódio  |  |                             | 0,250           | g                |          |  |
|   |      |                     |  | 30'                         |                 |                  |          |  |
|   |      |                     |  | repousa até ao dia seguinte |                 |                  |          |  |
| No dia seguinte, roda 30 minutos; controlar a pele (verificar se está depilada) |      |                     |  |                             |                 |                  |          |  |
| Despejar banho  |      |                     |  |                             |                 |                  |          |  |
| Lavar   | 250  | Agua                | 25   |                             | 250             | mL               |          |  |
|   |      |                     |  | 15'                         |                 |                  |          |  |

| <b>ISEP</b>   |          | <b>Variação do tempo de actuação da Enzima</b> |                                  |                             |                   |                         |                 |  |
|---|----------|--|----------------------------------|-----------------------------|-------------------|-------------------------|-----------------|--|
| <b>Pele bovino fresca conservada em frigorífico</b>                             |          |  |                                  |                             |                   | <b>Data:</b> 01.05.2015 |                 |  |
| <b>Designação do ensaio</b> D9  |          |  |                                  |                             |                   | <b>Fulão</b> 2          |                 |  |
|   |          |  |                                  |                             |                   | <b>Peso (g)</b> 100     |                 |  |
| <b>Operação</b>   | <b>%</b> | <b>Produto</b>                                 | <b>Temp<sup>a</sup><br/>(°C)</b> | <b>Tempo<br/>(min)</b>      | <b>Quantidade</b> |                         | <b>Controlo</b> |  |
| Lavar (rpm1)  | 250      | Agua   | 25                               |                             | 250               | mL                      |                 |  |
|   | 0,25     | Carbonato sodio                                |                                  | 15'                         | 0,250             | g                       |                 |  |
| Despejar banho  |          |  |                                  |                             |                   |                         |                 |  |
| Molho (rpm1)  | 250      | Agua   | 25                               |                             | 250               | mL                      |                 |  |
|   | 0,25     | Carbonato sodio                                |                                  |                             | 0,250             | g                       |                 |  |
|   | 0,1      | Busan 85                                       |                                  |                             | 0,100             | g                       |                 |  |
|   | 0,05     | Buzyme 148                                     |                                  |                             | 0,050             | g                       |                 |  |
|   | 0,1      | Mazyme GL                                      |                                  |                             | 0,100             | g                       |                 |  |
|   |          |  |                                  |                             | 30'               |                         |                 |  |
|   |          |  |                                  |                             | Repousa a noite   |                         |                 |  |
|   |          |  |                                  | 30'                         |                   |                         | pH =8           |  |
| Despejar banho  |          |  |                                  |                             |                   |                         |                 |  |
| Caleiro (rpm2)  | 250      | Agua   | 25                               |                             | 250               | mL                      |                 |  |
|   | 0,3      | BX13713  |                                  |                             | 0,300             | g                       |                 |  |
|   | 0,6      | Mazyme HL                                      |                                  |                             | 0,600             | g                       |                 |  |
|   | 0,2      | Mazyme GL                                      |                                  |                             | 0,200             | g                       |                 |  |
|   | 0,6      | Mazyme SDL                                     |                                  |                             | 0,600             | g                       |                 |  |
|   |          |  |                                  |                             | 180'              |                         |                 |  |
|   | 0,5      | Hidroxido de calcio                            |                                  |                             | 0,500             | g                       |                 |  |
|   | 1,25     | Sulfureto de sódio                             |                                  |                             | 1,250             | g                       |                 |  |
|   |          |  |                                  |                             | 120'              |                         |                 |  |
|   | 2        | Hidróxido de cálcio                            |                                  |                             | 2,000             | g                       |                 |  |
|   | 0,25     | Sulfureto de sódio                             |                                  |                             | 0,250             | g                       |                 |  |
|   |          |  |                                  |                             | 30'               |                         |                 |  |
|   |          |  |                                  | repousa até ao dia seguinte |                   |                         |                 |  |
| No dia seguinte, roda 30 minutos; controlar a pele (verificar se está depilada) |          |  |                                  |                             |                   |                         |                 |  |
| Despejar banho  |          |  |                                  |                             |                   |                         |                 |  |
| Lavar   | 250      | Agua   | 25                               |                             | 250               | mL                      |                 |  |
|   |          |  |                                  | 15'                         |                   |                         |                 |  |

**ISEP****Variação do tempo de actuação da Enzima**

| <b>Pele bovino fresca conservada em frigorífico</b>                             |          |                     |                                  |                             |                   | <b>Data:</b> 01.05.2015 |                 |  |
|---|----------|---------------------|----------------------------------|-----------------------------|-------------------|-------------------------|-----------------|--|
| <b>Designação do ensaio</b> D10   |          |                     |                                  |                             |                   | <b>Fulão</b> 3          |                 |  |
|   |          |                     |                                  |                             |                   | <b>Peso (g)</b> 100     |                 |  |
| <b>Operação</b>   | <b>%</b> | <b>Produto</b>      | <b>Temp<sup>a</sup><br/>(°C)</b> | <b>Tempo<br/>(min)</b>      | <b>Quantidade</b> |                         | <b>Controlo</b> |  |
| Lavar (rpm1)  | 250      | Agua                | 25                               |                             | 250               | mL                      |                 |  |
|   | 0,25     | Carbonato sodio     |                                  | 15'                         | 0,250             | g                       |                 |  |
| Despejar banho  |          |                     |                                  |                             |                   |                         |                 |  |
| Molho (rpm1)  | 250      | Agua                | 25                               |                             | 250               | mL                      |                 |  |
|   | 0,25     | Carbonato sodio     |                                  |                             | 0,250             | g                       |                 |  |
|   | 0,1      | Busan 85            |                                  |                             | 0,100             | g                       |                 |  |
|   | 0,05     | Buzyme 148          |                                  |                             | 0,050             | g                       |                 |  |
|   | 0,1      | Mazyme GL           |                                  |                             | 0,100             | g                       |                 |  |
|   |          |                     |                                  |                             | 30'               |                         |                 |  |
|   |          |                     |                                  |                             | Repouso a noite   |                         |                 |  |
|   |          |                     |                                  | 30'                         |                   |                         | pH =8           |  |
| Despejar banho  |          |                     |                                  |                             |                   |                         |                 |  |
| Caleiro (rpm2)  | 250      | Agua                | 25                               |                             | 250               | mL                      |                 |  |
|   | 0,3      | BX13713             |                                  |                             | 0,300             | g                       |                 |  |
|   | 0,6      | Mazyme HL           |                                  |                             | 0,600             | g                       |                 |  |
|   | 0,2      | Mazyme GL           |                                  |                             | 0,200             | g                       |                 |  |
|   | 0,6      | Mazyme SDL          |                                  |                             | 0,600             | g                       |                 |  |
|   |          |                     |                                  |                             | 240'              |                         |                 |  |
|   | 0,5      | Hidroxido de calcio |                                  |                             | 0,500             | g                       |                 |  |
|   | 1,25     | Sulfureto de sódio  |                                  |                             | 1,250             | g                       |                 |  |
|   |          |                     |                                  |                             | 120'              |                         |                 |  |
|   | 2        | Hidróxido de cálcio |                                  |                             | 2,000             | g                       |                 |  |
|   | 0,25     | Sulfureto de sódio  |                                  |                             | 0,250             | g                       |                 |  |
|   |          |                     |                                  |                             | 30'               |                         |                 |  |
|   |          |                     |                                  | repouso até ao dia seguinte |                   |                         |                 |  |
| No dia seguinte, roda 30 minutos; controlar a pele (verificar se está depilada) |          |                     |                                  |                             |                   |                         |                 |  |
| Despejar banho  |          |                     |                                  |                             |                   |                         |                 |  |
| Lavar   | 250      | Agua                | 25                               |                             | 250               | mL                      |                 |  |
|   |          |                     |                                  | 15'                         |                   |                         |                 |  |

| <b>ISEP</b>   |          | <b>Variação do tempo de actuação da Enzima</b> |                                  |                        |                   |                 |                   |          |
|---|----------|--|----------------------------------|------------------------|-------------------|-----------------|-------------------|----------|
| <b>Pele bovino fresca conservada em frigorífico</b>                             |          |  |                                  |                        |                   | <b>Data:</b>    | <b>01.05.2015</b> |          |
| <b>Designação do ensaio</b>   |          |  |                                  |                        |                   | <b>D11</b>      | <b>Fulão</b>      | <b>4</b> |
|   |          |  |                                  |                        |                   | <b>Peso (g)</b> | <b>100</b>        |          |
| <b>Operação</b>   | <b>%</b> | <b>Produto</b>                                 | <b>Temp<sup>a</sup><br/>(°C)</b> | <b>Tempo<br/>(min)</b> | <b>Quantidade</b> |                 | <b>Controlo</b>   |          |
| Lavar (rpm1)  | 250      | Agua   | 25                               |                        | 250               | mL              |                   |          |
|   | 0,25     | Carbonato sodio                                |                                  | 15'                    | 0,250             | g               |                   |          |
| Despejar banho  |          |  |                                  |                        |                   |                 |                   |          |
| Molho (rpm1)  | 250      | Agua   | 25                               |                        | 250               | mL              |                   |          |
|   | 0,25     | Carbonato sodio                                |                                  |                        | 0,250             | g               |                   |          |
|   | 0,1      | Busan 85                                       |                                  |                        | 0,100             | g               |                   |          |
|   | 0,05     | Buzyme 148                                     |                                  |                        | 0,050             | g               |                   |          |
|   | 0,1      | Mazyme GL                                      |                                  |                        | 0,100             | g               |                   |          |
|   |          |  |                                  |                        | 30'               |                 |                   |          |
|   |          |  |                                  |                        | Repousa a noite   |                 |                   |          |
|   |          |  |                                  | 30'                    |                   |                 | pH =8             |          |
| Despejar banho  |          |  |                                  |                        |                   |                 |                   |          |
| Caleiro (rpm2)  | 250      | Agua   | 25                               |                        | 250               | mL              |                   |          |
|   | 0,3      | BX13713  |                                  |                        | 0,300             | g               |                   |          |
|   | 0,6      | Mazyme HL                                      |                                  |                        | 0,600             | g               |                   |          |
|   | 0,2      | Mazyme GL                                      |                                  |                        | 0,200             | g               |                   |          |
|   | 0,6      | Mazyme SDL                                     |                                  |                        | 0,600             | g               |                   |          |
|   |          |  |                                  |                        | 300'              |                 |                   |          |
|   | 0,5      | Hidroxido de calcio                            |                                  |                        | 0,500             | g               |                   |          |
|   | 1,25     | Sulfureto de sódio                             |                                  |                        | 1,250             | g               |                   |          |
|   |          |  |                                  |                        | 120'              |                 |                   |          |
|   | 2        | Hidróxido de cálcio                            |                                  |                        | 2,000             | g               |                   |          |
|   | 0,25     | Sulfureto de sódio                             |                                  |                        | 0,250             | g               |                   |          |
|   |          |  |                                  |                        | 30'               |                 |                   |          |
| repousa até ao dia seguinte   |          |  |                                  |                        |                   |                 |                   |          |
| No dia seguinte, roda 30 minutos; controlar a pele (verificar se está depilada) |          |  |                                  |                        |                   |                 |                   |          |
| Despejar banho  |          |  |                                  |                        |                   |                 |                   |          |
| Lavar   | 250      | Agua   | 25                               |                        | 250               | mL              |                   |          |
|   |          |  |                                  | 15'                    |                   |                 |                   |          |

## Anexo B4- Ensaio do processo caleiro com o produto Indical Lan

| <b>ISEP</b>                                     |          | <b>Diferentes % de Indical Lan</b> |                                  |                        |                   |                   |                 |             |
|---|----------|------------------------------------|----------------------------------|------------------------|-------------------|-------------------|-----------------|-------------|
| <b>Pele bovino salgada</b>                      |          |                                    |                                  |                        | <b>Data:</b>      | <b>25.06.2015</b> |                 |             |
| <b>Designação do ensaio</b>                     |          |                                    |                                  |                        | <b>Fulão</b>      | <b>1</b>          |                 |             |
| <b>Indical Lan 0%</b>                           |          |                                    |                                  |                        | <b>Peso (g)</b>   | <b>150,3</b>      |                 |             |
| <b>Operação</b>                                 | <b>%</b> | <b>Produto</b>                     | <b>Temp<sup>a</sup><br/>(°C)</b> | <b>Tempo<br/>(min)</b> | <b>Quantidade</b> |                   | <b>Controlo</b> |             |
| Lavar (rpm1)                                    | 500      | Agua                               | 25                               |                        | 752               | mL                |                 |             |
|   | 0,25     | Carbonato sodio                    |                                  | 15'                    | 0,376             | g                 |                 |             |
| Despejar banho                                  |          |                                    |                                  |                        |                   |                   |                 |             |
| Molho (rpm1)                                    | 500      | Agua                               | 25                               |                        | 752               | mL                |                 |             |
|   | 0,25     | Carbonato sodio                    |                                  |                        | 0,376             | g                 |                 |             |
|   | 0,1      | Busan 85                           |                                  |                        | 0,150             | g                 |                 |             |
|   | 0,05     | Buzyme 148                         |                                  |                        | 0,075             | g                 |                 |             |
|   | 0,1      | Mazyme GL                          |                                  |                        | 0,150             | g                 |                 |             |
|   |          |                                    |                                  |                        | 270'              |                   |                 | pH =6,5/6,8 |
| Despejar banho                                  |          |                                    |                                  |                        |                   |                   |                 |             |
| Caleiro   | 500      | Agua                               | 25                               |                        | 752               | mL                |                 |             |
|   | 0,3      | Mazyme HL                          |                                  |                        | 0,451             | g                 |                 |             |
|   | 0,2      | Mazyme GL                          |                                  |                        | 0,301             | g                 |                 |             |
|   | 0,2      | Mazyme SDL                         |                                  |                        | 0,301             | g                 |                 |             |
|   |          |                                    |                                  |                        | 120'              |                   |                 |             |
|   | 0        | Indical LAN                        |                                  |                        | 0,000             | g                 |                 |             |
|   | 0,5      | Sulfureto de sódio                 |                                  |                        | 0,752             |                   |                 |             |
|   | 0,5      | Hidróxido de calcio                |                                  |                        | 0,752             |                   |                 |             |
|   |          |                                    |                                  |                        | 60'               |                   |                 |             |
|   | 2        | Hidróxido de calcio                |                                  |                        | 3,006             | g                 |                 |             |
|   |          |                                    |                                  |                        | 15'               |                   |                 |             |
|   |          |                                    |                                  | Fica até dia seguinte  |                   |                   |                 |             |
| Avaliar e lavar com água à temperatura ambiente |          |                                    |                                  |                        |                   |                   |                 |             |

