

UNIVERSIDADE FEDERAL DO RIO GRANDE DO SUL
ESCOLA DE ENGENHARIA
DEPARTAMENTO DE ENGENHARIA QUÍMICA
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA QUÍMICA

**Influência do teor de cromo e do tipo de
óleo na formação de cromo hexavalente
no couro**

DISSERTAÇÃO DE MESTRADO

Wagner Fernando Fuck

Porto Alegre

2008

UNIVERSIDADE FEDERAL DO RIO GRANDE DO SUL
ESCOLA DE ENGENHARIA
DEPARTAMENTO DE ENGENHARIA QUÍMICA
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA QUÍMICA

**Influência do teor de cromo e do tipo de
óleo na formação de cromo hexavalente
no couro**

Wagner Fernando Fuck

Dissertação de Mestrado apresentada como
requisito parcial para obtenção do título de
Mestre em Engenharia

Área de concentração: Couro e meio ambiente

Orientadora:

Profa. Dra. Mariliz Gutterres Soares

Co orientador:

Prof. Dr. Nilson Romeu Marcilio

Porto Alegre

2008

UNIVERSIDADE FEDERAL DO RIO GRANDE DO SUL
ESCOLA DE ENGENHARIA
DEPARTAMENTO DE ENGENHARIA QUÍMICA
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA QUÍMICA

A Comissão Examinadora, abaixo assinada, aprova a Dissertação *Influência do teor de cromo e do tipo de óleo na formação de cromo hexavalente no couro*, elaborada por Wagner Fernando Fuck, como requisito parcial para obtenção do Grau de Mestre em Engenharia.

Comissão Examinadora:

Prof. Dr. Eduardo Cassel

Prof^ª. Dr^ª. Maria Teresa Mônica Raya-Rodriguez

Prof. Dr. Oscar William Perez Lopez

Agradecimentos

Gostaria de aproveitar esse espaço para agradecer minha mãe e meu irmão que sempre estão ao meu lado, fazendo parte de todas as minhas conquistas.

Aos meus orientadores, professora Mariliz e professor Nilson. Não somente pela experiência que me foi passada, mas também pelo exemplo de profissionalismo e amizade.

Aos colegas e amigos do Departamento de Engenharia Química.

Às bolsistas Soriene e Roberta e ao funcionário Fernando, pelo empenho e dedicação.

À CAPES, pela concessão da bolsa de mestrado.

Resumo

A crescente importância dos conceitos ambientais e da consciência dos consumidores perante aos produtos utilizados está exigindo uma nova postura das indústrias. Assim, o setor coureiro e calçadista sofre contínuas mudanças a fim de adaptar-se às necessidades e exigências do mercado.

Em artigos de vestuário e calçado deve-se considerar a possibilidade de existência de efeito tóxico ocasionado pelo contato direto de substâncias químicas com a pele humana, ocasionando fortes e crescentes exigências de modo que alguns países não mais importam artigos que contenham tais substâncias. Várias legislações européias e países, principalmente a Alemanha, restringem as substâncias químicas perigosas no calçado contendo níquel, cádmio, aminas aromáticas (corantes azóicos), cromo hexavalente (Cr^{+6}), pentaclorofenol (PCP), formaldeído e polifenilas bromadas.

Neste contexto, estão as discussões sobre a utilização de cromo como constituinte básico no couro, pois existe a possibilidade deste ser oxidado para seu estado hexavalente, com potencial carcinogênico. Atualmente, o sistema de curtimento com sais básicos de cromo está amplamente desenvolvido, conferindo qualidades e características inigualáveis ao produto final. Com isto, surge a necessidade de aprimorar esse processo esclarecendo quais os fatores que provocam e os que inibem essa conversão a fim de adotar eficientes métodos preventivos.

No presente trabalho, foi estudado o efeito da influência da oferta de cromo, de diferentes tipos de óleo de engraxe (sulfitado, de peixe e sintético), do pH de desacidulação, do recurtimento e do envelhecimento do couro na formação de Cr^{+6} . Nos experimentos realizados nessa pesquisa, foram preparados dois tipos de couros wet-blue: um curtido com 6% e outro com 9% de sal de cromo. Estes couros foram

engraxados com óleos básicos, usados como matérias primas para preparo de produtos comerciais de engraxe e óleos comerciais (*lickers*). Foram feitos testes com amostras recurtidas com sal de cromo (recromadas) com e sem engraxe, e um teste com tanino vegetal (acácia) e engraxadas e testados diferentes pH de desacidulação. Os couros foram envelhecidos a fim de simular o efeito do tempo e ação de calor. Por fim, também amostras obtidas junto a curtumes foram analisadas da mesma forma, tanto no estado natural quanto envelhecida.

Para tais análises, foi testado o método ISO/FDIS 17075 de detecção de Cr^{+6} para conhecer e comprovar a sua validade e constatou-se que o limite de detecção de 3 ppm é seguro e confiável. Também foi realizada a caracterização dos couros preparados em laboratório e de curtumes quanto às características químicas como cromo total absorvido no couro e cromo solúvel (absorvido, mas não ligado às fibras colagênicas). Os óleos também foram igualmente caracterizados.

Nos couros wet-blue, mesmo depois de envelhecidos, não foi detectada a presença de Cr^{+6} . Nos couros engraxados que não sofreram o processo de envelhecimento a presença de cromo hexavalente esteve sempre abaixo do limite de detecção, enquanto que nos couros engraxados e envelhecidos, foi detectada a presença de Cr^{+6} acima do nível permitido, onde o valor maior detectado foi de 26,7 ppm de Cr^{+6} . No engraxe com óleo sulfitado, de peixe e sintético os couros tiveram concentrações de Cr^{+6} quando envelhecidos. A absorção de maior quantidade de cromo durante o curtimento não resultou em sua oxidação para Cr^{+6} , mas a oferta de cromo no recurtimento (recromagem) teve efeito mais significativo.

Existe, de fato, o problema da formação de cromo hexavalente no couro, porém esta não deve ser considerada como uma barreira definitiva para a utilização do sal de cromo no processo de transformação da pele. A oxidação do cromo trivalente pode ser facilmente evitada através do controle e melhoria das etapas de produção do couro. O método ISO/FDIS 17075 demonstrou ser eficaz na detecção de cromo hexavalente no couro, apresentando boa reprodutividade e repetibilidade.

Abstract

The growing importance of environmental concepts and also the importance of consumer's regarding the knowledge about the products used have required the industries to adopt a new posture. Thus, the leather and footwear area suffers continuous changes to adapt to the needs and demands of the market.

In clothing and footwear it is necessary to consider the possibility of toxic effect caused by direct contact with human skin, causing strong and growing demands against the use of certain chemicals, and that some countries do not even import products containing such substances anymore. Several laws and European countries, mainly Germany, restrict the use of dangerous chemicals in footwear containing nickel, cadmium, aromatic amines (azo dyes), hexavalent chromium (Cr^{+6}), pentachlorophenol (PCP), formaldehyde and brominated polifenilas.

In this context, there are emerging discussions on the use of chromium as basic constituent in leather, since it can be oxidized from the trivalent to the hexavalent state with carcinogenic potential. Currently, the system of tanning salts with basic chromium is largely developed, giving unique qualities and characteristics to the final product. With this, it is necessary to improve this process in order to know which factors cause and those that inhibit this conversion, in order to introduce effective prevention methods.

In the present study, it was analysed the effect of influence of the amount of chrome, different types of fatliquors, pH of neutralization in the retanning and the ageing of leather in the formation of Cr^{+6} . In experiments conducted in this research two types of wet-blue leather were prepared: a tanned one with 6% and another with 9% of chromium salt. These hides were fatliquored with basic fatliquors, used as raw materials for preparation of commercial products and commercial fatliquors (*lickers*). Trials were carried out on samples retanned with chromium salt with and without

fatliquoring, one trial with vegetable retanning and fatliquoring and it was also tested different pH of neutralization. The hides were aged in order to simulate the effect of time and heat action. Finally, the leather samples obtained of tanneries were analyzed in the same way, both in their natural and ageing state.

For these analyses, the detection method of Cr^{+6} was tested and it was found out that the detection limit of 3 ppm is safe and reliable. We also made the characterization of the leathers prepared in the laboratory and tannery leathers on the chemical characteristics as the total chromium absorbed in leather and soluble chrome (absorbed, but not connected to the collagen fiber). Fatliquors were also well characterized.

In wet-blue leather, even after ageing, the presence of Cr^{+6} was not detected. In fatliquored leathers, which did not suffer the ageing process, the presence of hexavalent chromium was always below the detection limit, while in aged fatliquored leathers, the presence of Cr^{+6} was detected above the permitted level. The highest value detected was 26.7 ppm of Cr^{+6} . In fatliquoring process with sulfited, fish and synthetic fatliquors leather had concentrations of Cr^{+6} when aged. The absorption of higher amount of chromium during the tanning did not result in its oxidation to Cr^{+6} , but the supply of chromium in retanning took a more significant effect.

There is, in fact, the problem of the formation of hexavalent chromium in leather, but this should not be considered as a final barrier to the use of the chromium salt in the transformation process of the skin in leather. The oxidation of trivalent chromium can be easily prevented by the control and improvement of the stages of leather production. It must also be controlled such a restricted substance as impurity in tanning agent. The ISO / FDIS 17075 proved to be effective in the detection of hexavalent chromium in leather, giving good reproductivity and repeatability in its results.

Sumário

Sumário	ix
Introdução	1
1.1 Motivação – Restrições a Substâncias Químicas	1
1.2 Aspectos econômicos	2
1.3 Objetivos	3
1.4 Estrutura da dissertação.....	4
Revisão Bibliográfica	5
2.1 A pele	5
2.1.1 Histologia da pele.....	6
2.1.2 Colagênio	7
2.2 Etapas de produção do couro	8
2.3 Curtimento	11
2.3.1 Curtimento com sais básicos de cromo	11
2.4 Acabamento molhado.....	16
2.4.1 Desacidulação ou Neutralização	16
2.4.2 Recurtimento	17
2.4.3 Tingimento	18
2.4.4 Engraxe.....	19
2.5 Diretivas Europeias e substâncias restritas	22
2.5.5 Cromo hexavalente.....	24
2.5.6 Formaldeído	24
2.5.7 Corantes azóicos.....	26
2.5.8 Pentaclorofenol (PCP).....	28
2.5.9 Sulfonatos de perfluorotano (PFOS)	29
2.5.10 Alquilfenol (AP) e Alquilfenol etoxilado (APEO)	29
2.6 Impactos ambientais do cromo.....	31
2.6.1 Efeitos do cromo para a saúde.....	31
2.6.2 Formação de cromo hexavalente no couro.....	32
2.6.3 Métodos de detecção de cromo hexavalente no couro	36
Materiais e Métodos.....	38
3.1 Preparação das amostras	38
3.1.1 Curtimento.....	39
3.1.2 Acabamento molhado.....	41
3.1.3 Couros de Curtume.....	45
3.2 Métodos Analíticos	45
3.2.1 Determinação da cinza total sulfatada.....	45
3.2.2 Determinação da cifra diferencial e pH de extrato aquoso do couro	45
3.2.3 Análise de matéria volátil.....	46
3.2.4 Análises de cromo total	46
3.2.5 Análise de cromo solúvel	47
3.2.6 Teor de água, matéria volátil e matéria ativa nos Óleos	47
3.2.7 Análise de cromo hexavalente.....	47

3.2.8 Envelhecimento acelerado.....	49
Resultados e Discussões.....	50
4.1 Caracterização dos couros.....	50
4.2 Caracterização dos óleos empregados.....	51
4.3 Balanço da quantidade de cromo absorvida.....	51
4.4 Teste do método de detecção	53
4.5 Relação da Oferta de cromo com sua forma encontrada.....	53
4.6 Engraxe com óleos base e avaliação do efeito de envelhecimento	54
4.7 Engraxe com óleos comerciais (<i>Lickers</i>) e avaliação do pH e do recurtimento ...	57
4.8 Influência do recurtimento com tanino vegetal na formação de Cr ⁺⁶	60
4.9 Caracterização dos couros de curtumes	61
4.10 Análise de Cr ⁺⁶ nos couros de curtumes	62
Conclusão.....	63
Referências Bibliográficas	65
Apêndice A	70
A.1 Amostras de laboratório	70
A.2 Amostras de curtumes	82
Apêndice B	87
B.1 Determinação de Cr ⁺⁶ e desvio padrão nas amostras de laboratório	87
B.2 Determinação de Cr ⁺⁶ e desvio padrão nas amostras de curtumes	88
Lista de figuras	xi
Lista de tabelas	xii

Lista de figuras

Figura 2.1:	Seção transversal de uma pele vacum.....	6
Figura 2.2:	Zonas da pele	7
Figura 2.3:	Cadeia polipeptídica.....	7
Figura 2.4:	Fibras protéicas destacando os grupos funcionais ionizados.	8
Figura 2.5:	Etapas do processamento do couro.	9
Figura 2.6:	Cadeia Polipeptídica e Sal de Cromo.....	13
Figura 2.7:	Mecanismo de curtimento ao cromo.....	14
Figura 2.8:	Reação de fixação	18
Figura 2.9:	Composição Química de gorduras	20
Figura 2.10:	Detecção de Cr ⁺⁶ em wet-blue engraxado, recromado e envelhecido.....	36
Figura 3.1:	Fluxograma das preparações das amostras de laboratório	39
Figura 3.2:	Fulão de curtimento do LACOURO	40
Figura 3.3:	Couros wet-blue dos experimentos	41
Figura 3.4:	Sistema de fulão utilizado nas etapas de acabamento molhado.....	42
Figura 3.5:	Solução contendo Cr ⁺⁶	46
Figura 3.6:	Solução contendo Cr ⁺³	46
Figura 3.7:	Reação do Cr ⁺⁶ com 1,5-difenilcarbazida	48
Figura 3.8:	Curva de calibração de determinação de Cr ⁺⁶ por análise de ultravioleta.....	48
Figura 3.9:	Cartuchos usados para descolorir o extrato.....	49
Figura 4.1:	Relação do aproveitamento de cromo no processo	52
Figura 4.2:	Formação de Cr ⁺⁶ com o tempo de envelhecimento nos couros curtidos com 6% de sal de cromo e engraxado com óleos base.....	55
Figura 4.3:	Relação de Cr ⁺⁶ com o tempo de envelhecimento no couro curtido com 9% de sal de cromo e engraxado e engraxado com óleos base.....	56
Figura 4.4:	Influência do teor de cromo e da recromagem dos couros wet-blue engraxados submetidos ao envelhecimento na formação de Cr ⁺⁶	58
Figura 4.5:	Influência do pH de desacidulação e tipo de óleo em couros envelhecidos na formação de Cr ⁺⁶	59

Lista de tabelas

Tabela 1.1: Exportações de produtos ao longos dos anos.....	2
Tabela 1.2: Mercados calçadistas mundiais em 2005	3
Tabela 2.1: Basicidade dos sais de cromo.....	12
Tabela 2.2: Comparativo de teor de cromo total no resíduo gerado em processos sem e com reciclo de banho de curtimento.....	14
Tabela 2.3: Requisitos para couros wet-blue	15
Tabela 2.4: Influência do pH de desacidulação do couro	17
Tabela 2.5: Vantagens do uso do recurtimento.....	17
Tabela 2.6: Partes dos corantes	19
Tabela 2.7: Principais etiquetas européias e particulares (SAMMARCO 2004).....	23
Tabela 2.8: Relação dos produtos e quantidades relativas de formaldeído livre	25
Tabela 2.9: Corantes Azóicos de uso restrito.....	26
Tabela 2.10: Valores limites de metais pesados extraíveis para artigos finais	27
Tabela 2.11: Produtos para couro que podem conter APEO	30
Tabela 2.12: Formação de Cr ⁺⁶ em função da quantidade de cromo no curtimento.....	34
Tabela 2.13: Influência da umidade relativa e do tempo durante o armazenamento sobre a redução de Cr ⁺⁶ nos couros.....	35
Tabela 2.14: Formação de Cr ⁺⁶ sob a ação de radiações UV e/ ou térmicas	35
Tabela 3.1: Curtimento das peles.....	39
Tabela 3.2: Curtimento com sal de cromo em fulão.....	40
Tabela 3.3: Formulação de recromagem dos couros wet-blue	42
Tabela 3.4: Óleos usados nos processos de engraxe nos couros wet-blue.....	43
Tabela 3.5: Formulações de engraxe com óleos base aplicadas nos couros wet-blue	43
Tabela 3.6: Formulação de recromagem e engraxe com Lickers comerciais	44
Tabela 3.7: Formulação de recurtimento com tanino vegetal e engraxe com Lickers.....	44
Tabela 3.8: Amostras de curtumes selecionadas para análise de Cr ⁺⁶	45
Tabela 4.1: Caracterização dos couros wet-blue.....	50
Tabela 4.2: Caracterização dos óleos de engraxe	51
Tabela 4.3: Absorção de cromo utilizado nos processos	52
Tabela 4.4: Influência do teor de cromo sobre teores de cromo total, solúvel e Cr ⁺⁶	53
Tabela 4.5: Influência do tempo de envelhecimento na formação de Cr ⁺⁶ nos couros wet-blue curtido com 6% de sal de cromo e engraxados com óleos base.....	54
Tabela 4.6: Influência do tempo de envelhecimento na formação de Cr ⁺⁶ nos couros curtidos com 9% de sal de cromo e engraxado com óleos base.....	55
Tabela 4.7: Influência do teor de cromo e do engraxe com óleos comerciais sobre a formação de Cr ⁺⁶	57
Tabela 4.8: Influência do teor de cromo, recromagem e engraxe na formação de Cr ⁺⁶ ..	58
Tabela 4.9: Influência do pH na formação de Cr ⁺⁶ no couro curtido com 9% de sal	59
Tabela 4.10: Influência da recromagem com tanino vegetal	60
Tabela 4.11: Caracterização das amostras de couros de curtume	61
Tabela 4.12: Análises de Cr ⁺⁶ de couros wet-blue e semi-acabado de curtumes.....	62
Tabela A.1: Curtimento com 6% de sal de cromo	70
Tabela A.2: Curtimento com 9% de sal de cromo	70
Tabela A.3: Couro wet-blue curtido com 6% de sal de cromo recromado.....	71

Tabela A.4: Couro wet-blue curtido com 9% de sal de cromo recromado.....	71
Tabela A.5: Preparação do couro wet-blue curtido com 6% de sal de cromo para engraxe com óleos base	71
Tabela A.6: Couro wet-blue curtido com 6% de sal de cromo e engraxado com óleo de mocotó (base)	72
Tabela A.7: Couro wet-blue curtido com 6% de sal de cromo e engraxado com óleo de peixe sulfitado (base)	72
Tabela A.8: Couro wet-blue curtido com 6% de sal de cromo e engraxado com óleo sintético (base)	72
Tabela A.9: Preparação do couro wet-blue curtido com 9% de sal de cromo para engraxe com óleos base	73
Tabela A.10: Couro wet-blue curtido com 9% de sal de cromo e engraxado com óleo de mocotó (base)	73
Tabela A.11: Couro wet-blue curtido com 9% de sal de cromo e engraxado com óleo de peixe sulfitado (base)	73
Tabela A.12: Couro wet-blue curtido com 9% de sal de cromo e engraxado com óleo sintético (base)	74
Tabela A.13: Couro wet-blue curtido com 6% de sal de cromo e engraxado com óleo sulfitado (comercial)	74
Tabela A.14: Couro wet-blue curtido com 6% de sal de cromo e engraxado com óleo de peixe (comercial).....	74
Tabela A.15: Couro wet-blue curtido com 6% de sal de cromo engraxado com óleo sintético (comercial)	75
Tabela A.16: Couro wet-blue curtido com 9% de sal de cromo engraxado com óleo sulfitado (comercial)	75
Tabela A.17: Couro wet-blue curtido com 9% de sal de cromo engraxado com óleo de peixe (comercial).....	75
Tabela A.18: Couro wet-blue curtido com 9% de sal de cromo engraxado com óleo sintético (comercial)	76
Tabela A.19: Preparação do couro wet-blue curtido com 9% de sal de cromo para engraxe com óleos comerciais e neutralizado em pH = 6,5.....	76
Tabela A.20: Formulação do couro wet-blue curtido com 9% de sal de cromo, engraxado com óleo sulfitado comercial e neutralizado a pH = 6,5.....	76
Tabela A.21: Formulação do couro wet-blue curtido com 9% de sal de cromo, engraxado com óleo de peixe comercial e neutralizado a pH = 6,5	77
Tabela A.22: Formulação do couro wet-blue curtido com 9% de sal de cromo, engraxado com óleo sintético comercial e neutralizado a pH = 6,5	77
Tabela A.23: Preparação do couro wet-blue curtido com 9% de sal de cromo para engraxe com óleos comerciais e recurtido com tanino vegetal	77
Tabela A.24: Formulação do couro wet-blue curtido com 9% de sal de cromo, engraxado com óleo sulfitado comercial e recurtido com tanino vegetal....	78
Tabela A.25: Formulação do couro wet-blue curtido com 9% de sal de cromo, engraxado com óleo de peixe comercial e recurtido com tanino vegetal	78
Tabela A.26: Formulação do couro wet-blue curtido com 9% de sal de cromo, engraxado com óleo sintético comercial e recurtido com tanino vegetal	78
Tabela A.27: Recromagem do couro wet-blue curtido com 6% de sal de cromo para posterior engraxe com óleos comerciais	79

Tabela A.28: Couro wet-blue curtido com 6 de sal de cromo recromado e engraxado com óleo sulfitado (comercial)	79
Tabela A.29: Couro wet-blue curtido com 6 de sal de cromo recromado e engraxado com óleo de peixe (comercial).....	79
Tabela A.30: Couro wet-blue curtido com 6% de sal de cromo recromado e engraxado com óleo sintético (comercial)	80
Tabela A.31: Recromagem do couro wet-blue curtido com 9% de sal de cromo para posterior engraxe com óleos comerciais	80
Tabela A.32: Couro wet-blue curtido com 9% de sal de cromo recromado e engraxado com óleo sulfitado (comercial).....	80
Tabela A.33: Couro wet-blue curtido com 9% de sal de cromo recromado e engraxado com óleo de peixe (comercial)	81
Tabela A.34: Couro wet-blue curtido como 9% de sal de cromo recromado e engraxado com óleo sintético (comercial)	81
Tabela A.35: Couro A	82
Tabela A.36: Couro B	83
Tabela A.37: Couro C	84
Tabela A.38: Couro D.....	85
Tabela A.39: Couro E	85
Tabela A.40: Couro F	86
Tabela A.41: Couro G.....	86
Tabela A.42: Couro H.....	86
Tabela B.1: Determinação de Cr ⁺⁶ nos couros wet-blue curtido com 6% de sal de cromo	87
Tabela B.2: Determinação de Cr ⁺⁶ nos couros wet-blue curtido com 9% de sal de cromo	88
Tabela B.3: determinação de Cr ⁺⁶ nas amostras de curtumes.....	88

Capítulo 1

Introdução

A partir de década de 90, a economia brasileira passou a consolidar os efeitos da internacionalização da indústria brasileira. Nessa tendência, o setor calçadista brasileiro passou a perceber oportunidades de crescimento além das fronteiras do País e para isso necessita adequar sua produção às exigências do mercado.

