



UNIVERSIDADE FEDERAL DO RIO GRANDE
DO SUL
ESCOLA DE ENGENHARIA
DEPARTAMENTO DE ENGENHARIA QUÍMICA
ENG07053 - TRABALHO DE DIPLOMAÇÃO EM
ENGENHARIA QUÍMICA



Influência do Pré-curtimento da Pele para Curtimento Vegetal

Autor: Guillermo Soares Macedo Lopes

Orientador: Professora Dr. Mariliz Gutterres Soares

Co-orientador: MSc. Jaqueline Benvenuti

Porto Alegre, dezembro de 2016

Agradecimentos

Foi um longo caminho a percorrer, uma década até chegar este momento, foram tantas as pessoas pelas quais cruzei, com as quais aprendi, espelhei-me e inspirei-me. Porém algumas, de uma forma ou outra, acabaram marcando um pouco mais essa trajetória.

À minha avó, Marlene Lapis Lopes, agradeço por ter sido essa figura que és, por ter apoiado e acreditado na minha pessoa, em momentos que nem mesmo eu acreditava.

Ao meu filho, Bernardo W. Lopes, que virou a ser uma fonte de inspiração sem igual, da qual me faz querer ser um exemplo não apenas a ele, e sim, a mim mesmo.

À Diana Maria Cubillos Arcila, por seu amor, carinho e um incentivo tal que fez-me retornar ao caminho dos estudos nesta reta final, quando ninguém mais pôde ou conseguiu.

Aos colegas da Petrobras, por me ajudarem com tantas permutas e trocas de horários para que eu pudesse ir na maioria das aulas e provas.

Aos professores da UFRGS por todos os seus ensinamentos e, principalmente, a professora Mariliz Gutterres por sua orientação e paciência comigo.

À minha co-orientadora Jaqueline Benvenuti, por todo esforço, paciência, ajuda e dedicação.

“Veni, vidi, vici”
(Júlio Cesar)

Resumo

O couro acabado, que é consumido pelo mundo, em sua maior parte é curtido com cromo. Devido aos problemas ambientais relacionados a este metal, outros métodos de curtimento vem sendo explorados. Uma boa alternativa ao cromo é o curtimento utilizando extratos vegetais (taninos). Entretanto, as propriedades atingidas com o uso de taninos, o tempo do processo de curtimento e a elevada quantidade de curtente necessária para estabilização da pele influenciam muito na escolha por este tipo de curtimento. Para reverter isso e elevar o seu uso, inúmeros reagentes são utilizados para favorecer o atravessamento do tanino na pele e/ou adicionar algumas propriedades ao couro. Neste trabalho foi verificado o uso de um glutaraldeído e de um tanino sintético fenólico como agentes pré-curtentes, verificando a influência do condicionamento da pele na penetração do tanino vegetal durante o curtimento. Após diversos ensaios físico-mecânicos nas amostras de couro curtidas, foi possível verificar diferenças nas propriedades dos couros condicionados com os produtos pré-curtentes. A maior diferença foi na maciez, onde o couro pré-curtido com glutaraldeído apresentou uma resistência à flexão menor que o pré-curtido com tanino sintético fenólico. O uso de pré-curtente mostrou-se eficaz para o aumento da temperatura de retração e da difusão do tanino vegetal na pele. Já a estabilidade à luz diminuiu com o uso dos pré-curtentes.

Lista de Figuras

FIGURA 1 – ESTRUTURA DA PELE BOVINA.....	4
FIGURA 2 – FLUXOGRAMA DE PROCESSAMENTO DO COURO.....	5
FIGURA 3 – LIGAÇÕES CRUZADAS DO COLÁGENO COM OS PRODUTOS CURTENTES: (A) TANINO VEGETAL, (B) CROMO, (C) GLUTARALDEÍDO E (D) TANINO SINTÉTICO	8
FIGURA 4 – CONJUNTO DE FULÕES DE BANCADA	19
FIGURA 5 – LOCAIS DA MEDIÇÃO DE ESPESSURA	20
FIGURA 6 – PADRÃO L*A*B*	22
FIGURA 7 – CORTE TRANSVERSAL DA PELE APÓS CURTIMENTO SEM PRÉ-CURTENTE CONDICIONADA COM 2% DE SAL.....	25
FIGURA 8 – ATRAVESSAMENTO DO TANINO VEGETAL NA PELE CONDICIONADA.....	26
FIGURA 9 – ATRAVESSAMENTO DO TANINO VEGETAL	27
FIGURA 10 – ATRAVESSAMENTO DO TANINO VEGETAL NA PELE CONDICIONADA COM TANINO SINTÉTICO FENÓLICO	27
FIGURA 11 – ATRAVESSAMENTO DO TANINO VEGETAL NA PELE CONDICIONADA COM GLUTARALDEÍDO	28
FIGURA 12 – ATRAVESSAMENTO DO TANINO VEGETAL AO FINAL DO CURTIMENTO.....	29
FIGURA 13 – AMOSTRAS CURTIDAS EXPOSTAS À LUZ UV.....	31

Lista de Tabelas

TABELA 1 – TEMPERATURAS DE RETRAÇÃO DO COURO PARA DIFERENTES CURTENTES.....	13
TABELA 2 - FORMULAÇÃO SEM ADIÇÃO DE PRÉ-CURTENTE	18
TABELA 3 – FORMULAÇÃO COMPLETA PRÉ-CURTIMENTO E CURTIMENTO VEGETAL.....	19
TABELA 4 – TEMPERATURA DE RETRAÇÃO DOS COUROS AO FINAL DO CURTIMENTO	30
TABELA 5 – RIGIDEZ À FLEXÃO	30
TABELA 6 – DADOS COLETADOS DO COLORÍMETRO.....	32
TABELA 7 – DIFERENÇAS COLORIMÉTRICAS CIELAB	32

Lista de Abreviaturas e Siglas

GLU – Glutaraldeído

SAL – Cloreto de sódio (NaCl)

T_{Ret} – Temperatura de Retração

TSF – Tanino Sintético Fenólico

UV – Ultravioleta

Sumário

AGRADECIMENTOS	III
RESUMO	VII
LISTA DE FIGURAS.....	IX
LISTA DE TABELAS	XI
LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS.....	XIII
SUMÁRIO	XV
1 INTRODUÇÃO.....	1
2 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	3
2.1 PELE	3
2.2 TRANSFORMAÇÃO DA PELE EM COURO.....	5
2.2.1 <i>Ribeira</i>	6
2.2.2 <i>Curtimento</i>	7
2.3 TANINO VEGETAL	9
2.4 PRÉ-CURTENTES.....	11
2.4.1 Tanino sintético.....	11
2.4.2 Aldeído.....	12
2.5 TESTES FÍSICO-MECÂNICOS EM COUROS.....	12
2.6 DESENVOLVIMENTOS DO CURTIMENTO VEGETAL.....	13
3 MATERIAIS E MÉTODOS	17
3.1 ENSAIOS DE CURTIMENTO	17
3.2 CONTROLES ANALÍTICOS.....	19
3.2.1 <i>Atravessamento do tanino</i>	20
3.2.2 <i>Espessura</i>	20
3.2.3 <i>Cor e estabilidade à luz</i>	21
3.2.4 <i>Estabilidade hidrotérmica</i>	22
3.2.5 <i>Rigidez à flexão</i>	23
4 RESULTADOS	25
5 CONCLUSÕES E TRABALHOS FUTUROS	35
6 REFERÊNCIAS.....	37

1 Introdução

O couro é um artigo nobre, proveniente da pele, e possui uma ampla gama de aplicações na indústria contemporânea. Suas propriedades únicas, tais como estabilidade a certas condições climáticas, alta durabilidade, um bom nível de impermeabilidade ou, até mesmo, exposição a produtos químicos, são altamente desejadas. Seu uso, desde revestimentos automotivos à artigos de uso pessoal, depende dessas qualidades finais que são adquiridas através de modificações químicas nas cadeias proteicas da pele e outros tratamentos (TEGTMEYER; RABE, 2014). A principal modificação se dá pelo uso de produtos curtentes com a capacidade de estabilizar as peles, química e fisicamente, tornando-as um material imputrescível, com boa resistência, maleável e versátil.

Existem diversos produtos curtentes no mercado, sendo os sais de cromo os mais utilizados. Todavia, há uma gama de curtentes que visam atribuir diferentes características ao couro. Estão entre eles os taninos vegetais, que são extratos retirados de plantas com características curtentes e de composição química polifenólica. Devido a sua natureza, podem ser inclusive modificados quimicamente ou utilizados com auxílio de outros agentes a fim de facilitar o curtimento e/ou agregar propriedades distintas ao couro final.

O curtimento vegetal é, em geral, um processo mais longo que os demais tipos de curtimento. Para diminuir o tempo ou melhorar o atravessamento dos taninos na pele, produtos químicos auxiliares podem ser utilizados numa etapa denominada pré-curtimento.

Neste trabalho foi avaliado o efeito do condicionamento das peles com diferentes tratamentos de pré-curtimento. Estes tratamentos foram realizados na presença de um tanino sintético fenólico ou um aldeído ou um curtimento onde, em seu condicionamento, não foi adicionado um pré-curtente às peles. Os tratamentos foram comparados com o objetivo de avaliar o desempenho dos diferentes pré-curtentes no atravessamento de um tanino vegetal de acácia no curtimento de uma pele. Foram avaliadas também as características físico-mecânicas de temperatura de retração, maciez, cor e estabilidade à luz.

2 Revisão Bibliográfica

Neste capítulo é feita a revisão bibliográfica sobre a estrutura da pele, matéria-prima da indústria do couro, com a apresentação das etapas do processamento que transforma pele em couro, assim como alguns dos produtos utilizados para este fim. É dada ênfase à etapa de curtimento da pele animal, por ser o foco deste trabalho de conclusão.

2.1 Pele

A pele dos animais quanto à sua estrutura histológica é largamente conhecida, mesmo que ainda contenha algumas peculiaridades a serem avaliadas para diferentes tipos de pele. Estas diferenças são fortemente encontradas de acordo com a raça e espécie do animal (GUTTERRES, 2008).

A principal função da pele é regular a temperatura do corpo do animal, além de evitar agentes agressivos ao corpo, a exemplos de bactérias e fungos. Sendo assim, a pele pode apresentar defeitos e marcas diversas, seja os que surgem ao longo da vida do animal, defeitos próprios do esfolamento ou causados por má conservação (ARRIBA, 2005). Um dos maiores motivos para a falta de conformidade na indústria coureira é exatamente os defeitos da matéria-prima, a pele (BLC, 2012). Os principais causadores do desperdício em couros bovinos são os defeitos como marcas de carrapatos, berne, riscos cicatrizados, riscos abertos, cortes de faca, má conservação, furos e, principalmente, as marcas de fogo (ARRIBA, 2005).