| <b>ISEP</b>                                     |          | <b>Diferentes % de Indical Lan</b> |                                  |                        |                        |       |                 |                |
|---|----------|------------------------------------|----------------------------------|------------------------|------------------------|-------|-----------------|----------------|
| <b>Pele bovino salgada</b>                      |          |                                    |                                  |                        | <b>Data:</b> 25.06.215 |       |                 |                |
| <b>Designação do ensaio</b> Indical Lan 0.5%    |          |                                    |                                  |                        | <b>Fulão</b> 2         |       |                 |                |
|   |          |                                    |                                  |                        | <b>Peso (g)</b> 153,16 |       |                 |                |
| <b>Operação</b>                                 | <b>%</b> | <b>Produto</b>                     | <b>Temp<sup>a</sup><br/>(°C)</b> | <b>Tempo<br/>(min)</b> | <b>Quantidade</b>      |       | <b>Controlo</b> |                |
| Lavar (rpm1)                                    | 500      | Agua                               | 25                               |                        | 766                    | mL    |                 |                |
|   | 0,25     | Carbonato sodio                    |                                  | 15'                    | 0,383                  | g     |                 |                |
| Despejar banho                                  |          |                                    |                                  |                        |                        |       |                 |                |
| Molho (rpm1)                                    | 500      | Agua                               | 25                               |                        | 766                    | mL    |                 |                |
|   | 0,25     | Carbonato sodio                    |                                  |                        | 0,383                  | g     |                 |                |
|   | 0,1      | Busan 85                           |                                  |                        | 0,153                  | g     |                 |                |
|   | 0,05     | Buzyme 148                         |                                  |                        | 0,077                  | g     |                 |                |
|   | 0,1      | Mazyme GL                          |                                  |                        | 0,153                  | g     |                 |                |
|   |          |                                    |                                  |                        | 270'                   |       |                 | pH<br>=6,5/6,8 |
| Despejar banho                                  |          |                                    |                                  |                        |                        |       |                 |                |
| Caleiro   | 500      | Agua                               | 25                               |                        | 766                    | mL    |                 |                |
|   | 0,3      | Mazyme HL                          |                                  |                        | 0,459                  | g     |                 |                |
|   | 0,2      | Mazyme GL                          |                                  |                        | 0,306                  | g     |                 |                |
|   | 0,2      | Mazyme SDL                         |                                  |                        | 0,306                  | g     |                 |                |
|   |          |                                    |                                  |                        | 120'                   |       |                 |                |
|   | 0,5      | Indical LAN                        |                                  |                        | 0,766                  | g     |                 |                |
|   | 0,5      | Sulfureto de sódio                 |                                  |                        | 0,766                  |       |                 |                |
|   | 0,5      | Hidróxido de calcio                |                                  |                        | 0,766                  |       |                 |                |
|   |          |                                    |                                  |                        | 60'                    |       |                 |                |
|   | 2        | Hidróxido de calcio                |                                  |                        |                        | 3,063 | g               |                |
|   |          |                                    |                                  |                        | 15'                    |       |                 |                |
|   |          |                                    |                                  | Fica até dia seguinte  |                        |       |                 |                |
| Avaliar e lavar com água à temperatura ambiente |          |                                    |                                  |                        |                        |       |                 |                |

| <b>ISEP</b>                                     |          | <b>Diferentes % de Indical Lan</b> |                                  |                        |                   |                 |                   |             |
|---|----------|------------------------------------|----------------------------------|------------------------|-------------------|-----------------|-------------------|-------------|
| <b>Pele bovino salgada</b>                      |          |                                    |                                  |                        |                   | <b>Data:</b>    | <b>25.06.2015</b> |             |
| <b>Designação do ensaio</b>                     |          |                                    |                                  |                        |                   | <b>Fulão</b>    | <b>3</b>          |             |
| <b>Indical Lan 1%</b>                           |          |                                    |                                  |                        |                   | <b>Peso (g)</b> | <b>152</b>        |             |
| <b>Operação</b>                                 | <b>%</b> | <b>Produto</b>                     | <b>Temp<sup>a</sup><br/>(°C)</b> | <b>Tempo<br/>(min)</b> | <b>Quantidade</b> |                 | <b>Controlo</b>   |             |
| Lavar (rpm1)                                    | 500      | Agua                               | 25                               |                        | 760               | mL              |                   |             |
|   | 0,25     | Carbonato sodio                    |                                  | 15'                    | 0,380             | g               |                   |             |
| Despejar banho                                  |          |                                    |                                  |                        |                   |                 |                   |             |
| Molho (rpm1)                                    | 500      | Agua                               | 25                               |                        | 760               | mL              |                   |             |
|   | 0,25     | Carbonato sodio                    |                                  |                        | 0,380             | g               |                   |             |
|   | 0,1      | Busan 85                           |                                  |                        | 0,152             | g               |                   |             |
|   | 0,05     | Buzyme 148                         |                                  |                        | 0,076             | g               |                   |             |
|   | 0,1      | Mazyme GL                          |                                  |                        | 0,152             | g               |                   |             |
|   |          |                                    |                                  |                        | 270'              |                 |                   | pH =6,5/6,8 |
| Despejar banho                                  |          |                                    |                                  |                        |                   |                 |                   |             |
| Caleiro   | 500      | Agua                               | 25                               |                        | 760               | mL              |                   |             |
|   | 0,3      | Mazyme HL                          |                                  |                        | 0,456             | g               |                   |             |
|   | 0,2      | Mazyme GL                          |                                  |                        | 0,304             | g               |                   |             |
|   | 0,2      | Mazyme SDL                         |                                  |                        | 0,304             | g               |                   |             |
|   |          |                                    |                                  |                        | 120'              |                 |                   |             |
|   | 1        | Indical LAN                        |                                  |                        | 1,520             | g               |                   |             |
|   | 0,5      | Sulfureto de sódio                 |                                  |                        | 0,760             |                 |                   |             |
|   | 0,5      | Hidróxido de calcio                |                                  |                        | 0,760             |                 |                   |             |
|   |          |                                    |                                  |                        | 60'               |                 |                   |             |
|   | 2        | Hidróxido de calcio                |                                  |                        | 3,040             | g               |                   |             |
|   |          |                                    |                                  |                        | 15'               |                 |                   |             |
|   |          |                                    |                                  | Fica até dia seguinte  |                   |                 |                   |             |
| Avaliar e lavar com água à temperatura ambiente |          |                                    |                                  |                        |                   |                 |                   |             |

| <b>ISEP</b>                                     |          | <b>Diferentes % de Indical Lan</b> |                                  |                        |                         |    |                 |             |
|---|----------|------------------------------------|----------------------------------|------------------------|-------------------------|----|-----------------|-------------|
| <b>Pele bovino salgada</b>                      |          |                                    |                                  |                        | <b>Data:</b> 25.06.2015 |    |                 |             |
| <b>Designação do ensaio</b> Indical Lan 1.5%    |          |                                    |                                  |                        | <b>Fulão</b> 4          |    |                 |             |
|   |          |                                    |                                  |                        | <b>Peso (g)</b> 150,17  |    |                 |             |
| <b>Operação</b>                                 | <b>%</b> | <b>Produto</b>                     | <b>Temp<sup>a</sup><br/>(°C)</b> | <b>Tempo<br/>(min)</b> | <b>Quantidade</b>       |    | <b>Controlo</b> |             |
| Lavar (rpm1)                                    | 500      | Agua                               | 25                               |                        | 751                     | mL |                 |             |
|   | 0,25     | Carbonato sodio                    |                                  | 15'                    | 0,375                   | g  |                 |             |
| Despejar banho                                  |          |                                    |                                  |                        |                         |    |                 |             |
| Molho (rpm1)                                    | 500      | Agua                               | 25                               |                        | 751                     | mL |                 |             |
|   | 0,25     | Carbonato sodio                    |                                  |                        | 0,375                   | g  |                 |             |
|   | 0,1      | Busan 85                           |                                  |                        | 0,150                   | g  |                 |             |
|   | 0,05     | Buzyme 148                         |                                  |                        | 0,075                   | g  |                 |             |
|   | 0,1      | Mazyme GL                          |                                  |                        | 0,150                   | g  |                 |             |
|   |          |                                    |                                  |                        | 270'                    |    |                 | pH =6,5/6,8 |
| Despejar banho                                  |          |                                    |                                  |                        |                         |    |                 |             |
| Caleiro   | 500      | Agua                               | 25                               |                        | 751                     | mL |                 |             |
|   | 0,3      | Mazyme HL                          |                                  |                        | 0,451                   | g  |                 |             |
|   | 0,2      | Mazyme GL                          |                                  |                        | 0,300                   | g  |                 |             |
|   | 0,2      | Mazyme SDL                         |                                  |                        | 0,300                   | g  |                 |             |
|   |          |                                    |                                  |                        | 120'                    |    |                 |             |
|   | 1,5      | Indical LAN                        |                                  |                        | 2,253                   | g  |                 |             |
|   | 0,5      | Sulfureto de sódio                 |                                  |                        | 0,751                   |    |                 |             |
|   | 0,5      | Hidróxido de calcio                |                                  |                        | 0,751                   |    |                 |             |
|   |          |                                    |                                  |                        | 60'                     |    |                 |             |
|   | 2        | Hidróxido de calcio                |                                  |                        | 3,003                   | g  |                 |             |
|   |          |                                    |                                  |                        | 15'                     |    |                 |             |
|   |          |                                    |                                  | Fica até dia seguinte  |                         |    |                 |             |
| Avaliar e lavar com água à temperatura ambiente |          |                                    |                                  |                        |                         |    |                 |             |

## Anexo B5-Ensaio exploratório do peróxido de Hidrogénio

| <b>ISEP</b>   |          | <b>Depilação com peróxido de Hidrogénio</b> |                         |                       |            |                  |          |
|---|----------|---|-------------------------|-----------------------|------------|------------------|----------|
| Pele bovino fresca conservada em frigorífico                      |          |   |                         |                       |            | Data: 12.06.2015 |          |
| Designação do ensaio  |          | Depiloxig                                   |                         |                       |            | Fulão            |          |
|   |          |   |                         |                       |            | Peso (g) 152     |          |
| Operação  | %        | Produto                                     | Tem p <sup>a</sup> (°C) | Tempo (min)           | Quantidade |                  | Controlo |
| Lavar (rpm1)  | 500      | Água  | 25                      |                       | 760        | mL               |          |
|   | 0,2<br>5 | Carbonato sodio                             |                         | 15'                   | 0,380      | g                |          |
| Despejar banho  |          |   |                         |                       |            |                  |          |
| Molho (rpm1)  | 500      | Água  | 25                      |                       | 760        | mL               |          |
|   | 0,2<br>5 | Carbonato sodio                             |                         |                       | 0,380      | g                |          |
|   | 0,1      | Busan 85                                    |                         |                       | 0,152      | g                |          |
|   | 0,0<br>5 | Buzyme 148                                  |                         |                       | 0,076      | g                |          |
|   | 0,1      | Mazyme GL                                   |                         |                       | 0,152      | g                |          |
|   |          |   |                         | 270'                  |            |                  | pH =8    |
| Despejar banho  |          |   |                         |                       |            |                  |          |
| Caleiro   | 500      | Água  | 25                      |                       | 760        | mL               |          |
|   | 0,3      | BX13713                                     |                         |                       | 0,456      | g                |          |
|   | 0,3      | Mazyme HL                                   |                         |                       | 0,456      | g                |          |
|   | 0,2      | Mazyme GL                                   |                         |                       | 0,304      | g                |          |
|   | 0,2      | Mazyme SDL                                  |                         |                       | 0,304      | g                |          |
|   |          |   |                         | 60'                   |            |                  |          |
|   | 12       | Solução de NaOH a 30%                       |                         |                       | 18,240     | g                |          |
|   |          |   |                         | 5'                    |            |                  | pH = 12  |
|   | 6        | Peróxido de Hidrogénio 130 volumes          |                         |                       | 9,120      | g                |          |
|   |          |   |                         | 30'                   |            |                  |          |
| Caso necessário, ajustar pH até 12 a 13 com solução de NaOH a 30% |          |   |                         |                       |            |                  |          |
|   | 3        | Peróxido de Hidrogénio                      |                         |                       | 4,560      | g                |          |
|   |          |   |                         | 30'                   |            |                  |          |
|   |          |   |                         | Fica até dia seguinte |            |                  |          |
| Avaliar e lavar com água à temperatura ambiente                   |          |   |                         |                       |            |                  |          |
|   |          |   |                         |                       |            |                  |          |
|   |          |   |                         |                       |            |                  |          |