O Brasil como um dos maiores produtores e exportadores de couro do mundo deve se adequar às necessidades e exigências do mercado internacional. As exigências ambientais e toxicológicas estão se tornando cada vez mais importante para a comercialização de toda a variedade de artigos de couro (automotivo, móveis, calçado, vestuário).

1.1 Motivação – Restrições a Substâncias Químicas

A utilização de determinadas substâncias químicas na elaboração de produtos acabados está sendo cada vez mais contestada, sendo que alguns países não mais importam artigos que contenham tais substâncias. Várias legislações européias e países, principalmente a Alemanha, restringem substâncias químicas perigosas no calçado: níquel, cádmio, aminas aromáticas (azo corantes), cromo hexavalente (Cr^{+6}), pentaclorofenol (PCP), formaldeído e polifenilas bromadas.

São de grande importância o desenvolvimento e a capacitação de laboratórios nacionais na emissão de certificados de conformidade referentes a produtos restritos. Segundo Instituto de Calçado de Primasens (Alemanha), de 8488 amostras de couro analisadas em 2006, 679 amostras (4%) foram detectados Cr^{+6} entre 3 a 10 ppm e 255 amostras (3%) acima de 10 ppm.

Atualmente, o sistema de curtimento com sais básicos de cromo está amplamente desenvolvido, conferindo qualidades e características muitas vezes inigualáveis ao produto final. No entanto, deve-se considerar o problema da possível oxidação do cromo utilizado como curtente para seu estado hexavalente, com potencial carcinogênico. Com isso, surge a necessidade de aprimorar esse processo desvendando quais os fatores que provocam e os que inibem essa formação a fim de desenvolver eficientes métodos preventivos.

O cromo hexavalente é uma substância de uso restritivo por apresentar potencial carcinogênico e sua presença em artigos de couro traz danos à saúde do usuário quando em contato. Essa problemática pode ser uma forte barreira contra o uso de sal de cromo como curtente e até mesmo provocar uma redução do consumo de produtos de couro. A norma ISO/FDIS 17075 após diversos esforços e melhorias, foi aprovada como método internacional de detecção de Cr⁺⁶

1.2 Aspectos econômicos

O Estado do Rio Grande do Sul é o principal fabricante de calçados do Brasil. Segundo dados de 2006, o Estado gaúcho tem cerca de três mil empresas de calçados, que geram 126 mil empregos diretos. As unidades produtivas concentram-se em pólos, como o Vale do Sinos, Vale do Paranhana, Serra Gaúcha e Vale do Taquari (ABICALÇADOS, 2007).

De acordo com dados da Associação Brasileira das Indústrias de Calçados - ABICALÇADOS (2007), a região do Vale do Rio dos Sinos é considerada o maior *cluster* calçadista do mundo e é responsável por cerca de 60% das exportações brasileiras de calçados em valor e 70% em volume. Os calçados produzidos na região são enviados para mais de 130 países. A grande concentração de empresas especializadas em calçados femininos forma um dos maiores arranjos produtivos do setor no mundo. Na região estão instalados ainda 80% dos produtores de máquinas para fabricação e calçados e 60% dos produtores de componentes. As principais fábricas de calçados estão localizadas em Sapiranga, Campo Bom, Dois Irmãos e Novo Hamburgo.

Segundo Bittencourt (2008), no Brasil as exportações de couro em 2003, somaram 1,03 US\$ bilhões, em 2005, 1,46 US\$ bilhões e, em 2007, 2,19 US\$ bilhões. Em 2007, os embarques de peças de maior valor agregado (semi-acabado e acabado) representaram 67% do total da receita das exportações brasileiras. O saldo da balança comercial do setor curtidor alcançou 2 US\$ bilhões em 2007. O faturamento em US\$ (milhões) de produtos da área está expresso na tabela 1.1

Tabela 1.1: Exportações de produtos ao longos dos anos.

Ano	Couro US\$ (milhões)	Equipamentos US\$ (milhões)	Máquinas US\$ (milhões)
1998	671	236	3,7
1999	600	407	4,5
2000	760	448	5,1
2001	880	519	5,4
2002	963	507	7,9
2003	1062	613	8,5
2004	1293	739	12,1
2005	1401	791	11,7
2006	1878	896	12,4
2007	2190	938	-

Fonte: SECEX (2007).

O Brasil é o segundo maior exportador mundial de couro. Porém, a maior parte das vendas do produto brasileiro ocorre no estágio wet-blue. No ano passado, os principais destinos do couro brasileiro foram China, incluindo Hong Kong com 33%, Itália com 28% e Estados Unidos com 11% (SECEX, 2007).

Segundo a ABICALÇADOS (2007), apesar da volatilidade e instabilidade na lucratividade das exportações, o crescimento das vendas externas contribuiu para que o setor coureiro – calçadista tenha aumentado o seu grau de orientação externa. Os países comerciantes e consumidores mundiais de calçados mais importantes estão listados na tabela 1.2:

Tabela 1.2: Mercados calçadistas mundiais em 2005.

Produtores	Milhões de pares	Consumidores	Milhões de pares
China	8.800	China	2.925
Índia	850	EUA	2,129
Brasil	750	Índia	796
Indonésia	564	Japão	620
Vietnã	445	Brasil	547
Itália	281	Indonésia	484
Tailândia	260	Reino Unido	376
Paquistão	250	Alemanha	347
México	244	França	346
Turquia	224	Itália	249

Fonte: Glasspool (2006).

A cadeia produtiva do couro relaciona diversas atividades como um todo, englobando desde os setores de criadores e frigoríficos, setores auxiliares como fornecedores de produtos e insumos químicos, fabricantes de máquinas e equipamentos e a indústria de transformação, propriamente dita. Existe também uma importante estrutura de feiras nacionais e internacionais que se constituem em espaço não só de negócios, mas igualmente de contatos com novos produtos e materiais, e em alguns casos a atuação de instituições vinculadas à assistência tecnológica.

1.3 Objetivos

Os objetivos gerais deste trabalho é verificar a influência dos fatores críticos e insumos utilizados no processo de produção do couro na oxidação do cromo trivalente, usado como curtente, ao estado hexavalente, visando propor medidas eficientes para evitar a formação de tal substância no produto final.

As avaliações de eventual formação de cromo hexavalente de couros após os diversos tratamentos permitirão a indicação de controles a serem seguidos para prevenção deste tipo de problema na indústria do couro.

Os objetivos específicos estão listados a seguir:

- Testar o método de detecção de Cr^{+6} para conhecer e comprovar a sua validade;
- Caracterizar amostras de couros preparados em laboratório e provenientes de curtumes quanto às características químicas e dos óleos utilizados nas etapas de engraxe;
- Analisar a influência da oferta de cromo, de diferentes tipos de óleo de engraxe, do pH de desacidulação, do recurtimento e do envelhecimento do couro na formação de Cr^{+6} ;
- Analisar presença de Cr^{+6} em amostras obtidas junto a curtumes tanto no estado natural quanto envelhecida.

Para realizar tais avaliações, as etapas de curtimento e demais etapas de acabamento molhado foram testadas em laboratório para poder avaliar separadamente a influência de cada variável dos processos e verificar os fatores influentes. Além do que, pode-se efetivamente comparar os resultados, já que todos passaram por algumas condições fixas e com algumas variáveis introduzidas. A partir de então, partiu-se para análise de amostras de curtumes.

1.4 Estrutura da dissertação

O presente trabalho está composto por cinco capítulos, a começar por este de introdução, seguido pelo Capítulo 2 de fundamentação teórica e revisão bibliográfica. Neste, são apresentados conceitos da pele e colágeno, etapas de produção do couro (com maior abordagem nas de interesse do trabalho), diretivas europeias e substâncias restritivas, impacto ambiental e efeitos do cromo para a saúde, formação de Cr^{+6} e métodos de detecção. O Capítulo 3 apresenta a metodologia dos experimentos realizados. No Capítulo 4, são relatados os resultados e a discussão destes e no capítulo 5, as conclusões e sugestões para continuidade deste trabalho.

O trabalho ainda é composto por 2 apêndices, onde estão apresentados os dados obtidos detalhadamente, bem como informações adicionais. O Apêndice A apresenta as formulações de curtimento e acabamento molhado das amostras realizadas em laboratório e o Apêndice B mostra os resultados e o desvio padrão das análises realizadas.

Capítulo 2

Revisão Bibliográfica

Neste capítulo serão abordados os conceitos necessários para o desenvolvimento e melhor entendimento deste trabalho. Num primeiro momento, será apresentada uma base teórica sobre a constituição da pele, seguida por uma descrição das etapas do processamento do couro.

Serão mais detalhadas as etapas de curtimento e de acabamento molhado devido à sua influência direta no aparecimento do cromo hexavalente no couro.

Por fim, serão abordados os conhecimentos atuais referente às substâncias aplicadas ao couro consideradas problemáticas, assim como as respectivas medidas tomadas visando à saúde do consumidor e a minimizar o impacto ambiental.

2.1 A pele

A pele é uma camada de composição predominantemente protéica com funções de recobrir o corpo do animal, regular sua temperatura, e proteger contra bactérias, refletindo as mudanças fisiológicas, condições geo-climáticas, tipo de alimentação, sexo, idade e estado de saúde do animal.

Segundo Gutterres (2007), a maior parte da pele fresca, cerca de 60 a 70%, é constituída por água. Na pele estão presentes várias proteínas, sendo a mais importante o colagênio, e quantidades pequenas de queratina, elastina, albumina e globulina. Praticamente 33% da proteína total dos corpos dos mamíferos são colágenos.

As fibras das proteínas da pele natural podem deslizar-se facilmente entre si devido à fluidez da água presente, o que garante sua maleabilidade e elasticidade.

2.1.1 Histologia da pele

A pele possui três camadas formadoras: epiderme, derme e hipoderme. A epiderme constitui a camada superior e apresenta-se como um conjunto de células dispostas em camadas, correspondendo a aproximadamente 1% da espessura total da pele. A derme contribui com 85% da espessura e é composta por duas camadas, denominadas papilar e reticular. A primeira encontra-se mais próxima da epiderme e é constituída por um conjunto de fibras bastante fino e denso com presença de pêlos, glândulas sebáceas e sudoríparas, denominado de “flor”. Abaixo, a camada reticular é composta por um conjunto de fibras mais espaçadas e grossas. A hipoderme é constituída por tecido adiposo, conectivo, vasos sanguíneos, nervos e músculos.

A hipoderme e a epiderme são removidas nas operações de ribeira: a epiderme na etapa de caleiro, e a hipoderme na etapa de descarne. A derme é a parte da pele que de fato constituirá o couro. No couro, após sua divisão, a camada superior é composta pela camada flor e parte da camada reticular, e é a mais nobre para a fabricação de artefatos. A camada inferior (reticular) origina o couro raspa geralmente de valor comercial inferior, e é utilizada para a produção da camurça. As três camadas formadoras da pele estão representadas na Figura 1:

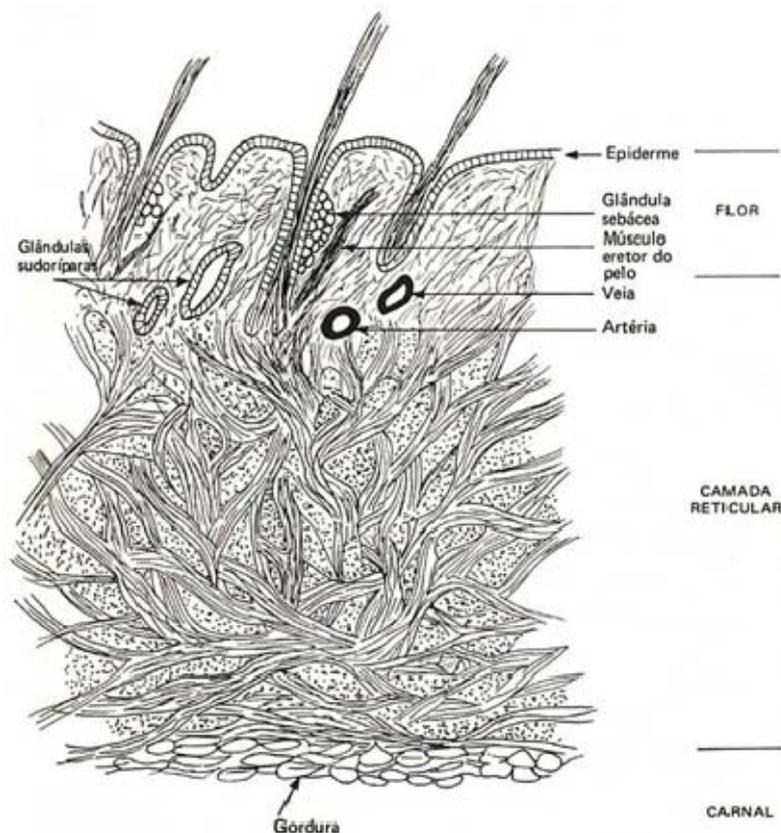


Figura 2.1: Seção transversal de uma pele vacum.

Fonte: Basford (2007).

Os principais componentes da pele são proteínas, graxas, outros compostos orgânicos e água. A Figura 2.2 mostra um desenho esquemático, ilustrando as zonas da pele. O grupão é

a parte mais homogênea e mais resistente, sendo, portanto, a mais nobre. Os flancos possuem espessura menor e menos firme.

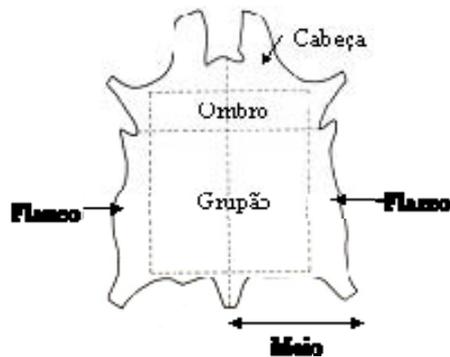


Figura 2.2: Zonas da pele.

Segundo Palop (2007), o termo “envelhecimento” denomina o conjunto de manifestações físicas e organolépticas que ocorrem na pele com o passar do tempo a partir do momento em que se fabrica o couro. Os agentes mais comuns são a luz (energia irradiante) e a temperatura (energia calorífica). Segundo Jung *et. al.* (2007), calor não é o único fator no processo dinâmico de envelhecimento do couro, mas sim a causa primária entre vários elementos internos e ambientais.

2.1.2 Colagênio

A proteína de colagênio é a principal substância constituinte da pele. As proteínas são formadas por uma seqüência de aminoácidos unidos pela reação entre um grupo carboxila e um grupo amino, formando cadeias polipeptídicas. O colagênio tem como principais características a grande resistência ao rasgamento e alta capacidade de absorção de água (HOINACKI, 1994). Três unidades da estrutura a seguir formam a tripla hélice.

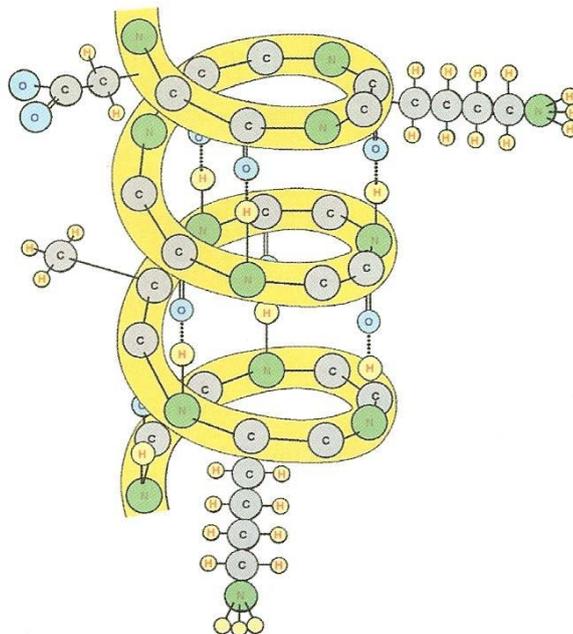


Figura 2.3: Cadeia polipeptídica.

Fonte: Departamento de pesquisa e desenvolvimento da Mogiana (2007).

A presença de grupos ácidos e básicos dá à proteína um caráter anfótero. Como consequência, a carga global da pele varia com o pH do meio em que se encontra. Em soluções ácidas, o grupo carboxílico encontra-se na forma não dissociada $\text{NH}_3^+ - \text{P} - \text{COOH}$, e a carga total é positiva. Em soluções básicas, os grupos carboxílicos estão dissociados, na forma $\text{NH}_2 - \text{P} - \text{COO}^-$, e sua carga são negativas. Existe um valor de pH do banho para o qual a carga global da pele em equilíbrio com o banho é nula – este valor determina o ponto isoelétrico (PI) da pele.

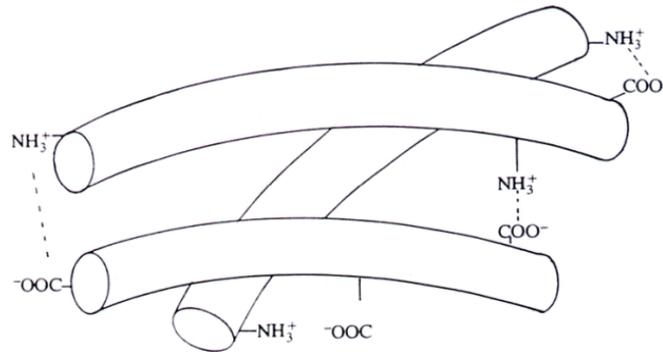


Figura 2.4: Fibras proteicas destacando os grupos funcionais ionizados.

Fonte: Henkel S.A.

2.2 Etapas de produção do couro

Segundo Gutterres (2001), na fabricação do couro, ocorre a modificação química do colagênio da pele submetida ao curtimento e, ao invés de água depositada, passa a ser ligada certa quantidade de substância curtente à estrutura.

Para transformação de peles em couros, são empregados processos químicos e operações mecânicas: nos processos químicos, a água é utilizada como veículo de difusão dos produtos, denominados remolho, caleiro, desencalagem, purga, píquel, curtimento, neutralização, recurtimento, tingimento, engraxe e acabamento. As operações mecânicas são discriminadas como descarte, divisão, enxugamento, rebaixamento, estiragem, vácuo, lixamento, amaciamento, prensagem e medição.

A produção de couros compreende três fases de trabalho: operações de ribeira, curtimento e acabamento. Na industrialização, geralmente unificam-se os trabalhos de ribeira para todos os tipos de couro até o curtimento e se diferencia os tipos de artigos nos processos de recurtimento e acabamento. Assim, racionalizam-se processos e se permite classificar otimamente os couros para os tipos distintos de artigos. A figura 2.4 a seguir esquematiza as etapas do processamento do couro.