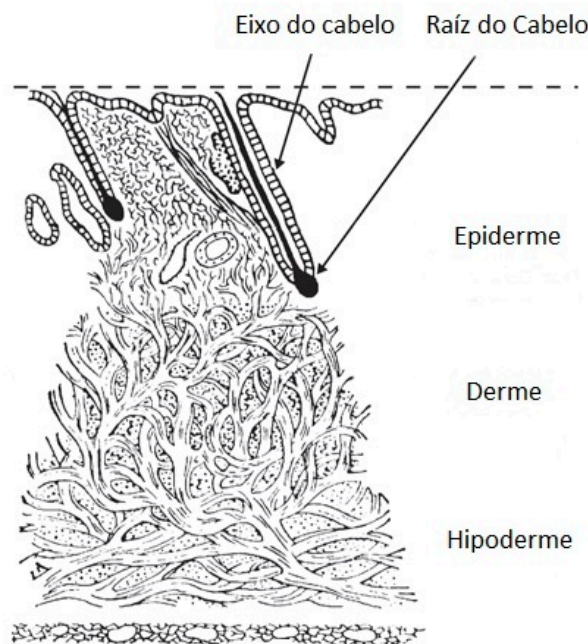
As peles dos mamíferos são subdivididas em três camadas: a epiderme, a derme e a hipoderme. Cada uma dessas camadas possui características e funções distintas para o ser vivo. Uma ilustração da estrutura da pele pode ser visualizada na Figura 1 (GUTTERRES, 2008).

A epiderme é a camada mais externa da pele, a barreira entre o animal e o seu ambiente. Nos estágios iniciais de processamento do couro, quando o pelo é removido da pele, a epiderme também é removida. A eficiência neste processo é primordial para a qualidade do couro e, portanto, a presença de epiderme residual pode levar a falhas no

couro. Sua presença é facilmente diagnosticada por inspeção em um microscópio óptico (COVINGTON, 2011).

A derme é a camada intermediária da pele e também pode ser chamada de córium. É esta a camada utilizada para transformar a pele em couro. Nela podem-se ver duas subcamadas denominadas papilar e reticular. A camada papilar (mais externa) é formada por fibras bastante finas e densas chamadas de “flor”, localizada logo abaixo da epiderme. A camada reticular (abaixo da camada papilar) é composta por um conjunto de fibras mais espaçadas e grossas. Dentre a composição proteica da derme, 94-95% das proteínas totais encontradas nela é colágeno, 1% de elastina, 1-2% queratina e o restante são proteínas não fibrosas. Além dos 33% do total de proteínas encontradas na derme, tem-se 60-64% de água e o restante são outras substâncias (BAYER, 1987; GUTTERRES, 2008).

Figura 1 – Estrutura da pele bovina



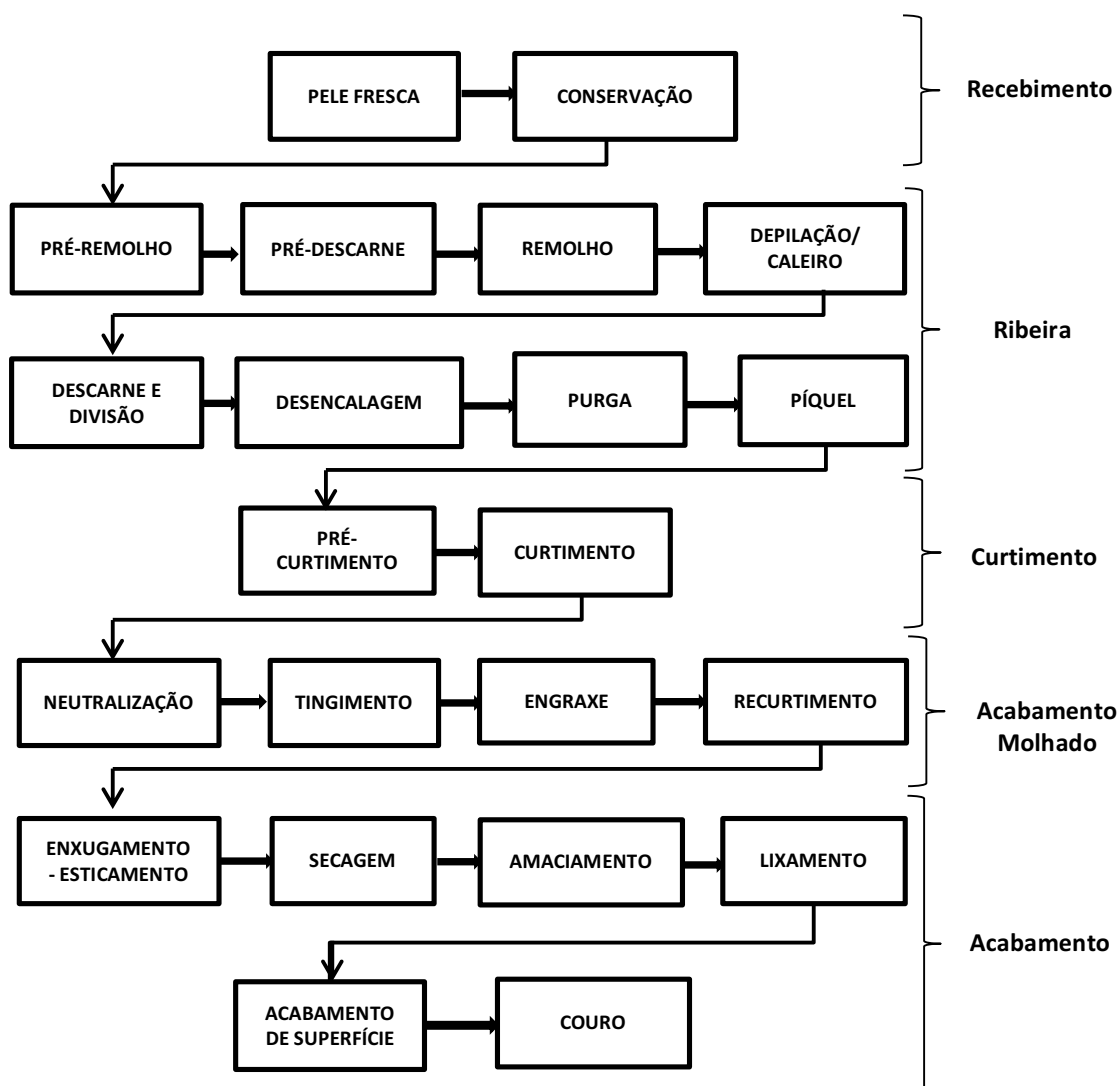
Fonte: <https://www.satira.co.uk> (novembro – 2016)

A hipoderme é eliminada no início do processamento da pele, quando se removem todos os seus constituintes, tais como: vasos sanguíneos, músculos, nervos, tecido adiposo e conectivo (PRIEBE; GUTTERRES, 2006).

2.2 Transformação da pele em couro

A fabricação de couro consiste em transformar a pele de um animal em um bem durável, manufaturado e de degradação extremamente lenta. O processo de transformação da pele em couro está esquematizado na Figura 2. Estas etapas podem ser agrupadas da seguinte maneira: ribeira, curtimento, acabamento molhado e acabamento (AQUIM, 2009).

Figura 2 – Fluxograma de processamento do couro



Fonte: O autor

2.2.1 *Ribeira*

As operações de ribeira são aquelas que englobam desde o recebimento da pele até a etapa que antecede o curtimento. As peles chegam ao curtume geralmente conservadas em sal e são classificadas e pesadas. Inicia-se o processo com as etapas de pré-remolho e pré-descarne.

O pré-remolho antecede o pré-descarne e serve para preparar a pele para a remoção do sal e reposição de água da pele. Já o pré-descarne tem a função de remover, mecanicamente, a carnaça da pele. Isso é feito cortando a camada inferior desta, que contém gorduras e fibras, além de eventuais restos de carne do animal. Na sequência, a pele passa pela etapa de remolho. Além de repor a água perdida, reforçar o colágeno e ajudar na limpeza da pele, removendo sujidades ainda aderidas em seus pelos, serve para extrair proteínas e materiais interfibrilares (MELLA, 2013).

A pele recebe então tratamento com alguns produtos químicos, tais como cal e sulfeto de sódio para que sejam removidos os pelos e o sistema epidérmico. Esta operação é chamada de depilação e caleiro. Após, a pele segue para máquinas de descarne e divisão para retirar os resíduos ainda aderidos à pele e dividi-la em duas camadas distintas, a flor e a raspa. A primeira é a camada superficial com parte da camada reticular, enquanto a segunda é a sobra da camada reticular (AGUSTINI, 2014).

Após, a pele passa pela etapa de desencalagem onde são utilizados ácidos orgânicos fracos, sais amoniacais ou outros agentes para remover substâncias alcalinas da etapa de caleiro, ocorrendo assim a reversão do inchamento da pele. A próxima etapa, chamada de purga, é um tratamento com enzimas para deixar a flor fina e sedosa fazendo a limpeza da pele de maneira que ocorra a remoção das gorduras, bulbos pilosos, e qualquer resíduo de queratina ainda existente. A seguir a pele passa pelo píquel que consiste de um tratamento salino-ácido. Durante o píquel são preparadas as fibras colágenas para uma penetração mais fácil dos agentes curtentes (SOUZA, 2010; HOINACKI, 1978).

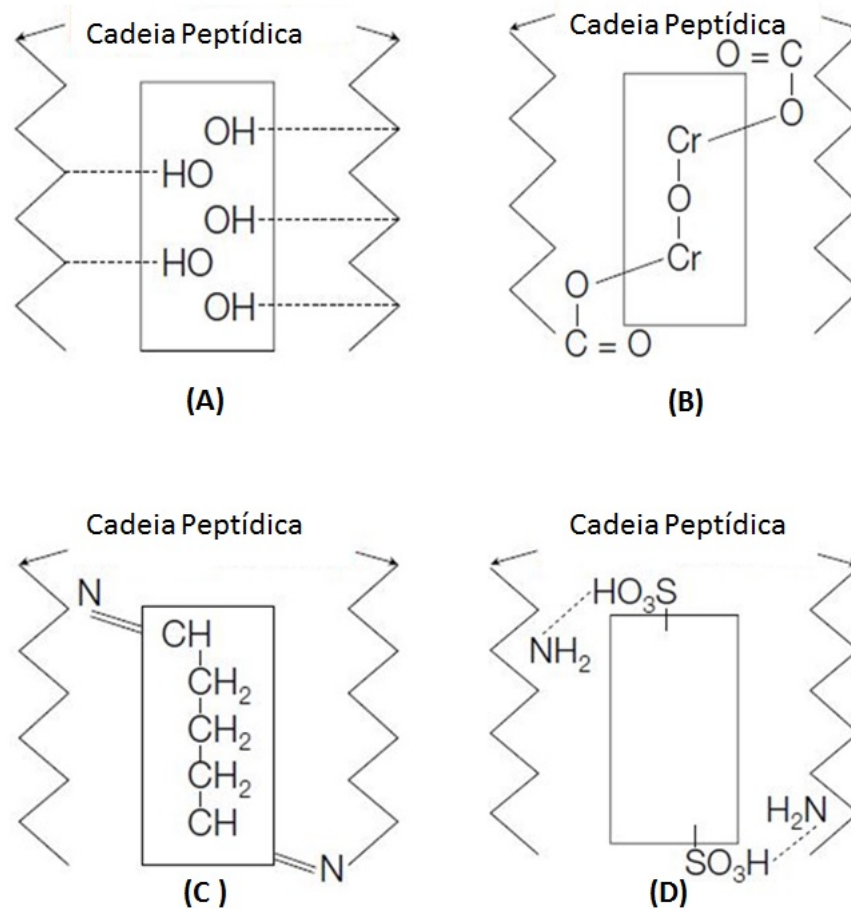
2.2.2 Curtimento

Curtimento, no sentido mais amplo, é o tratamento do tecido de fibras de proteína (colágeno) da pele, que conduz a uma estabilização do material. Esta estabilização é um aumento na sua resistência contra a água e leva a um inchamento restrito. Ao ganhar uma resistência contra água o material curtido não poderá mais sofrer alterações que ocorrem em meio aquoso, tais como: putrefação ou inchamento (HEIDEMANN, 1993).