## Anexo B5-Avaliação do impacto ambiental dos ensaios do calceiro

| ISEP                     |      |                     | Processo padrão           |                |                       |          |            |  |
|--------------------------|------|---------------------|---------------------------|----------------|-----------------------|----------|------------|--|
| Pele bovino salgada      |      |                     |                           |                |                       | Data:    | 13.07.2015 |  |
| Designação do ensaio C1  |      |                     |                           |                |                       | Fulão    | 1          |  |
|                          |      |                     |                           |                |                       | Peso (g) | 153,08     |  |
| Operação                 | %    | Produto             | Temp <sup>a</sup><br>(°C) | Tempo<br>(min) | Quantidade            |          | Controlo   |  |
| Lavar (rpm1)             | 250  | Agua                | 25                        |                | 383                   | mL       |            |  |
|                          | 0,25 | Carbonato sodio     |                           | 15'            | 0,383                 | g        |            |  |
| Despejar banho           |      |                     |                           |                |                       |          |            |  |
| Molho (rpm1)             | 250  | Agua                | 25                        |                | 383                   | mL       |            |  |
|                          | 0,35 | Carbonato sodio     |                           |                | 0,536                 | g        |            |  |
|                          | 0,10 | Busan 85            |                           |                | 0,153                 | g        |            |  |
|                          | 0,20 | Indiwet OH30        |                           |                | 0,306                 | g        |            |  |
|                          | 0,10 | Indiwet L30         |                           |                | 0,153                 | g        |            |  |
|                          |      |                     |                           |                | 270'                  |          |            |  |
| Despejar banho           |      |                     |                           |                |                       |          |            |  |
| Calceiro (rpm2)          | 250  | Agua                | 25                        |                | 383                   | mL       |            |  |
|                          | 0,30 | BX13713             |                           |                | 0,459                 | g        |            |  |
|                          | 0,50 | Hidroxido de calcio |                           |                | 0,765                 | g        |            |  |
|                          | 1,00 | Sufidrato de sodio  |                           |                | 1,531                 | g        |            |  |
|                          | 0,50 | Sufureto de sodio   |                           |                | 0,765                 | g        |            |  |
|                          |      |                     |                           |                | 60'                   |          |            |  |
|                          | 0,50 | Hidroxido de calcio |                           |                | 0,765                 | g        |            |  |
|                          | 1,00 | Sulfureto de sódio  |                           |                | 1,531                 | g        |            |  |
|                          |      |                     |                           |                | 60'                   |          |            |  |
|                          | 1,50 | Hidróxido de cálcio |                           |                | 2,296                 | g        |            |  |
|                          | 0,25 | Sulfureto de sódio  |                           |                | 0,383                 | g        |            |  |
|                          | 0,20 | Indiwet L30         |                           |                | 0,306                 | g        |            |  |
|                          |      |                     |                           |                | 30'                   |          |            |  |
|                          |      |                     |                           |                | Fica até dia seguinte |          |            |  |
|                          |      |                     |                           | 60'            |                       |          |            |  |
| Avaliar e recolher banho |      |                     |                           |                |                       |          |            |  |
| Lavar                    | 250  | Agua                | 25                        |                | 383                   | mL       |            |  |
|                          |      |                     |                           | 15'            |                       |          |            |  |
| Despejar banho           |      |                     |                           |                |                       |          |            |  |

| <b>ISEP</b>                    |          | <b>Indical Lan</b>  |                                  |                        |                         |    |                 |  |
|--------------------------------|----------|---------------------|----------------------------------|------------------------|-------------------------|----|-----------------|--|
| <b>Pele bovino salgada</b>     |          |                     |                                  |                        | <b>Data:</b> 13.07.2015 |    |                 |  |
| <b>Designação do ensaio</b> C2 |          |                     |                                  |                        | <b>Fulão</b> 2          |    |                 |  |
|                                |          |                     |                                  |                        | <b>Peso (g)</b> 150,06  |    |                 |  |
| <b>Operação</b>                | <b>%</b> | <b>Produto</b>      | <b>Temp<sup>a</sup><br/>(°C)</b> | <b>Tempo<br/>(min)</b> | <b>Quantidade</b>       |    | <b>Controlo</b> |  |
| Lavar (rpm1)                   | 250      | Agua                | 25                               |                        | 375                     | mL |                 |  |
|                                | 0,25     | Carbonato sodio     |                                  | 15'                    | 0,375                   | g  |                 |  |
| Despejar banho                 |          |                     |                                  |                        |                         |    |                 |  |
| Molho (rpm1)                   | 250      | Agua                | 25                               |                        | 375                     | mL |                 |  |
|                                | 0,35     | Carbonato sodio     |                                  |                        | 0,525                   | g  |                 |  |
|                                | 0,1      | Busan 85            |                                  |                        | 0,150                   | g  |                 |  |
|                                | 0,05     | Buzyme 148          |                                  |                        | 0,075                   | g  |                 |  |
|                                | 0,1      | Mazyme GL           |                                  |                        | 0,150                   | g  |                 |  |
|                                |          |                     |                                  |                        | 270'                    |    |                 |  |
| Despejar banho                 |          |                     |                                  |                        |                         |    |                 |  |
| Caleiro                        | 250      | Agua                | 25                               |                        | 375                     | mL |                 |  |
|                                | 0,3      | Mazyme HL           |                                  |                        | 0,450                   | g  |                 |  |
|                                | 0,2      | Mazyme GL           |                                  |                        | 0,300                   | g  |                 |  |
|                                | 0,2      | Mazyme SDL          |                                  |                        | 0,300                   | g  |                 |  |
|                                |          |                     |                                  |                        | 120'                    |    |                 |  |
|                                | 1        | Indical LAN         |                                  |                        | 1,501                   | g  |                 |  |
|                                | 0,5      | Sulfureto de sódio  |                                  |                        | 0,750                   |    |                 |  |
|                                | 0,5      | Hidróxido de calcio |                                  |                        | 0,750                   |    |                 |  |
|                                |          |                     |                                  |                        | 60'                     |    |                 |  |
|                                | 2        | Hidróxido de calcio |                                  |                        | 3,001                   | g  |                 |  |
|                                |          |                     |                                  |                        | 15'                     |    |                 |  |
|                                |          |                     |                                  |                        | Fica até dia seguinte   |    |                 |  |
|                                |          |                     |                                  | 60'                    |                         |    |                 |  |
| Avaliar e recolher banho       |          |                     |                                  |                        |                         |    |                 |  |
| Lavar                          | 250      | Agua                | 25                               |                        | 375                     | mL |                 |  |
|                                |          |                     |                                  | 15'                    |                         |    |                 |  |
| Despejar banho                 |          |                     |                                  |                        |                         |    |                 |  |

| <b>ISEP</b>   |          | <b>Peróxido de Hidrogénio</b> |                                  |                        |                   |    |                   |         |
|---|----------|-------------------------------|----------------------------------|------------------------|-------------------|----|-------------------|---------|
| <b>Pele bovino salgada</b>  |          |                               |                                  |                        | <b>Data:</b>      |    | <b>13.07.2015</b> |         |
| <b>Designação do ensaio</b>   |          |                               |                                  |                        | <b>Fulão</b>      |    | <b>3</b>          |         |
| <b>C3</b>   |          |                               |                                  |                        | <b>Peso (g)</b>   |    | <b>154,85</b>     |         |
| <b>Operação</b>   | <b>%</b> | <b>Produto</b>                | <b>Temp<sup>a</sup><br/>(°C)</b> | <b>Tempo<br/>(min)</b> | <b>Quantidade</b> |    | <b>Controlo</b>   |         |
| Lavar (rpm1)  | 250      | Agua                          | 25                               |                        | 387               | mL |                   |         |
|   | 0,25     | Carbonato sodio               |                                  | 15'                    | 0,387             | g  |                   |         |
| <b>Despejar banho</b>   |          |                               |                                  |                        |                   |    |                   |         |
| Molho (rpm1)  | 250      | Agua                          | 25                               |                        | 387               | mL |                   |         |
|   | 0,25     | Carbonato sodio               |                                  |                        | 0,387             | g  |                   |         |
|   | 0,1      | Busan 85                      |                                  |                        | 0,155             | g  |                   |         |
|   | 0,05     | Buzyme 148                    |                                  |                        | 0,077             | g  |                   |         |
|   | 0,1      | Mazyme GL                     |                                  |                        | 0,155             | g  |                   |         |
|   |          |                               |                                  |                        | 270'              |    |                   |         |
| <b>Despejar banho</b>   |          |                               |                                  |                        |                   |    |                   |         |
| Caleiro   | 250      | Agua                          | 25                               |                        | 387               | mL |                   |         |
|   | 1        | Indical LAN                   |                                  |                        | 1,549             | g  |                   |         |
|   | 0,3      | Mazyme HL                     |                                  |                        | 0,465             | g  |                   |         |
|   | 0,2      | Mazyme GL                     |                                  |                        | 0,310             | g  |                   |         |
|   | 0,2      | Mazyme SDL                    |                                  |                        | 0,310             | g  |                   |         |
|   |          |                               |                                  |                        | 120'              |    |                   |         |
|   | 1        | Hidróxido de calcio           |                                  |                        | 1,549             | g  |                   |         |
|   |          |                               |                                  |                        | 45'               |    |                   | pH = 12 |
|   | 6        | Peróxido de Hidrogénio        |                                  |                        | 9,291             | g  |                   |         |
|   |          |                               |                                  |                        | 30'               |    |                   | pH =    |
| <b>Caso necessário, ajustar pH até 12,5 com solução de NaOH a 30%</b> |          |                               |                                  |                        |                   |    |                   |         |
|   | 3        | Peróxido de Hidrogénio        |                                  |                        | 4,646             | g  |                   |         |
|   |          |                               |                                  | 60'                    |                   |    | pH=               |         |
| <b>Retirar pêlo, rodar 15' e fica até dia seguinte</b>                |          |                               |                                  |                        |                   |    |                   |         |
|   |          |                               |                                  | 60'                    |                   |    |                   |         |
| <b>Avaliar e recolher banho</b>                                       |          |                               |                                  |                        |                   |    |                   |         |
| Lavar   | 250      | Agua                          | 25                               |                        | 387               | mL |                   |         |
|   |          |                               |                                  | 15'                    |                   |    |                   |         |
| <b>Despejar banho</b>   |          |                               |                                  |                        |                   |    |                   |         |

| <b>ISEP</b>                    |                    | <b>Depilação com recuperação do pelo</b> |                                  |                        |                         |    |                 |
|--------------------------------|--------------------|--|----------------------------------|------------------------|-------------------------|----|-----------------|
| <b>Pele bovino salgada</b>     |                    |  |                                  |                        | <b>Data:</b> 13.07.2015 |    |                 |
| <b>Designação do ensaio</b> C4 |                    |  |                                  |                        | <b>Fulão</b> 4          |    |                 |
|                                |                    |  |                                  |                        | <b>Peso (g)</b> 152,15  |    |                 |
| <b>Operação</b>                | <b>%</b>           | <b>Produto</b>                           | <b>Temp<sup>a</sup><br/>(°C)</b> | <b>Tempo<br/>(min)</b> | <b>Quantidade</b>       |    | <b>Controlo</b> |
| Lavar (rpm1)                   | 250                | Agua                                     | 25                               |                        | 380                     | mL |                 |
|                                | 0,25               | Carbonato sodio                          |                                  | 15'                    | 0,380                   | g  |                 |
| Despejar banho                 |                    |  |                                  |                        |                         |    |                 |
| Molho (rpm1)                   | 250                | Agua                                     | 25                               |                        | 380                     | mL |                 |
|                                | 0,25               | Carbonato sodio                          |                                  |                        | 0,380                   | g  |                 |
|                                | 0,1                | Busan 85                                 |                                  |                        | 0,152                   | g  |                 |
|                                | 0,05               | Buzyme 148                               |                                  |                        | 0,076                   | g  |                 |
|                                | 0,1                | Mazyme GL                                |                                  |                        | 0,152                   | g  |                 |
|                                |                    |  |                                  | 270'                   |                         |    | pH =            |
| Despejar banho                 |                    |  |                                  |                        |                         |    |                 |
| Caleiro                        | 250                | Agua                                     | 25                               |                        | 380                     | mL |                 |
|                                | 1                  | Indical LAN                              |                                  |                        | 1,522                   | g  |                 |
|                                | 0,3                | Mazyme HL                                |                                  |                        | 0,456                   | g  |                 |
|                                | 0,2                | Mazyme GL                                |                                  |                        | 0,304                   | g  |                 |
|                                | 0,2                | Mazyme SDL                               |                                  |                        | 0,304                   | g  |                 |
|                                |                    |  |                                  |                        | 120'                    |    |                 |
|                                | 1                  | Hidróxido de calcio                      |                                  |                        | 1,522                   | g  |                 |
|                                |                    |  |                                  |                        | 45'                     |    |                 |
| 0,5                            | Sulfureto de sódio |  |                                  | 0,761                  | g                       |    |                 |
|                                |                    |  |                                  | 90'                    |                         |    |                 |
| Retirar pêlo                   |                    |  |                                  |                        |                         |    |                 |
|                                | 1,5                | Hidróxido de calcio                      |                                  |                        | 2,282                   | g  |                 |
|                                | 0,25               | Sulfureto de sódio                       |                                  |                        | 0,380                   | g  |                 |
|                                |                    |  |                                  |                        | 15'                     |    |                 |
|                                |                    |  |                                  |                        | Fica até dia seguinte   |    |                 |
|                                |                    |  |                                  |                        | 60'                     |    |                 |
| Avaliar e recolher banho       |                    |  |                                  |                        |                         |    |                 |
| Lavar                          | 250                | Agua                                     | 25                               |                        | 380                     | mL |                 |
|                                |                    |  |                                  | 15'                    |                         |    |                 |
| Despejar banho                 |                    |  |                                  |                        |                         |    |                 |