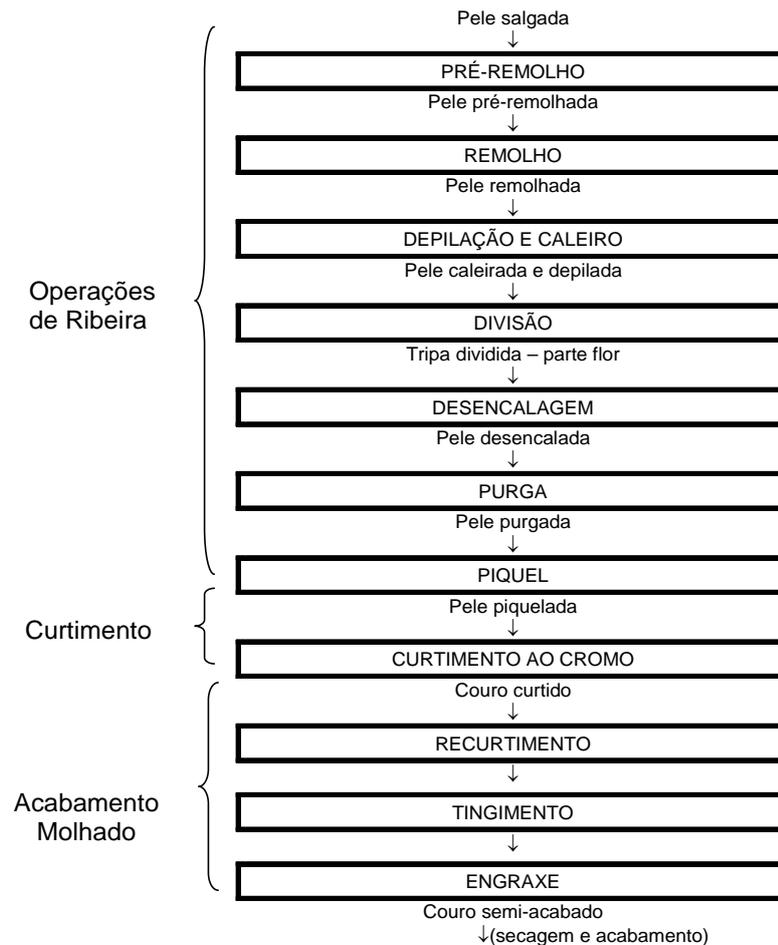


Figura 2.5: Etapas do processamento do couro.
Fonte: Priebe (2007).

As operações de ribeira consistem na remoção da maioria das estruturas e substâncias não formadoras do couro, como a epiderme, hipoderme e material interfibrilar. Esta fase é constituída pelas etapas de remolho, depilação, caleiro, desencalagem, purga e píquel.

O remolho (ou pré-remolho), primeiro tratamento realizado nos curtumes, consiste num processo de limpeza e reidratação das peles. Tem como objetivo interromper a conservação da pele e retorná-la, o máximo possível, ao estado da pele fresca; extrair as proteínas globulares; retirar os produtos químicos eventualmente adicionados durante a conservação e extrair materiais como sangue, sujidades e restos de esterco.

Em seguida, a etapa de depilação e caleiro têm finalidade de retirar o pêlo ou a lã da pele, remover a epiderme, intumescer e separar as fibras e fibrilas do colagênio, continuar o desengraxe que tem início no remolho e modificar as moléculas de colagênio, transformando alguns grupos reativos das peles.

Após o caleiro, com as peles em estado de inchamento e intumescimento, é realizado o descarne para eliminar os materiais aderidos ao carnal. Em continuidade, a pele é submetida à

divisão em duas camadas: a camada superior (chamada de camada flor, pois possui a flor do couro (e parte da camada reticular) e a inferior (raspa ou camada reticular).

Na desengalagem são removidas as substâncias alcalinas depositadas ou quimicamente combinadas à pele, reverte-se o inchamento da pele já desprovida de pêlo e ajusta-se o pH para a purga.

A purga é uma etapa de limpeza por meio de utilização de enzimas que limpam a pele dos restos de epiderme, pêlo e gordura, originando uma flor mais fina e sedosa. Pela ação da purga, obtêm-se peles com características especiais, que não poderiam ser obtidas pela simples ação de agentes desengalantes.

Completando as etapas de ribeira, o píquel, tem por objetivo ajustar o pH da pele para o tipo de curtente a ser empregado, por meio de emprego de um meio salino-ácido. O tratamento ácido da proteína durante o píquel completa a desengalagem da tripa, já que a cal quimicamente ligada só pode ser totalmente eliminada quando se alcançam valores mais baixos de pH.

A partir das condições e características estabelecidas na pele até então, segue-se ao curtimento. Nesta etapa, as peles adquirem estabilidade, recebendo o nome de couro. Essa estabilidade consiste na resistência à putrefação e à ação de microorganismos e enzimas. Além disso, modifica-se acentuadamente a estabilidade da estrutura frente à água quente ou até fervente. Durante o estágio de curtimento, por sua vez, as peles são tratadas com substâncias curtentes, que podem ser de origem vegetal como o tanino, ou de procedência mineral como o cromo, de modo a preservá-las da deterioração natural.

O curtimento ao cromo tem ocupado aproximadamente todas as áreas da produção de couro devido ao fácil processamento, fácil acesso e às excelentes propriedades que este confere ao couro. Apesar de existirem outros produtos alternativos que podem ser usados no curtimento de peles, nenhum deles supera o cromo nas propriedades que este confere ao produto final, principalmente a alta estabilidade hidrotérmica.

Em seguida, ocorre a separação dos couros de acordo com a qualidade dos mesmos. A classificação é realizada de acordo com o fim a que se destinam os couros. Então, enxuga-se o couro curtido por operação mecânica eliminando o excesso de líquido para facilitar o rebaixamento. No rebaixamento, a espessura do couro é ajustada de forma homogênea e deverá prevalecer até o final do processamento.

Por fim, o couro chega às etapas de acabamento que têm a finalidade de manter, ou melhorar, o aspecto do couro e atender às especificações do produto final, como cor, resistências físico-mecânicas, físico-químicas e microbiológicas, maciez e toque do artigo, entre outras. Nas etapas de acabamento estão incluídos os processos de acabamento molhado, pré-acabamento e acabamento propriamente dito.

O acabamento molhado compreende as operações de neutralização, recurtimento, tingimento e engraxe realizadas em etapas ou de forma compacta (simultaneamente), as quais serão detalhadas na seqüência deste trabalho.

Em continuidade ao acabamento molhado, são realizadas etapas que envolvem a eliminação de água por ação mecânica e secagem, assim como etapas de pré-acabamento. Nestas etapas, são adequados os valores de umidade no couro, correção de eventual encolhimento da estrutura fibrosa do couro, enrugamento da superfície e demais correções na flor ou no carnal, visando eliminar certos defeitos e melhorar o aspecto do material.

O acabamento é, praticamente, a última etapa do processamento. Esta etapa é constituída de aplicações de tintas de fundo e de cobertura e prensagem intermediária e final sobre a flor do couro. A principal finalidade do acabamento é a de melhorar o aspecto e servir, ao mesmo tempo, como proteção para o couro. Após, o couro acabado é recortado, medido e segue para a expedição.

2.3 Curtimento

O processo de curtimento ocorre em dois estágios: primeiro, a difusão das moléculas de curtente na pele para os locais onde será posteriormente fixada, sendo a fixação química o segundo estágio. Quanto mais uniforme o material curtente é depositado e fixado na estrutura das fibras melhor é a qualidade do couro obtido.

O curtente mais utilizado é o sulfato básico de cromo. Segundo Sammarco (2006), atualmente, nenhum agente curtente é capaz de substituir completamente o sulfato básico de cromo na produção de toda gama de artigos com qualidade, custos de fabricação competitivos e facilidade de execução similar.

A preocupação ambiental e com a saúde associada ao uso e disposição de couro curtido ao cromo encorajou o uso de couro curtimento sem cromo (livre de cromo). Couro livre de cromo tem adquirido, de forma gradual, importância comercial, particularmente para aplicações em estofamentos em automóveis. Porém, em muitos aspectos, o couro livre de cromo é inferior ao couro curtido ao cromo. Segundo Madhan *et al.* (2006), sais de outros metais, inclusive alumínio, têm sido usados sozinhos ou em combinação com taninos vegetais ou com outras substâncias orgânicas como agentes de curtimento.

2.3.1 Curtimento com sais básicos de cromo

O cromo pode ocorrer em estados de oxidação de -2 até +6, sendo os estados mais comuns 0, +2 (II), +3 (III) e +6 (VI). O Cr⁺³ apresenta compostos mais estáveis.

Segundo Silva *et al.* (2001), os principais produtos de cromo (sais, óxido, metal, ligas) são obtidos a partir do minério cromita, através de diferentes reações químicas. O produto mais utilizado como curtente é o Sulfato Básico de Cromo, CrOHSO₄.

As peles piqueladas ao entrarem no banho de curtimento apresentam pH entre 2 e 3, de forma que a taxa de reação entre a proteína e o cromo é bastante reduzida. Esta condição permite que o sulfato básico de cromo possa penetrar na matriz colagênica sem que haja deposição sobre a superfície. Após a penetração completa, ou atravessamento, o pH é gradualmente elevado pela adição dos produtos alcalinos. Com a basificação do composto durante o curtimento, tem-se a reação do complexo de cromo com proteína, na qual o cromo se liga diretamente ao grupo carboxílico do colagênio. Quando a pele não é bem piquelada, o sulfato de cromo, ao encontrar partes não acidificadas, transforma-se em hidróxido de cromo e não consegue manter-se solúvel a ponto de penetrar toda a espessura da pele.

As etapas de difusão e fixação do curtente estão intimamente ligadas a basicidade do sal de cromo utilizado. Basicidade significa o número de hidroxilas ligadas ao átomo de cromo.

Tabela 2.1: Basicidade dos sais de cromo.

Nome	Fórmula	Basicidade (%)	Ação curtente
Sulfato de Cromo	$\text{Cr}_2(\text{SO}_4)_3$	0	Muito reduzida
Sulfato básico de Cromo	CrOHSO_4	33,3	Boa
Sulfato Tetra básico de Cromo III	$\text{Cr}_2(\text{OH})_4\text{SO}_4$	66,6	Muito elevada
Hidróxido de Cromo III	$\text{Cr}(\text{OH})_3$	100	Sem ação curtente

Fonte: Nussbaum (2007).

Segundo Nussbaum (2007), de um modo geral, o aumento da basicidade do curtente diminui a difusão do sal, mas aumenta a fixação deste à pele, aumentando o poder curtente.

Nas etapas iniciais de curtimento, empregam-se sais de cromo com basicidade de 33% ou menor para garantir a penetração do cromo e evitar um curtimento superficial e, nas etapas finais, aumenta-se a basicidade dos sais de cromo a fim de fixar o curtente na pele, através da adição de compostos alcalinos até atingir a basicidade entre 50 e 60%. Os basificantes mais utilizados são bicarbonatos de sódio e os óxidos de magnésio.

O aumento da temperatura favorece a fixação de cromo na pele. Em temperaturas acima de 55°C observa-se um decaimento na taxa de penetração do cromo na pele, o que pode indicar certa desnaturação da pele não curtida nestas temperaturas.

Na pele pode ser fixado até 5 a 6% de óxido de cromo, que varia conforme a oferta de sal e as condições cinéticas do processo e ação mecânica. As substâncias curtentes em excesso

permanecem no banho residual ou ficam presentes na estrutura, porém não se encontram ligadas quimicamente ao colagênio (cromo solúvel no couro).

Os sais de cromo tradicionais, normalmente sulfato básico de cromo, com basicidade de 33% e teor de óxido de cromo de 16 a 26% são solúveis em meio ácido. Os sais básicos de cromo são capazes de formar macromoléculas que se ligam à cadeia polipeptídica do colagênio. As representações da cadeia polipeptídica e do sal básico de cromo estão ilustradas na figura 2.5 e as interações na figura 2.6.

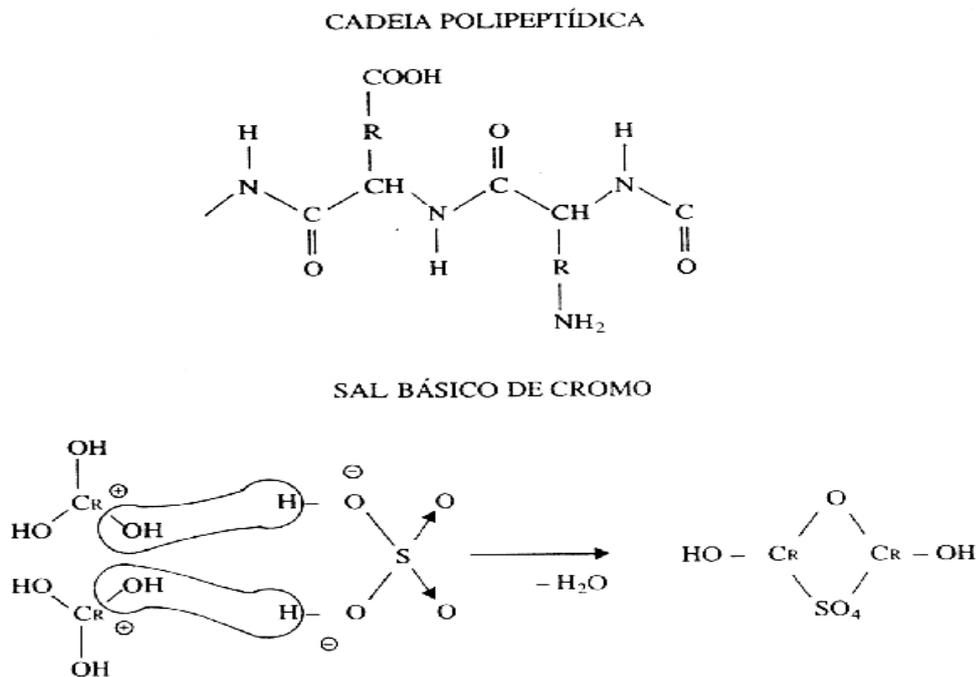


Figura 2.6: Cadeia Polipeptídica e Sal de Cromo.

Fonte: Henkel S.A.

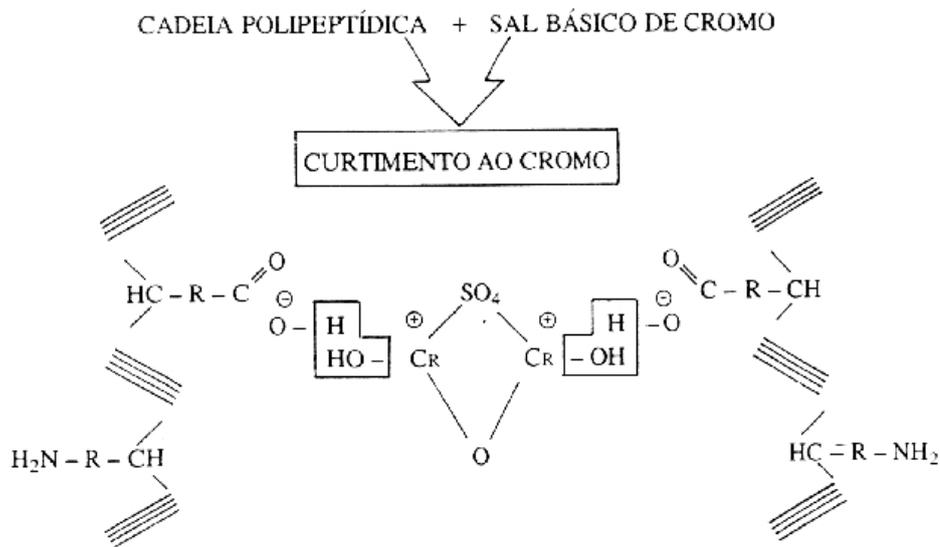


Figura 2.7: Mecanismo de curtimento ao cromo.
Fonte: Henkel S.A.

Medidas são continuamente tomadas a fim de otimizar a quantidade de sal de cromo utilizada e melhor aproveitamento de matéria-prima, gerando melhor curtimento e menor volume de resíduo. Segundo Souza (2007), o uso de banho de cromo reciclado no curtimento requer um volume de água consumida 12,78% menor, resulta em bom aproveitamento de cromo contido no banho reciclado (fixação acima de 3,80%) e conseqüentemente redução de metal cromo no efluente, conforme mostra a tabela a seguir:

Tabela 2.2: Comparativo de teor de cromo total no resíduo gerado em processos sem e com reciclo de banho de curtimento.

Teste	Cromo Total [mg/l]	
	Sem reciclo	Com reciclo
1	645,60	61,14
2	582,00	58,20
3	606,50	60,65
4	611,37	60,00

Fonte: Souza *et. al.* (2007).

Morera *et al.* (2007), desenvolveram um método alternativo para o método de curtimento tradicional a um nível industrial. O método novo está baseado no curtimento sem banho e aumentando a temperatura significativamente ao término do processo de curtimento. As diferenças que existem do ponto de vista ambiental são significantes: não é necessário usar água limpa para este curtimento, há uma redução de 75% do banho residual, 91% de redução na descarga de cromo e 94% de redução da descarga de cloretos. O sistema recentemente proposto é 32% mais econômico que o tradicional.

Segundo Equipe técnica da MK QUÍMICA (2007b), foram desenvolvidos processos com fim de aumentar a produtividade e melhorar o teor de cromo fixado. Com isso, almeja-se a redução do cromo não fixado à pele que é liberado nos banhos durante a operação de enxugamento, lavagens e no recurtimento, por meio do emprego dos seguintes compostos químicos:

- Ácido altamente complexado que se liga à cadeia polipeptídica e prepara a pele para a complexação final com o sal de cromo curtente;
- Sal de cromo complexado com elevado poder de difusão na estrutura da pele;
- Sulfato de cromo quimicamente modificado que pode ser aplicado sobre a pele em pH neutro, eliminando a etapa de purga.

Um couro wet-blue que obedece aos parâmetros indicados em suas características químicas, dificilmente apresentará problemas nas etapas seguintes do processo (SANTOS 2006a). Os resultados das análises deste trabalho foram comparados aos respectivos requisitos, de acordo com a norma, apresentados na tabela 2.3.

Tabela 2.3: Requisitos para couros wet-blue.

Análise	Especificações
pH do extrato aquoso	Mínimo 3,5
Cifra diferencial	Máximo 0,7
Teor de óxido de cromo (% Cr ₂ O ₃)	Mínimo 3,5
Matéria volátil (%)	50 a 60
Cinza total sulfatada (%)	Máximo 12

Fonte: Equipe Técnica MK (2003).

2.4 Acabamento molhado

O acabamento molhado é feito através das operações de neutralização, recurtimento, tingimento e engraxe realizadas em etapas ou com ação simultânea de alguns produtos químicos.

2.4.1 Desacidulação ou Neutralização

Inicialmente é feita uma lavagem para condicionamento da umidade do couro wet-blue (couro curtido ao cromo) e remoção dos resíduos provenientes da operação de rebaixamento. Segundo Gutterres (2007), o couro é submetido à neutralização antes de ser recurtido a fim de possibilitar uma penetração regular dos recurtentes e corantes e evitar uma sobrecarga na flor o que teria conseqüências negativas (como poro fechado) e tensionamento na flor. Ao mesmo tempo, a desacidulação deve compensar as diferenças de pH entre peles diferentes. Esta etapa visa eliminar o excesso de H_2SO_4 do píquel ou originado na fixação do sal de cromo sobre o colágeno, transformando-o em um sal neutro ou substituindo por um ácido mais fraco que tenha menos ação sobre as fibras.

A neutralização ou desacidulação visa ajustar o pH do couro e diminuir sua carga catiônica para diminuir a afinidade entre a carga do substrato, couro, e os agentes com carga aniônica, tais como recurtentes, corantes e agentes de engraxe, de tal forma a propiciar o atravessamento destes.

A escolha dos agentes de neutralização, bem como o pH final é realizada em função do tipo de couro a ser produzido. O uso de pH de neutralização mais alto garantirá uma penetração mais profunda nas etapas posteriores; enquanto um pH mais baixo provocará uma reação mais superficial. Neutralizações intensas são necessárias para a produção de couros macios, enquanto que para couros mais firmes, a neutralização é efetuada apenas até certa profundidade (BASF, 2004).

Segundo Equipe Técnica da MK Química (2008), a escolha do valor de pH a neutralizar o couro está relacionada principalmente com a característica de maciez e toque desejado. Normalmente, para artigos mais armadas a neutralização deve ser mais branda – pH cerca de 4,5 – enquanto para artigos mais macios, a neutralização é mais próxima da faixa neutral – pH em torno de 6,5. Contudo, o fator prioritário é que a neutralização deve penetrar em toda a espessura do couro de forma homogênea. Couros que não ficam homogêneos na neutralização, tanto nas camadas quanto nas regiões do couro, jamais ficarão homogêneos nos aspectos do recurtimento, tingimento e engraxe.

Preferencialmente, o pH do extrato aquoso deve ser de 3,5 – 4,5 e em pH acima de 6,5 pode haver descurtimento. Exemplo de diferentes pH's de neutralização são listados na tabela 2.4:

Tabela 2.4: Influência do pH de desacidulação do couro.

Tipo de Artigo	Tipo de desacidulação	pH do Banho
Couro para vestuário	Atravessada	5,2 - 5,7
Couro armado	Superficial	4,0 - 4,5
Couros macios	Atravessada	5,5 - 6,0

2.4.2 Recurtimento

Segundo Gutterres (2007), as vantagens do recurtimento podem ser: equalização das diferenças de espessura, ganho em superfície após secagem, menor soltura de flor, lixabilidade da camada flor; facilidade de acabamento e maior preço de venda.