O processo de curtimento é conduzido em duas etapas: difusão e fixação do curtente. A força motriz que gera a difusão na pele é a alta concentração de curtente no banho. Esse excesso de curtente gera uma diferença de concentração, criando então a pressão necessária sobre a superfície da pele para que ocorra a difusão. Isso significa que a velocidade de difusão cai ao longo do tempo em função do decaimento da oferta de curtente. Qualquer material de couro no qual não tenha havido uma boa penetração de curtente apresentará problemas pelo curtimento deficiente. A difusão é a condição prévia para que ocorra o curtimento em toda a profundidade do couro (HEIDEMANN, 1993).

A fixação do curtente ocorre através da ligação dos agentes com o colágeno. Os grupos carboxílicos e/ou amínicos do colágeno formam ligações cruzadas (*crosslinkages*) com os curtentes entre suas fibras (AGUSTINI, 2014), dependendo de qual é o agente curtente, a ligação cruzada é efetivada de uma maneira diferente. Conforme a Figura 3, a ligação cruzada indicada em (a) é típica de uma que ocorre entre o colágeno e os taninos vegetais, através de ligações de hidrogênio. Curtimento mineral com uso do cromo tem ligações coordenadas utilizando os grupos ácidos (COOH) do colágeno (b). Em (c) e (d) as ligações cruzadas ocorrem utilizando os grupos NH₂ do colágeno, onde o primeiro exemplifica o uso do glutaraldeído realizando ligações covalentes, enquanto o segundo, tanino sintético, faz ligações do tipo iônicas (BASF, 2004).

Figura 3 – Ligações cruzadas do colágeno com os produtos curtentes: (a) tanino vegetal, (b) cromo, (c) glutaraldeído e (d) tanino sintético



Fonte: Adaptado de BASF (2004)

O processo de curtimento pode ser antecedido por uma etapa de pré-curtimento, ou condicionamento, e este é sempre empregado para o caso de curtimento vegetal. Este processo visa preparar a pele para deixá-la mais suscetível à difusão e a fixação dos curtentes, evitando que o curtimento ocorra apenas externamente em sua superfície (HOINACKI; MOREIRA; KIEFER, 1994).

Há diversas classes de produtos curtentes com diferentes habilidades para penetrar a pele e atribuir propriedades ao couro. De uma forma geral, quanto mais uniforme for a distribuição dos curtentes na pele, melhor (FUCK, 2008). Os produtos curtentes geralmente utilizados são de origem mineral, tais como aldeídos, sais de cromo, alumínio ou zircônio, ou então de origem vegetal, a exemplo do tanino vegetal. Dependendo das propriedades do couro desejado, é possível combinar mais de um tipo de curtente para atingir o resultado esperado (BASF, 2004).

Dentre os produtos curtentes, é amplamente utilizado o cromo e os couros obtidos são chamados de *wet blue*. Entre as propriedades destes couros destacam-se sua alta estabilidade térmica (sofrendo retração apenas em temperaturas superiores a 100 °C em meio aquoso), tingimento e acabamento com cores brilhantes, boa estabilidade à luz e propriedades físicas como resistência à flexão, elasticidade e maciez, que fazem do couro *wet blue* um produto versátil (GUTTERRES; MELLA, 2015).

Os curtimentos realizados com tanino vegetal, de forma geral, provêm um material com menor temperatura de retração, menos flexibilidade e de tonalidades castanhas (característica dos taninos vegetais) (GUTTERRES; MELLA, 2015). Um dos fatores que contribuem para os couros adquirirem uma maior rigidez é que existem tanto substâncias curtentes como não curtentes nos taninos vegetais (GUTTERRES, 2007). A produção de solas de sapato é um exemplo de onde podem ser empregados, devido à alta dureza e resistência mecânica (ALMEIDA, 2011).

Segundo Calciolari et al. (2013), as vantagens existentes no emprego do tanino vegetal são: melhorias no tratamento de efluentes, resíduos mais biodegradáveis, utilização dos resíduos na agricultura, água residuária e lodo livre de cromo, além de pó de serragem provenientes do lixamento e rebaixamento também isentos de cromo.

2.3 Tanino vegetal

Taninos são compostos polifenólicos de origem vegetal com massa molecular entre 500 e 3000 Da. O termo é amplamente usado para designar compostos com grupos hidroxilas (OH⁻), carboxila (COOH⁻) ou outros capazes de fazer ligações complexas com proteínas estabilizando as ligações cruzadas podendo, inclusive, precipitar as proteínas devido à suas altas massas moleculares (HASLAM, 1988).

Os taninos são extraídos a partir de materiais vegetais que contêm concentrações comercialmente viáveis para a produção industrial: isto pode ser feito com água ou solventes orgânicos. Os taninos contêm compostos polifenólicos e são de dois tipos: curtentes e não-curtentes. Enquanto os não-curtentes apresentam uma fração de massa molecular mais baixa, os curtentes apresentam um tamanho moderado e grande. Sua função depende primariamente da hidroxila fenólica (OH⁻) contida para promover

adstringência. Baixas massas moleculares nos componentes causam uma baixa adstringência, enquanto que altas massas moleculares impedem a penetração na pele (COVINGTON, 2011).

Os taninos curtentes ainda podem ser classificados em dois grupos: os hidrolisáveis e os condensados. Os hidrolisáveis, também conhecidos como pirogálicos, formam glicose e ácido gálico ou ácido elágico após a hidrólise. Já os taninos condensados ou catequínicos, não se hidrolisam, todavia, sofrem oxidação e polimerização tendo como produto taninos que são insolúveis (NAZIR, 2007).

Um processo que pode ser utilizado para modificar quimicamente os taninos vegetais é a sulfitação com uso de bissulfito, que previne a oxidação e mantém uma solução com coloração leve devido a uma manutenção de meio redutor. A adição de bissulfito melhora a penetração de taninos na pele, assim como ajuda a dissolver maiores quantidades de insolúveis, aquecendo a solução (HEIDEMANN, 1993).

O couro resultante do curtimento vegetal pode ter um teor de tanino final de 50 a 95% em massa em relação ao teor de proteína (chamado grau de curtimento). Um dos resultados de ter uma lenta penetração, devido a estas moléculas serem grandes, é que a saturação da pele leva muito mais tempo e com maiores quantidades destes curtentes do que com outros que são realizados por moléculas menores (HEIDEMANN, 1993).

Por possuírem quantidades de polifenóis diferentes de um tipo de extrato vegetal a outro, isto é que faz com que haja tanta divergência entre o poder curtente dos taninos, uma vez que essa substância é a responsável pelo efeito curtente (PAIVA, 2011). Segundo Heidemann (1993), as proteínas da superfície da pele reagem rapidamente com os taninos causando uma constrição nela, o que dificulta a difusão de tanino. Esse efeito é chamado de adstringência do tanino.

Durante essa etapa, os insolúveis estão depositados na superfície enquanto os não-curtentes, de maneira lenta e gradual, vão penetrando a pele até esgotarem-se e, daí então, os curtentes começam a penetrar (RITTERBUSCH, 2015). A fixação segue com as ligações de hidrogênio, que ocorrem entre as hidroxilas (OH^-) contidas nos fenóis e os oxigênios dos grupos carbonilas ($\text{C}=\text{O}$) no colágeno. De maneira análoga ocorrem essas ligações também entre os grupos aminos do colágeno com os grupos fenóis (COVINGTON, 1997, 2011).

Taninos naturais contêm certo percentual de sais, açúcares e outros compostos moleculares que não são capazes de ligar-se com a pele. Normalmente as soluções de taninos ricas nessas substâncias não-curtentes diminuem consideravelmente seu poder curtente. Essas soluções são utilizadas como pré-curtentes ou nos primeiros banhos de curtimento, vindo daí a “regra de ouro” do curtimento: iniciar os curtimentos com baixas concentrações e altos percentuais de não-curtentes e termina-los com altas concentrações de soluções curtentes (HEIDEMANN, 1993).

2.4 Pré-curtentes

Os pré-curtentes são reagentes utilizados para facilitar o processo de difusão dos curtentes ou para ajudar em outras propriedades na etapa do curtimento. Eles podem auxiliar o curtimento de inúmeras maneiras, dentre elas estão: auxiliar a solubilidade do curtente para que este atue de forma mais rápida, diminuir a adstringência da pele favorecendo a difusão, prevenir a oxidação mantendo a coloração da pele clara, ajudar a proteger das manchas escuras de ferro (COVINGTON, 2011). Há diversos tipos de pré-curtentes, como os taninos sintéticos fenólicos e aldeídicos, classes selecionadas para o estudo comparativo neste trabalho.

2.4.1 Tanino sintético

Os taninos sintéticos (ou sintanos) pertencem a um leque de agentes curtentes. Os de origem fenólica são normalmente baseados no ácido fenol sulfônico condensado com aldeídos ou com dihidroxi-difenil-sulfona. Em geral contém radicais hidroxila (OH^-) e/ou sulfitos (HSO_3^-), por isso alguns de seus princípios gerais podem ser derivados desses grupos (COVINGTON, 2011; HEIDEMANN, 1993).

As propriedades do sintanos dependem da natureza dos precursores monoméricos. Além disso, a forma como se dão as ligações cruzadas (*crosslinkages*) pode ter efeito sobre propriedades do couro. A resistência à luz, por exemplo, é uma propriedade que depende da capacidade das unidades aromáticas interagirem para criar cor (COVINGTON, 2011).