## Anexo C-Ensaio processo Curtume

### Anexo C1-Planeamento Factorial

| ISEP   |                 |                     | Ensaio nos vértices    |             |                 |             |             |
|--|-----------------|---------------------|------------------------|-------------|-----------------|-------------|-------------|
| Pele de barriga dividida a 4,00 mm                                 |                 |                     |                        |             | Data: 8/06/2015 |             |             |
| Ensaio planemameno fatorial 1                                      |                 |                     |                        |             | Fulão 1         |             |             |
|  |                 |                     |                        |             | Peso (g) 50,02  |             |             |
| Operação   | %               | Produto             | Temp <sup>a</sup> (°C) | Tempo (min) | Quantidade      |             | Controlo    |
| Lavar  | 300             | Água                | 33                     | 15'         | 150             | mL          |             |
| Despejar banho   |                 |                     |                        |             |                 |             |             |
| Desencalar   | 100             | Água                | 33                     |             | 50              | mL          |             |
|  | 1               | Sulfato de amónio   |                        |             | 0,50            | g           |             |
|  | 0,5             | Bissulfito de sódio |                        |             | 0,25            | g           |             |
|  | 0,5             | Ácido cítrico       |                        | 90          | 0,25            | g           | pH =7,2/7,4 |
| Controlar: pH +/- 8,0 e corte incolor à fenolftaleína, e adicionar |                 |                     |                        |             |                 |             |             |
| Purga  | 0,4             | Protabate P         | 33                     | 30'         | 0,2001          | g           | pH=7,2/7,4  |
| Despejar banho   |                 |                     |                        |             |                 |             |             |
| Lavar  | 300             | Água                | fria                   | 15'         | 150             | mL          |             |
| Despejar banho   |                 |                     |                        |             |                 |             |             |
| Piquelar   | 100             | Água                | 25                     |             | 50              | mL          |             |
|  | 2               | Quimitan P          |                        |             | 1,00            | g           |             |
|  | 0,2             | Busan 30 WB         |                        |             | 0,10            | g           |             |
|  |                 |                     |                        | 30          |                 |             | pH =4,4/4,6 |
|  | 3               | Retanal SCN         |                        |             | 1,50            | g           |             |
|  |                 |                     |                        | 30          |                 |             |             |
|  | 0,4             | Ácido Acético       |                        |             | 0,20            | g           |             |
|  |                 |                     |                        | 15          |                 |             | pH =4,4/4,4 |
|  | 0,4             | Ácido Acético       |                        |             | 0,20            | g           |             |
|  |                 |                     |                        | 45'         |                 |             | pH =4,0/4,2 |
| 0,4  | Ácido Sulfúrico |                     |                        | 0,20        | g               |             |             |
|  |                 |                     | 30'                    |             |                 | pH =3,8/4,0 |             |
| 0,4  | Ácido Sulfúrico |                     |                        | 0,20        | g               |             |             |
|  |                 |                     | 30'                    |             |                 | pH =3,8/4,0 |             |
| Curtir   | 4               | Sal de crómio       | 30                     |             | 2,00            | g           |             |
|  |                 |                     |                        | 60          |                 |             |             |
| Controlar: corte deve estar totalmente penetrado pelo crómio       |                 |                     |                        |             |                 |             |             |
| Basificar  | 0,8             | Plenatol HBE        | 35                     |             | 0,40            | g           |             |
|  |                 |                     |                        | 16 horas    |                 | g           |             |
| Recolher banho e pele para avaliação de Cr2O3                      |                 |                     |                        |             |                 |             |             |

| ISEP   |     |                     | Ensaio nos vértices    |             |                 |              |              |
|--|-----|---------------------|------------------------|-------------|-----------------|--------------|--------------|
| Pele de barriga dividida a 4,00 mm                                 |     |                     |                        |             | Data: 8/06/2015 |              |              |
| Ensaio planeamento factorial 2                                     |     |                     |                        |             | Fulão 2         |              |              |
|  |     |                     |                        |             | Peso (g) 50,39  |              |              |
| Operação   | %   | Produto             | Temp <sup>a</sup> (°C) | Tempo (min) | Quantidade      |              | Controlo     |
| Lavar  | 300 | Agua                | 33                     | 15'         | 151             | mL           |              |
| Despejar banho   |     |                     |                        |             |                 |              |              |
| Desencalar   | 100 | Agua                | 33                     |             | 50              | mL           |              |
|  | 1   | Sulfato de amónio   |                        |             | 0,50            | g            |              |
|  | 0,5 | Bissulfito de sódio |                        |             | 0,25            | g            |              |
|  | 0,5 | Acido cítrico       |                        | 90          | 0,25            | g            | pH = 7,2/7,4 |
| Controlar: pH +/- 8,0 e corte incolor à fenolftaleína, e adicionar |     |                     |                        |             |                 |              |              |
| Purga  | 0,4 | Protabate P         | 33                     | 30'         | 0,2016          | g            | pH = 7,2/7,4 |
| Despejar banho   |     |                     |                        |             |                 |              |              |
| Lavar  | 300 | Agua                | fria                   | 15'         | 151             | mL           |              |
| Despejar banho   |     |                     |                        |             |                 |              |              |
| Piquelar   | 100 | Agua                | 25                     |             | 50              | mL           |              |
|  | 2   | Quimitan P          |                        |             | 1,01            | g            |              |
|  | 0,2 | Busan 30 WB         |                        |             | 0,10            | g            |              |
|  |     |                     |                        | 30          |                 |              | pH = 4,4/4,6 |
|  | 3   | Retanal SCN         |                        |             | 1,51            | g            |              |
|  |     |                     |                        | 30          |                 |              |              |
|  | 0,4 | Ácido Acético       |                        |             | 0,20            | g            |              |
|  |     |                     |                        | 15          |                 |              | pH = 4,2/4,4 |
|  | 0,4 | Ácido Acético       |                        |             | 0,20            | g            |              |
|  |     |                     |                        | 45'         |                 |              | pH = 4,0/4,2 |
|  | 0,4 | Ácido Sulfúrico     |                        | 30'         |                 |              |              |
|  |     |                     |                        |             |                 | pH = 4,0/4,2 |              |
| Curtir   | 4   | Sal de crómio       | 30                     |             | 2,02            | g            |              |
|  |     |                     |                        | 60          |                 |              |              |
| 6  |     |                     |                        |             |                 |              |              |
| Basificar  | 0,8 | Plenatol HBE        | 35                     |             | 0,40            | g            |              |
|  |     |                     |                        | 16 horas    |                 | g            |              |
| Recolher banho e pele para avaliação de Cr2O3                      |     |                     |                        |             |                 |              |              |

| <b>ISEP</b>  |     | <b>Ensaio nos vértices</b> |                        |             |                 |    |              |
|--|-----|----------------------------|------------------------|-------------|-----------------|----|--------------|
| Pele de barriga dividida a 4,00 mm                                 |     |                            |                        |             | Data: 8/06/2015 |    |              |
| Ensaio planemameno fatorial 3                                      |     |                            |                        |             | Fulão 3         |    |              |
|  |     |                            |                        |             | Peso (g) 50,3   |    |              |
| Operação   | %   | Produto                    | Temp <sup>a</sup> (°C) | Tempo (min) | Quantidade      |    | Controlo     |
| Lavar  | 300 | Agua                       | 33                     | 15'         | 151             | mL |              |
| Despejar banho   |     |                            |                        |             |                 |    |              |
| Desencalar   | 100 | Agua                       | 33                     |             | 50              | mL |              |
|  | 1   | Sulfato de amónio          |                        |             | 0,50            | g  |              |
|  | 0,5 | Bissulfito de sódio        |                        |             | 0,25            | g  |              |
|  | 0,5 | Acido cítrico              |                        | 90          | 0,25            | g  | pH = 7,2/7,4 |
| Controlar: pH +/- 8,0 e corte incolor à fenolftaleína, e adicionar |     |                            |                        |             |                 |    |              |
| Purga  | 0,4 | Protabate P                | 33                     | 30'         | 0,2012          | g  | pH = 7,2/7,4 |
| Despejar banho   |     |                            |                        |             |                 |    |              |
| Lavar  | 300 | Agua                       | fria                   | 15'         | 151             | mL |              |
| Despejar banho   |     |                            |                        |             |                 |    |              |
| Piquelar   | 100 | Agua                       | 25                     |             | 50              | mL |              |
|  | 2   | Quimitan P                 |                        |             | 1,01            | g  |              |
|  | 0,2 | Busan 30 WB                |                        |             | 0,10            | g  |              |
|  |     |                            |                        | 30          |                 |    | pH = 4,4/4,6 |
|  | 3   | Retanal SCN                |                        |             | 1,51            | g  |              |
|  |     |                            |                        | 30          |                 |    |              |
|  | 0,4 | Ácido Acético              |                        |             | 0,20            | g  |              |
|  |     |                            |                        | 15          |                 |    | pH = 3,8/4,0 |
|  | 0,4 | Ácido Acético              |                        |             | 0,20            | g  |              |
|  |     |                            |                        | 45'         |                 |    | pH = 4,2/4,4 |
|  | 0,4 | Ácido Sulfúrico            |                        | 30'         |                 |    |              |
|  |     |                            |                        |             |                 |    | pH = 4,0/4,2 |
| Curtir   | 6   | Sal de crómio              | 30                     |             | 3,02            | g  |              |
|  |     |                            |                        | 60          |                 |    |              |
| Controlar: corte deve estar totalmente penetrado pelo crómio       |     |                            |                        |             |                 |    |              |
| Basificar  | 0,8 | Plenatol HBE               | 35                     |             | 0,40            | g  |              |
|  |     |                            |                        | 16 horas    |                 | g  |              |
| Recolher banho e pele para avaliação de Cr2O3                      |     |                            |                        |             |                 |    |              |

| ISEP  |     |                     | Ensaio nos vértices    |             |                  |    |              |
|---|-----|---------------------|------------------------|-------------|------------------|----|--------------|
| Pele de barriga dividida a 4,00 mm                                |     |                     |                        |             | Data: 08/06/2015 |    |              |
| Ensaio planemameno fatorial 4                                     |     |                     |                        |             | Fulão 4          |    |              |
|   |     |                     |                        |             | Peso (g) 50,2    |    |              |
| Operação  | %   | Produto             | Temp <sup>a</sup> (°C) | Tempo (min) | Quantidade       |    | Controlo     |
| Lavar   | 300 | Agua                | 33                     | 15'         | 151              | mL |              |
| Despejar banho  |     |                     |                        |             |                  |    |              |
| Desencalar  | 100 | Agua                | 33                     |             | 50               | mL |              |
|   | 1   | Sulfato de amónio   |                        |             | 0,50             | g  |              |
|   | 0,5 | Bissulfito de sódio |                        |             | 0,25             | g  |              |
|   | 0,5 | Acido cítrico       |                        | 90          | 0,25             | g  | pH = 7,2/7,4 |
| Controlar: pH +/- 8,0 e corte incolor à fenoltaleína, e adicionar |     |                     |                        |             |                  |    |              |
| Purga   | 0,4 | Protabate P         | 33                     | 30'         | 0,2008           | g  | pH = 7,2/7,4 |
| Despejar banho  |     |                     |                        |             |                  |    |              |
| Lavar   | 300 | Agua                | fria                   | 15'         | 151              | mL |              |
| Despejar banho  |     |                     |                        |             |                  |    |              |
| Piquelar  | 100 | Agua                | 25                     |             | 50               | mL |              |
|   | 2   | Quimitan P          |                        |             | 1,00             | g  |              |
|   | 0,2 | Busan 30 WB         |                        |             | 0,10             | g  |              |
|   |     |                     |                        | 30          |                  |    | pH=4,4/4,6   |
|   | 3   | Retanal SCN         |                        |             | 1,51             | g  |              |
|   |     |                     |                        | 30          |                  |    |              |
|   | 0,4 | Ácido Acético       |                        |             | 0,20             | g  |              |
|   |     |                     |                        | 15          |                  |    | pH = 3,8/4,0 |
|   | 0,4 | Ácido Acético       |                        |             | 0,20             | g  |              |
|   |     |                     |                        | 45'         |                  |    | pH = 4,2/4,4 |
|   | 0,4 | Ácido Sulfúrico     |                        | 30'         |                  |    |              |
|   |     |                     |                        |             |                  |    | pH=4,0/4,2   |
| Curtir  | 6   | Sal de crómio       | 30                     |             | 3,01             | g  |              |
|   |     |                     |                        | 60          |                  |    |              |
| Controlar: corte deve estar totalmente penetrado pelo crómio      |     |                     |                        |             |                  |    |              |
| Basificar   | 0,8 | Plenatol HBE        | 35                     |             | 0,40             | g  |              |
|   |     |                     |                        | 16 horas    |                  | g  |              |
| Recolher banho e pele para avaliação de Cr2O3                     |     |                     |                        |             |                  |    |              |

| <b>ISEP</b>  |     | <b>Ensaio nos vértices</b> |                           |                |            |            |             |
|--|-----|----------------------------|---------------------------|----------------|------------|------------|-------------|
| Pele de barriga dividida a 4,00 mm                                 |     |                            |                           |                | Data:      |            | 15/06/2015  |
| Ensaio planemameno fatorial 1                                      |     |                            |                           |                | Fulão      |            | 1           |
|  |     |                            |                           |                | Peso (g)   |            | 50,18       |
| Operação   | %   | Produto                    | Temp <sup>a</sup><br>(°C) | Tempo<br>(min) | Quantidade |            | Controlo    |
| Lavar  | 300 | Água                       | 33                        | 15'            | 151        | mL         |             |
| Despejar banho   |     |                            |                           |                |            |            |             |
| Desencalar   | 100 | Água                       | 33                        |                | 50         | mL         |             |
|  | 1   | Sulfato de amónio          |                           |                | 0,50       | g          |             |
|  | 0,5 | Bissulfito de sódio        |                           |                | 0,25       | g          |             |
|  | 0,5 | Ácido cítrico              |                           | 90             | 0,25       | g          | pH =6,8/7,2 |
| Controlar: pH +/- 8,0 e corte incolor à fenolftaleína, e adicionar |     |                            |                           |                |            |            |             |
| Purga  | 0,4 | Protabate P                | 33                        | 30'            | 0,2007     | g          | pH=7,2      |
| Despejar banho   |     |                            |                           |                |            |            |             |
| Lavar  | 300 | Água                       | fria                      | 15'            | 151        | mL         |             |
| Despejar banho   |     |                            |                           |                |            |            |             |
| Piquelar   | 100 | Água                       | 25                        |                | 50         | mL         |             |
|  | 2   | Quimitan P                 |                           |                | 1,00       | g          |             |
|  | 0,2 | Busan 30 WB                |                           |                | 0,10       | g          |             |
|  |     |                            |                           | 30             |            |            | pH =6,8     |
|  | 3   | Retanal SCN                |                           |                | 1,51       | g          |             |
|  |     |                            |                           | 30             |            |            |             |
|  | 0,4 | Ácido Acético              |                           |                | 0,20       | g          |             |
|  |     |                            |                           | 15             |            |            | pH =4,2     |
|  | 0,4 | Ácido Acético              |                           |                | 0,20       | g          |             |
|  |     |                            |                           | 45'            |            |            | pH =4,0     |
|  | 0,4 | Ácido Sulfúrico            |                           |                | 0,20       | g          |             |
|  |     |                            |                           |                |            | pH=3,8/4,0 |             |
|  | 0,4 | Ácido Sulfúrico            |                           | 30'            | 0,20       | g          |             |
|  |     |                            |                           |                |            | pH =2,7    |             |
| Curtir   | 4   | Sal de crómio              | 30                        |                | 2,01       | g          |             |
|  |     |                            |                           | 60             |            |            |             |
| Controlar: corte deve estar totalmente penetrado pelo crómio       |     |                            |                           |                |            |            |             |
| Basificar  | 0,8 | Plenatol HBE               | 45                        |                | 0,40       | g          |             |
|  |     |                            |                           | 16 horas       |            | g          |             |
| Recolher banho e pele para avaliação de Cr2O3                      |     |                            |                           |                |            |            |             |