Exemplos de benefícios conferidos por uso de recurtentes à base de dicianidamida, tanino fenólico, tanino fenólico resinoso e tanino naftalênico, estão listados na tabela a seguir. Segundo Graffunder *et al.* (2002), existe a preocupação em desenvolver novos grupos de compostos resínicos isento de formol e fenol.

Tabela 2.5: Vantagens do uso do recurtimento.

Aspectos	Acréscimo (%) em relação ao couro sem recurtimento
Resistência a tração	20 a 29%
Resistência ao rasgamento	18 a 43%
Ruptura de flor	10 a 16%
Firmeza de flor	12,5%
Enchimento	13 a 16%
Maciez	10 a 20%
Igualização do tingimento	20 a 25%

Fonte: Equipe Técnica da MK Química (2007a).

As substâncias mais comumente utilizadas no recurtimento são taninos vegetais, taninos sintéticos e sais de cromo. Também são utilizadas resinas, aldeídos, parafinas sulfocloradas, silicatos e sais de outros minerais como alumínio, zircônio e ferro. O produto que atua primeiro sobre o couro determina as propriedades da sua superfície. Os produtos adicionados mais tarde, e que tenham mesmo caráter da carga, penetram nas zonas mais profundas.

A utilização de sais de cromo no recurtimento de couros curtidos ao cromo, denominado recromagem, traz uma série de benefícios aos couros, contribuindo na melhora e

influindo diretamente no processo de acabamento molhado. A recromagem promove uma maior igualização de couros wet-blue de diferentes origens, com curtimentos e parâmetros distintos (teor de Cr_2O_3 , pH, teor de gorduras,...). É também a etapa onde se devem corrigir os defeitos (flor solta, couros armados, desparelhos, etc.) e influi diretamente no engraxe, tingimento e acabamento.

O processo de recromagem aumenta em média 4% a absorção dos recurtentes e 18% a absorção de engraxe, propiciando maciez superior na ordem de 40% em relação aos processos sem recromagem. As resistências físico-mecânicas podem ser melhoradas de 20 a 30%, sob aspecto de rasgamento progressivo e resistência à tração e em média superior a 10% no alongamento e distensão da flor (EQUIPE TÉCNICA DA MK QUÍMICA, 2007c).

2.4.3 Tingimento

O tingimento é um processo empregado para conferir ao couro a coloração desejada e melhorar o aspecto dos couros. Nesta etapa, como nas anteriores, devem ser favorecidas as condições de difusão e fixação.

A fixação dos corantes é devido a reações químicas entre a molécula colagênica e a molécula do corante. As moléculas corantes mais utilizadas são as aniônicas o que significa grande competição pelos sítios catiônicos do colágeno já que outras classes de insumos utilizados sobre o couro também são aniônicos. Por isso deve-se promover no final do tingimento a acidificação do banho de tingimento a fim de promover a ionização de grupos amino do colágeno que reagirão com as do corante.

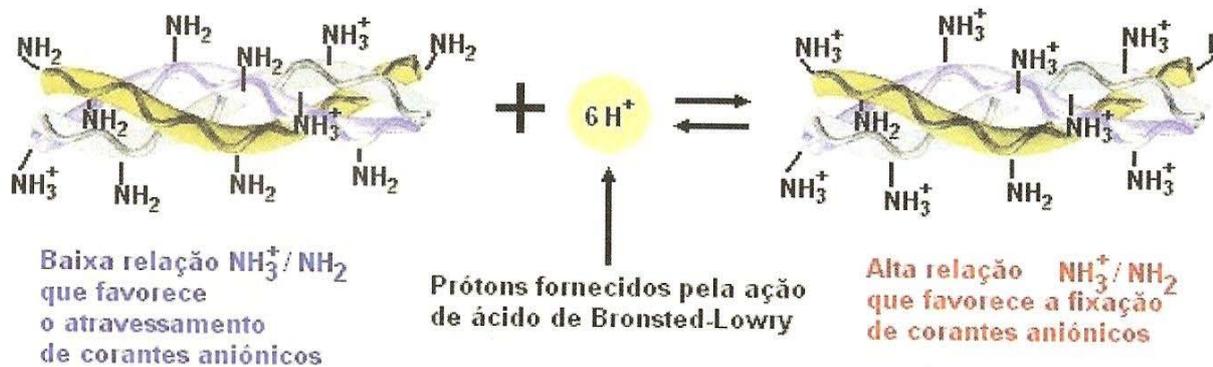


Figura 2.8: Reação de fixação.

Fonte: Departamento de pesquisa e desenvolvimento da Mogiana (2007)

Corantes são constituídos por um grupo químico cromógeno e um auxóchromo. O cromógeno é um radical químico que possui cor e o grupo auxóchromo é necessário para fixar a cor às fibras. Conforme a tabela 2.6:

Tabela 2.6: Partes dos corantes.

Cromógeno	Auxócromo
Nitroso: -N=O	-OH
Nitro: -NO ₂	-NH ₂
Carbonila: C=O	-NR ₂
Carbono – nitrogênio: C=NH	-NHR
Azo: -N=N-	-OCH ₃
Enxofre: C=S e -C-S-S-C-	-NH-CO-CH ₃
Etileno: -C=C-	-NH-NH ₂

No processo de tingimento, atuam afinidades ou repulsões das cargas tanto do couro quanto do corante. A reatividade entre eles será maior ou menor dependendo da diferença das cargas do couro e o corante.

Segundo Gutterres (2007), pressupõem-se três tipos de ligações:

- Enlaces eletrostáticos ou salinos entre os grupos amino livres da proteína e os grupos sulfônico dos corantes;
- Pontes de Hidrogênio entre os hidrogênios ativos do corante e os centros de alta densidade eletrônica sobre a proteína ou entre os hidrogênios ativos do couro e enlaces azo do corante;
- Forças de Van der Waals entre corantes e proteína;
- Enlaces covalentes entre corante e complexo de cromo.

2.4.4 Engraxe

As substâncias engraxantes são, ao lado das de ação curtente, componentes principais incorporadas à estrutura da pele em termos de massa durante a fabricação do couro. No engraxe ocorre absorção e fixação das substâncias engraxantes nos espaços que eram ocupados pela água antes da secagem, prevenindo o endurecimento e a aglutinação das fibras. (GUTTERRES, 2007).

Segundo Gutterres (2007), o engraxe é realizado por meio do emprego de formulações com adição de óleos naturais (modificados quimicamente ou não) e óleos sintéticos em dispersões aquosas. As substâncias de engraxe adicionadas ao couro são depositadas sobre os elementos de colagênio, revestindo-os. Em consequência do efeito do lubrificante ocorre à

diminuição do atrito entre as fibras e fibrilas e com isso, obtém-se couro com maciez, flexibilidade e tato suave. A característica quebradiça das fibras diminui e aumentam as resistências à tração e a força de alongamento à ruptura. São alteradas as propriedades relacionadas à umectabilidade e permeabilidade do couro frente à água.

As preparações de engraxe comerciais se apresentam, principalmente, na forma de “*Lickers*”, mistura de óleos e agentes emulgadores. O atravessamento do *Linker* de engraxe depende basicamente do pH e temperatura. Para couros curtidos ao cromo a temperatura deve ser inferior a 60° C.

As substâncias de engraxe são constituídas de componentes hidrofóbicos e hidrofílicos. Os componentes hidrofóbicos são a porção emulgável do sistema. Sua matéria-prima pode ser de origem biológica (sebos, gorduras animais, óleos de peixe, de rícino e diversos óleos vegetais) e não biológica (parafinas, óleos minerais, vaselinas, olefinas, alquil-benzóis, éteres polivinílicos e hidrocarbonetos clorados e sulfoclorados). Os componentes hidrofílicos são responsáveis pela emulsionabilidade do sistema em água, constituído por emulgadores sintéticos e não iônicos, e em alguns casos catiônicos, sozinhos ou combinados, ou ainda por óleos auto – emulsionantes, produzidos através da conversão química (sulfonação) dos óleos sintéticos, animais ou vegetais.

As primeiras substâncias utilizadas na emulsificação de óleos foram os sabões, seguidos por óleos sulfatados na década de 50 (ainda largamente usados) e novos produtos sintéticos nos anos 80. Os óleos e gorduras têm como composição química básica, triglicerídeos de ácidos graxos (insaturados ou saturados) combinados com glicerina.

COMPOSIÇÃO QUÍMICA

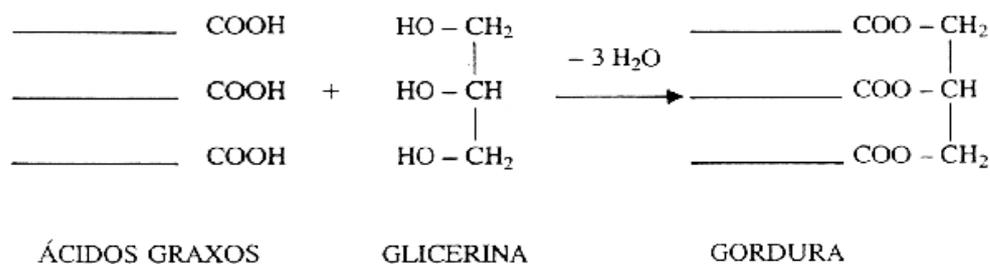


Figura 2.9: Composição Química de gorduras.

Fonte: Henkel S.A.

De acordo com Santos *et al.* (2005), óleos auto-emulsificantes existem em duas categorias: sulfatados e sulfitados. Os óleos sulfatados são alterados quimicamente através do emprego de ácido sulfúrico, responsável pela inserção de um grupo funcional que possui afinidade com as fibras curtidas de colagênio. Óleos sulfitados, caracterizados pela formação de partículas muito pequenas e grande capacidade de estabelecer ligações, são empregados

normalmente como emulgadores. O emprego de óleos crus é possível, apesar da sua insolubilidade, em função da sua afinidade com as frações sulfatadas e sulfatadas dos *lickers* de engraxe. Ambos, sulfatados e sulfitados têm características aniônicas e reagem com os grupos amino do colagênio.

A penetração dos componentes de engraxe no couro ocorre através de emulsões que devem se apresentar com determinada estabilidade, na forma aniônica ou catiônica. A camada média deve apresentar pH menor do que a camada externa, proporcionando maior penetração do engraxante e evitando engraxe superficial. Após absorver o óleo, este se fixa quimicamente à pele, ao mesmo tempo em que envolve as fibras colagênicas.

A penetração será favorecida com pH acima de 6,0 e a fixação do óleo aniônico ocorrerá abaixo de 4,5. Como em vários artigos de couro não se pode trabalhar com neutralização acima de 4,5, deve-se compensar com maior tempo de processo de engraxe, menor volume de banho e maior profundidade de neutralização e utilização de óleos mais estáveis (PERES *et al.* 2004).

Segundo Peres *et al.* (2004), quanto maior a estabilidade da emulsão melhor a penetração do óleo. Para se ter uma emulsão estável com tamanho de partícula pequeno deve-se ter os seguintes cuidados:

- Adicionar água sobre o óleo lentamente;
- Temperatura da água acima de 40°C;
- Baixa concentração de eletrólitos;
- Evitar banhos longos (acima de 150% em relação ao peso do couro);
- Escolha de óleos balanceados (boa relação emulsificantes / emulsionados);
- Compatibilidade dos óleos com o meio.

Conforme citado em SANTOS *et. al* (2006b), a quantidade de óleos absorvida diminui quando se aumenta a oferta de óleos no engraxe. Segundo estudo, no engraxe de couros curtidos ao cromo, com ofertas de 5% de diferentes óleos, a absorção variou de 49,0 a 78,6% e para ofertas de 10% desses óleos a absorção varia de 34,0 a 53,3%.

Quanto maior a temperatura, maior a estabilidade das emulsões e maior a penetração. No entanto, quanto maior a temperatura maior a reatividade dos óleos e menor a penetração. Para uma penetração adequada deve-se trabalhar com uma temperatura mínima de 30°C e máxima de 60°C (PERES 2004 *et. al*).

Conforme Priebe (2007), após o atravessamento, os materiais engraxantes ficam depositados entre as fibrilas do couro, tendo normalmente a parte apolar orientada para a parte

apolar da proteína e a parte polar da mesma forma. A fixação do engraxe é realizada pela quebra da emulsão, através do emprego de produtos com características ácidas promovendo uma série de interações como: reação entre os sítios ativos do óleo com os do colagênio; coordenação destes grupos frente a complexos de cromo e recorrentes já existentes; e a deposição da matéria graxa sobre as fibras.

2.5 Diretivas Europeias e substâncias restritas

Segundo *British Leather Confederation* (2008), muitas substâncias são restritas para o uso na indústria e em produtos de consumo. Seu uso é limitado por uma série de razões que incluem a segurança de consumidores e aspectos ambientais (por exemplo, toxicologia da água ou biocumulação). Atualmente, alguns produtos químicos são restritos pela legislação e não devem estar presentes em produtos de consumo. Outros são restritos por marcas ou grifes ecológicas.

Atualmente, em torno de 90% dos couros produzidos no Brasil são curtidos ao cromo e destes, aproximadamente, 2/3 são exportados (MOREIRA *et al.*, 2001).

Nos países europeus é necessário respeitar as leis relativas à proteção do meio ambiente e as normas específicas a bens de consumo que visam salvaguardar a saúde dos consumidores de artigos de couro. Segundo tais normas, operativas há alguns anos no mercado mundial, os artigos, segundo sua destinação de uso, não devem conter determinadas substâncias químicas consideradas nocivas acima de certos limites (SAMMARCO, 2006)

Os países da União Européia criaram a Conformidade Européia (CE), regulada a partir das chamadas Diretivas Europeias. Diretivas Europeias são leis supranacionais, legisladas pelo Parlamento Europeu, formado pelos estados signatários.

É de ressaltar que pela legislação européia, os fabricantes europeus ou os importadores de produtos serão responsáveis legais pelos produtos e, portanto, deverão averiguar a conformidade das matérias-primas e componentes através de testes ou metodologias apropriadas, dentre estas uma análise de riscos onde a cadeia de suprimentos deverá ser monitorada para garantir que as substâncias restritas (ou banidas) estejam dentro dos limites estabelecidos (aceitáveis). A não-conformidade dos produtos impedirá sua entrada e livre comercialização dentro da União Européia. (HUMANN *et al.*, 2007)

Segundo a European Chemicals Policy, substâncias com propriedades perigosas usadas em produtos de consumo serão banidas em 2012 e serão completamente banidas em 2020 de qualquer tipo de aplicação.

Segundo Glasspool (2007), está aumentando cada vez mais o número de substâncias químicas adicionadas à lista das chamadas substâncias restritas. A constante mudança na legislação e exigências de companhias, esta tornando cada vez mais complexo se adaptar às condições de exportação. Muito da legislação relativa à segurança química na União Européia é adicionada usando o marketing e Diretiva (76/769/EEC), a qual controla todos os aspectos

da produção, venda e uso de substâncias. Estes níveis de exigências tendem a ser fixados em diversas partes do mundo.

Os níveis permitidos de concentração dessas substâncias são cada vez menores, conforme a precisão dos métodos analíticos existentes. Para este fim, é de extrema importância a investigação e desenvolvimento de novos métodos analíticos específicos e precisos.

O regulamento REACH (Registration, Evaluation, Authorization and Restriction of Chemicals), publicado em dezembro de 2006 e consiste num sistema único de registro para substâncias novas e já existentes, que são manufaturadas ou importadas para a União Européia.

A implantação do REACH foi dividida em duas etapas: o pré-registro e o registro. A etapa de pré-registro vigora até a data de 1º de dezembro de 2008. A empresa que não participar do pré-registro não passará para a fase de registro e terá a comercialização dos seus produtos suspensa até a conclusão dos testes de certificação.

O regulamento estabelece novas obrigações à indústria e define uma nova abordagem de controle de produtos químicos. As empresas que fabricam ou importam mais de uma tonelada de uma substância por ano serão obrigadas a registrar esses produtos químicos. Quando este for o caso, têm necessidade de recolher informações exaustivas sobre as propriedades das substâncias. Essas informações e evidências demonstrando a utilização segura da substância devem ser submetidas ao processo de registro de acordo com a Agência Européia de Químicos (Echa).

Atualmente, uma série de produtos químicos é restrita por legislação e não devem estar presentes em produtos de consumo. Outros são restritos por marcas ou grifes ecológica e algumas dessas etiquetas estão citadas na tabela 2.7. Essas etiquetas são importantes a fim de assegurar a adequação referente às exigências, visando a saúde e segurança dos consumidores.

Tabela 2.7: Principais etiquetas européias e particulares.

NORMAS / ETIQUETAS	APLICAÇÃO
Etiqueta LGR*	Couro para calçados
Etiqueta SG*	Couro para calçados
Etiqueta Européia	Couro para calçados, mobiliário, vestuário
Etiqueta Öko-Tex *	Couro, têxtil
Etiqueta Italiana UNI	Calçados

*Etiquetas particulares

Pode-se caracterizar uma lista de substâncias químicas restritas em artigos de vestuário e calçadas: cromo hexavalente, formaldeído, corantes azóicos, pentaclorofenol, entre outros. As restrições gerais incluem o chumbo, níquel (contato) benzeno, pesticida e herbicida. Essas últimas substâncias não são usadas nas diversas etapas de produção do couro.

2.5.5 Cromo hexavalente

Atualmente o nível máximo de detecção é de 3 miligramas de Cr^{+6} por quilograma de couro seco (ppm), conforme o método ISO/FDIS 17075. Nos couros curtidos, no estado wet-blue, praticamente não se encontra Cr^{+6} , nem mesmo por ação prolongada de calor (SAMMARCO, 2004). A presença de Cr^{+6} será abordada neste trabalho mais detidamente.

2.5.6 Formaldeído

Nos últimos 100 anos, o formaldeído tem sido um produto muito usado na indústria do couro nas etapas de curtimento, recurtimento e acabamento. Na produção de couro, o formaldeído pode ser classificado em três grupos (FINK, 2007):

1. Formol: tal e qual com pré curtente e como reticulante (de caseínas);
2. Versões diluídas de formol usadas como preservantes de produtos de recurtimento e acabamento;
3. Produção de sintanos e resínicos de curtimento / recurtimento.

Desde a década de 50, atenta-se para os altos riscos à saúde e segurança devido à exposição direta. A crescente redução no conteúdo de formaldeído livre em produtos finais teve início no setor automotivo e é agora adotado por fabricantes de calçado, vestuário e até tapeçaria.

Em materiais de couro, o formaldeído é usado como estabilizador (preventivo), conservantes antes do curtimento, pré-curtimento de *wet-white*, em matérias-primas básicas na síntese dos taninos sintéticos e acabamento com algum tipo de resinas. Contudo, é possível que permaneça como impureza no produto final. A tabela 2.8 esquematiza os produtos e quantidades relativas de formaldeído livre que fornecem ao couro.

Em couro, a maioria das exigências é imposta por clientes e/ou selos ecológicos e não propriamente existe uma legislação. Os níveis especificados como pré-requisitos na etiqueta ECO são de no máximo 150 ppm em couro, 75 ppm em têxteis, 20 ppm para vestuário infantil e 13 ppm para roupas de bebês. Para o setor automotivo, o nível atual de exigência é menor que 10 ppm.

Segundo *British Leather Confederation* (2007), nos produtos tanantes comercializados em que o teor de formaldeído exceder 1000 ppm, deve ser declarado na ficha de segurança do produto a frase de risco R43: “Pode causar sensibilização em contato com a pele”.

Tabela 2.8: Relação dos produtos e quantidades relativas de formaldeído livre.

Produto	Compostos	Formaldeído livre
Pré curtente, agente de fixação ou reticulante para acabamentos de caseína	Formaldeído sozinho	Muito alto
Liberadores de formaldeído	Mesclas, oxazolidina, sais de hidroximetil-fosfônio	Muito alto
Amino-resinas	Melamina, dicianodiamida	Alto
Curtentes resínicos	Formam ligações N-C muito frágeis	Alto
Agentes de fixação no recurtimento	-	Alto
Curtentes sintéticos	Base de fenol	Muito baixo
Produtos de conservação	-	Muito baixo
Curtentes vegetais	-	Traços
Curtente e recurtentes	Base naftaleno e sulfona (formam ligação c—c-metileno muito estáveis à hidrólise)	Relativamente baixo
Aditivos poliméricos (orgânicos e inorgânicos)	-	Não contribuem

Fonte: Wolf *et al.* (2002).

Segundo Reineking *et al.* (2005), vários fatores podem influenciar no conteúdo de formaldeído livre no couro, como o trabalho mecânico, química dos produtos e fontes de contaminação. De acordo com o estudo desenvolvido, as seguintes possibilidades são efetivas para desenvolver produtos com baixos teores de formaldeído livre e produtos completamente livres de formaldeído sem mudar ou comprometer as características do couro.

- Melhoria de processo: condições e controles de processo podem ser melhorados para fixar ao máximo o formaldeído entre as moléculas ou até mesmo mudar a química dos produtos;
- Formulações: em conjunto com a melhoria de processo, as formulações também devem ser modificadas para maximizar a fixação de formaldeído;
- Reatividade química das formulações: Quanto mais alta for a reatividade dos outros componentes na formulação, mais fortemente o formaldeído será fixado.