2.4.2 Aldeído

Diferentemente dos curtentes vegetais, que fazem suas ligações cruzadas com ligações de hidrogênio, a base das ligações que farão os aldeídos serão as ligações covalentes (que são mais fracas que as ligações de hidrogênio). E segundo Heidemann (1993) e Covington (2011), os curtimentos com aldeídos são fortemente dependentes do pH, onde os meios levemente alcalinos favorecem a reação.

O curtimento de couro usando aldeído não é capaz de provocar uma penetração tão profunda ou curtir por completo para dar a gama de propriedades do couro vendido no mercado. Isso também é válido para o uso do glutaraldeído, que é um composto do tipo aldeído com a melhor capacidade de curtimento conhecido. O glutaraldeído é normalmente usado para modificar e estabilizar as proteínas, além de curti-las (HEIDEMANN, 1993).

Peles curtidas com glutaraldeído dão couros com boa maciez, porosos, tem bom enchimento e apresentam coloração amarelada. Experimentos realizados comprovam que mesmo usando grandes quantidades de glutaraldeído, não é possível fazer uma reação completa com o colágeno (COVINGTON, 2011; HEIDEMANN, 1993).

2.5 Testes físico-mecânicos em couros

Para atender as exigências de mercado e manter um padrão de qualidade para os diferentes couros comercializados, existem diversos métodos de verificar suas propriedades. Dependendo do destino do couro (calçados, móveis, automotivo, etc) suas qualidades passam por ensaios físico-mecânicos para averiguação destes (JACINTO, 1996).

Quando um material (pele) é aquecido, chega uma temperatura em que ocorre o encolhimento deste, esta é a chamada temperatura de retração. Esta medida pode ser utilizada como um parâmetro no controle do processo de curtimento (RITTERBUSCH et al., 2014). Uma referência média das temperaturas de retração em couros de acordo com o curtente utilizado é apresentada na Tabela 1.

Tabela 1 – Temperaturas de retração do couro para diferentes curtentes

Curtente	Temperatura Retração (°C)
Cromo (III)	100 - 120
Zircônio (IV)	80 - 85
Aldeído	75 - 85
Sintans Fenólicos	70 - 85
Alumínio	65 - 75
Resinas, polímeros	65 - 75
Tanino Vegetal	70 - 85

Fonte: Adaptado de RITTERBUSCH et al. (2014)

A solidez à luz é um requisito também importante no couro. Com o uso de taninos vegetais no curtimento tem-se um agravamento nesta propriedade do couro (MOREIRA; TEIXEIRA, 2003). Quando isso ocorre, os couros expostos à luz tendem a se tornar mais opacos que os com boa resistência. Quando utilizados taninos vegetais, é comum ter aditivos na fase de recurtimento para estabilizar a solidez à luz do couro (RITTERBUSCH et al., 2014).

Segundo FILHO (2006) a resistência à flexão é uma propriedade importante a considerar na indústria do couro, pois todos artefatos acabam sofrendo “dobras” em suas manipulações quando no produto acabado, tais como calçados, bolsas, malas, casacos, cintos, etc. Com a resistência a flexão é possível medir a maciez do couro. A maciez está profundamente ligada ao tipo de pele utilizado e aos processos do curtimento e engraxe (RITTERBUSCH et al., 2014).

2.6 Desenvolvimentos do curtimento vegetal

O processo de curtimento vem avançando muito em novas descobertas ou tentativas de novos tratamentos à pele. Dentre eles vale destacar alguns trabalhos.

O trabalho de Bhargavi et al. (2015), em uma tentativa de fazer o processamento do couro sustentável a partir de sugestões de outros métodos economicamente viáveis para a extração de taninos, estuda a extração de taninos com água e a extração com base em

solventes, seguido pelo processamento do couro em solventes. O resultado apresentado com o uso do etanol como solvente “verde”, destaca a significância do método desenvolvido em não somente elevar a razão tanantes – não-tanantes (T/NT), mas também melhorando a estabilidade térmica do colágeno curtido.

No trabalho de Bacardit et al. (2013), foram estudados vários processos de modificação química e física para melhorar a capacidade curtente dos frutos de *Caesalpinia spinosa* (tara), uma leguminosa nativa do Peru, a fim de se obter um produto com alto percentual de taninos, diminuir sua adstringência e facilitar a penetração das moléculas do tanino através da estrutura da pele. O pó de tara é altamente apreciado pela indústria do couro como uma fonte de taninos vegetais.

Outro trabalho recente estudou um sistema de curtimento livre de metais usando uma combinação de Tetrakis Hidroximetil Fosfônio Sulfato (THPS) e tanino de tara. A temperatura de retração dos couros obtidos foi de 88 °C. As propriedades físicas e organolépticas dos couros obtidos foram comparáveis a aquelas curtidas com cromo (ARAVINDHAN; MADHAN; RAO, 2015).

Já os trabalhos de Musa et al. (2009, 2011) traz a possibilidade de usar um sistema de curtimento combinado empregando 20% de extrato de hena (*Lawsonia inermis*) com outro curtente, onde em um trabalho utilizou a oxazolidina e em outro um sintano à base de glutaraldeído. Os autores conseguiram obter com isso altas temperaturas de retração, assim como sua resistência também estava dentro dos parâmetros exigidos.

Curtimentos alternativos como o vegetal, aldeído e outros curtimentos brancos estão sendo amplamente divulgados, porém não conseguem fazer frente ao curtimento com cromo. Muitos dos sintanos, além de necessitarem de mais produtos químicos com a sua utilização, provém de combustíveis fósseis. Alguns dos curtimentos alternativos incluem o alumínio, mas dependendo se o pH for extremamente baixo, ele se torna extremamente tóxico à peixes e plantas, podendo, inclusive, ser até pior que o cromo (MONEY, 2014).

Gutterres (2007) estudou a absorção e fixação de taninos vegetais na estrutura do colágeno em amostras de pele e pó-de-pele, através da técnica de espectroscopia de infravermelho próximo (NIR) e conteúdo residual de taninos nos banhos de curtimento. O curtimento de pó-de-pele se completou em 120 minutos, já para a completa difusão e fixação dos taninos na espessura da pele, foram necessárias 24 horas, sem adição de produtos condicionantes e dispersantes que poderiam acelerar o curtimento. A quantidade

de tanino vegetal adicionada foi de 74 a 106% de conteúdo de tanantes. A temperatura de 25 °C foi suficiente para permitir a fixação do tanino no pó-de-pele. A distribuição de tanino através das camadas do couro não foi uniforme, devido às dificuldades de difusão.

Spier et al. (2015) estudaram a capacidade do colágeno da pele bovina em absorver e fixar tanino vegetal em diferentes pHs, através de espectroscopia de UV-visível e potencial zeta. A concentração e o tipo de tanino influenciaram nos resultados, sendo que houve maior absorção e fixação de taninos quando estes apresentavam elevado teor de tanantes e se encontravam em altas concentrações no banho de curtimento, já que a taxa de difusão de taninos é proporcional à diferença de concentração de tanino no meio aquoso e na região interfibrilar da pele.

3 Materiais e Métodos

Neste trabalho foram testados dois tipos de produtos pré-*curtentes*, um tanino sintético fenólico (TSF) e um glutaraldeído (GLU), para posterior *curtimento* de uma pele com tanino vegetal de acácia. Testes sem a presença destes produtos também foram realizados para fins de comparação. Foram variadas as quantidades de pré-*curtentes* e verificada a difusão do tanino vegetal ao longo do *curtimento*. Após o *curtimento*, as amostras de couro foram avaliadas por meio de ensaios comumente realizados na indústria do couro, com o objetivo de observar as possíveis diferenças no produto final ocasionadas pelos pré-*curtentes*, como diferenças na maciez, temperatura de retração, espessura, atravessamento e solidez à luz. Os experimentos foram realizados no Laboratório de Estudos em Couro e Meio Ambiente (LACOURO) do Departamento de Engenharia Química da Universidade Federal do Rio Grande do Sul (UFRGS).

3.1 Ensaios de *curtimento*

Para a realização dos experimentos foi utilizada uma pele bovina piquelada com pH 4,0 e espessura de 1,4 – 1,6 mm, adquirida no *curtume* NIMO (Montenegro/RS).

Foram retiradas 27 amostras de pele de medidas 7,5 x 15 cm e aproximadamente 25 g para realizar três tipos de tratamento em *fulões* de bancada, variando-se as quantidades dos produtos adicionados, todos em massa:

- Condicionamento apenas com 2, 4 e 6% de cloreto de sódio (SAL);
- Condicionamento com 2, 4 e 6% de TSF na presença de 2% de cloreto de sódio;
- Condicionamento com 2, 4 e 6% de GLU na presença de 2% de cloreto de sódio;

Resultando em 9 experimentos, realizados separadamente nos *fulões* de bancada, cada um com 3 pedaços de pele. Seguindo-se a formulação da Tabela 2, fez-se primeiro os ensaios com cloreto de sódio para verificar-se qual o percentual usar-se-ia nas formulações com pré-*curtentes*, a fim de evitar o *inchamento* das amostras. As quantidades de insumos adicionadas nos *fulões* foram calculadas em percentuais sobre a massa de pele.

O equipamento foi programado para que os banhos permanecessem com uma agitação mecânica constante de 25 rpm por 120 minutos à temperatura ambiente durante a operação de pré-curtimento. Concluída esta etapa, esgotou-se o banho e iniciou-se o curtimento com tanino vegetal de acácia sulfitado com intervalos de 90 minutos a cada adição de 15% de curtente. Os ensaios foram realizados em um fulão de bancada da marca Mathis conforme Figura 4. Entre cada adição de tanino vegetal realizada, uma pequena amostra de pele de cada fulão foi retirada para ser analisado o atravessamento do tanino vegetal em um estereomicroscópio.

Tabela 2 - Formulação sem adição de pré-curtente

ETAPA	%	REAGENTE	TEMPO
Pré	100% Y*	Água Sal	120 min
Curtimento	50%	Água	90 min
	15%	Tanino Vegetal	
	15%	Tanino Vegetal	90 min
	15%	Tanino Vegetal	90 min

*Y: 2, 4 ou 6%

Fonte: O autor

Enquanto que as quantidades de cloreto de sódio variaram no condicionamento das amostras, a oferta de curtente vegetal foi constante. Foram feitas 3 adições de tanino vegetal de acácia, totalizando um total de 45% de curtente sobre a massa de pele.

Após definida a quantidade de cloreto de sódio utilizado para o condicionamento das amostras, a fim de evitar o inchamento e utilizar como controle, foram realizados os ensaios com quantidades variáveis de TSF ou GLU. Os ensaios correram conforme a Tabela 3.