| ISEP   |                 | Ensaio nos vértices |                           |                |            |         |             |
|--|-----------------|---------------------|---------------------------|----------------|------------|---------|-------------|
| Pele de barriga dividida a 4,00 mm                                 |                 |                     |                           |                | Data:      |         | 15/06/2015  |
| Ensaio planemameno fatorial 2                                      |                 |                     |                           |                | Fulão      |         | 2           |
|  |                 |                     |                           |                | Peso (g)   |         | 50,6        |
| Operação   | %               | Produto             | Temp <sup>a</sup><br>(°C) | Tempo<br>(min) | Quantidade |         | Controlo    |
| Lavar  | 300             | Água                | 33                        | 15'            | 152        | mL      |             |
| Despejar banho   |                 |                     |                           |                |            |         |             |
| Desencalar   | 100             | Água                | 33                        |                | 51         | mL      |             |
|  | 1               | Sulfato de amónio   |                           |                | 0,51       | g       |             |
|  | 0,5             | Bissulfito de sódio |                           |                | 0,25       | g       |             |
|  | 0,5             | Ácido cítrico       |                           | 90             | 0,25       | g       | pH =6,8/7,2 |
| Controlar: pH +/- 8,0 e corte incolor à fenolftaleína, e adicionar |                 |                     |                           |                |            |         |             |
| Purga  | 0,4             | Protabate P         | 33                        | 30'            | 0,2024     | g       | pH=7,2      |
| Despejar banho   |                 |                     |                           |                |            |         |             |
| Lavar  | 300             | Água                | fria                      | 15'            | 152        | mL      |             |
| Despejar banho   |                 |                     |                           |                |            |         |             |
| Piquelar   | 100             | Água                | 25                        |                | 51         | mL      |             |
|  | 2               | Quimitan P          |                           |                | 1,01       | g       |             |
|  | 0,2             | Busan 30 WB         |                           |                | 0,10       | g       |             |
|  |                 |                     |                           | 30             |            |         | pH =6,3/6,5 |
|  | 3               | Retanal SCN         |                           |                | 1,52       | g       |             |
|  |                 |                     |                           | 30             |            |         |             |
|  | 0,4             | Ácido Acético       |                           |                | 0,20       | g       |             |
|  |                 |                     |                           | 15             |            |         | pH =3,8     |
|  | 0,4             | Ácido Acético       |                           |                | 0,20       | g       |             |
|  |                 |                     |                           | 45'            |            |         |             |
|  | 0,4             | Ácido Sulfúrico     |                           | 30'            | 0,20       |         |             |
|  |                 |                     |                           |                |            |         | pH =3,8     |
| 0,4  | Ácido Sulfúrico |                     | 30'                       | 0,20           |            |         |             |
|  |                 |                     |                           |                |            | pH =2,7 |             |
| Curtir   | 4               | Sal de crómio       | 30                        |                | 2,02       | g       |             |
|  |                 |                     |                           | 60             |            |         |             |
| Controlar: corte deve estar totalmente penetrado pelo crómio       |                 |                     |                           |                |            |         |             |
| Basificar  | 0,8             | Plenatol HBE        | 45                        |                | 0,40       | g       |             |
|  |                 |                     |                           | 16 horas       |            | g       |             |
| Recolher banho e pele para avaliação de Cr2O3                      |                 |                     |                           |                |            |         |             |

| <b>ISEP</b>   |     | <b>Ensaio nos vértices</b> |                           |                |            |         |             |
|---|-----|----------------------------|---------------------------|----------------|------------|---------|-------------|
| Pele de barriga dividida a 4,00 mm                                |     |                            |                           |                | Data:      |         | 15/06/2015  |
| Ensaio planeamento fatorial 3                                     |     |                            |                           |                | Fulão      |         | 3           |
|   |     |                            |                           |                | Peso (g)   |         | 50,84       |
| Operação  | %   | Produto                    | Temp <sup>a</sup><br>(°C) | Tempo<br>(min) | Quantidade |         | Controlo    |
| Lavar   | 300 | Água                       | 33                        | 15'            | 153        | mL      |             |
| Despejar banho  |     |                            |                           |                |            |         |             |
| Desencalar  | 100 | Água                       | 33                        |                | 51         | mL      |             |
|   | 1   | Sulfato de amónio          |                           |                | 0,51       | g       |             |
|   | 0,5 | Bissulfito de sódio        |                           |                | 0,25       | g       |             |
|   | 0,5 | Ácido cítrico              |                           | 90             | 0,25       | g       | pH =7,2     |
| Controlar: pH +/- 8,0 e corte incolor à fenoltaleína, e adicionar |     |                            |                           |                |            |         |             |
| Purga   | 0,4 | Protabate P                | 33                        | 30'            | 0,2034     | g       | pH=7,2/7,4  |
| Despejar banho  |     |                            |                           |                |            |         |             |
| Lavar   | 300 | Água                       | fria                      | 15'            | 153        | mL      |             |
| Despejar banho  |     |                            |                           |                |            |         |             |
| Piquelar  | 100 | Água                       | 25                        |                | 51         | mL      |             |
|   | 2   | Quimitan P                 |                           |                | 1,02       | g       |             |
|   | 0,2 | Busan 30 WB                |                           |                | 0,10       | g       |             |
|   |     |                            |                           | 30             |            |         | pH =6,5     |
|   | 3   | Retanal SCN                |                           |                | 1,53       | g       |             |
|   |     |                            |                           | 30             |            |         |             |
|   | 0,4 | Ácido Acético              |                           |                | 0,20       | g       |             |
|   |     |                            |                           | 15             |            |         | pH=4,0      |
|   | 0,4 | Ácido Acético              |                           |                | 0,20       | g       |             |
|   |     |                            |                           | 45'            |            |         | pH =4,0/4,2 |
|   | 0,4 | Ácido Sulfúrico            |                           |                | 0,20       |         |             |
|   |     |                            |                           |                |            | pH =2,7 |             |
| Curtir  | 6   | Sal de crómio              | 30                        |                | 3,05       | g       |             |
|   |     |                            |                           | 60             |            |         |             |
| Controlar: corte deve estar totalmente penetrado pelo crómio      |     |                            |                           |                |            |         |             |
| Basificar   | 0,8 | Plenatol HBE               | 45                        |                | 0,41       | g       |             |
|   |     |                            |                           | 16 horas       |            |         |             |
| Recolher banho e pele para avaliação de Cr2O3                     |     |                            |                           |                |            |         |             |

| <b>ISEP</b>   |                 |                     | <b>Ensaio nos vértices</b> |             |                  |         |             |
|---|-----------------|---------------------|----------------------------|-------------|------------------|---------|-------------|
| Pele de barriga dividida a 4,00 mm                                |                 |                     |                            |             | Data: 15/06/2015 |         |             |
| Ensaio planeamento fatorial 4                                     |                 |                     |                            |             | Fulão 4          |         |             |
|   |                 |                     |                            |             | Peso (g) 50,33   |         |             |
| Operação  | %               | Produto             | Temp <sup>a</sup> (°C)     | Tempo (min) | Quantidade       |         | Controlo    |
| Lavar   | 300             | Água                | 33                         | 15'         | 151              | mL      |             |
| Despejar banho  |                 |                     |                            |             |                  |         |             |
| Desencalar  | 100             | Água                | 33                         |             | 50               | mL      |             |
|   | 1               | Sulfato de amónio   |                            |             | 0,50             | g       |             |
|   | 0,5             | Bissulfito de sódio |                            |             | 0,25             | g       |             |
|   | 0,5             | Ácido cítrico       |                            | 90          | 0,25             | g       | pH=6,8/7,2  |
| Controlar: pH +/- 8,0 e corte incolor à fenoltaleína, e adicionar |                 |                     |                            |             |                  |         |             |
| Purga   | 0,4             | Protabate P         | 33                         | 30'         | 0,2013           | g       | pH=7,2      |
| Despejar banho  |                 |                     |                            |             |                  |         |             |
| Lavar   | 300             | Água                | fria                       | 15'         | 151              | mL      |             |
| Despejar banho  |                 |                     |                            |             |                  |         |             |
| Piquelar  | 100             | Água                | 25                         |             | 50               | mL      |             |
|   | 2               | Quimitan P          |                            |             | 1,01             | g       |             |
|   | 0,2             | Busan 30 WB         |                            |             | 0,10             | g       |             |
|   |                 |                     |                            | 30          |                  |         | pH =6,5     |
|   | 3               | Retanal SCN         |                            |             | 1,51             | g       |             |
|   |                 |                     |                            | 30          |                  |         |             |
|   | 0,4             | Ácido Acético       |                            |             | 0,20             | g       |             |
|   |                 |                     |                            | 15          |                  |         | pH =4,0/4,2 |
|   | 0,4             | Ácido Acético       |                            |             | 0,20             | g       |             |
|   |                 |                     |                            | 45'         |                  |         | pH =2,7     |
|   | 0,4             | Ácido Sulfúrico     |                            | 30'         | 0,20             | g       |             |
| 0,4   | Ácido Sulfúrico |                     | 30'                        | 0,20        | g                |         |             |
|   |                 |                     |                            |             |                  | pH =2,7 |             |
| Curtir  | 6               | Sal de crómio       | 30                         |             | 3,02             | g       |             |
|   |                 |                     |                            | 60          |                  |         |             |
| Controlar: corte deve estar totalmente penetrado pelo crómio      |                 |                     |                            |             |                  |         |             |
| Basificar   | 0,8             | Plenatol HBE        | 45                         |             | 0,40             | g       |             |
|   |                 |                     |                            | 16 horas    |                  |         |             |
| Recolher banho e pele para avaliação de Cr2O3                     |                 |                     |                            |             |                  |         |             |

| <b>ISEP</b>   |          |                     | <b>Ensaio no centro</b>      |                    |                         |    |                 |
|---|----------|---------------------|------------------------------|--------------------|-------------------------|----|-----------------|
| <b>Pele de barriga dividida a 4,00 mm</b>                         |          |                     |                              |                    | <b>Data:</b> 17/06/2015 |    |                 |
| <b>Ensaio planeamento fatorial 1</b>                              |          |                     |                              |                    | <b>Fulão</b> 1          |    |                 |
|   |          |                     |                              |                    | <b>Peso (g)</b> 50,87   |    |                 |
| <b>Operação</b>   | <b>%</b> | <b>Produto</b>      | <b>Temp<sup>a</sup> (°C)</b> | <b>Tempo (min)</b> | <b>Quantidade</b>       |    | <b>Controlo</b> |
| Lavar   | 300      | Água                | 33                           | 15'                | 153                     | mL |                 |
| Despejar banho  |          |                     |                              |                    |                         |    |                 |
| Desencalar  | 100      | Água                | 33                           |                    | 51                      | mL |                 |
|   | 1        | Sulfato de amónio   |                              |                    | 0,51                    | g  |                 |
|   | 0,5      | Bissulfito de sódio |                              |                    | 0,25                    | g  |                 |
|   | 0,5      | Ácido cítrico       |                              | 90                 | 0,25                    | g  | pH =7,6/7,8     |
| Controlar: pH +/- 8,0 e corte incolor à fenoltaleína, e adicionar |          |                     |                              |                    |                         |    |                 |
| Purga   | 0,4      | Protabate P         | 33                           | 30'                | 0,2035                  | g  | pH=7,4/7,6      |
| Despejar banho  |          |                     |                              |                    |                         |    |                 |
| Lavar   | 300      | Água                | fria                         | 15'                | 153                     | mL |                 |
| Despejar banho  |          |                     |                              |                    |                         |    |                 |
| Piquelar  | 100      | Água                | 25                           |                    | 51                      | mL |                 |
|   | 2        | Quimitan P          |                              |                    | 1,02                    | g  |                 |
|   | 0,2      | Busan 30 WB         |                              |                    | 0,10                    | g  |                 |
|   |          |                     |                              | 30                 |                         |    | pH =6,5/6,8     |
|   | 3        | Retanal SCN         |                              |                    | 1,53                    | g  |                 |
|   |          |                     |                              | 30                 |                         |    |                 |
|   | 0,4      | Ácido Acético       |                              |                    | 0,20                    | g  |                 |
|   |          |                     |                              | 15                 |                         |    | pH =4,0/4,2     |
|   | 0,4      | Ácido Acético       |                              |                    | 0,20                    | g  |                 |
|   |          |                     |                              | 45'                |                         |    | pH =2,7         |
| Curtir  | 0,4      | Ácido Sulfúrico     |                              | 30'                | 0,20                    | g  |                 |
|   | 0,4      | Ácido Sulfúrico     |                              | 30'                | 0,20                    | g  |                 |
|   |          |                     |                              |                    |                         |    | pH =2,7         |
| Curtir  | 5        | Sal de crómio       | 30                           |                    | 2,54                    | g  |                 |
|   |          |                     |                              | 60                 |                         |    |                 |
| Controlar: corte deve estar totalmente penetrado pelo crómio      |          |                     |                              |                    |                         |    |                 |
| Basificar   | 0,8      | Plenatol HBE        | 40                           |                    | 0,41                    | g  |                 |
|   |          |                     |                              | 16 horas           |                         | g  |                 |
| Recolher banho e pele para avaliação de Cr2O3                     |          |                     |                              |                    |                         |    |                 |