Segundo Tysoe (2007), para a grande maioria das aplicações tradicionais de couro resinas de melaminas são perfeitamente adaptáveis. No entanto, em certas áreas, tais como setor automotivo, a demanda por baixos limites detectáveis só podem ser fornecidas por um novo agente resínico de recurtimento, em que a resinas seja inteiramente livre de formaldeído em sua manufatura. Nesse caso, como não se usa formaldeído como matéria-prima em

resinas, o produto final satisfaz as exigências de zero formaldeído e permanecem as propriedades de preenchimento com alta seletividade.

2.5.7 Corantes azóicos

O corante azóico é o tipo de corante mais comumente empregado na indústria têxtil e de couro brasileiro. Estima-se que entre 90 a 95% dos couros produzidos em todo mundo são tingidos com corantes azóicos. Corantes azóicos são caracterizados pela presença de um ou mais grupamentos $-N=N-$ ligados a sistemas aromáticos e podem, sob certas condições, se reduzir e formar aminas aromáticas carcinogênicas.

De acordo com a implementação do decreto Europeu no que diz respeito a corantes azóicos (2002/61/EC), couros tingidos e materiais têxteis não devem conter nenhuma das 24 aminas aromáticas. Os corantes azóicos afetados são aqueles que, após a redução, podem formar uma ou mais das 24 aminas aromáticas, listadas na tabela abaixo, em níveis superiores a 30 mg/kg de couro (ppm). Segundo Long *et al.*, (2005), esta restrição representa uma tentativa de controlar os corantes azóicos que são potencialmente nocivos e usados em produtos de couro e têxteis específicos que entram em contato direto com a pele por tempo prolongado.

Tabela 2.9: Corantes Azóicos de uso restrito.

AMINAS	
2-metoxianilina (o-anisidina)	3.3-dimetilbenzidina
4-aminodifenil	4.4-Metileno-bis-(2-cloroanilina)
Benzidina	2-Amino-4-nitrotolueno
4-cloro-toluidina	4.4-Oxidialinilina
2-naftilamina	4.4-Tiodianilina
o-aminoazotolueno	4-metil-1,3-fenildiamina (2.4 toluenodiamina)
4-metoxi-m-fenilamina (2,4-diaminoanisol)	2,4,5-trimetilanilina
p-cloroanilina	2-metoxi-5-metilanilina(p-cresidina)
4,4-diaminodifenilmetano	p-aminoazobenzeno
3.3-diclorobenzidina	o-toluidina
3.3-dimetoxibenzidina	2,4 dimetilanilina
3.3-dimetil-4.4-diaminodifenilmetano	2,6 dimetilanilina

Em corantes para couro, o limite máximo sugerido por diversas instituições européias é 150 ppm. Segundo Glasspool J. (2006), métodos europeus conciliadores, usados para detectar aminas aromáticas vetadas ao uso, estão disponíveis para couro (ISO/TS 17234:2008), materiais têxteis naturais (EN 14362-1:2003) e tecidos sintéticos (EN14362-2:2003), além dos métodos de teste nacionais ou de estabelecimentos.

Todos fabricantes de corantes vinculados à ETAD (Ecological and Toxicological Association of Dyes and Organics Pigments Manufactures) têm a obrigatoriedade de produzir seus produtos de acordo com limites de impurezas metálicas determinados por esta instituição (faixa de ppm), não devendo constituir-se sua utilização, nas concentrações de uso normalmente empregadas, em fonte de problemas para o curtidor. Entretanto, para algumas regulamentações específicas, como o Öko-Tex Standard 100 (que põe em xeque o próprio curtimento ao cromo), pode ser recomendado o uso de corantes não-metalizados. Sempre há de ter-se em conta que os corantes do tipo complexo-metálico são aqueles que apresentam, em geral, os melhores níveis de solidez e que tem um baixo conteúdo de metais. A utilização de corantes complexo-metálico, via de regra, eleva os níveis de metais pesados nos artigos de couro em percentuais praticamente insignificantes, sendo que muitos são complexados com ferro, que não apresenta problemas toxicológicos (EQUIPE TÉCNICA CLARIANT DO BRASIL, 2003).

O mercado também está exigindo corantes de baixo teor de sais, diminuindo a carga de poluentes enviada para estações de tratamento. Os valores limites de metais pesados extraíveis para artigos finais, determinados pela Öko-Tex Standard 100, está representado na figura 2.10.

Tabela 2.10: Valores limites de metais pesados extraíveis para artigos finais.

Metal	Classe I Artigos para bebês	Classe II Produtos em contato direto com a pele	Classe III Produtos sem contato direto com a pele	Classe VI Materiais de decoração
Sb	30,0	30,0	30,0	30,0
As	0,2	1,0	1,0	1,0
Pb	0,2	1,0	1,0	1,0
Cd	0,1	0,1	0,1	0,1
Cr	1,0	2,0	2,0	2,0
Cr ⁺⁶	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.
Co	1,0	4,0	4,0	4,0
Cu	25,0	50,0	50,0	50,0
Ni	1,0	4,0	4,0	4,0
Hg	0,02	0,02	0,02	0,02

*unidade: [mg_{metal}/kg_{couro seco}]

Fonte: Öko-Tex Standard 100 (2008).

2.5.8 **Pentaclorofenol (PCP)**

Sua aplicação foi limitada pela Diretiva Européia 1991/173/CE devido a sua ação cancerígena em concentração superior a 1000ppm (0,1%) por massa em qualquer produto, substância ou preparados comercializados. Na Alemanha, seu uso é restringido a, no máximo, 5ppm. No couro, é usado como conservante nos processos de piquele, curtimento ao cromo, curtimento vegetal e acabamentos de couro.

Cresce a procura e desenvolvimento por substitutos dos derivados fenólicos como fungicidas. Alguns ingredientes ativos, responsáveis pela ação biocida, bastante utilizados na indústria do couro são:

- TCMTB - 2-(tiocianometiltio)-benzotiazol
- NOIT - 2-N-octil-4-isotiazolin-3-ona
- CMP - 4-cloro-3-metil fenol sal sódico
- OPP - Orto fenil fenol sal sódico
- MBT - Metileno bistiocianato
- TBP - Tri bromo fenol

Atualmente, usa-se como princípio ativo de microbicidas o TCMTB (2-tiocianometiltiobenzotiazol), como alternativa para substituir o PCP e derivados fenólicos na indústria do couro. Sua presença acima de certos limites estabelecidos por países importadores, como Estados Unidos e membros da União Européia, pode restringir a exportação.

Segundo Sánchez-Ruiz *et al.* (2006), o uso de fórmulas com maior concentração de TCMTB, utilizando solventes e tensoativos adequados e aplicados em dose equivalente aos tipos convencionais (30%) permite:

- Fixar a quantidade adequada nos couros;
- O tratamento resulta ser mais prático;
- Melhora na atividade biocida;
- Otimização dos princípios ativos em conjunto com solventes e tensoativos adequados;
- O artigo final tem custo mais baixo.

2.5.9 Sulfonatos de perfluorooctano (PFOS)

O comércio e uso de sulfonatos de perfluorooctano (PFOS) é restrito pelo Parlamento Europeu desde o início de 2007, visando evitar riscos à saúde e ao meio ambiente. A concentração máxima em produtos químicos é de 0,005% (50 ppm) e em produtos ou artigos semi-acabados é de 0,1% (baseado no componente específico contendo o produto químico) ou, no caso de têxteis, limitado a 1ppm.

Segundo Long *et.al.* (2007), PFOS são ânions comercialmente disponíveis tais como sais, derivados e polímeros. Seu principal uso está nas graxas, óleos e produtos hidrofugantes para materiais têxteis, carpetes, papel e vestuário de couro. Segundo Glasspool J. (2006), estudos têm demonstrado existência da toxina bio-cumulativa, e alguns relacionam como fator cancerígeno.

2.5.10 Alquilfenol (AP) e Alquilfenol etoxilado (APEO)

O Decreto Europeu 2003/53/EC publicado e colocado em vigor em janeiro de 2005, impede o uso de preparos contendo Nonilfenol (NP) e Nonilfenol etoxilado (NPEO), colocado no mercado e empregado como substância ou componente de preparações em concentrações iguais ou superiores a 0,1% por massa (100 ppm), exceto quando houver processamento sem descarga em águas residuais ou quando houver pré-tratamento visando remover completamente a fração orgânica antes do tratamento biológico.

Alquilfenol etoxilados (APEO) são agentes tensoativos não iônicos empregados em produtos químicos para couros, entre outros, em uma ampla faixa de pH, e os produtos mais importantes desse grupo são os Nonil fenol etoxilado (NPEO).

Os APEO são utilizados como tensoativos e emulgadores de alta ação principalmente onde é necessário juntar substâncias hidrófilas e hidrófobas. Os principais produtos na indústria do couro que usam APEO são agentes hidrófobos, como graxa, óleos e ceras (emulsionados em meio aquoso), produtos de acabamento e, em menor quantidade, em produtos de engraxe e hidrofugação. Os principais produtos que podem conter APEO estão citados na tabela 2.11:

Tabela 2.11: Produtos para couro que podem conter APEO.

ETAPAS	PRODUTO
Ribeira	Agentes desengraxantes
Recurtimento	Engraxantes Hidrofugantes Umectantes
Acabamento	Ligantes acrílicos Emulsões de cera Preparações pigmentarias Agentes de toque Emulsões de laca

Fonte: Wegner (2004).

A restrição refere somente às preparações que podem ser utilizadas na produção do couro, porém muitas grifes ecológicas e marcas particulares estão introduzindo limites que variam de 1000 a 30 ppm no produto final.

O uso de nonilfenol e nonilfenol etoxilado como substâncias auxiliares numa variedade de produtos, incluindo produtos de acabamento em couros, foi reduzido de 1% para 0,1%.

Os produtos afetados, que normalmente são empregados em acabamentos de couro, consistem em preparações de pigmentos, ligantes acrílicos e auxiliares, como emulsões de cera.

Atualmente, já existem tensoativos, agentes de engraxe, agentes hidrofugantes e ligantes acrílicos comercializados alternativos ao APEO, que conferem as mesmas vantagens e são biodegradáveis, eliminando o problema do impacto ambiental.

Os APEO ao chegarem às estações de tratamento, como resíduos podem ser reconstituídos a alquilfenóis, de difícil degradação. Na degradação dos NPEO resultam nonilfenóis (NP), tóxicos aos organismos aquáticos. (WEGNER, 2004). Seus derivados de desagregação têm efeito danoso sobre a vida aquática e suspeitas de efeitos sobre a fertilidade de homens e animais.

2.6 Impactos ambientais do cromo

O grande passivo ambiental ocasionado pela indústria do couro é devido ao grande número de compostos químicos orgânicos e inorgânicos empregados na produção e descarte. Muitos desses não são perigosos ao homem e ao ambiente, porém outros são potencialmente perigosos.

Metais pesados podem ser depositados na cadeia alimentar e no solo, têm alto número atômico com alta massa atômica e são tóxicos ou venenosos mesmo a baixas concentrações (BASARAN 2006).

Efluentes industriais contendo cromo, alguns na forma hexavalente, são levados para rios e ar. Como os compostos de cromo não são voláteis, o transporte do cromo da água para a atmosfera não ocorre, exceto através das neblinas de águas marinhas. A maior parte do cromo liberado na água deposita-se nos sedimentos. Uma pequena porcentagem pode estar presente na água nas formas solúvel e insolúvel (WORLD HEALTH ORGANIZATION, 1988). Conforme citado por Silva et al. (2001), em águas de superfície, o Cr^{+6} pode ser reduzido a Cr^{+3} por matérias orgânicas presentes e pode, eventualmente, depositar-se nos sedimentos.

Na maioria dos solos há predominância de Cr^{+3} . Esta forma apresenta baixa solubilidade e reatividade, resultando em baixa mobilidade no ambiente e baixa toxicidade para os organismos vivos. Sob condições oxidantes, o Cr^{+6} pode estar presente no solo na forma de íon cromato ou cromato ácido, formas relativamente solúveis, móveis e tóxicas para os organismos vivos (ATSDR, 2000).

A maioria dos microorganismos (protozoários, fungos, algas, bactérias) e espécies aquáticas são capazes de absorver cromo. Em plantas, a maior parte do cromo é retida nas raízes e somente uma pequena parcela é transportada para as partes superiores. O Cr^{+6} é acumulado pelas espécies aquáticas por difusão passiva.

Segundo Castilhos *et al.*, (1999), a adição de agentes redutores como esterco bovino e sal de manganês bivalente ($\text{MnSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$) aumenta a velocidade das reações de redução do Cr^{+6} a Cr^{+3} no Argissolo. A ocorrência de Cr^{+6} no solo a partir da oxidação do Cr^{+3} presente no lodo de curtume é descartada.

2.6.1 Efeitos do cromo para a saúde

Segundo Basaran (2006), metais pesados, não são adquiridos somente via oral e em comida, mas sim são também extraíveis de qualquer objeto ou artigo de vestuário, com os quais se tem contato. O possível dano devido ao conteúdo de metal pesado do couro é gerado quando os metais entram no corpo humano.

Segundo Silva *et al.* (2001), no homem e em animais, o cromo trivalente é um nutriente essencial que desempenha papel importante no metabolismo de glicose, gorduras e proteínas. Acredita-se que a forma biologicamente ativa do complexo de Cr^{+3} orgânico

facilite a interação da insulina com seus receptores celulares. O National Research Council recomenda uma ingestão diária de Cr^{+3} segura e adequada de 50 - 200 mg/dia (ATSDR 2000).

Cromo no estado hexavalente é altamente tóxico, mutagênico e carcinogênico para homens e animais, causando danos à pele, membranas mucosas e trato respiratório. O potencial carcinogênico é devido à facilidade de penetração de membranas e forte capacidade oxidante, determinando ações tóxicas à pele e ao trato respiratório. O risco à saúde é também devido à sua capacidade biocumulativa, o que significa que os mesmos são excretados do corpo muito lentamente e acumulam-se com o passar do tempo.

Em exposições industriais, o cromo hexavalente afeta principalmente à pele e o trato respiratório das pessoas em contato direto. Irritação gastrointestinal ocorre quando ingerido. Reações tóxicas sistêmicas foram raramente reportadas em trabalhadores, mas tais reações têm resultados em homem pela ingestão desses compostos e das aplicações terapêuticas.

O cromo hexavalente está classificado pela CERCLA – *The Comprehensive Environmental Response, Compensation, and Liability* (1997) em 16º lugar na lista das substâncias perigosas.

Segundo Paustenbach *et al.* (2003), a exposição via oral de Cr^{+6} em águas de até 10 mg/L (ppm) não afeta a capacidade redutora do estômago e sangue; assim como exposições da derme por Cr^{+6} em água a concentrações até 22 mg/L não afeta a capacidade de redutora da pele ou sangue.

2.6.2 Formação de cromo hexavalente no couro

A presença de cromo de hexavalente em couro e produtos de couro se tornou uma preocupação à indústria de couro. Por conseguinte, estão sendo feitos esforços de pesquisa identificar as fontes de Cr^{+6} e como eliminá-lo nos couros terminados (Babu *et al.* 2005).

A origem exata do aparecimento de cromo hexavalente no couro ainda não é muito conhecida. Segundo Dexheimer (2006), as prováveis fontes do contaminante cromo hexavalente podem ser originadas em uma ou mais etapas do processamento do couro. O Cr^{+6} mostra um efeito cumulativo; isso significa que podem estar presentes impurezas nos produtos químicos das etapas “molhadas”, curtimento, recurtimento e acabamento. Porém, a fonte mais provável é a transformação do cromo trivalente em cromo hexavalente mediante reação de oxidação por produtos portadores de ação oxidante.

Determinadas substâncias empregadas no ciclo de trabalho podem sofrer modificações causadas por radiações ultravioletas e/ou térmicas ao longo do tempo. Verificam-se reações fotoquímicas com mecanismo radical, conseqüentes à ruptura de ligações químicas. Formam-se, em presença de oxigênio, radicais peróxidos, extremamente reativos pela sua natureza química, capazes de atacar os componentes presentes no couro, entre os quais o Cr^{+3} que é oxidado a Cr^{+6} . O oxigênio atua ao nível de ligações duplas presentes em algumas moléculas. (SAMMARCO, 2004)

Qualquer agente que contém grupo funcional com potencial oxidante pode, em princípio, levar à conversão de quantidades consideráveis de Cr^{+3} a Cr^{+6} (BABU *et al.*, 2005). A oxidação do Cr^{+3} em Cr^{+6} normalmente ocorre em presença de fortes agentes de oxidação em ambientes ácidos, mas também pode existir em presença de fracos agentes oxidantes em pH alto. No processamento do couro, a neutralização é a etapa quando tais condições são criadas. (HAUBER, 1999)

Em ambientes ácidos os compostos de Cr^{+6} comportam-se como agentes fortemente oxidantes e reduzem-se a compostos de Cr^{+3} . Essa situação depende das condições de umidade do couro, porque a água é necessária para a desassociação iônica. Sem essa, não seria possível criar um ambiente ácido. Por isso, num couro enxugado a um baixo teor de umidade, pode-se verificar a formação de Cr^{+6} por ação de oxigênio do ar (SAMMARCO, 2004).

Em geral, tanantes vegetais, tais como acácia negra, quebracho e tara, evitam a formação de Cr^{+6} mesmo quando os couros são expostos às condições extremas de radiação ultravioleta e calor. Especialmente a tara foi muito efetiva, mesmo usando uma baixa oferta. (HAUBER, 2000).

Geralmente o couro curtido ao cromo em estado de wet-blue apresenta conteúdo de cromo hexavalente abaixo do limite de detecção. No entanto, quantidades consideráveis dessa substância restrita podem ser encontradas no couro semi acabado e acabado. (BABU *et al.*, 2005).

Segundo Font (2006), para evitar a transformação de Cr^{+3} para Cr^{+6} :

- No processo de neutralização, recomenda-se terminar os processos molhados com pH ácido, entre 3,5 e 4,0, através da fixação com ácido fórmico;
- No processo de recurtimento, recomenda-se utilizar entre 1 e 3% de extrato de tanino vegetal para proporcionar proteção antioxidante;
- Recomenda-se evitar o uso de amônio antes do processo de tingimento;
- No processo de engraxe: avaliar a influência dos agentes de engraxe de origem natural na formação de Cr^{+6} antes do uso. Nos couros onde não é possível aplicar extrato vegetal devido à mudança de cor, aplicar uma mistura 1:1 de antioxidante fenólico e antioxidante amínico devido à sua capacidade de proteção;
- Na etapa de acabamento: evitar totalmente o uso de pigmentos inorgânicos amarelos e cor de laranja.

Em trabalho desenvolvido por Hauber (2000), a autora verificou que após aquecimento por 80°C em 24 horas, as amostras tratadas com amônia e bicarbonato de sódio continham Cr^{+6} e, mesmo usando ácido ascórbico na acidificação (fixação) no final do

processo de tingimento, não foi possível evitar a formação. O uso de um auxiliar redutor antes do tingimento, ao invés de amônia ou outro agente umectante alcalino forte, é recomendado para evitar a oxidação.

Polímeros ou agentes recurtentes sintéticos não têm efeito negativo, embora não supram a formação sob drásticas condições. Engraxantes têm muita influência na formação de Cr^{+6} no couro. O maior efeito é evidenciado pelos óleos de peixe sulfatado e sulfitado e produtos com simples ou múltiplos ácidos graxos insaturados (livres ou esterificados). Agentes engraxantes naturais ou sintéticos sem as substâncias acima mencionadas não formam Cr^{+6} (HAUBER, 1999).

Um engraxe inadequado pode facilitar a formação de cromo hexavalente em couros submetidos ao envelhecimento acelerado. Assim como, o processo de recurtimento adequado pode proporcionar uma proteção antioxidante duradoura. (FONT, 2006)

Um por cento do agente vegetal curtidor (calculado sobre o peso de peles wet-blue), aplicado no processo de recurtimento, é suficiente para assegurar que o couro resista ao processo de envelhecimento acelerado sem a formação de Cr^{+6} (FONT, 2006).

Em trabalho desenvolvido por Sammarco (2004), foi estudado o aumento da quantidade de sulfato básico de cromo (25% Cr_2O_3 – 33,33 basicidade Sch) oferecido ao couro durante curtimento, de 1 para 8% e engraxado com óleo de peixe sulfitado. A quantidade de Cr^{+6} no couro, depois do tratamento com calor, aumenta de maneira não significativa. Conforme indicado na tabela 2.12.

Tabela 2.12: Formação de Cr^{+6} em função da quantidade de cromo usado no curtimento.

% de cromo 26 / 33 (sobre o peso descarnado) usado no curtimento	Teor de Cr^{+6} (mg/kg) do couro semi-acabado depois do tratamento com calor
1	9
2	10
4	11
6	15
8	18

Fonte: Sammarco (2004).