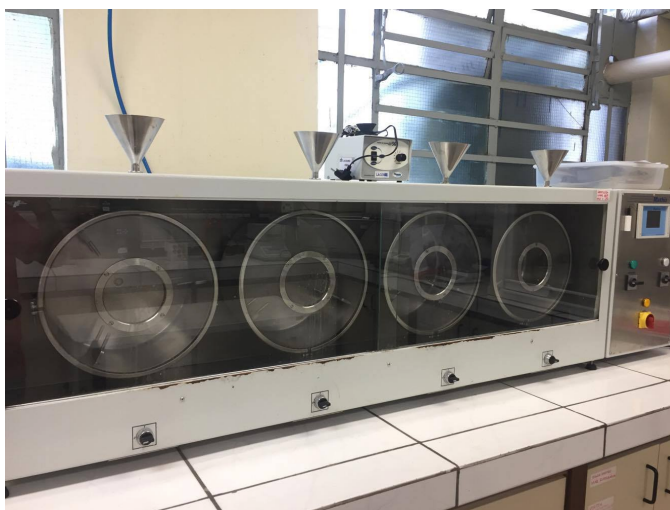
Tabela 3 – Formulação completa pré-curtimento e curtimento vegetal

ETAPA	%	REAGENTE	TEMPO
Pré	100%	Água	120 min
	X*	Tanino Sintético Fenólico ou Glutaraldeído	
	2%	Sal	
Curtimento	50%	Água	90 min
	15%	Tanino Vegetal	90 min
	15%	Tanino Vegetal	90 min
	15%	Tanino Vegetal	90 min

*X: 2, 4 ou 6%

Fonte: O autor

Figura 4 – Conjunto de fulões de bancada



Fonte: O autor

3.2 Controles analíticos

As análises realizadas nas peles foram de atravessamento do tanino ao longo do curtimento, de espessura, cor e estabilidade à luz, estabilidade hidrotérmica e rigidez à flexão ao final do curtimento.

3.2.1 *Atravessamento do tanino*

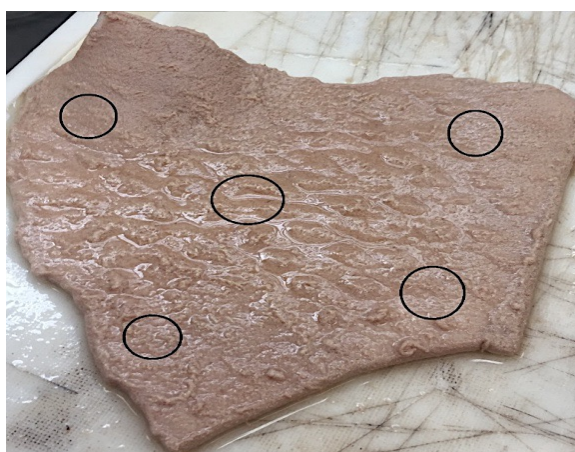
Para análise do atravessamento de tanino vegetal utilizou-se o estereomicroscópio da marca Olympus, modelo SZX16, e o software LCmicro. Foram capturadas imagens onde pode-se acompanhar a penetração do tanino vegetal pela diferença de cor da pele “crua” e da camada de pele onde o tanino (de cor mais escura) já havia atravessado.

Para calcular o percentual de atravessamento de tanino em cada amostra, foram feitas medições da espessura total da pele e das distâncias percorridas pelo curtente durante a penetração, da extremidade ao centro da pele.

3.2.2 *Espessura*

As amostras de pele tiveram suas medidas de espessura realizadas com o auxílio de um espessímetro da marca Wolf. Elas foram tomadas em 5 pontos distintos e com isso calculada a espessura média de cada amostra. A Figura 5 exemplifica as tomadas de espessura das amostras.

Figura 5 – Locais da medição de espessura



Fonte: O autor

3.2.3 Cor e estabilidade à luz

A análise efetuada foi a de exposição à luz ultravioleta em um ambiente fechado. As amostras tiveram 50% de seu corpo envoltos com uma capa aluminizada, enquanto que o restante foi exposto a uma lâmpada UV com 300 W de potência em um ambiente com uma temperatura de aproximadamente 38 °C.

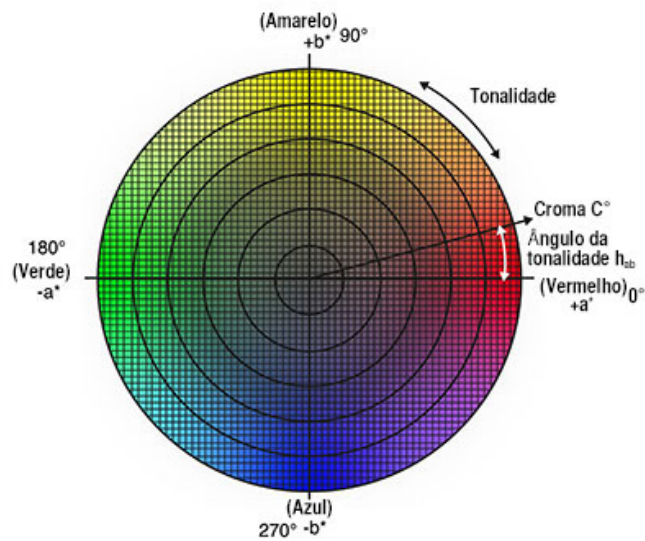
Após um período de 24 horas de exposição, foi verificada a variação de cor nas amostras. Para isso foi utilizado um colorímetro da marca Delta Color que utiliza o padrão de cores $L^*a^*b^*$ como resposta.

O padrão CIELAB é um padrão proposto pelo CIE (*Commission Internationale de l'Eclairage*) para o espaço da cor percebida pelos olhos humanos. O padrão consiste em uniformizar e padronizar as cores em números, propriamente dito, em um espaço amplamente utilizado.

O espaço de cor $L^*a^*b^*$ foi criado após a teoria de cores opostas, onde duas cores não podem ser verdes e vermelhas ou amarelas e azuis ao mesmo tempo (FEITOSA-SANTANA et al., 2006). Quando as cores são ordenadas, elas podem ser expressas em termos de tonalidade, luminosidade e saturação. Com a criação de escalas para esses atributos pode-se expressar cores de forma precisa.

Conforme definição, L^* significa a luminosidade da cor e é medida em uma escala de 0 a 100 (onde 100 é branco e 0 é preto), enquanto que a^* e b^* são coordenadas cromáticas que podem variar de -60 até +60. Para a^* com um valor de +60 tem-se o vermelho, enquanto que para um valor de -60, o verde. O mesmo vale para a variável b^* que faz referência ao amarelo e ao azul, conforme Figura 6.

Figura 6 – Padrão L*a*b*



Fonte: <http://sensing.konicaminolta.com.br> (novembro – 2016)

As diferenças de cores são dadas pelas suas diferenças numéricas diretas:

ΔL^* = diferença em mais claro e escuro (+ = mais claro, - = mais escuro)

Δa^* = diferença em vermelho e verde (+ = mais vermelho, - = mais verde)

Δb^* = diferença em amarelo e azul (+ = mais amarelo, - = mais azul)

ΔE^* = diferença total de cor

A diferença total de cor é definida pela Equação (1):

$$\Delta E = \sqrt{\Delta L^2 + \Delta a^2 + \Delta b^2} \quad (1)$$

3.2.4 Estabilidade hidrotérmica

Para esta análise foram utilizadas amostras de couro de tamanho 10 x 2 cm. Como o teor de umidade da amostra influencia na resposta, para se evitar este efeito colocou-se a amostra em água destilada com agitação durante 15 minutos, a fim de proporcionar à amostra o maior teor de umidade possível.

A amostra foi fixada em dois ganchos, uma delas é fixa e a outra é móvel (uma das extremidades do fio), de forma que seu maior comprimento fique na vertical, com pesos na outra extremidade do fio para a amostra ficar levemente tensionada. Fixou-se o aparelho em um béquer contendo uma barra magnética e água destilada suficiente para cobrir completamente a amostra. Ajustou-se o disco marcador de deslocamento no ponto “zero” e acoplou-se um termômetro ao aparelho, sendo que sua extremidade sensível deve estar na mesma altura que a metade do comprimento da amostra. Utilizando uma chapa aquecedora com agitação magnética, aqueceu-se o banho para que a temperatura permaneça uniforme no béquer.

Quando houver a retração do couro, o disco irá girar, indicando que o couro se contraiu de tal forma que fez mais força que o seu contrapeso, e neste momento registra-se a temperatura. Esta é, portanto, a temperatura de retração da amostra de couro.

3.2.5 Rigidez à flexão

Com amostras de couro secas, de tamanho 7,5 x 5 cm, foi utilizado o espessímetro para verificar a espessura da pele curtida (couro) e em seguida o equipamento *Softometer KWS Basic* da empresa Wolf-Messtechnik para mensurar a força, tanto ao lado da flor como do carnal. As amostras de couro foram ajustadas junto ao *softometer* com uma chave “*torque driver*”, onde foi ajustado um torque de 6 cN.m para fixar a amostra ao aparelho.

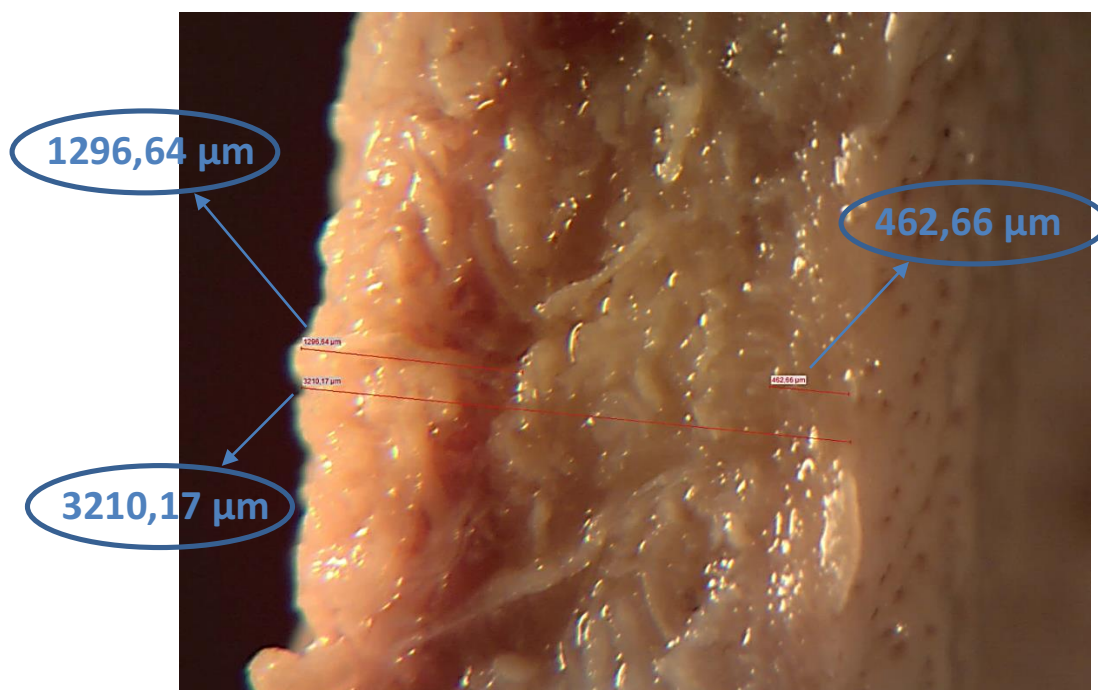
Com isso foi possível comparar a resistência à flexão (maciez) do couro encontrada frente aos 3 processos de pré-curtimento utilizados aplicando a Equação (2).

$$\text{Rigidez à flexão} = \frac{\text{Força [N]}}{\text{Espessura [mm]}} \quad (2)$$

4 Resultados

O primeiro tratamento realizado nas peles foi o condicionamento com o uso de cloreto de sódio para verificar a quantidade mínima necessária para evitar o inchamento da pele por estar acidificada. Estas amostras servirão de controle para comparação com a utilização conjunta com os pré-curtentes. A Figura 7 apresenta o corte transversal da pele e as medidas do atravessamento do tanino vegetal na pele durante o curtimento. Ao centro desse corte transversal pode ser percebido camadas de fibras mais soltas e com coloração mais esbranquiçadas, esta região é a que ainda aguarda pela chegada de curtente para fazer as ligações cruzadas e estabilizar o colágeno.