| <b>ISEP</b>   |     |                     | <b>Ensaio ao centro</b> |             |                  |         |             |
|---|-----|---------------------|-------------------------|-------------|------------------|---------|-------------|
| Pele de barriga dividida a 4,00 mm                                |     |                     |                         |             | Data: 17/06/2015 |         |             |
| Ensaio planeamento fatorial 2                                     |     |                     |                         |             | Fulão 2          |         |             |
|   |     |                     |                         |             | Peso (g) 50,65   |         |             |
| Operação  | %   | Produto             | Temp <sup>a</sup> (°C)  | Tempo (min) | Quantidade       |         | Controlo    |
| Lavar   | 300 | Água                | 33                      | 15'         | 152              | mL      |             |
| Despejar banho  |     |                     |                         |             |                  |         |             |
| Desencalar  | 100 | Água                | 33                      |             | 51               | mL      |             |
|   | 1   | Sulfato de amónio   |                         |             | 0,51             | g       |             |
|   | 0,5 | Bissulfito de sódio |                         |             | 0,25             | g       |             |
|   | 0,5 | Ácido cítrico       |                         | 90          | 0,25             | g       | pH =7,4/7,6 |
| Controlar: pH +/- 8,0 e corte incolor à fenoltaleína, e adicionar |     |                     |                         |             |                  |         |             |
| Purga   | 0,4 | Protabate P         | 33                      | 30'         | 0,2026           | g       | pH=7,0/7,2  |
| Despejar banho  |     |                     |                         |             |                  |         |             |
| Lavar   | 300 | Água                | fria                    | 15'         | 152              | mL      |             |
| Despejar banho  |     |                     |                         |             |                  |         |             |
| Piquelar  | 100 | Água                | 25                      |             | 51               | mL      |             |
|   | 2   | Quimitan P          |                         |             | 1,01             | g       |             |
|   | 0,2 | Busan 30 WB         |                         |             | 0,10             | g       |             |
|   |     |                     |                         | 30          |                  |         | pH =6,5/6,8 |
|   | 3   | Retanal SCN         |                         |             | 1,52             | g       |             |
|   |     |                     |                         | 30          |                  |         |             |
|   | 0,4 | Ácido Acético       |                         |             | 0,20             | g       |             |
|   |     |                     |                         | 15          |                  |         | pH =3,8/4,0 |
|   | 0,4 | Ácido Acético       |                         |             | 0,20             | g       |             |
|   |     |                     |                         | 45'         |                  |         | pH=2.7      |
|   | 0,4 | Ácido Sulfúrico     |                         | 30'         | 0,20             | g       |             |
|   |     |                     |                         |             |                  | pH =2.7 |             |
| Curtir  | 5   | Sal de crómio       | 30                      |             | 2,53             | g       |             |
|   |     |                     |                         | 60          |                  |         |             |
| Controlar: corte deve estar totalmente penetrado pelo crómio      |     |                     |                         |             |                  |         |             |
| Basificar   | 0,8 | Plenatol HBE        | 40                      |             | 0,41             | g       |             |
|   |     |                     |                         | 16 horas    |                  | g       | pH =3,8/4,0 |
| Recolher banho e pele para avaliação de Cr2O3                     |     |                     |                         |             |                  |         |             |

| <b>ISEP</b>   |     | <b>Ensaio ao centro</b> |                        |             |            |         |             |
|---|-----|-------------------------|------------------------|-------------|------------|---------|-------------|
| Pele de barriga dividida a 4,00 mm                                |     |                         |                        |             | Data:      |         | 17/06/2015  |
| Ensaio planeamento fatorial 3                                     |     |                         |                        |             | Fulão      |         | 3           |
|   |     |                         |                        |             | Peso (g)   |         | 50,85       |
| Operação  | %   | Produto                 | Temp <sup>a</sup> (°C) | Tempo (min) | Quantidade |         | Controlo    |
| Lavar   | 300 | Água                    | 33                     | 15'         | 153        | mL      |             |
| Despejar banho  |     |                         |                        |             |            |         |             |
| Desencalar  | 100 | Água                    | 33                     |             | 51         | mL      |             |
|   | 1   | Sulfato de amónio       |                        |             | 0,51       | g       |             |
|   | 0,5 | Bissulfito de sódio     |                        |             | 0,25       | g       |             |
|   | 0,5 | Ácido cítrico           |                        | 90          | 0,25       | g       | pH =7,2/7,4 |
| Controlar: pH +/- 8,0 e corte incolor à fenoltaleína, e adicionar |     |                         |                        |             |            |         |             |
| Purga   | 0,4 | Protabate P             | 33                     | 30'         | 0,2034     | g       | pH=7,0/7,2  |
| Despejar banho  |     |                         |                        |             |            |         |             |
| Lavar   | 300 | Água                    | fria                   | 15'         | 153        | mL      |             |
| Despejar banho  |     |                         |                        |             |            |         |             |
| Piquelar  | 100 | Água                    | 25                     |             | 51         | mL      |             |
|   | 2   | Quimitan P              |                        |             | 1,02       | g       |             |
|   | 0,2 | Busan 30 WB             |                        |             | 0,10       | g       |             |
|   |     |                         |                        | 30          |            |         | pH =6,5/6,8 |
|   | 3   | Retanal SCN             |                        |             | 1,53       | g       |             |
|   |     |                         |                        | 30          |            |         |             |
|   | 0,4 | Ácido Acético           |                        |             | 0,20       | g       |             |
|   |     |                         |                        | 15          |            |         | pH =3,8/4,0 |
|   | 0,4 | Ácido Acético           |                        |             | 0,20       | g       |             |
|   |     |                         |                        | 45'         |            |         |             |
|   | 0,4 | Ácido Sulfúrico         |                        | 30'         | 0,20       | g       |             |
|   |     |                         |                        |             |            | pH =2.7 |             |
| Curtir  | 5   | Sal de crómio           | 30                     |             | 2,54       | g       |             |
|   |     |                         |                        | 60          |            |         |             |
| Controlar: corte deve estar totalmente penetrado pelo crómio      |     |                         |                        |             |            |         |             |
| Basificar   | 0,8 | Plenatol HBE            | 40                     |             | 0,41       | g       |             |
|   |     |                         |                        | 16 horas    |            | g       | pH =3,8/4,0 |
| Recolher banho e pele para avaliação de Cr2O3                     |     |                         |                        |             |            |         |             |

| <b>ISEP</b>   |     | <b>Ensaio ao centro</b> |                        |             |            |    |             |
|---|-----|-------------------------|------------------------|-------------|------------|----|-------------|
| Pele de barriga dividida a 4,00 mm                                |     |                         |                        |             | Data:      |    | 17/06/2015  |
| Ensaio planemameno fatorial 3                                     |     |                         |                        |             | Fulão      |    | 4           |
|   |     |                         |                        |             | Peso (g)   |    | 50,72       |
| Operação  | %   | Produto                 | Temp <sup>a</sup> (°C) | Tempo (min) | Quantidade |    | Controlo    |
| Lavar   | 300 | Água                    | 33                     | 15'         | 152        | mL |             |
| Despejar banho  |     |                         |                        |             |            |    |             |
| Desencalar  | 100 | Água                    | 33                     |             | 51         | mL |             |
|   | 1   | Sulfato de amónio       |                        |             | 0,51       | g  |             |
|   | 0,5 | Bissulfito de sódio     |                        |             | 0,25       | g  |             |
|   | 0,5 | Ácido cítrico           |                        | 90          | 0,25       | g  | pH =7,2/7,4 |
| Controlar: pH +/- 8,0 e corte incolor à fenoltaleína, e adicionar |     |                         |                        |             |            |    |             |
| Purga   | 0,4 | Protabate P             | 33                     | 30'         | 0,2029     | g  | pH=7,2/7,4  |
| Despejar banho  |     |                         |                        |             |            |    |             |
| Lavar   | 300 | Água                    | fria                   | 15'         | 152        | mL |             |
| Despejar banho  |     |                         |                        |             |            |    |             |
| Piquelar  | 100 | Água                    | 25                     |             | 51         | mL |             |
|   | 2   | Quimitan P              |                        |             | 1,01       | g  |             |
|   | 0,2 | Busan 30 WB             |                        |             | 0,10       | g  |             |
|   |     |                         |                        | 30          |            |    | pH =6,5/6,8 |
|   | 3   | Retanal SCN             |                        |             | 1,52       | g  |             |
|   |     |                         |                        | 30          |            |    |             |
|   | 0,4 | Ácido Acético           |                        |             | 0,20       | g  |             |
|   |     |                         |                        | 15          |            |    | pH =3,8/4,0 |
|   | 0,4 | Ácido Acético           |                        |             | 0,20       | g  |             |
|   |     |                         |                        | 45'         |            |    |             |
|   | 0,4 | Ácido Sulfúrico         |                        | 30'         | 0,20       | g  |             |
| Curtir  | 0,4 | Ácido Sulfúrico         |                        | 30'         | 0,20       | g  |             |
|   | 5   | Sal de crómio           | 30                     |             | 2,54       | g  |             |
|   |     |                         |                        | 60          |            |    |             |
| Controlar: corte deve estar totalmente penetrado pelo crómio      |     |                         |                        |             |            |    |             |
| Basificar   | 0,8 | Plenatol HBE            | 40                     |             | 0,41       | g  |             |
|   |     |                         |                        | 16 horas    |            | g  | pH =3,8/4,0 |
| Recolher banho e pele para avaliação de Cr2O3                     |     |                         |                        |             |            |    |             |

## Anexo C2- Valorização do impacto ambiental do processo Curtume

| ISEP  |     |                            |                           | Ensaio Padrão  |            |             |            |
|---|-----|----------------------------|---------------------------|----------------|------------|-------------|------------|
| Pele de barriga dividida a 4,00 mm<br><br>Ensaio Cu1              |     |                            |                           |                |            | Data:       | 16/07/2015 |
|   |     |                            |                           |                |            | Fulão       | 1          |
|   |     |                            |                           |                |            | Peso (g)    | 101,68     |
| Operação  | %   | Produto                    | Temp <sup>a</sup><br>(°C) | Tempo<br>(min) | Quantidade | Controlo    |            |
| Lavar   | 300 | Agua                       | 33                        | 15'            | 305 mL     |             |            |
| Despejar banho  |     |                            |                           |                |            |             |            |
| Desencalar  | 100 | Agua                       | 33                        |                | 102 mL     |             |            |
|   | 1   | Sulfato de amónio          |                           |                | 1,02 g     |             |            |
|   | 0,5 | Bissulfito de sódio        |                           |                | 0,51 g     |             |            |
|   | 0,5 | Acido cítrico              |                           | 90             | 0,51 g     | pH =7,6/7,8 |            |
| Controlar: pH +/- 8,0 e corte incolor à fenoltaleína, e adicionar |     |                            |                           |                |            |             |            |
| Purga   | 0,4 | Protabate P                | 33                        | 30'            | 0,4067 g   | pH=         |            |
| Despejar banho  |     |                            |                           |                |            |             |            |
| Lavar   | 300 | Agua                       | fria                      | 15'            | 305 mL     |             |            |
| Despejar banho  |     |                            |                           |                |            |             |            |
| Piquelar  | 100 | Agua                       | 25                        |                | 102 mL     |             |            |
|   | 10  | Cloreto de sódio           |                           |                | 10,17 g    |             |            |
|   | 0,2 | Busan 30 WB                |                           |                | 0,20 g     |             |            |
|   | 2   | cloreto de sódio           |                           |                | 2,03 g     |             |            |
|   |     |                            |                           | 15             |            | °Bé = 6,4   |            |
|   | 6   | Ácido fórmico (Sol. 10%)   |                           |                | 6,10 g     |             |            |
|   |     |                            |                           | 45'            |            | pH =4,0/4,2 |            |
|   | 4   | Ácido Sulfúrico (Sol. 10%) |                           | 30'            | 4,07 g     |             |            |
|   |     |                            |                           |                |            | pH =4,0/3,8 |            |
|   | 4   | Ácido Sulfúrico (Sol. 10%) |                           | 30'            | 4,07 g     |             |            |
|   |     |                            |                           |                | 3,0/3,2    |             |            |
| Curtir  | 7   | Sal de crómio              | 30                        |                | 7,12 g     |             |            |
|   |     |                            |                           | 60             |            |             |            |
| Controlar: corte deve estar totalmente penetrado pelo crómio      |     |                            |                           |                |            |             |            |
| Basificar   | 1,2 | Plenatol HBE               | 40                        |                | 1,22 g     |             |            |
|   |     |                            |                           | 16 horas       |            |             |            |
| Recolher banho e pele para avaliação de Cr2O3                     |     |                            |                           |                |            |             |            |