Os dados reportados na tabela abaixo demonstram que o Cr^{+6} pode ser reduzido a Cr^{+3} durante o armazenamento e essa conversão é influenciada tanto pelo tempo como pelo aumento da umidade relativa, conforme a tabela a seguir:

Tabela 2.13: Influência da umidade relativa e do tempo durante o armazenamento sobre a redução de Cr^{+6} nos couros.

Umidade relativa (%)	Cr (VI) início do armazenamento *(ppm)	Cr (VI) depois de 5 horas *(ppm)	Cr (VI) depois de 16 horas *(ppm)	Cr (VI) depois de 30 dias *(ppm)
20	46	44	42	43
30	46	32	15	11
40	46	32	20	3
50	46	20	10	< 3
95	46	< 3	< 3	< 3

*ppm = $\text{mg}_{\text{Cr(VI)}}/\text{kg}_{\text{couro seco}}$

Fonte: Sammarco (2004).

Existem fatores que podem causar a oxidação do cromo em presença de condições favoráveis, outros que sejam inertes ou ainda fatores que podem inibi-la. Deve-se eliminar do ciclo de trabalho substâncias que podem formar radicais peróxidos para eliminar na raiz o processo de oxidação. Tais causas e substâncias estão colocadas a seguir:

Tabela 2.14: Formação de Cr^{+6} sob a ação de radiações UV e/ ou térmicas.

Fatores que provocam	Fatores que catalisam	Fatores que inibem	Fatores Inertes
Emprego de óleos de peixe sulfitados ou de substâncias que apresentam ligações duplas	Altos valores de pH	Emprego de taninos vegetais (pelo menos 2% de seu peso rebaixado)	Polímeros
	Baixos valores de umidade relativa durante a estocagem dos couros em armazém		Taninos sintéticos
Emprego de substâncias oxidantes	Enxugamento excessivamente drástico	Agentes redutores (sulfitado, tiosulfato, sulfato de estanho, ácido ascórbico)	Engraxes sintéticos
		Altos valores de umidade relativa no curso do armazenamento	Quantidade (%) de Cr_2O_3 fixado ao couro curtido.
		Baixos valores de pH	
		Antioxidantes	
		Desengraxe eficiente das graxas naturais do couro	

Fonte: Sammarco (2004).

No trabalho desenvolvido por Palop (2007), foram analisadas presença de cromo hexavalente conforme o método IUC 18 em corpos de prova submetidos ao envelhecimento a 90°C durante 48 horas e acondicionados durante 24 horas num ambiente a 25°C e 65% de umidade relativa. Em couros wet-blue engraxados não foram detectados cromo hexavalente em valores maiores que 3ppm. No entanto, com recurtimento ao cromo, foram detectados valores superiores a 3ppm com a maioria dos engraxantes utilizados, conforme na tabela a seguir.

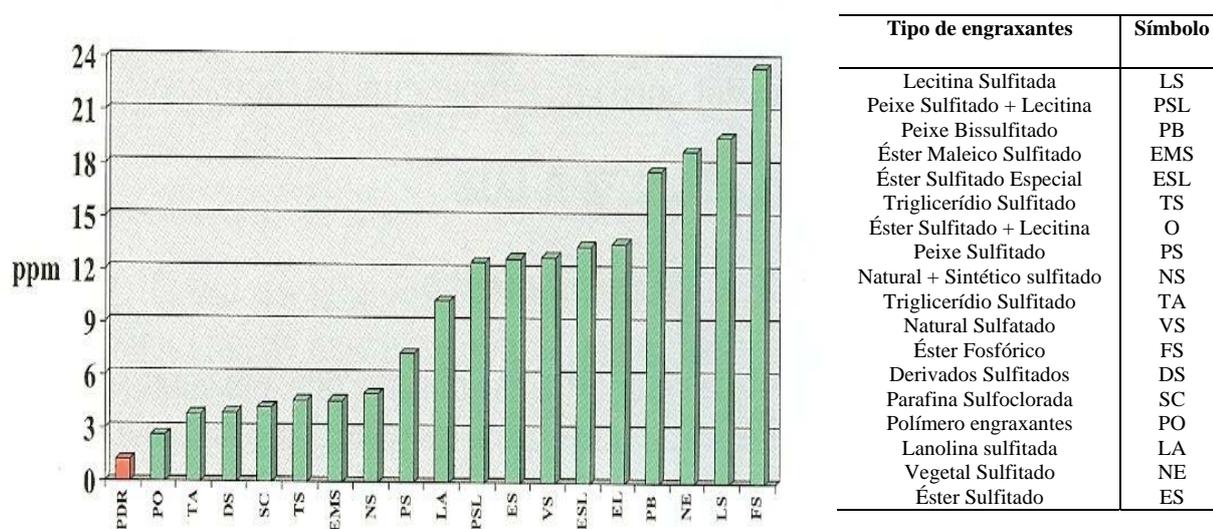


Figura 2.10: Detecção de Cr^{+6} em wet-blue engraxado, recromado e envelhecido.
Fonte: Palop (2007).

2.6.3 Métodos de detecção de cromo hexavalente no couro

A presença e a quantificação do Cr^{+6} em artigos de couro é efetuada em laboratórios, conforme a metodologia reconhecida internacionalmente ISO/FDIS 17075 (2007). O método consiste na extração de Cr^{+6} do couro em solução tampão ($\text{K}_2\text{HPO}_4 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$) a pH 8,0 e atmosfera inerte. O Cr^{+6} na solução obtida reage com a 1,5 difenilcarbazida formando um complexo vermelho / violeta, o qual pode ser quantificado fotometricamente a 540 nm. Quanto maior a tonalidade, maior a concentração de cromo hexavalente na solução.

As críticas referente ao método são frequentemente devido ao alto pH (entre 7,5 – 8,0) do meio de extração tampão de fosfato. Geralmente é contestado que a solução tampão de alguma forma reage com o Cr^{+3} aumentando o nível de Cr^{+6} . Outro ponto é que a reação não específica difenilcarbazida usada em espectrofotometria para desenvolver a suposta relação da concentração dependente da cor. No método atual, deve ser utilizado um cartucho de material de fase reversa a fim de eliminar a interferência dos extratos de couros fortemente coloridos, evitando resultados de falsas concentrações de Cr^{+6} .

Segundo Leite, F (1998) limite de detecção: é o critério de sensibilidade mais utilizado e é calculado na prática como sendo correspondente à concentração que produziria um valor de sinal medido 3 vezes maior que o nível de ruído médio medido com a solução de controle ou branco. Pode ser definido também como o menor valor detectado em confiabilidade de precisão aceitável, em função do limite do sistema (eletrônica, instrumental, ganho, etc.).

A concentração de Cr^{+6} é dado em miligramas por quilograma (mg/kg), arredondando para o mais próximo 0,1 mg. O conteúdo é baseado na matéria seca.

A matriz de extração para couro é complexa (por exemplo, devido à coloração) e os resultados abaixo 3mg/kg mostram grande variação e tem a confiabilidade limitada, entretanto o limite de detecção deve ser considerado 3mg/kg. Quando a concentração de cromo hexavalente é inferior à sensibilidade do método ou quando está ausente, os valores são referidos como não detectáveis “n.d.”.

No caso das concentrações de Cr^{+6} serem detectadas acima 3mg/kg, o espectro de UV /VIS da solução de ensaio deve ser comparada com uma solução padrão (7.5) para determinar se o resultado positivo deve-se às substâncias interferentes.

Capítulo 3

Materiais e Métodos

A primeira etapa do trabalho se constituiu no teste e validação do método de análise de detecção de Cr^{+6} . Após, seguiu-se para a seleção das formulações de curtimento, aquisição de duas peles e curtimento destas a couro wet-blue no Laboratório de Estudos em Couro e Meio Ambiente (LACOURO) da UFRGS. Com estes couros, foram aplicadas determinadas condições de acabamento molhado, a fim de avaliar a influência dos principais parâmetros na formação de cromo hexavalente nos couros.

Numa segunda etapa, foram selecionadas amostras de diferentes curtumes. Essas amostras foram analisadas quanto à formação de cromo hexavalente depois de curtidas (wet-blue) e depois do acabamento molhado (semi-acabados).

Em cada etapa de experimento, as amostras foram analisadas tanto no estado natural, quanto envelhecida, a fim de simular o efeito da possível oxidação ao longo do tempo e exposição à alta temperatura. Para este trabalho, foi estabelecida uma série de condições que serão descritas a seguir. As análises foram realizadas em triplicata de amostras representativas a fim de assegurar a validade dos resultados.

3.1 Preparação das amostras

A primeira etapa constituiu-se num processo laboratorial, no qual foram estudadas individualmente certas condições no acabamento molhado. O estudo de cada etapa do processo possibilita verificar sem interferências quando ocorre a oxidação do Cr^{+3} a Cr^{+6} e qual o fator que provoca esta transformação.

A figura 3.1 mostra como foi procedido as preparações das amostras de laboratório.

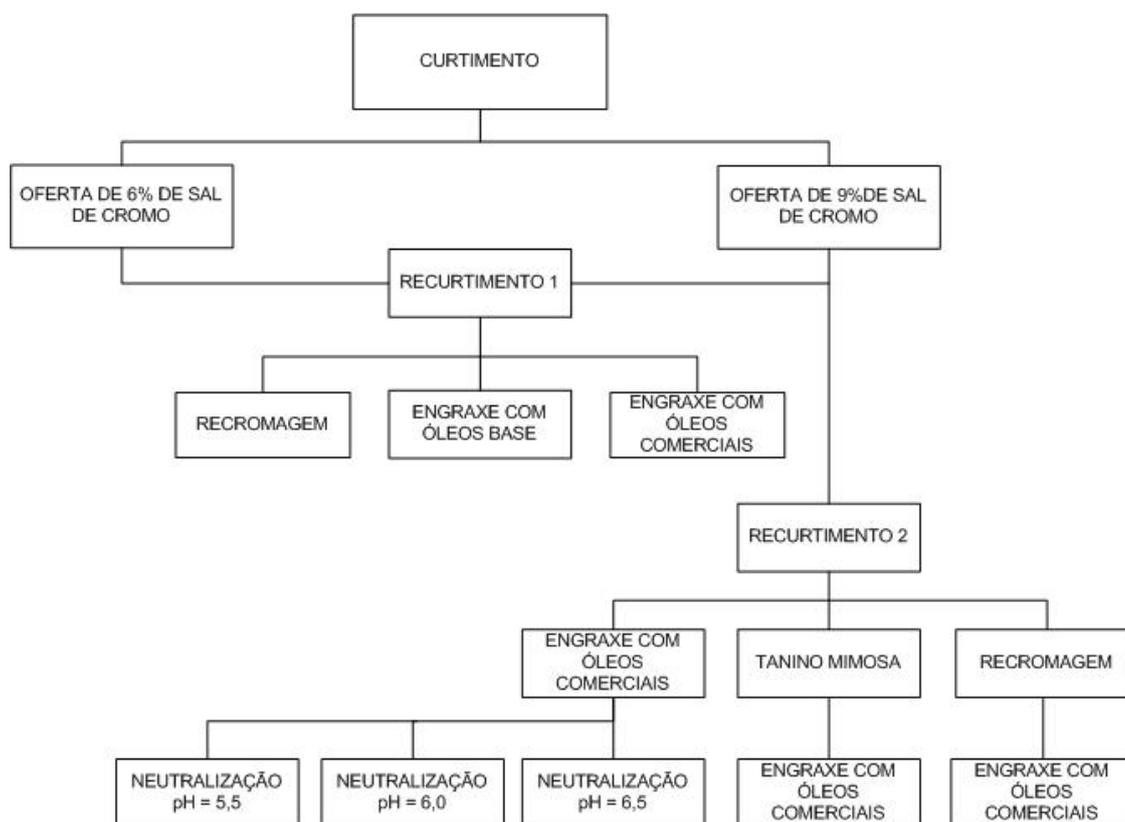


Figura 3.1: Fluxograma das preparações das amostras de laboratório

3.1.1 Curtimento

Para os experimentos da primeira fase do trabalho, foram adquiridas duas peles inteiras piqueladas e divididas, oriundas do curtume Bender. Cuidadosamente, preparou-se novo banho de píquél homogeneizando o pH ideal de 2,5 – 3,0. Terminado o processo de píquél, deu-se início ao curtimento.

Cada pele foi curtida com certa quantidade de cromo: uma representa o processo tradicional de curtimento, com oferta de 6% de sulfato básico de cromo em relação ao seu peso e outra com 9%, conforme expressos na tabela 3.1. Os experimentos com 9% tiveram como finalidade analisar se o excesso de cromo influencia na oxidação do estado trivalente para o hexavalente. Nas análises realizadas neste trabalho, foram usadas somente amostras do grupão, uma vez que existem diferenças importantes na estrutura fibrosa no grupão e nos flancos.

Tabela 3.1: Curtimento das peles

Wet-Blue	Oferta de sal de cromo (%)
Normal	6%
Excesso de cromo	9%

O sal de cromo utilizado no curtimento e posteriormente na recromagem foi o Chromossal B: sulfato básico de cromo produzido pela LANXESS INDÚSTRIA DE

PRODUTOS QUÍMICOS, com 26% de óxido de cromo e basicidade de aproximadamente 33% Schorlemmer. A basicidade corresponde à razão entre a quantidade de cromo ligada a grupos OH⁻ e a quantidade total de cromo presente. As etapas de curtimento foram realizadas no fulão da marca Master, modelo FLD - 8, equipado com controle de temperatura, tempo e velocidade de rotação mostrado na figura 3.2:



Figura 3.2: Fulão de curtimento do LACOURO.

Para o curtimento com 6% de sal de cromo foi utilizada uma pele de 8,2 kg e para o curtimento com 9% de sal de cromo foi utilizada uma pele de 9,4 kg. As quantidades dos produtos utilizados foram calculadas em relação ao peso da pele, sendo que somente a quantidade de sal foi calculada em relação à quantidade de água. A respectiva formulação está expressa na tabela 3.2:

Tabela 3.2: Curtimento com sal de cromo em fulão.

Etapa	Produto	[%]	Rodar (min)	Controle
Píquel	Água	50,00		pH = 3,27, Be = 6,0
	Sal (NaCl)	5,00	10	
	Ácido Fórmico (1:10)	0,50	20	
Curtimento	Chromossal B	6 ou 9	360	
	Formiato de sódio	0,50		
Basificação	Óxido de magnésio	0,80	20	pH = 4,00 - esgotar

Ambos os couros wet-blue estão ilustrados na figura 3.3. Pode-se notar a diferença de cor entre eles. O wet-blue curtido com 9% de sal de cromo apresenta uma cor mais azulada do que o wet-blue curtido com 6% de sal de cromo.



Figura 3.3: Couros wet-blue dos experimentos.

Devido à importância do couro wet-blue como matéria-prima, os requisitos mínimos que este deve apresentar estão normalizados de acordo com a norma ABNT “NBR 13525 – Requisitos para aceitação de couro quanto à análise química”, citados na tabela 2.3 da revisão bibliográfica por Equipe Técnica MK, 2003.

Posteriormente ao curtimento das peles, foi feito a separação das amostras para as demais análises. Essa etapa foi de extrema importância para obtenção de amostras representativas e conseqüentemente confiabilidade analítica dos resultados. Optou-se em dividir o grupão, que é a região das costas do animal e mais homogênea, em cinco fileiras verticais e, em seguida, cada fileira foi dividida em partes iguais. Desta forma, cada amostra foi selecionada da mesma forma.

3.1.2 Acabamento molhado

Foram estudadas variações no processo de acabamento molhado, através de recromagem, utilização de diferentes produtos de engraxe, variação de pH e recurtimento vegetal. O acabamento molhado foi realizado em amostras retiradas dos couros wet-blue, em fulão de bancada, marca HAAKE, modelo W36, equipado com controlador de temperatura e velocidade de rotação, mostrado na figura 3.4:



Figura 3.4: Sistema de fulão utilizado nas etapas de acabamento molhado.

3.1.3.1 Recurtimento com Cromo

Inicialmente, foram preparadas amostras dos couros wet-blue submetidas à recromagem com a finalidade de verificar a influência da adição de cromo nessa etapa do processo. As amostras de couros wet-blue curtido com 6% e 9% de sal de cromo foram recurtidas com cromo conforme a formulação indicada na tabela 3.3:

Tabela 3.3: Formulação de recromagem dos couros wet-blue

Produto	Quantidade (%)	T (°C)	Rodar (min)	Controle
Água	100,00	35	-	-
Chromossal B	4,00		180	Esgotar
Água	200,00	35	20	Lavar
Água	100,00	35	-	-
Formiato de sódio	1,00		10	-
Bicarbonato de sódio	1,00		20	-
				pH = 5,5 - esgotar
Água	200,00	50	20	Lavar

3.1.3.2 Engraxe

Amostras de couro wet-blue foram engraxadas com diferentes óleos. Foram usados óleos base, que são usados na fabricação de *lickers* comerciais, com finalidade de estudar o comportamento das matérias-primas separadamente. Num segundo momento, partiu-se para empregar os *lickers* comerciais. Foram também preparadas amostras de couro wet-blue curtidas com 9% de sal de cromo, engraxadas com os *lickers* comerciais e com pH de desacidulação ajustadas a valores de 5,5, 6,0 e 6,5.

Para o estudo das amostras engraxadas foram usadas três variedades de óleos “puros ou base” e três de óleos comerciais. Os óleos sintéticos são de origem petroquímica. A descrição destes é apresentada na tabela 3.4.

Tabela 3.4: Óleos usados nos processos de engraxe nos couros wet-blue

Tipo de Óleo	Descrição
Óleos puros	Sulfitado de peixe Sulfitado de pata (mocotó) Sintético
Óleos comerciais	Preparação de óleo de peixe combinado com sintético Preparação de óleo sulfatado Preparação de óleo sintético

As amostras engraxadas com os referidos óleos foram aplicadas separadamente nos couros wet-blue com 6% e 9% de sal de cromo. A formulação de engraxe dos couros está listada na tabela 3.5

Tabela 3.5: Formulações de engraxe com óleos base aplicadas nos couros wet-blue.

Produto	Quantidade (%)	T (°C)	Rodar (min)	Controle
Água	200,00	35	15	Lavar
Água	100,00	35	-	-
Formiato de sódio	1,00		-	-
Bicarbonato de sódio	1,13		60	-
				pH = 5,5
Água	200,00	50	20	Lavar
Água	100,00	50	-	-
TIPO DE ÓLEO	6,00		180	-
Ácido fórmico	2,00		20	-
				pH = 3,0 - esgotar
Água	200,00	Ambiente	15	Lavar

3.1.3.3 Recurtimento com Cromo e engraxe

Na etapa seguinte de preparação, os couros wet-blue curtidos com 6% e 9% de sal de cromo foram recurtidos com cromo e engraxados com *lickers* comerciais, com a formulação da tabela 3.6

Tabela 3.6: Formulação de recromagem e engraxe com *lickers* comerciais.

Produto	Quantidade (%)	T (°C)	Rodar (min)	Controle
Água	100,00	35	-	-
Chromossal B	4,00		180	Esgotar
Água	200,00	35	20	Lavar
Água	100,00	35	-	-
Formiato de sódio	1,00		10	-
Bicarbonato de sódio	1,00		20	-
				pH = 5,5 - esgotar
Água	200,00	50	20	Lavar
Água	100,00	50	-	-
TIPO DE ÓLEO	6,00		180	-
Ácido fórmico	1,00		20	pH = 3,0 - esgotar
Água	200,00	20	15	Lavar

3.1.3.4 Recurtimento com tanino vegetal e engraxe

Na última etapa de preparação das amostras, o couro wet-blue curtido com 9% de sal de cromo foi recurtido com tanino vegetal (acácia negra) e engraxado com *lickers* comerciais, com a formulação da tabela 3.7

Tabela 3.7: Formulação de recurtimento com tanino vegetal e engraxe com *lickers*

Produto	Quantidade (%)	T (°C)	Rodar (min)	Controle
Água	200,00	35	15	Lavar
Água	100,00	35	-	-
Formiato de sódio	1,00		10	-
Bicarbonato de sódio	1,00		50	-
Tanino de acácia	5,00		60	pH = 5,5
Água	200,00	50	20	Lavar
Água	100,00	50	-	-
TIPO DE ÓLEO	6,00		180	-
Ácido fórmico	2,50		20	-
				pH = 3,0 - esgotar
Água	200,00	Ambiente	15	Lavar

3.1.3 Couros de Curtume

Foram selecionadas amostras de curtumes e, com isso, foi feita uma amostragem (aleatória) dos couros atuais no mercado. Foram analisadas oito amostras de couros acabados representativos da produção de três curtumes diferentes. Para cada couro, foi também adquirida amostra do mesmo ainda no estado de wet-blue e anotada sua formulação. As formulações estão anexadas no Apêndice A. As amostras de couros selecionadas estão expressas na tabela 3.8

Tabela 3.8: Amostras de curtumes selecionadas para análise de Cr⁺⁶.

Amostras de Curtumes	Descrição
1	Calçado
2	Calçado
3	Calçado
4	Bolsa
5	Bolsa
6	Estofamento
7	Estofamento
8	Estofamento

3.2 Métodos Analíticos

Os métodos analíticos usados são específicos para couros, nos quais são determinados os teores de substâncias presentes nas peles e nos banhos através de análises químicas. Segundo Leite (1998), o número ideal de análises sobre uma amostra deve ser determinado de acordo com a característica da análise (quantidade de amostra, dificuldade analítica, confiabilidade do aparelho, etc).