Figura 7 – Corte transversal da pele após curtimento sem pré-curtente condicionada com 2% de sal

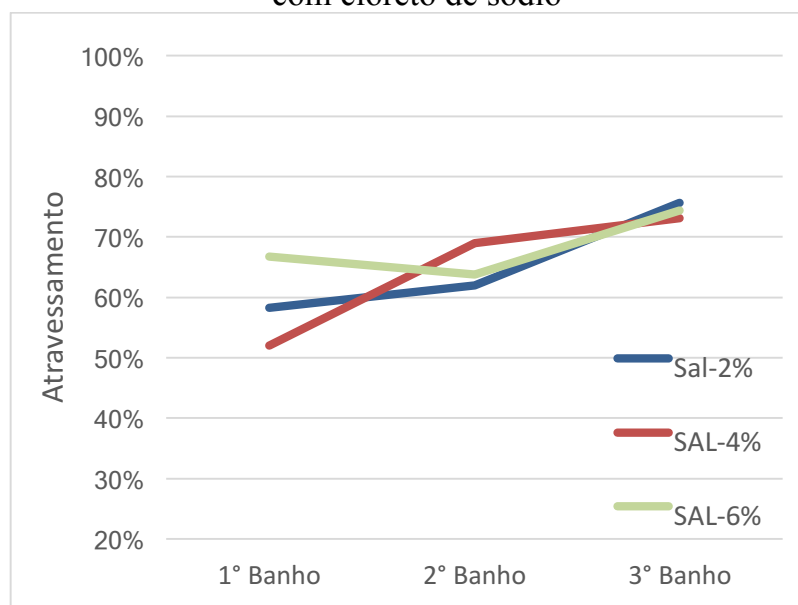


Fonte: O autor

Para as variações na quantidade de sal foram tomadas amostras entre cada adição de curtente, verificado em microscópio e calculado o percentual de atravessamento, conforme Figura 8. Verificou-se que o atravessamento alcançado, ao final dos 270 min de processo (3º banho) de curtimento, foi próximo para todas as quantidades de sal empregadas, com

base nisso foi escolhida a amostra de menor porcentagem de sal (2%) para ser o controle. Ainda, com esta quantidade de sal percebeu-se que o inchamento da pele era evitado, portanto se aplicou essa quantidade para os processos de pré-curtimento nos próximos tratamentos.

Figura 8 – Atravessamento do tanino vegetal na pele condicionada com cloreto de sódio

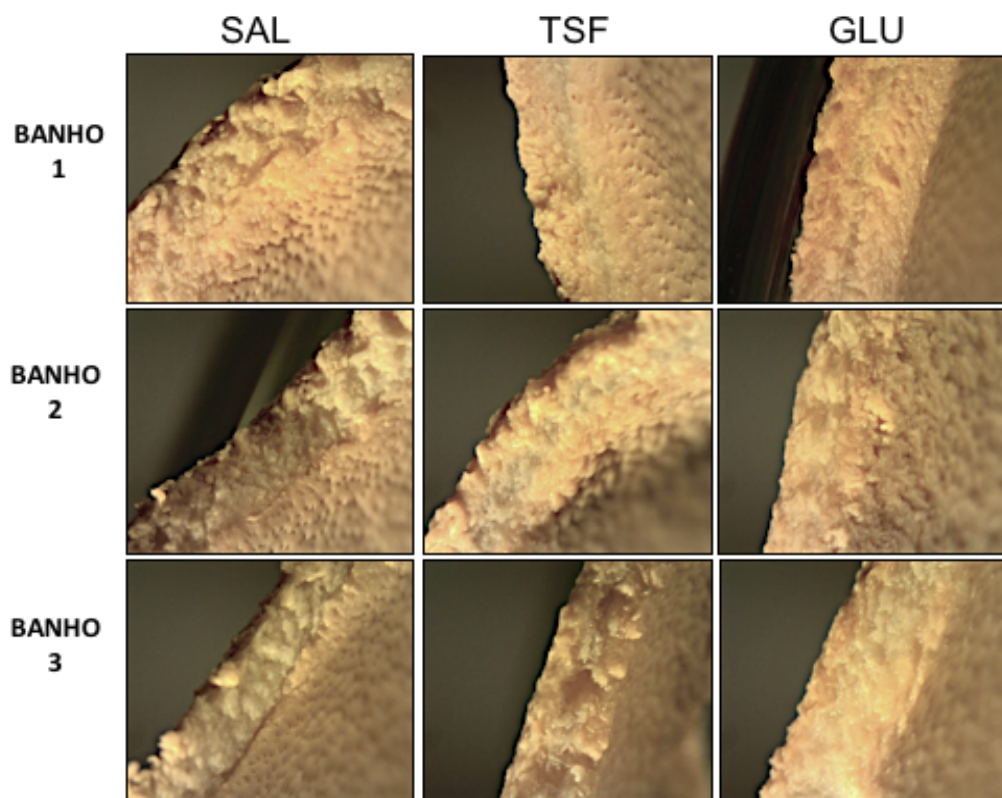


Fonte: Autor

Para os tratamentos com glutaraldeído (GLU) e tanino sintético fenólico (TSF), as imagens dos cortes na pele para verificar o atravessamento são apresentadas na Figura 9, onde é possível observar a evolução do curtimento para cada pré-curtente utilizado. As finas camadas em coloração mais clara, localizadas ao centro dos cortes transversais da pele, mostram as zonas da pele onde o curtente ainda não havia migrado.

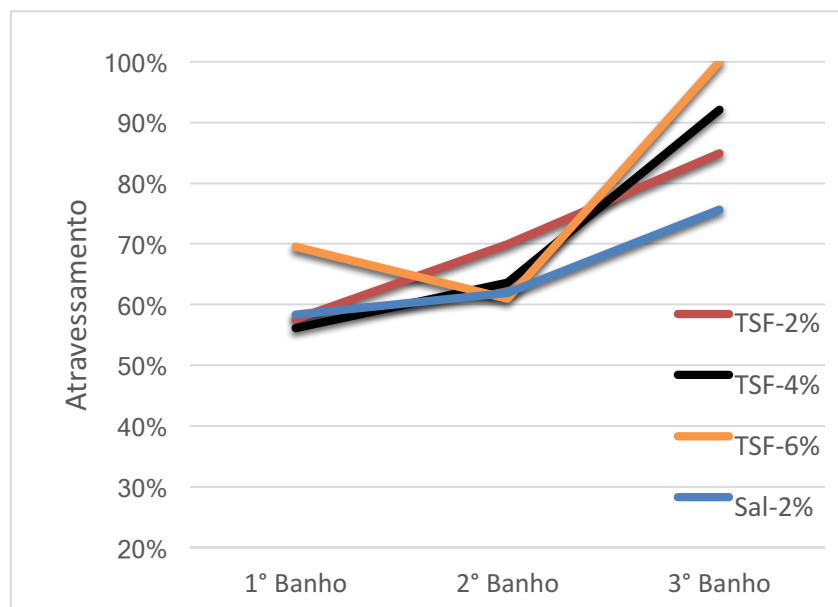
Para fins de comparação, a Figura 10 apresenta os resultados do atravessamento entre cada adição do tanino vegetal, para as 3 variações testadas do pré-curtente tanino sintético fenólico (TSF), com a curva do NaCl (SAL).

Figura 9 –Atravessamento do tanino vegetal



Fonte: Autor

Figura 10 – Atravessamento do tanino vegetal na pele condicionada com tanino sintético fenólico



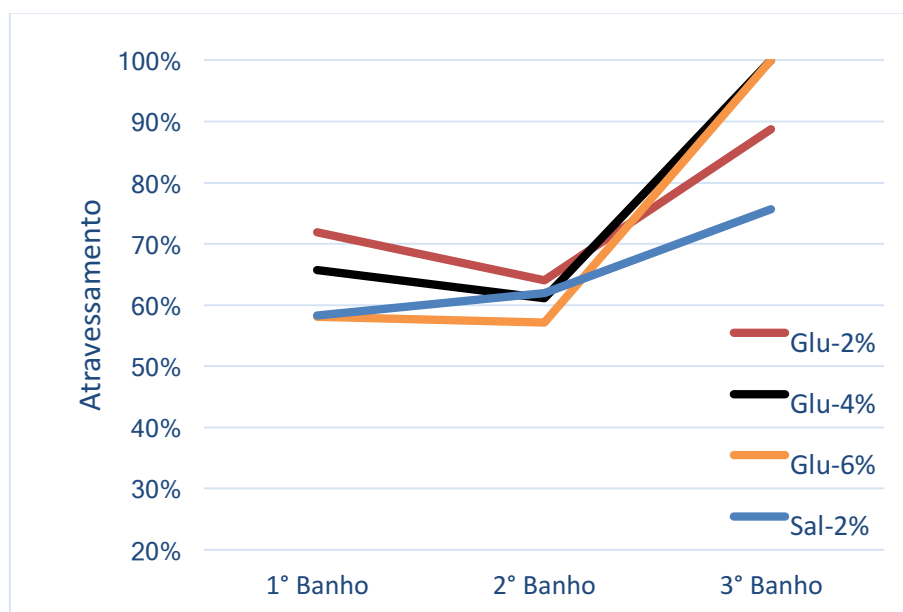
Fonte: Autor

Primeiramente, pode-se verificar que o uso do pré-curtente TSF facilitou a difusão do curtente pelas fibras da pele. A maior concentração de TSF no condicionamento da pele acarretou no maior atravessamento final do tanino vegetal curtente.