| <b>ISEP</b>  |          | <b>Ensaio Ecológico</b>  |                              |                    |                         |             |                 |
|--|----------|--------------------------|------------------------------|--------------------|-------------------------|-------------|-----------------|
| <b>Pele de barriga dividida a 4,00 mm</b>                          |          |                          |                              |                    | <b>Data:</b> 16/07/2015 |             |                 |
| <b>Ensaio Cu2</b>  |          |                          |                              |                    | <b>Fulão</b> 2          |             |                 |
|  |          |                          |                              |                    | <b>Peso (g)</b> 101,52  |             |                 |
| <b>Operação</b>  | <b>%</b> | <b>Produto</b>           | <b>Temp<sup>a</sup> (°C)</b> | <b>Tempo (min)</b> | <b>Quantidade</b>       |             | <b>Controlo</b> |
| Lavar  | 300      | Água                     | 33                           | 15'                | 305                     | mL          |                 |
| Despejar banho   |          |                          |                              |                    |                         |             |                 |
| Desencalar   | 100      | Água                     | 33                           |                    | 102                     | mL          |                 |
|  | 1        | Sulfato de amónio        |                              |                    | 1,02                    | g           |                 |
|  | 0,5      | Bissulfito de sódio      |                              |                    | 0,51                    | g           |                 |
|  | 0,5      | Ácido cítrico            |                              | 90                 | 0,51                    | g           | pH =7,6/7,8     |
| Controlar: pH +/- 8,0 e corte incolor à fenolftaleína, e adicionar |          |                          |                              |                    |                         |             |                 |
| Purga  | 0,4      | Protabate P              | 33                           | 30'                | 0,4061                  | g           |                 |
| Despejar banho   |          |                          |                              |                    |                         |             |                 |
| Lavar  | 300      | Água                     | fria                         | 15'                | 305                     | mL          |                 |
| Despejar banho   |          |                          |                              |                    |                         |             |                 |
| Piquelar   | 100      | Água                     | 25                           |                    | 102                     | mL          |                 |
|  | 2        | Quimitan P               |                              |                    | 2,03                    | g           |                 |
|  | 0,2      | Busan 30 WB              |                              |                    | 0,20                    | g           |                 |
|  |          |                          |                              | 30                 |                         |             | pH =6,5/6,8     |
|  | 3        | Retanal SCN              |                              |                    | 3,05                    | g           |                 |
|  |          |                          |                              | 30                 |                         |             |                 |
|  | 0,4      | Ácido Acético (Sol. 10%) |                              |                    | 0,41                    | g           |                 |
|  |          |                          |                              | 15                 |                         |             | pH =4,0/4,2     |
|  | 0,4      | Ácido Acético            |                              |                    | 0,41                    | g           |                 |
|  |          |                          |                              | 45'                |                         |             | pH =4,0/3,8     |
|  | 0,4      | Ácido Sulfúrico          |                              |                    | 0,41                    | g           |                 |
|  |          |                          | 30'                          |                    |                         | pH =3,8/3,4 |                 |
| Curtir   | 5        | Sal de crómio            | 30                           |                    | 5,08                    | g           |                 |
|  |          |                          |                              | 60                 |                         |             |                 |
|  |          |                          |                              |                    |                         |             | pH =3,0/3,2     |
| Controlar: corte deve estar totalmente penetrado pelo crómio       |          |                          |                              |                    |                         |             |                 |
| Basificar  | 0,8      | Plenatol HBE             | 40                           |                    | 0,81                    | g           |                 |
|  |          |                          |                              | 16 horas           |                         |             |                 |
| Recolher banho e pele para avaliação de Cr2O3                      |          |                          |                              |                    |                         |             |                 |

## Anexo D-Processo de tinturaria

| ISEP  |     |                      | Padrão                 |             |                        |              |
|---|-----|----------------------|------------------------|-------------|------------------------|--------------|
| Wet-blue bovino 1,4/1,6 mm                          |     |                      |                        |             | Data: 29/07/2015       |              |
| Identificação do ensaio: T1                         |     |                      |                        |             | Reactor: 1             |              |
|   |     |                      |                        |             | Massa (gramas): 121,88 |              |
| Operação  | %   | Produto              | Temp <sup>a</sup> (°C) | Tempo (min) | Quantidade             | Controlo     |
| Lavar   | 300 | Água                 | 35                     | 10          | 366 mL                 | pH = 3,8/4,0 |
|   |     |                      |                        |             |                        |              |
| Despejar banho                                      |     |                      |                        |             |                        |              |
| Neutralizar   | 100 | Água                 | 35                     | 60          | 122 mL                 | pH = 4,4/4,6 |
|   | 1   | Formiato de sódio    |                        |             | 1,22 g                 |              |
|   | 0,5 | Bicarbonato de sódio |                        |             | 0,61 g                 |              |
| Despejar banho                                      |     |                      |                        |             |                        |              |
| Lavar   | 300 | Água                 | 30                     | 10          | 366 mL                 |              |
|   |     |                      |                        |             |                        |              |
| Despejar banho                                      |     |                      |                        |             |                        |              |
| Recurtir  | 50  | Água                 | 30                     | 20          | 61 mL                  |              |
|   | 2   | Fortan A40           |                        |             | 2,44 g                 |              |
|   | 2   | Fortan SML           |                        |             | 2,44 g                 |              |
|   | 1   | Corilene HLG         |                        |             | 1,22 g                 |              |
|   | 4   | Mimosa               |                        |             | 4,88 g                 |              |
|   | 2   | Inditan RS           |                        |             | 2,44 g                 |              |
|   | 2   | Fortan DC            |                        |             | 2,44 g                 |              |
|   | 2   | Verde Luganil NG     |                        |             | 2,44 g                 |              |
|   |     |                      |                        |             | 60                     |              |
| Fixar   | 100 | Água                 | 50                     | 45          | 122 mL                 |              |
|   | 0,5 | Acido fórmico        |                        |             | 0,61 g                 |              |
|   | 1   | Acido fórmico        |                        |             | 1,22 g                 |              |
|   |     |                      |                        |             |                        |              |
| Despejar banho                                      |     |                      |                        |             |                        |              |
| Lavar   | 300 | Água                 | 50                     | 10          | 366 mL                 |              |
|   |     |                      |                        |             |                        |              |
| Despejar banho                                      |     |                      |                        |             |                        |              |
| Engordurar  | 150 | Água                 | 30                     | 45          | 183 mL                 |              |
|   | 1   | Indinol BE           | 50                     |             | 1,22 g                 |              |
|   | 5   | Indinol AC           |                        |             | 6,09 g                 |              |
|   | 2   | Indinol EAF          |                        |             | 2,44 g                 |              |
|   | 2   | Indinol MPC          |                        |             | 2,44 g                 |              |
| Fixar   | 0,5 | Acido fórmico        | 50                     | 30          | 0,61 g                 |              |
|   |     |                      |                        |             |                        |              |
| Despejar banho                                      |     |                      |                        |             |                        |              |
| Lavar   | 300 | Água                 | ambiente               | 10          | 366 mL                 |              |
|   |     |                      |                        |             |                        |              |
| Retirar a pele, Estirar, Secar ao ambiente, Amaciar |     |                      |                        |             |                        |              |

| <b>ISEP</b>   |          | <b>Compacto 1</b>    |                              |                    |                               |    |                 |
|---|----------|----------------------|------------------------------|--------------------|-------------------------------|----|-----------------|
| <b>Wet-blue bovino 1,4/1,6 mm</b>                   |          |                      |                              |                    | <b>Data:</b> 29/07/2015       |    |                 |
| <b>Identificação do ensaio: T2</b>                  |          |                      |                              |                    | <b>Reactor:</b> 2             |    |                 |
|   |          |                      |                              |                    | <b>Massa (gramas):</b> 122,84 |    |                 |
| <b>Operação</b>                                     | <b>%</b> | <b>Produto</b>       | <b>Temp<sup>a</sup> (°C)</b> | <b>Tempo (min)</b> | <b>Quantidade</b>             |    | <b>Controlo</b> |
| Lavar   | 300      | Agua                 | 35                           |                    | 369                           | mL |                 |
|   |          |                      |                              | 10                 |                               |    | pH =3,8/4,0     |
| Despejar banho                                      |          |                      |                              |                    |                               |    |                 |
| Neutralizar   | 50       | Agua                 | 30                           |                    | 61                            | mL |                 |
|   | 1        | Formiato de sódio    |                              |                    | 1,23                          | g  |                 |
|   | 0,5      | Bicarbonato de sódio |                              |                    | 0,61                          | g  |                 |
|   | 0,5      | Quimitan P           |                              |                    | 0,61                          | g  |                 |
|   |          |                      |                              |                    | 30                            |    |                 |
| Recurtir  | 6        | Eutanol HM50         | 30                           |                    | 7,37                          | g  |                 |
|   | 1        | Corilene HLG         |                              |                    | 1,23                          | g  |                 |
|   | 1,5      | Fortan SML           |                              |                    | 1,84                          | g  |                 |
|   | 1,5      | Fortan A40           |                              |                    | 1,84                          | g  |                 |
|   | 3        | Mimosa               |                              |                    | 3,69                          | g  |                 |
|   | 2        | Verde Luganil NG     |                              |                    | 2,46                          | g  |                 |
|   |          |                      |                              |                    | 90                            |    |                 |
| Fixar   | 100      | Agua                 | 50                           |                    | 123                           | mL |                 |
|   | 0,5      | Acido fórmico        |                              |                    | 0,61                          | g  |                 |
|   |          |                      |                              |                    |                               |    | pH =            |
| Engordurar  | 1        | Indinol BE           | 50                           |                    | 1,23                          | g  |                 |
|   | 5        | Indinol AC           |                              |                    | 6,14                          | g  |                 |
|   | 2        | Indinol EAF          |                              |                    | 2,46                          | g  |                 |
|   | 2        | Indinol MPC          |                              |                    | 2,46                          | g  |                 |
|   |          |                      |                              |                    | 45                            |    |                 |
| Fixar   | 1        | Acido fórmico        | 50                           |                    | 1,23                          | g  |                 |
|   |          |                      |                              |                    |                               |    | 30              |
| Despejar banho                                      |          |                      |                              |                    |                               |    |                 |
| Lavar   | 300      | Agua                 | ambiente                     |                    | 369                           | mL |                 |
|   |          |                      |                              |                    |                               |    | 10              |
| Retirar a pele, Estirar, Secar ao ambiente, Amaciar |          |                      |                              |                    |                               |    |                 |

| <b>ISEP</b>   |          | <b>Compacto 2</b>    |                                  |                        |                               |    |                 |
|---|----------|----------------------|----------------------------------|------------------------|-------------------------------|----|-----------------|
| <b>Wet-blue bovino 1,4/1,6 mm</b>                   |          |                      |                                  |                        | <b>Data:</b> 29/07/2015       |    |                 |
| <b>Identificação do ensaio: T3</b>                  |          |                      |                                  |                        | <b>Reactor:</b> 3             |    |                 |
|   |          |                      |                                  |                        | <b>Massa (gramas):</b> 121,08 |    |                 |
| <b>Operação</b>                                     | <b>%</b> | <b>Produto</b>       | <b>Temp<sup>a</sup><br/>(°C)</b> | <b>Tempo<br/>(min)</b> | <b>Quantidade</b>             |    | <b>Controlo</b> |
| Lavar   | 300      | Agua                 | 35                               |                        | 363                           | mL |                 |
|   |          |                      |                                  | 10                     |                               |    | pH = 3,8/4,0    |
| Despejar banho                                      |          |                      |                                  |                        |                               |    |                 |
| Neutralizar   | 50       | Agua                 | 30                               |                        | 61                            | mL |                 |
|   | 1        | Formiato de sódio    |                                  |                        | 1,21                          | g  |                 |
|   | 0,5      | Bicarbonato de sódio |                                  |                        | 0,61                          | g  |                 |
|   | 0,5      | Quimitan P           |                                  |                        | 0,61                          | g  |                 |
|   |          |                      |                                  |                        | 30                            |    |                 |
| Recurtir  | 6        | Eutanol HM50         | 30                               |                        | 7,26                          | g  |                 |
|   | 1        | Corilene HLG         |                                  |                        | 1,21                          | g  |                 |
|   | 1,5      | Fortan SML           |                                  |                        | 1,82                          | g  |                 |
|   | 1,5      | Fortan A40           |                                  |                        | 1,82                          | g  |                 |
|   | 3        | Mimosa               |                                  |                        | 3,63                          | g  |                 |
|   | 2        | Verde Luganil NG     |                                  |                        | 2,42                          | g  |                 |
|   |          |                      |                                  |                        | 180                           |    |                 |
| Fixar   | 100      | Agua                 | 50                               |                        | 121                           | mL |                 |
|   | 0,5      | Acido fórmico        |                                  |                        | 0,61                          | g  |                 |
|   |          |                      |                                  |                        |                               |    |                 |
| Engordurar  |          |                      |                                  |                        |                               |    |                 |
|   | 1        | Indinol BE           | 50                               |                        | 1,21                          | g  |                 |
|   | 5        | Indinol AC           |                                  |                        | 6,05                          | g  |                 |
|   | 2        | Indinol EAF          |                                  |                        | 2,42                          | g  |                 |
|   | 2        | Indinol MPC          |                                  |                        | 2,42                          | g  |                 |
|   |          |                      |                                  | 45                     |                               |    |                 |
| Fixar   | 1        | Acido fórmico        | 50                               |                        | 1,21                          | g  |                 |
|   |          |                      |                                  |                        |                               |    |                 |
| Despejar banho                                      |          |                      |                                  |                        |                               |    |                 |
| Lavar   | 300      | Agua                 | ambiente                         |                        | 363                           | mL |                 |
|   |          |                      |                                  |                        |                               |    |                 |
| Retirar a pele, Estirar, Secar ao ambiente, Amaciar |          |                      |                                  |                        |                               |    |                 |

## **Anexo E- Parâmetros determinados**

### **Determinação de Sulfuretos**

- ✓ Pipetar para uma matraz de 250 mL 10 mL de uma alíquota de solução padrão de Iodo.
- ✓ Adicionar um pouco de água de modo a fazer 20 mL
- ✓ De seguida, juntar 1 a 2 mL de HCl a 6 N
- ✓ Adicionar 5 mL de amostra (colocar a pipeta abaixo do nível para evitar o contacto com o ar).
- ✓ Se a cor de iodo desaparecer adicionar mais solução de padrão de iodo até que a cor reapareça. Senão titular imediatamente todo o iodo residual com a solução de Tiosulfato de Sódio, quando apresentar uma tonalidade amarela palha acrescentar umas gotas de cozimento de amido (indicador), até a viragem azul para incolor

### **Determinação da quantidade de crómio no banho**

- ✓ Filtrar o banho recolhido
- ✓ Preparação de uma solução da amostra de 1:2,5;
- ✓ Fazer uma toma da amostra de 25 mL para um matrás de 500 mL, adicionar 5 mL de Ácido Nítrico e 15 mL de mistura Ácida;
- ✓ Colocar um funil nos matrizes e levar a aquecer até o desaparecimento de fumos brancos;
- ✓ Quando desaparecerem os fumos brancos levar até à ebulição até a cor virar para amarelo alaranjado;
- ✓ Deixar arrefecer ao ar livre e depois em água fria
- ✓ Após frio adicionar 150 mL de água e algumas bolas de porcelana e deixar ferver 7 - 10 minutos, não mais;
- ✓ Depois de frio adicionar 1 a 2 g de Iodeto de Potássio e deixar repousar os matrizes no escuro aproximadamente 10 minutos;
- ✓ Titular com Tiosulfato de sódio até o aparecimento da cor amarelo palha;
- ✓ Adicionar 4 mL de cozimento de amido, ficando a solução azul escura
- ✓ Titular até ficar incolor.