Em vista disso, as análises executadas neste trabalho foram feitas em triplicatas e estão descritas a seguir:

3.2.1 Determinação da cinza total sulfatada

Para realização de análises de cromo total no couro é necessário transformar os pedaços de pele em cinzas, conforme a norma NBR 11031. A cinza é o resíduo obtido da calcinação da amostra de couro em cadinho aberto a 800°C após a sulfatação.

3.2.2 Determinação da cifra diferencial e pH de extrato aquoso do couro

A determinação do pH e da cifra diferencial seguem a norma MB-2987. O valor do pH e da cifra diferencial do extrato aquoso servem para medir a acidez ou alcalinidade do couro (pH); ambos dependem de quantidade e força do ácido ou base contido no couro e da

presença de sais-tampões (cifra diferencial). O ácido forte livre ou base forte livre pode danificar o couro com o passar do tempo.

3.2.3 Análise de matéria volátil

A determinação do teor de matéria volátil em peles, couros e óleos foi procedida a fim de homogeneizar os resultados das análises de cromo e expressá-los em base seca, conforme a norma NBR 11029. Para determinação de voláteis, as amostras são mantidas em estufa a $102 \pm 2^\circ\text{C}$ até atingir massa constante.

3.2.4 Análises de cromo total

A avaliação da quantidade de cromo presente na pele e remanescente no banho é de extrema importância.

a) Determinação de cromo total na pele:

A partir das cinzas obtidas, procede-se a digestão ácida das mesmas. Desta solução, todo cromo na amostra é oxidado a Cr^{+6} e titulado com tiosulfato de sódio 0,1 N até reduzir a Cr^{+3} , conforme a método A da norma NBR 11054 da ABNT.

As figuras 3.5 e 3.6 mostram soluções preparadas de acordo com o método de análise: na primeira toda a quantidade de cromo foi oxidada a Cr^{+6} e na segunda toda a quantidade de cromo foi reduzida a Cr^{+3} , conferindo as respectivas colorações características.

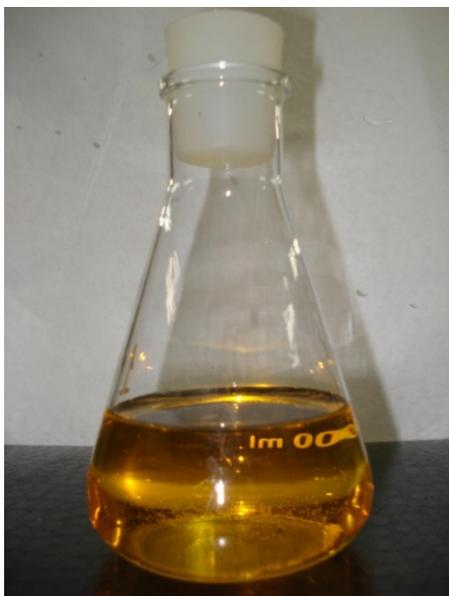


Figura 3.5: Solução contendo Cr^{+6}

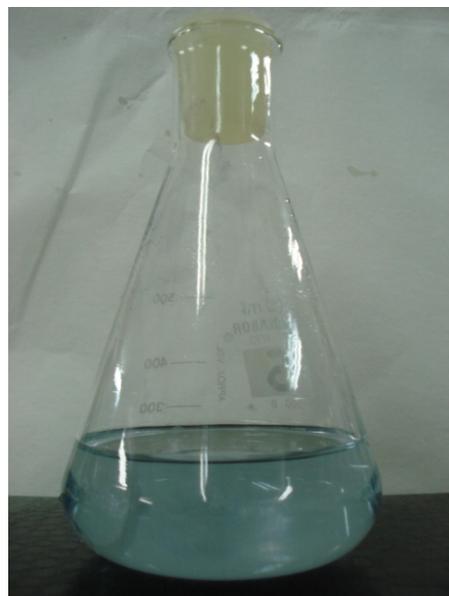


Figura 3.6: Solução contendo Cr^{+3}

b) Determinação de cromo total no banho:

De acordo com a norma ABNT NBR 13341, todo cromo contido no banho de curtimento é oxidado a Cr^{+6} e titulado com tiosulfato de sódio 0,1 N até reduzir a Cr^{+3} . Essa norma é recomendada para banhos residuais de cromo vindos do curtimento e recurtimento.

3.2.5 Análise de cromo solúvel

A determinação de cromo solúvel, segundo a norma NBR 14176, foi utilizada para verificar se existe uma relação entre a quantidade de cromo não ligado (solúvel) às fibras da pele e cromo hexavalente. Essa norma prescreve o método para determinar o teor de cromo não ligado em couros. Procedese a extração em meio aquoso durante 24 horas, oxida-se todo conteúdo de cromo na forma hexavalente e, por fim, titula-se com tiosulfato de sódio 0,01N.

3.2.6 Teor de água, matéria volátil e matéria ativa nos óleos

A análise do teor de água dos óleos foi executada de acordo com a norma NBR 10445. Essa norma especifica um método para determinar o teor de água em substâncias graxas com o uso de um aparelho Dean Stark, com o qual se destila uma solução de óleo / xileno por duas horas e, após esse período, se lê a quantidade de água recolhida. Excluindo-se a quantidade de água e teor de cinzas (100 - % água – teor de cinzas), tem-se o teor de matéria ativa.

3.2.7 Análise de cromo hexavalente

Esta norma internacional especifica um método para determinar o conteúdo de Cr^{+6} em solução extraída do couro sob condições definidas. O método descrito é adequado para quantificar o teor de Cr^{+6} , acima do limite de detecção de 3 mg/kg. Esta edição da norma 17075 anula e substitui a norma CEN/TS 14495:2003, que foi revista tecnicamente e é aplicável a todos os tipos de couro. O conteúdo é registrado em miligramas de Cr^{+6} por quilograma de couro (mg/kg), expressa como a massa seca da amostra.

Para análise, o couro é picado em pedaços de aproximadamente 1 mm² e colocado em extração com uma solução tampão de fosfato de potássio dibásico ($\text{K}_2\text{HPO}_4 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$) em pH 7,5 a 8,0 e atmosfera inerte. O Cr^{+6} na solução oxida a 1,5-difenilcarbazida para 1,5-difenilcarbazona, conferindo um complexo vermelho / violeta e pode ser quantificado fotometricamente na faixa de absorbância UV visível no comprimento de onda de 540 nm. Quanto mais intensa a tonalidade, maior a concentração de cromo hexavalente. As substâncias que influenciam a detecção são removidas por extração em fase sólida.

Os resultados obtidos a partir do método descrito são estritamente dependentes das condições de extração. Os resultados obtidos por extração utilizando outros procedimentos (solução de extração, pH, tempo de extração, etc) não são comparáveis com os resultados produzidos pelo processo descrito na presente norma.

O espectrofotômetro UV - visível utilizado é da marca: Varian, modelo Cary 1-E equipado com lâmpadas de deutério e de halogênio.

A figura 3.7 mostra soluções preparadas de acordo com o método de análise: no balão da esquerda a solução de 1,5-difenilcarbazida reage com o Cr^{+6} e no balão da direita essa reação não ocorre, devida à presença somente de Cr^{+3} .



Figura 3.7: Reação do Cr^{+6} com 1,5-difenilcarbazida

Foi necessário realizar curva de calibração para análise em UV do cromo hexavalente relacionando a concentração de Cr^{+6} com a absorbância medida no comprimento de onda determinado. Esta curva varia conforme as condições de análise e do aparelho e o padrão utilizado foi $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$, conforme a norma ISO/FDIS 17075 - IULTCS / IUC 18. A curva de calibração obtida está ilustrada, como exemplo, na figura 3.8

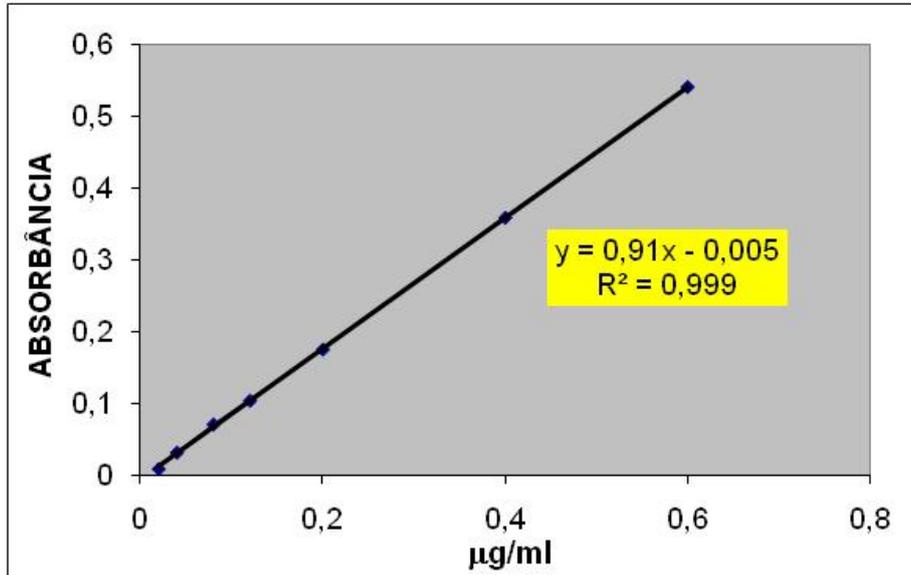


Figura 3.8: Curva de calibração para determinação de Cr^{+6} por análise de ultravioleta.

Faz-se a curva de calibração a fim de verificar a relação, linear, entre a absorbância e a concentração de Cr^{+6} . A curva de calibração obtida apresentou linearidade e reprodutividade satisfatória.

O uso de cartuchos do tipo RP 18, marca DIONEX mostrados na figura 3.8 foram usados nas análises de couros tingidos e serve para eliminar a interferência do corante na

análise por ultravioleta, o que acarretaria em falsos resultados positivos (falsas concentrações de Cr^{+6}). Na figura 3.9, nota-se a retenção da cor nos cartuchos, o que confere um extrato incolor e eliminação a interferência dos corantes.



Figura 3.9: Cartuchos usados para descolorir o extrato

3.2.8 Envelhecimento acelerado

O envelhecimento acelerado das amostras de couro foi feito em estufa com uso de calor circulante durante três dias a 70°C , conforme a norma NBR 12830. Também foi feita avaliação do envelhecimento após um, dois e três dias, a fim de verificar a influência do tempo de exposição na formação de Cr^{+6} . O envelhecimento acelerado é usado a fim de simular as condições pelas quais o couro será submetido ao longo de sua vida útil.

Capítulo 4

Resultados e Discussões

Nesse capítulo, serão apresentados os resultados desse trabalho. Estão divididos de três formas: no desenvolvimento e verificação do método de detecção de Cr^{+6} , nas análises de amostras preparadas em laboratório e nas análises de amostras de curtumes (comerciais). Primeiramente, é abordada a caracterização dos couros, óleos e quantidade de cromo utilizada nos processos para posteriores testes com as formulações e análises da detecção de Cr^{+6} . Em seguida, estão os resultados do teste do método de detecção com a finalidade de conhecer e validar o método. Por fim, a caracterização e análise de Cr^{+6} nos couros de curtumes. As formulações e resultados estão detalhados nos apêndices A e B.

4.1 Caracterização dos couros

A caracterização dos couros wet-blue, apresentada na tabela 4.1, serve como verificação de suas características química.

Tabela 4.1: Caracterização dos couros wet-blue.

Couro wet-blue		Teor de óxido de cromo no couro (%)	Matéria volátil (%)	Cinzas (%)	pH	Cifra Diferencial
Curtido com 6%	Natural	3,20	66,05	6,90	4,63	0,65
	Envelhecido	3,02	17,04	6,46	4,35	0,59
Curtido com 9%	Natural	4,89	68,42	7,10	4,20	0,64
	Envelhecido	4,84	11,79	6,85	4,17	0,57
Curtido com 6% e recromado	Natural	7,00	19,70	7,11	3,69	0,43
	Envelhecido	6,44	14,97	6,65	4,44	0,50
Curtido com 9% e recromado	Natural	7,21	18,56	7,50	4,15	0,49
	Envelhecido	7,08	15,17	7,13	4,71	0,56

De acordo com a norma ABNT - NBR 13525, os couros wet-blue apresentam teor de óxido de cromo, matéria volátil, cinzas, pH e cifra diferencial dentro dos limites de qualidade. Durante o envelhecimento dos couros wet-blue houve naturalmente a perda de matéria volátil devido à grande quantidade de água originalmente presente na estrutura colagênica. No entanto, os valores de cinzas, pH e cifra diferencial permaneceram pouco alterados.

4.2 Caracterização dos óleos empregados

Os resultados das análises de caracterização dos óleos empregados nas formulações das amostras que constituem este trabalho estão colocados na tabela 4.2.

Tabela 4.2: Caracterização dos óleos utilizados nos engraxes.

Óleos	Descrição	pH	Cinzas (%)	Matéria Volátil (%)	Teor de água (%)	Matéria Ativa (%)
Óleos puros	Sulfitado de peixe	5,2	4,4	15,5	14,7	80,9
	Sulfitado de pata (mocotó)	5,3	1,5	35,8	34,9	63,6
	Sintético	6,8	6,0	57,3	56,2	37,8
Óleos comerciais	Preparação de óleo de peixe combinado com sintético	6,0	2,6	37,7	30,4	67,0
	Preparação de óleo sintético	7,9	1,7	21,2	23,3	75,0
	Preparação de óleo sulfitado	5,1	2,3	38,5	26,5	71,2

Pela análise dos resultados, pode-se verificar que:

O maior teor de água entre os óleos de engraxe é o óleo base sintético (56,2%) e o menor foi o óleo base sulfitado de peixe (14,7).

O maior teor de cinzas, ou seja, maior quantidade de matéria mineral é o óleo base sintético (6,0%), seguido pelo óleo base de peixe (4,4%) e o menor teor foi do óleo base de mocotó (1,5).

Contudo, o óleo com maior teor de matéria ativa foi o óleo base de peixe (80,9%) seguido pelo óleo comercial sintético (75%) e o menor foi o óleo base sintético (37,8%). Quase toda quantidade de matéria volátil é constituída por água.

4.3 Balanço da quantidade de cromo absorvida

Da quantidade de cromo utilizada nas etapas de curtimento e recromagem, parte foi absorvida na pele e parte permaneceu no banho, conforme indicado na tabela 4.3. O valor do

romo no banho residual foi determinado por diferença entre a quantidade utilizada e a absorvida. A distribuição do cromo utilizado no processo é mostrada na figura 4.1:

Tabela 4.3: Absorção de cromo utilizado nos processos.

Teor de sal de cromo utilizada no curtimento	Quantidade de cromo utilizada (g)	Quantidade de cromo absorvida no couro (g)	Quantidade de cromo absorvida com relação à oferta (%)
6%	87,52	60,92	69,61
9%	150,50	99,32	65,99
6% e recromagem	145,87	133,33	91,40
9% e recromagem	217,39	146,44	67,36

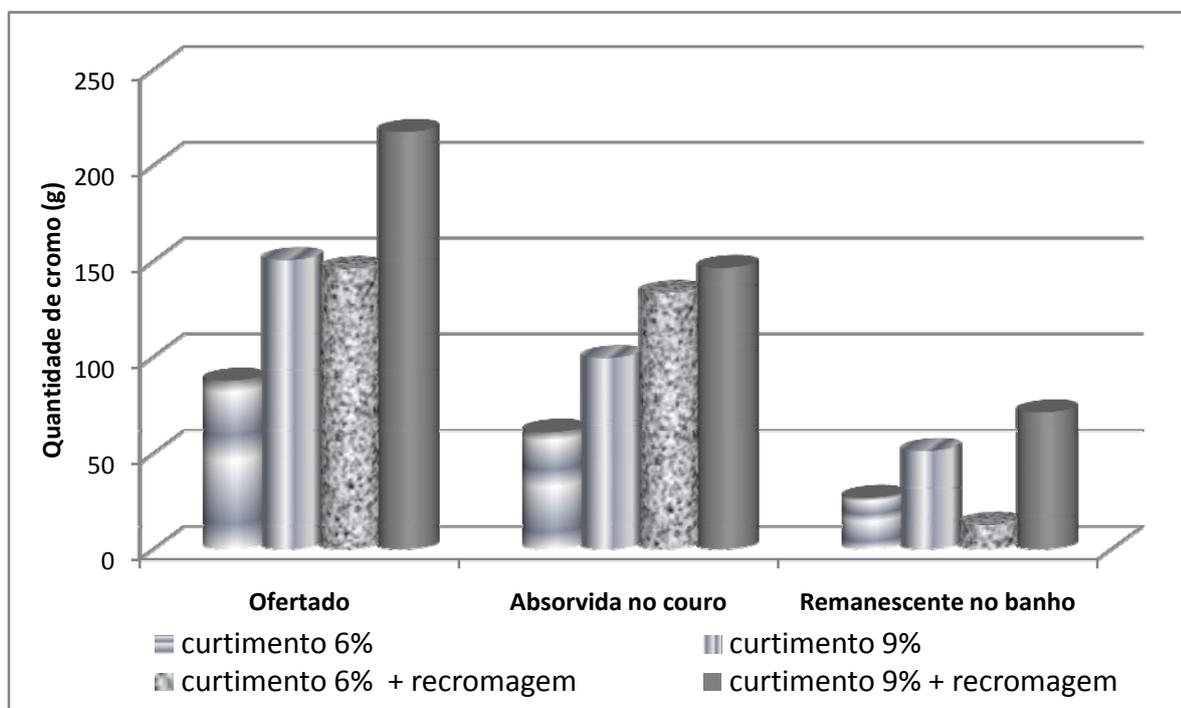


Figura 4.1: Relação do aproveitamento de cromo no processo.

Nota-se um grande aproveitamento de cromo nos couros wet-blue curtidos com 6% de sal de cromo e nos mesmos após recromados, restando uma menor quantidade no banho residual. No couro wet-blue curtido com 9% e no respectivo recromado houve uma maior quantidade de cromo absorvida. No entanto, uma maior quantidade de cromo permaneceu no banho residual. A quantidade sal de cromo presente nos couros curtidos aumentou com a quantidade deste ofertada, já que não havia sido atingida absorção máxima de cromo. Com a basificação do composto durante o curtimento, tem-se a reação do complexo de cromo com proteína, na qual o cromo se liga diretamente ao grupo carboxílico do colagênio. Na pele pode ser fixado de óxido de cromo no curtimento, que varia conforme a oferta de sal, as condições

cinéticas do processo e ação mecânica. Quando o couro é recromado, a quantidade de cromo aumenta em relação ao couro curtido.

4.4 Teste do método de detecção

Foi feito um teste inicial de curtimento empregando 1g de sal básico de cromo, fonte de Cr^{+3} adicionado de 1g de dicromato de potássio, que equivale a 353,74 mg de cromo hexavalente. Ficou visualmente comprovado que havia Cr^{+6} na pele devido à coloração amarelada do wet-blue (ao invés de verde azulado). Ao analisar, a amostra conforme a norma, detectou-se o valor estimado de 214 mg de Cr^{+6} na pele, permanecendo 139,74 mg no banho de curtimento. Este teste serviu para fazer uma primeira avaliação da eficácia do método, que se mostrou satisfatório.

A curva de calibração teve a finalidade de relacionar a absorvância lida com a respectiva concentração de Cr^{+6} . Ao longo dos experimentos, foram feitas verificações com soluções de concentrações padrão com a finalidade de certificar a validade da curva e corrigir as eventuais alterações do equipamento. As curvas apresentaram uma ótima linearidade e todos os testes apresentaram resultados próximos. Ainda, verificações com soluções padrão de dicromato de potássio foram realizadas para certificar a validade da curva e se o equipamento apresentava alteração de leitura ao longo dos experimentos.

4.5 Relação da Oferta de cromo com sua forma encontrada.

A oferta de sal de cromo utilizado no curtimento da pele está expressa em miligrama de cromo por quilograma de couro seco (ppm). Os dados referentes ao teor de cromo total, cromo solúvel e Cr^{+6} dos couros wet-blue curtidos com 6 e 9% de sal de cromo em estado natural e após envelhecidos estão apresentados na tabela 4.4 (sendo b.s. = base seca). Para os valores de Cr^{+6} inferiores ao limite de detecção de $3 \text{ mg}_{\text{Cr(VI)}}/\text{kg}_{\text{couro}}$ (3 ppm), foi usado o termo “n.d.”, ou seja, não detectado.

Tabela 4.4: Influência do teor de cromo sobre os teores de cromo total, solúvel e hexavalente.

Oferta de Sal de cromo utilizada no curtimento das peles		Oferta de cromo mg/kg	Cromo Total absorvido na pele		Cromo Solúvel na pele		Cr ⁺⁶ mg/kg
			% (b.s)	mg/kg	% (b.s)	mg/kg	
6%	Natural	31439,4	3,20	21894,8	0,14	957,9	n.d.
	Envelhecido		3,02	20663,2	0,08	547,4	n.d.
9%	Natural	50698,3	4,89	33457,9	0,31	2121,1	n.d.
	Envelhecido		4,84	33115,8	0,27	1847,4	n.d.
6% recromado	Natural	38555,2	7,00	47894,7	0,10	684,2	n.d.
	Envelhecido		6,64	44063,2	0,07	478,9	n.d.
9% recromado	Natural	57814,1	7,21	49331,6	0,14	957,9	n.d.
	Envelhecido		7,08	48442,1	0,04	273,8	n.d.