Em comparação com a amostra controle (2% de sal sem adição de TSF) o atravessamento foi de 75% (sal) para até 100% (6% de TSF), indicando a influência positiva do tratamento com pré-curtente, já que o objetivo é alcançar 100% de penetração do tanino vegetal na pele.

A Figura 11 apresenta os resultados do atravessamento do tanino vegetal para as 3 variações testadas do pré-curtente glutaraldeído (GLU) plotado com a curva do NaCl (SAL) para fins de comparação.

Figura 11 – Atravessamento do tanino vegetal na pele condicionada com glutaraldeído



Fonte: Autor

Neste caso também se verificou que o uso do pré-curtente facilitou a difusão do curtente pelas fibras da pele quando comparado ao condicionamento somente com sal. Com 4% de GLU se atingiu os 100% de atravessamento do tanino vegetal, indicando que 6% de GLU já pode ser considerado um excesso de produto.

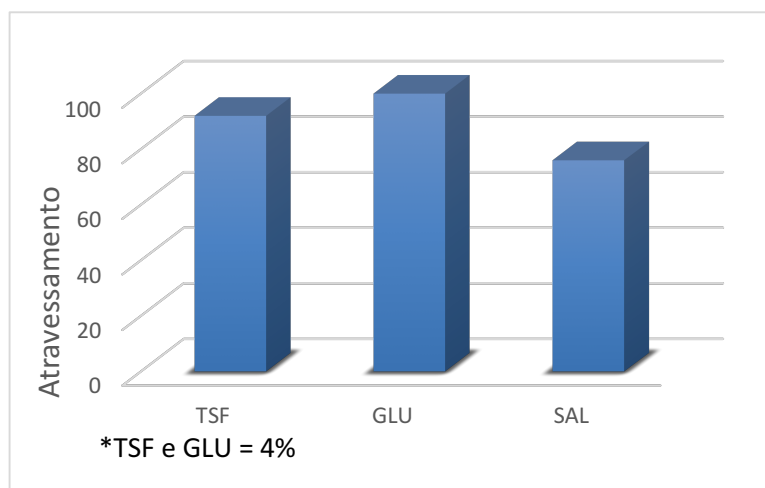
No tratamento com glutaraldeído nota-se que, com o aumento da concentração de pré-curtente, a difusão do primeiro para o segundo banho decai, isso pode estar ocorrendo devido ao efeito da adstringência da superfície da pele, dificultando o atravessamento em um segundo momento. Após a sua constrição pela elevada quantidade de pré-curtente adicionado, o tanino que já havia penetrado na pele até um certo grau, dando uma coloração diferenciada do centro da pele, continua migrando ao seu centro, enquanto que novas quantidades de tanino externos à pele não atravessam a superfície, esta coloração diferenciada começa a perder sua clareza, fazendo parecer que seu atravessamento diminuiu. Com o decorrer do tempo e com mais uma adição de tanino, esse gradiente aumenta de tal forma que consegue atravessar a superfície da pele e seguir o caminho da difusão.

Com esta quantidade maior de tanino e tempo de curtimento, a coloração da pele já curtida volta a tomar forma de maneira mais acentuada mostrando a evolução do atravessamento. De maneira análoga ocorreu com as amostras tratadas com 4 e 6% do tanino sintético fenólico.

Com base nesses resultados, se escolheu a formulação com 4% de pré-curtente para prosseguir a caracterização dos couros obtidos, com relação a estabilidade hidrotérmica, a rigidez à flexão, a cor e estabilidade à luz.

A Figura 12 apresenta o comparativo do atravessamento do tanino vegetal ao final do curtimento para as amostras com 4% de pré-curtente e a amostra sem presença de pré-curtente (sal, 2%).

Figura 12 – Atravessamento do tanino vegetal ao final do curtimento



Fonte: O autor

Na análise de estabilidade hidrotérmica, não houve diferenças entre as temperaturas de retração alcançadas, dentre os mesmos tipos de reagentes utilizados no pré-curtimento, quando variadas suas concentrações. Todavia, verificou-se uma diferença entre a temperatura de retração alcançada nas amostras que tiveram uso de pré-curtenes para as que não tiveram. A Tabela 4 apresenta os valores obtidos para as amostras condicionadas com 4% de TSF e 4% de GLU. O valor do SAL corresponde a amostra com 2%.

Tabela 4 – Temperatura de retração dos couros ao final do curtimento

	%	T _{retração} (C)
SAL	2	74
TSF	4	78
GLU	4	79

Fonte: O autor

Comparando a Tabela 4 com a Tabela 1 verifica-se que as temperaturas de retração estão dentro dos padrões esperados, embora as amostras que receberam um tratamento apenas com cloreto de sódio não chegaram aos 100% de atravessamento pela análise com estereomicroscópio.

A rigidez à flexão estima a maciez do couro. Quanto maior a maciez, menor a rigidez à flexão. As medidas nas amostras de pele curtida apresentaram respostas distintas para os diferentes tratamentos, conforme Tabela 5.

Tabela 5 – Rigidez à flexão

Maciez			
	TSF	GLU	SAL
Flor (N/mm)	1,02 ± 0,04	0,28 ± 0,07	0,57 ± 0,07
Carnal (N/mm)	1,34 ± 0,18	0,6 ± 0,05	0,49 ± 0,01

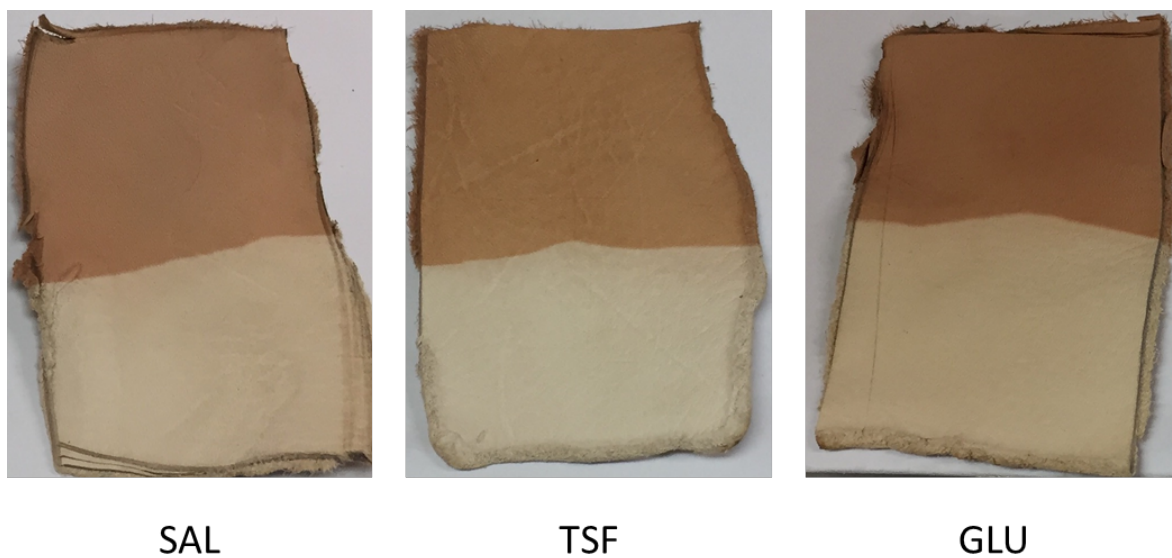
Fonte: O autor

Com a adição de pré-*curtente*, quando realizado um condicionamento da pele com glutaraldeído, verificou-se uma resistência à flexão menor no lado da flor, sugerindo que a maciez ali encontrada é maior que quando comparado às amostras de SAL. Isso também foi verificado manualmente ao toque, sentia-se essa maior maciez.

Nas amostras com tanino sintético fenólico, TSF, a resistência à flexão foi consideravelmente maior, tanto na flexão pelo lado carnal como pelo lado da flor. Um couro mais enrugado e mais rígido era percebido pelo toque dessas amostras.

Com respeito aos ensaios realizados de estabilidade à luz, foi verificada uma pequena diferença na coloração entre os pré-*curtimentos* TSF e GLU quando comparados com o SAL. Porém, quando comparados entre si (antes de ser exposto à luz e após ser exposto), essa diferença se acentuou. Assim como, quando expostos a luz ultravioleta (UV), a diferença é nítida para todas as amostras antes e após a exposição. A mudança de cor ocorreu em todas as amostras, aumentando os tons de vermelho e do amarelo, escurecendo os couros (Figura 13).

Figura 13 – Amostras curtidas expostas à luz UV



Fonte: O autor

Os dados coletados pelo colorímetro, antes e após a exposição ao UV, estão apresentados na Tabela 6.

Tabela 6 – Dados coletados do colorímetro

	TSF		GLU		SAL	
	Pré-Luz	Pós-Luz	Pré-Luz	Pós-Luz	Pré-Luz	Pós-Luz
L	81,07	67,62	78,57	64,37	78,51	68,06
a	3,29	16,01	6,29	17,77	4,51	14,27
b	12,82	25,19	17,74	22,6	14,75	20,76
ΔE	22,26		18,90		15,51	

Fonte: O autor

Com a Tabela 6 pode-se verificar que as amostras de couro curtido antes de serem expostos à luz UV possuem coloração levemente avermelhadas (a), um croma mediano para o amarelo (b) e são muito claras (L). Ao analisar sua estabilidade à luz de forma individual para cada um dos tratamentos aplicados, se percebe um maior ΔE (diferença total acumulada) quando foi utilizado TSF e um menor ΔE para o SAL. Isso significa que quando exposto à luz, um couro curtido com tanino sintético fenólico está mais sujeito a alteração de suas cores do que um curtimento realizado sem adição deste. A mesma comparação pode ser feita para o GLU.

As diferenças de cor entre as amostras, de distintos tratamentos aplicados, nos campos da luminosidade (ΔL : + = mais claro, - = mais escuro), do verde-vermelho (Δa : + = mais vermelho, - = mais verde) e do azul-amarelo (Δb : + = mais amarelo, - = mais azul) estão apresentados na

Tabela 7.

Tabela 7 – Diferenças colorimétricas CIELAB

	TSF x GLU		TSF x SAL		GLU x SAL	
	Sem Luz	Com Luz	Sem Luz	Com Luz	Sem Luz	Com Luz
ΔL	2,50	3,25	2,56	-0,44	0,06	-3,69
Δa	-3,00	-1,76	-1,22	1,74	1,78	3,5
Δb	-4,92	2,59	-1,93	4,43	2,99	1,84

Fonte: O autor

Como pode ser verificado na comparação TSF x SAL, a amostra com tratamento de TSF apresentava uma luminosidade maior (era mais clara) que a amostra do SAL antes de ser exposta à luz (ΔL positivo). Ao serem expostas à mesma luz UV, a amostra com TSF teve a sua luminosidade reduzida em relação a amostra com SAL (ΔL negativo, TSF mais escura que SAL). Suas colorações avermelhadas (Δa positivo) e amareladas (Δb positivo)

aumentaram em relação a amostra controle (SAL), ou seja, houve uma maior mudança de cor na amostra com TSF do que na amostra sem pré-curtente (controle).