## Determinação do pH

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

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

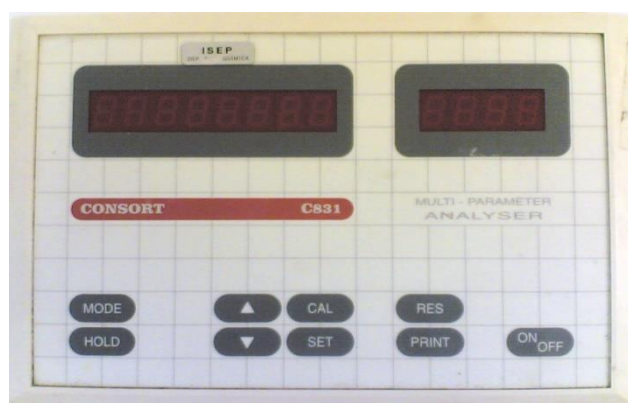


Figura A 1 – Medidor de pH ; Consort C831 Multi-parameter analyser

## Determinação de sólidos suspensos totais (SST)

- ✓ Colocar no equipamento de filtração (constituído por um funil de Buckner colocado num kitasato e ligado a uma bomba de vácuo), um filtro de fibra de vidro previamente tarado (seco a 102-103°C e arrefecido no excicador);
- ✓ Ligar a bomba de vácuo e molhar o filtro com um pouco de água desionizada;
- ✓ Homogeneizar muito bem a amostra e tomar um volume conveniente de modo que fique uma quantidade de sólidos suspensos entre 25 e 250 mg;
- ✓ g;
- ✓ Filtrar a amostra através do filtro;
- ✓ Lavar o filtro com três porções de 10 ml (aproximadamente) de água desionizada;
- ✓ Manter a aspiração durante três minutos
- ✓ Remover, com cuidado, o filtro do equipamento de filtração e coloca-lo num vidro de relógio;
- ✓ Levar à estufa, pelo menos uma hora a uma temperatura entre os 103-105°C;
- ✓ Deixar o filtro arrefecer num excicador;
- ✓ Pesar o filtro;
- ✓ Repetir o ciclo de secagem/arrefecimento/pesagem até obter um peso constante ou até que a diferença da pesagem seja inferior a 4% relativamente às anteriores ou de 0,5 mg.

### Cálculos:

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

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

$m_i$  – massa de papel de filtro inicial(g)

$V_a$  – volume da toma de amostra(mL)

## Determinação da Carência Química de Oxigénio (CQO) – Determinação colorimétrica

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

- Oxidante:  $K_2Cr_2O_7$
- reacção a  $150\text{ }^\circ\text{C}$
- Tempo de reacção: 2 horas
- meio ácido
- Presença de um catalisador ( $Ag^+$  - Sulfato de prata) <sup>[28]</sup>.

### Digestão da amostra

- ✓ Aquecer previamente o reactor, *Hach COD reader*, (a  $150^\circ\text{C}$ ), premindo duas vezes a tecla START;
- ✓ Pipetar 2,5 ml de amostra para o interior de um tubo de ensaio;
- ✓ Adicionar 3,5 ml de solução catalizadora de  $Ag_2SO_4$  e  $H_2SO_4$  e 1,5 de solução digestora de  $K_2CrO_7$ ,  $H_2SO_4$  e  $HgSO_4$ ;
- ✓ Homogeneizar;
  
- ✓ Fazer uma réplica da amostra;
- ✓ Fazer um branco substituindo o volume de amostra por água desionizada (ensaio em branco);
- ✓ Colocar os tubos no reactor;
- ✓ Digerir durante 2h;
- ✓ Findo este período de tempo, homogeneizar as amostras e deixar arrefecer até à temperatura ambiente.

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



Figura 0-1-Digestor da CQO; Hach COD Reader

Determinação da CQO das amostras:

- ✓ Seleccionar o programa da CQO no aparelho *Hach DR 3000* e carregar no ENTER;
- ✓ Seleccionar o comprimento de onda de 600 nm;
- ✓ Limpar o exterior do tubo de ensaios (branco) e colocar no adaptador e fazer o auto zero, premindo a tecla no ABS e ZERO;
- ✓ Colocar a amostra (fazer várias leituras, em várias posições do tubo);
- ✓ O valor da CQO=  $2489,4 \cdot \text{Absorvância}$  e a unidade é em  $\text{mgO}_2/\text{L}$ . Este valor é obtido tomando a média das leituras adequadas.



Figura 0-2-DR 2000

### **Determinação dos sólidos totais (ST)- Matéria volátil**

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

#### Cálculos:

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

## Anexo F- Tabelas correspondentes aos gráficos do processo do molho

Tabela 19-Conductividade lida ao longo do tempo para os diferentes ensaios

| Conductividade |       |       |       |       |       |       |       |       |
|----------------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|
| Tempo (min)    | 0     | 30    | 60    | 120   | 180   | 240   | 300   | 1440  |
| Ensaio 1       | 13,16 | 14,46 | 14,63 | 15,68 | 16,37 | 17,32 | 18,13 | 13,89 |
| Ensaio 1'      | 6,55  | 10,36 | 10,76 | 10,83 | 11,13 | 16,25 | 17,46 | 12,7  |
| Ensaio 2       | 10,15 | 11,23 | 13,23 | 13,42 | 13,84 | 14,21 | 15,03 | 15,63 |
| Ensaio 2'      | 10,77 | 11,78 | 13,98 | 14,06 | 14,28 | 15,03 | 16,18 | 17,38 |
| Ensaio 3       | 6,46  | 12,14 | 12,84 | 13,07 | 13,74 | 14,65 | 15,29 | 14,45 |
| Ensaio 3'      | 12,75 | 6,65  | 7,68  | 8,00  | 9,45  | 10,47 | 11,43 | 14,93 |
| Ensaio 4       | 11,94 | 12,59 | 12,90 | 13,51 | 14,25 | 14,65 | 16,85 | 15,95 |
| Ensaio 4'      | 11,26 | 12,75 | 13,57 | 13,61 | 14,13 | 15,85 | 16,02 | 15,89 |

Tabela 20-Peso lido ao longo do tempo para os diferentes ensaios

| Peso        |       |       |       |       |       |       |       |       |
|-------------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|
| Tempo (min) | 0     | 30    | 60    | 120   | 180   | 240   | 300   | 1440  |
| Ensaio 1    | 13,09 | 13,22 | 13,33 | 14,71 | 14,49 | 15,08 | 16,17 | 16,6  |
| Ensaio 1'   | 11,5  | 12,05 | 12,65 | 13,17 | 13,23 | 14,37 | 14,13 | 15,05 |
| Ensaio 2    | 13,02 | 13,81 | 14,22 | 15,20 | 15,53 | 15,9  | 16,72 | 17,39 |
| Ensaio 2'   | 13,08 | 13,77 | 13,88 | 14,30 | 15,28 | 15,6  | 16,24 | 16,58 |
| Ensaio 3    | 12,15 | 12,43 | 13,04 | 14,07 | 14,59 | 14,72 | 14,8  | 14,9  |
| Ensaio 3'   | 11,11 | 11,51 | 11,73 | 12,27 | 13,05 | 13,15 | 13,87 | 14,59 |
| Ensaio 4    | 12,05 | 12,92 | 13,20 | 13,35 | 14,6  | 15,11 | 14,13 | 14,7  |
| Ensaio 4'   | 13,1  | 13,42 | 13,26 | 13,62 | 13,62 | 14,16 | 13,75 | 14,98 |

Tabela 21-pH lido ao longo do tempo para os diferentes ensaios

| pH          |      |      |      |      |      |      |      |      |
|-------------|------|------|------|------|------|------|------|------|
| Tempo (min) | 0    | 30   | 60   | 120  | 180  | 240  | 300  | 1440 |
| Ensaio 1    | 9,39 | 9,33 | 8,93 | 9,09 | 8,74 | 8,58 | 8,67 | 7,12 |
| Ensaio 1'   | 9,06 | 9,00 | 8,56 | 8,60 | 8,32 | 8,27 | 8,37 | 4,51 |
| Ensaio 2    | 9,05 | 9,22 | 9,02 | 9,04 | 8,71 | 8,68 | 8,58 | 7,54 |
| Ensaio 2'   | 9,2  | 9,15 | 9,04 | 8,93 | 8,67 | 8,39 | 8,43 | 7,45 |
| Ensaio 3    | 9,12 | 9,26 | 9,10 | 8,98 | 8,74 | 8,44 | 8,5  | 7,61 |
| Ensaio 3'   | 9,17 | 9,24 | 9,01 | 8,84 | 8,67 | 8,47 | 8,34 | 7,48 |
| Ensaio 4    | 9,14 | 9,30 | 9,17 | 8,47 | 8,66 | 8,61 | 8,55 | 7,69 |
| Ensaio 4'   | 9,09 | 9,26 | 9,07 | 8,86 | 8,74 | 8,44 | 8,23 | 7,55 |

Tabela 22-Resultados da % de Peso

| % Peso      |    |     |        |        |        |     |      |
|-------------|----|-----|--------|--------|--------|-----|------|
| Tempo (min) | 30 | 60  | 120,00 | 180,00 | 240,00 | 300 | 1440 |
| Ensaio 1    | 1% | 2%  | 12%    | 11%    | 15%    | 24% | 27%  |
| Ensaio 1'   | 5% | 10% | 15%    | 15%    | 25%    | 23% | 31%  |
| Ensaio 2    | 6% | 9%  | 17%    | 19%    | 22%    | 28% | 34%  |
| Ensaio 2'   | 5% | 6%  | 9%     | 17%    | 19%    | 24% | 27%  |
| Ensaio 3    | 2% | 7%  | 16%    | 20%    | 21%    | 22% | 23%  |
| Ensaio 3'   | 4% | 6%  | 10%    | 17%    | 18%    | 25% | 31%  |
| Ensaio 4    | 7% | 10% | 11%    | 21%    | 25%    | 17% | 22%  |
| Ensaio 4'   | 2% | 1%  | 4%     | 4%     | 8%     | 5%  | 14%  |

Tabela 23-Evolução do peso ao longo do tempo

| Peso        |        |        |        |        |        |        |        |
|-------------|--------|--------|--------|--------|--------|--------|--------|
| Tempo (min) | 0      | 30     | 60     | 120    | 180    | 240    | 1440   |
| Ensaio 1    | 107,30 | 113,82 | 120,87 | 125,44 | 133,30 | 139,08 | 159,57 |
| Ensaio 2    | 103,39 | 110,12 | 118,28 | 118,33 | 120,61 | 126,13 | 163,98 |

Tabela 24-% de peso

| % peso   |    |     |     |     |     |     |
|----------|----|-----|-----|-----|-----|-----|
| Ensaio   | 6% | 13% | 17% | 24% | 30% | 49% |
| Ensaio 1 | 6% | 13% | 17% | 24% | 30% | 49% |
| Ensaio 2 | 7% | 14% | 14% | 17% | 22% | 59% |

Tabela 25-Evolução da condutividade ao longo do tempo

| Condutividade |       |       |       |       |       |       |        |
|---------------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|--------|
| Tempo (min)   | 0     | 30    | 60    | 120   | 180   | 240   | 1440   |
| Ensaio 1      | 14,75 | 11,11 | 16,87 | 32,75 | 36,00 | 42,50 | 100,50 |
| Ensaio 2      | 9,50  | 8,57  | 13,09 | 17,16 | 28,75 | 35,75 | 68,00  |

Tabela 26-% da condutividade

| % condutividade |     |      |      |      |      |
|-----------------|-----|------|------|------|------|
| Ensaio          | 52% | 195% | 224% | 283% | 805% |
| Ensaio 1        | 52% | 195% | 224% | 283% | 805% |
| Ensaio 2        | 53% | 100% | 235% | 317% | 693% |

Tabela 27-Evolução da condutividade ao longo do tempo

| Condutividade |       |      |       |       |       |       |
|---------------|-------|------|-------|-------|-------|-------|
| Tempo (min)   | 0     | 30   | 60    | 120   | 180   | 240   |
| Ensaio 1      | 30,00 | 9,38 | 14,13 | 19,02 | 35,50 | 35,50 |
| Ensaio 2      | 28,00 | 9,71 | 15,34 | 19,86 | 30,00 | 36,25 |

Tabela 28- Evolução do peso ao longo do tempo.

| Tempo (min) | Peso   |        |        |        |        |        |
|-------------|--------|--------|--------|--------|--------|--------|
|             | 0      | 30     | 60     | 120    | 180    | 240    |
| Ensaio 1    | 102,79 | 116,66 | 123,92 | 137,03 | 145,95 | 154,13 |
| Ensaio 2    | 102,21 | 110,62 | 134,65 | 142,14 | 163,58 | 159,68 |

Tabela 29-Resultados dos parâmetros de CQO e SST.

| Ensaio | CQO (mg/L) | SST(mg/L) |
|--------|------------|-----------|
| 1      | 14900      | 5.75      |
| 2      | 13629      | 4.62      |