Quando se verifica as comparações em GLU x SAL, observa-se que as colorações avermelhadas (Δa positivo) do GLU em relação ao SAL aumentaram na comparação antes e depois da exposição à luz UV (de 1,78 para 3,5). Entretanto, as colorações amareladas do GLU, mesmo continuando mais amarelo que o SAL (Δb positivo), tiveram uma diminuição na comparação pré-exposição à luz UV (2,99 para 1,84), significando que o incremento do croma amarelo no SAL foi maior que no GLU.

Outro dado que se pode retirar nesta análise é que, sem exposição à luz UV, a amostra com GLU apresentava tonalidade amarelada maior que a amostra com TSF (Δb = negativo para TSF x GLU), e após serem colocados à luz UV os tons de amarelo na amostra com TSF sofreram um incremento maior que a amostra com GLU (-4,92 para +2,59). Entre os 3 parâmetros analisados segundo o método do CIELAB esta foi a maior diferença registrada entre os 3 tipos de tratamentos realizados.

Em suma, com respeito à estabilidade à luz, o uso de pré-curtentes levou a diferenças de cor entre as amostras, tanto antes da exposição à luz, como uma diferença ainda maior após a exposição.

5 Conclusões e Trabalhos Futuros

De uma maneira geral, as diferenças no curtimento da pele com o uso de um tanino vegetal se tornam evidentes quanto ao uso de pré-curtentes. As análises tiveram boa repetitividade e foi possível a visualização do atravessamento do tanino vegetal em microscópio.

Os parâmetros como atravessamento e temperatura de retração foram semelhantes para as amostras condicionadas com os pré-curtentes TSF e GLU. Entretanto, apresentaram grandes melhoras se comparadas ao grupo controle (sem uso de pré-curtentes).

Nos ensaios de maciez se verificou a maior diferença entre as amostras de couro, o que leva a pensar sobre a escolha de pré-curtentes não apenas para acelerar o processo de curtimento, mas também para melhorar suas propriedades após o couro acabado, já que as peles pré-curtidas com glutaraldeído tiveram maciez entre 2 e 4 vezes maiores que peles pré-curtidas com tanino sintético fenólico.

Quanto à estabilidade à luz, a adição de pré-curtentes levou a menor estabilidade e a diferentes respostas para as mudanças de tonalidade, o que é um fator importante na escolha de um pré-curtente, já que o consumidor final espera um produto estável à luz.

Portanto, neste trabalho se verificou que o uso de produtos pré-curtentes pode facilitar o atravessamento do tanino vegetal, além de conferir propriedades distintas ao produto final (como maciez, aumento em sua temperatura de retração), dependendo das características químicas (aldeídos, fenólicos) de cada produto.

Como trabalhos futuros sugere-se:

- analisar a influência da temperatura durante as etapas de pré-curtimento e/ou curtimento;
- verificar o quanto se pode reduzir o tempo dos banhos de curtimento vegetal com o uso de pré-curtentes, mantendo uma penetração máxima.
- testar diferentes concentrações de tanino vegetal com possíveis misturas de pré-curtentes;
- diversificar o tanino vegetal utilizado, e comparar com novos resultados.

6 Referências

AGUSTINI, C. B. **Isolamento microbiano na biodegradação de resíduos de curtumes**. Dissertação de Mestrado. Porto Alegre. UFRGS, 2014.

ALMEIDA, A. I. DE. **Novos processos e produtos para o couro vegetal**. Dissertação de Mestrado. Porto. Politecnico do Porto, 2011.

AQUIM, P. M. DE. **Gestão em Curtumes: Uso Integrado e Eficiente da Água**. Tese de Doutorado. Porto Alegre. UFRGS, 2009.

ARAVINDHAN, R.; MADHAN, B.; RAO, J. R. **Studies on tara-phosphonium combination tannage: Approach towards a metal free eco-benign tanning system**. Journal of the American Leather Chemists Association, v. 110, n. 3, p. 80–87, 2015.

ARRIBA, G. DE. **Otimização de um processo de classificação de couros no estágio *wet blue*: um caso em uma indústria curtidora**. Dissertação de Mestrado. Porto Alegre. UFRGS, 2005.

BACARDIT, A.; CASAS, C.; DIAZ, J.; CUADROS, R.; OLLE, L. **Low carbon products for the design of innovative leather processes. Part I: Determination of the optimal chemical modification of tara**. Journal of the American Leather Chemists Association, v. 108, n. 10, p. 386–391, 2013.

BASF. **Vade-mécum do curtidor**. Ludwigshafen, 2004.

BAYER, A. G. **Curtir-tenir-acabar**. 6a. ed. Leverkusen, 1987.

BHARGAVI, N.; JAYAKUMAR, G.; SREERAM, K.; RAO, J. R.; NAIR, B. U. **Towards Sustainable Leather Production: Vegetable Tanning in Non-aqueous Medium**. Journal of the American Leather Chemists Association, v. 110, n. 4, p. 97–102, 2015.

BLC, Leather Technology Centre. **Veins - the problem**. Leather International, v. 214, n. 4825, p. 20–22, 2012.

CALCIOLARI, P. R. B.; ROSSI, J. B.; LAMEIRO, A.; BRANÇÃO. **Alternativa limpa para curtimento em couros: Um comparativo entre o curtimento ao cromo e o curtimento ao tanino vegetal em peles de peixe**. III Encontro Científico do GEPro - Grupo de Estudo de Produção, 2013.

COVINGTON, A. D. **Modern tanning chemistry**. Chemical Society Reviews, v. 26, n. 2, p. 111–126, 1997.

COVINGTON, T. **Tanning chemistry: the science of leather**. Cambridge, UK: Royal Society of Chemistry, 2011.

FEITOSA-SANTANA, C.; OIWA, N. N.; COSTA, M. F. DA; TIEDEMANN, K. B.; SILVEIRA, L. C. DE L.; VENTURA, D. F. **Espaço de cores**. Psicologia USP, v. 17, p. 35–62, 2006.

FILHO, H. J. S. **Avaliação da resistência à tração de couro vegetal de tecido de algodão impregnado com látex de cinco cultivares de seringueira (heveassp.) e vulcanizado**. Dissertação de Mestrado. São Paulo. USP, 2006.

FUCK, W. F. **Influência do teor de cromo e do tipo de óleo na formação de cromo hexavalente no couro**. Dissertação de Mestrado. Porto Alegre. UFRGS, 2008.

GUTTERRES, M. **Analysis of vegetable tannin absorption during the tannage of hide/hide powder**. Journal of the American Leather Chemists Association, v. 102, n. 7, p. 216–221, 2007.

GUTTERRES, M. Estrutura de colagênio da pele. In: **A ciência rumo à tecnologia do couro**. Porto Alegre: Tríplice Assessoria e Soluções Ambientais, 2008. p. 262–269.

GUTTERRES, M.; MELLA, B. Chromium in Tannery Wastewater. In: **Heavy Metals in Water: Presence, Removal and Safety**. Londres: RSC Publishing, 2015. p. 314–338.

HASLAM, E. **Vegetable Tannins Renaissance and Reappraisal**. Journal of the Society of Leather Technologies and Chemists, v. 72, p. 45–64, 1988.

HEIDEMANN, E. **Fundamentals of leather manufacture**. Roetherdruck, Darmstadt: Eduard Roether KG, 1993.

HOINACKI, E. **Peles e couros: origens, defeitos e industrialização**. Porto Alegre: CIENTC/Novo Hamburgo : CTCCA, 1978.

HOINACKI, E.; MOREIRA, M. V. M.; KIEFER, C. G. **Manual básico de processamento do couro**. Porto Alegre: SENAI/CTC, 1994.

JACINTO, M. A. C. **Características anátomo-estruturais da pele de ovinos (ovis aries L.) lanados e deslanados, relacionadas com o aspecto físico-mecânico do couro após o curtimento**. Dissertação de Mestrado. São Paulo. Universidade Estadual de São Paulo, 1996.

MELLA, B. **Remoção de cromo de banhos residuais de curtimento através de precipitação química e eletrocoagulação**. Dissertação de Mestrado. Porto Alegre. UFRGS, 2013.

MONEY, C. **Couro sustentável**. Revista do Couro, n. 233, p. 66–71, 2014.

MOREIRA, M. V.; TEIXEIRA, R. C. **Estado da arte tecnológico em processamento do couro: revisão bibliográfica no âmbito internacional**. Porto Alegre: Centro Nacional de Tecnologias Limpas, 2003.

MUSA, A. E.; GASMELSEED, G. A.; MADHAN, B.; ARAVINDHAN, R.; KANTH, S. V.; RAO, J. R.; CHANDRASEKARAN, B. **Studies on the henna-glutaraldehyde combination tanning system**. Journal of the American Leather Chemists Association, v. 106, n. 3, p. 92–101, 2011.

MUSA, A. E.; MADHAN, B.; ARAVINDHAN, R.; RAO, J.; CHANDRASEKARAN, B.; GASMELSEED, G. **Studies on Combination Tanning Based on Henna and Oxazolidine**. Journal of the American Leather Chemists Association, v. 104, n. 10, p. 335–343, 2009.

NAZIR, F. **O perfil dos taninos vegetais: propriedades e performance**. Leather Brasil International, n. 3, p. 14–15, 2007.

PAIVA, R. M. DE M. **Aplicação de cálculos químicos no estudo de espécies de cromo relacionadas ao processo de curtimento de peles.** Dissertação de Mestrado. Novo Hamburgo. Feevale, 2011.

PRIEBE, G. P. DA S.; GUTTERRES, M. **Produção de óleos derivados do processamento de peles em curtumes.** Revista do Couro, n. 183, p. 108–113, 2006.

RITTERBUSCH, D. F. **Possibilidades de curtimentos vegetais associados a sulfato de tetra-hidroximetil-fosfônio e resina acrílica.** Dissertação de Mestrado. Novo Hamburgo. Feevale, 2015.

RITTERBUSCH, D. F.; DIAS, M. DE M.; AQUIM, P. M. DE; VARGAS, A. S. DE. **Testes físico-mecânicos em couros.** Revista do Couro, n. 233, p. 75–81, 2014.

SOUZA, F. DA R. DE. **Aplicação de enzimas no processamento de couros: comparação entre processos químicos e enzimáticos.** Dissertação de Mestrado. Porto Alegre. UFRGS, 2010.

SPIER, F.; FUCK, W. F.; JACINTO, M. A. C.; GUTTERRES, M. **Absorption and fixation of vegetable tannins by collagen.** XXXIII IULTCS Congress. Novo Hamburgo: 2015

TEGTMAYER, D.; RABE, V. **O curtimento ao cromo moderno é seguro.** Revista do Couro, n. 236, p. 64–66, 2014.