As substâncias curtentes em excesso permanecem no banho residual ou ficam presentes na estrutura, porém não ligadas quimicamente ao colagênio (cromo solúvel no couro).

Em geral, não há diferença significativa na quantidade de sal de cromo entre os estados natural e envelhecido.

A quantidade de sal de cromo solúvel (não ligado às fibras colagênicas) é maior nos couros curtido com 9% de sal de cromo e reduz após o envelhecimento. Supõe-se que quando o couro é envelhecido a quantidade de cromo que se encontrava solúvel passa a ser fixada às fibras colagênicas da pele, diminuindo em relação ao couro curtido.

Conforme esperado, nos couros wet-blue, mesmo depois de envelhecidos, os valores de Cr^{+6} estiveram sempre abaixo do limite de detecção. O mesmo foi constatado nos couros wet-blue após recromagem.

4.6 Engraxe com óleos base e avaliação do efeito de envelhecimento.

O tempo de envelhecimento foi testado nos couros wet-blues curtidos com 6% de sal de cromo engraxados com os óleos base. As amostras foram analisadas após um, dois e três dias de envelhecimento em estufa com ar circulante a temperatura de 70°C. A influência do tempo de envelhecimento na formação de Cr^{+6} nos couros curtidos com 6% de sal de cromo e engraxados com óleos base está apresentada na tabela 4.5 e figura 4.2. O pH de desacidulação ajustado nas amostras preparadas, foi de 5,5.

Tabela 4.5: Influência do tempo de envelhecimento na formação de Cr^{+6} nos couros wet-blue curtido com 6% de sal de cromo e engraxados com óleos base.

Tipo de Óleo	Cr^{+6} (mg/kg)			
	Natural	Envelhecida		
		1 dia / 70°C	2 dias / 70°C	3 dias / 70°C
Sintético	n.d.	n.d.	$3,8 \pm 0,6$	n.d.
Peixe	n.d.	$19,5 \pm 1,5$	$11,6 \pm 0,9$	$10,6 \pm 0,2$
Mocotó	n.d.	$11,6 \pm 0,2$	$16,6 \pm 0,9$	$17,5 \pm 0,9$

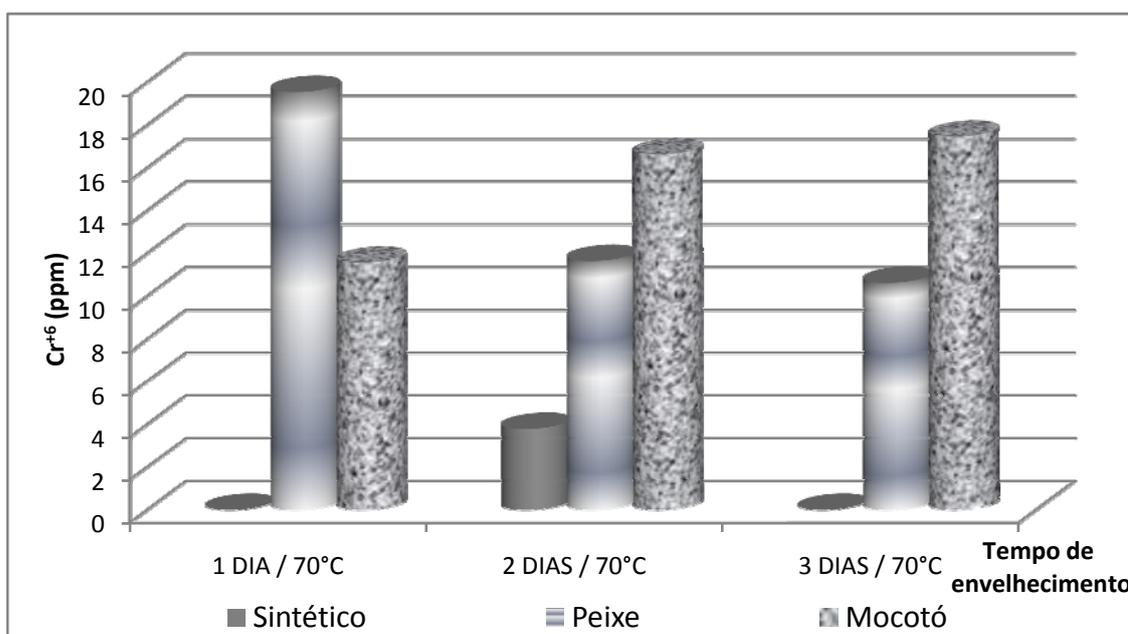


Figura 4.2: Formação de Cr^{+6} com o tempo de envelhecimento nos couros curtidos com 6% de sal de cromo e engraxado com óleos base.

Amostras de couro engraxadas, mas não envelhecidas não apresentaram formação de Cr^{+6} .

O efeito do envelhecimento causou a formação de Cr^{+6} com o uso dos óleos de peixe e de mocotó e baixa tendência (somente após 2 dias) com óleo sintético.

O óleo de peixe apresentou o maior valor detectado de Cr^{+6} no primeiro dia e próximos no segundo e terceiro dia. Nos óleos de mocotó os valores de Cr^{+6} detectados foi menor no primeiro dia e próximos no segundo e terceiro. Com o óleo sintético, somente foi encontrado valor acima do limite de detecção no segundo dia de envelhecimento.

Os dados de couros curtidos com 9% de sal de cromo e engraxados estão na tabela 4.6 e figura 4.3.

Tabela 4.6: Influência do tempo de envelhecimento na formação de Cr^{+6} nos couros curtidos com 9% de sal de cromo e engraxado com óleos base.

Tipo De Óleo	Cr^{+6} (mg/kg)			
	Natural	Envelhecida		
		1 dia / 70°C	2 dias / 70°C	3 dias / 70°C
Sintético	n.d.	n.d.	$6,9 \pm 0,8$	$6,3 \pm 0,2$
Peixe	n.d.	$19,7 \pm 0,9$	$19,4 \pm 1,6$	$17,7 \pm 0,6$
Mocotó	n.d.	$26,4 \pm 0,9$	$24,7 \pm 1,3$	$20,4 \pm 1,7$

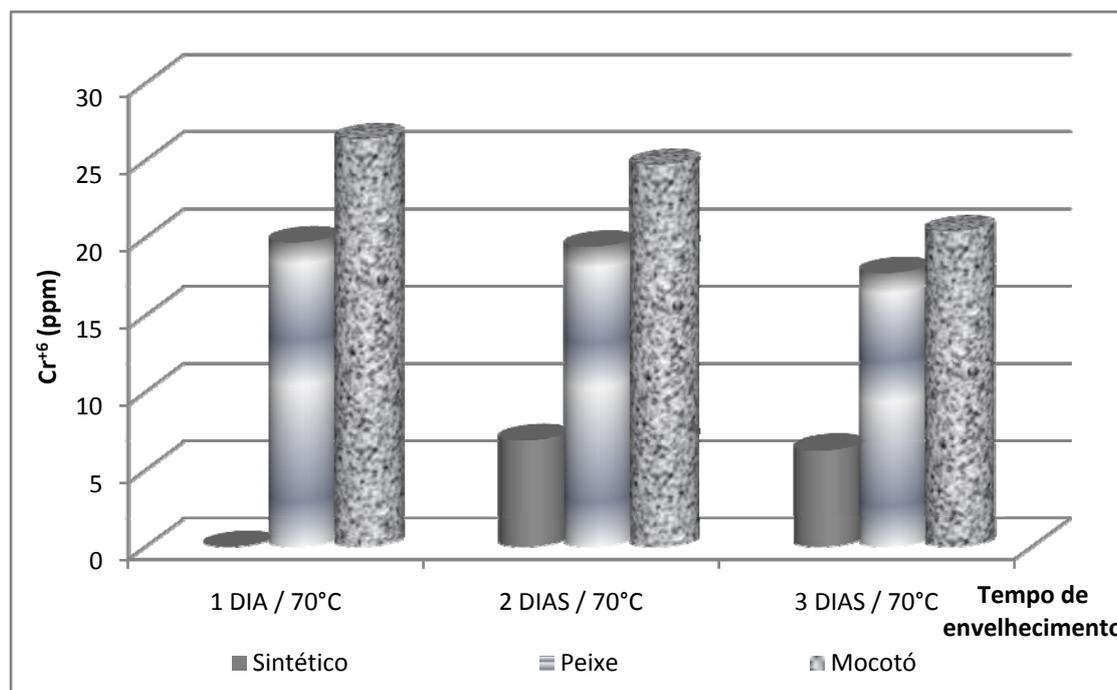


Figura 4.3: Relação de Cr^{+6} com o tempo de envelhecimento no couro curtido com 9% de sal de cromo e engraxado e engraxado com óleos base.

Mesmo com a oferta maior de cromo, não houve formação de Cr^{+6} nos couros engraxados não envelhecidos.

Com o óleo de mocotó, os maiores valores de Cr^{+6} foram detectados no primeiro e segundo dia e menor no terceiro dia.

Para os couros wet-blue engraxados com óleo de peixe foram detectados valores próximos de Cr^{+6} após os três intervalos analisados.

Para os couros wet-blue engraxados com óleo sintético foram detectados valores de Cr^{+6} acima do limite de detecção no segundo e terceiro dia.

Nos couros wet-blue curtidos com 9%, houve maior formação de Cr^{+6} do que nos couros wet-blue com 6%, para os três óleos, pois há mais cromo disponível para tal oxidação.

4.7 Engraxe com óleos comerciais (*lickers*) e avaliação do pH e do recurtimento.

Os resultados referentes à concentração de Cr^{+6} dos couros curtidos com 6 e 9% de sal de cromo e engraxados com preparações de óleos comerciais estão mostrados na tabela 4.7:

Tabela 4.7: Influência do teor de cromo e do engraxe com óleos comerciais sobre a formação de Cr^{+6}

Tipo de Óleo	Cr^{+6} (mg/kg)			
	Couro A Natural	Couro A Envelhecido	Couro B Natural	Couro B Envelhecido
Sintético	n.d.	n.d.	n.d.	$5,9 \pm 1,0$
Peixe	n.d.	$9,2 \pm 0,4$	n.d.	$10,3 \pm 0,9$
Sulfitado	n.d.	$11,3 \pm 0,4$	n.d.	$12,7 \pm 0,6$

Couro A: curtimento com 6% de sal de cromo

Couro B: curtimento com 9% de sal de cromo

Observa-se que não houve detecção de Cr^{+6} para os couros engraxados secos ao natural.

Após envelhecimento com calor, as amostras preparadas tanto com 6% como com 9% de sal de cromo e engraxadas com óleos comerciais de peixe e sulfitado apresentaram valores de Cr^{+6} acima do permitido, sendo que o óleo sulfitado resultou em teor levemente superior de Cr^{+6} .

Nas amostras contendo 6% de sal de cromo engraxadas com óleo sintético não apresentaram Cr^{+6} , enquanto que as amostras com 9% de sal de cromo tiveram algum teor de Cr^{+6} , evidenciando mais uma vez a influência do teor de cromo neste processo de oxidação, pois quanto maior a disponibilidade de cromo maior a sua incidência no estado oxidado.

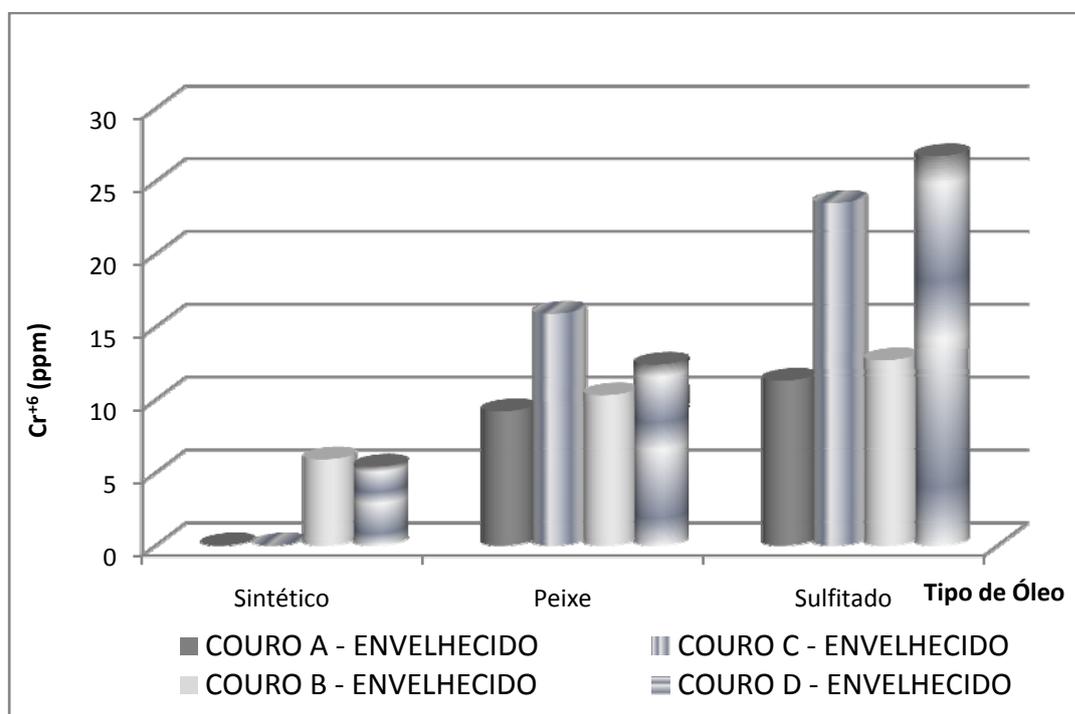
Os resultados referentes à concentração de Cr^{+6} dos couros recurtidos com cromo (recromagem) e engraxados estão expressos na tabela 4.8 e figura 4.4:

Tabela 4.8: Influência do teor de cromo, recromagem e engraxe sobre a formação de Cr^{+6}

Tipo De Óleo	Cr^{+6} (mg/kg)			
	Couro C Natural	Couro C Envelhecido	Couro D Natural	Couro D Envelhecido
Sintético	n.d.	n.d.	n.d.	$5,4 \pm 0,3$
Peixe	n.d.	$15,9 \pm 0,4$	n.d.	$12,4 \pm 0,8$
Sulfitado	n.d.	$23,5 \pm 0,8$	n.d.	$26,7 \pm 0,5$

Couro C: curtimento com 6% de sal de cromo recromado

Couro D: curtimento com 9% de sal de cromo recromado

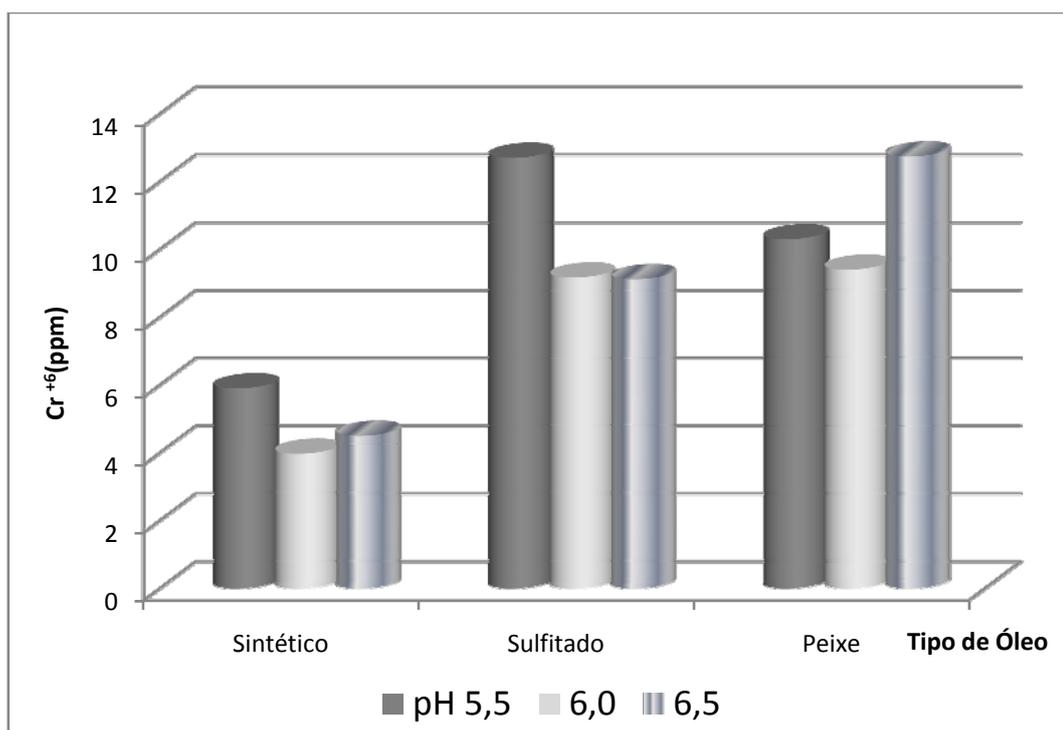
**Figura 4.4:** influência do teor de cromo e da recromagem dos couros wet-blue engraxados submetidos ao envelhecimento na formação de Cr^{+6} .

Novamente, observa-se que não houve detecção de Cr^{+6} para os couros engraxados secos ao natural.

Os resultados referentes à influência do pH de desacidulação e tipo de óleo na formação de Cr^{+6} em couros wet-blue curtidos com 9% de sal de cromo e engraxados com óleos comerciais estão expressos na tabela 4.9 e figura 4.5:

Tabela 4.9: Influência do pH na formação de Cr^{+6} no couro curtido com 9% de sal de cromo

pH	TIPO DE ÓLEO	Cr^{+6} (mg/kg)	
		Natural	Envelhecido
5,5	Sintético	n.d.	$5,9 \pm 1,0$
	Sulfitado	n.d.	$12,7 \pm 0,6$
	Peixe	n.d.	$10,3 \pm 0,9$
6,0	Sintético	n.d.	$4,0 \pm 1,0$
	Sulfitado	n.d.	$9,2 \pm 0,9$
	Peixe	n.d.	$9,4 \pm 0,3$
6,5	Sintético	n.d.	$4,5 \pm 0,4$
	Sulfitado	n.d.	$9,1 \pm 0,3$
	Peixe	n.d.	$12,7 \pm 0,4$

**Figura 4.5:** Influência do pH de desacidulação e tipo de óleo em couros envelhecidos na formação de Cr^{+6} .

Observa-se que para os couros no estado natural não houve formação de Cr^{+6} para os três valores de pH de desacidulação testados com os três tipos de óleo.

Após envelhecimento, a formação de Cr^{+6} foi considerável em todas as condições testadas. Contudo, para a faixa pH de desacidulação utilizada, mais recomendada para uma

boa distribuição de óleos de engraxe em profundidade no couro (5,5 a 6,5), não houve variação relevante sobre as quantidades de Cr^{+6} . Supõe-se que o pH 5,5 já é um valor elevado para desacidulação a ponto de ter exercido suficiente influência na formação de Cr^{+6} .

4.8 Influência do recurtimento com tanino vegetal na formação de Cr^{+6}

Os resultados referentes ao recurtimento com uma oferta de 5% de tanino vegetal (acácia negra), em relação ao peso do couro wet-blue, na formação de Cr^{+6} em couros wet-blue curtidos com 9% de sal de cromo e engraxados com óleos comerciais estão expressos na tabela 4.10.

Tabela 4.10: Influência da recromagem com tanino vegetal.

Tipo De Óleo	Cr^{+6} (mg/kg)			
	Sem tanino Natural	Sem tanino Envelhecido	Com tanino Natural	Com tanino Envelhecido
Sintético	n.d.	$5,9 \pm 1,0$	n.d.	n.d.
Peixe	n.d.	$10,3 \pm 0,9$	n.d.	n.d.
Sulfitado	n.d.	$12,7 \pm 0,6$	n.d.	n.d.

Observa-se que o recurtimento com tanino vegetal apresentou efeito benéfico, evitando a oxidação do cromo, mesmo nas condições mais susceptíveis consideradas anteriormente nesse trabalho. Logo, os fatores problemáticos referente à formação de Cr^{+6} no engraxe com óleos sulfitado e de peixe, exposição a altas temperaturas e valores de pH de desacidulação podem ser compensados, em certa medida, pelo emprego de tanino vegetal

4.9 Caracterização dos couros de curtumes

Primeiramente foram caracterizadas todas as amostras dos couros wet-blue e alguns dos couros semi-acabados provenientes dos curtumes a fim de verificar os parâmetros de qualidade de oito tipos de couros, conforme a tabela 4.11.

Tabela 4.11: Caracterização das amostras de couros de curtime

Amostra		Matéria Volátil	Teor de Cinzas	pH	Cifra Diferencial
Couro A	Wet-blue	68,5	1,9	3,5	0,4
Couro B	Wet-blue	65,8	2,6	3,5	0,5
Couro C	Wet-blue	55,8	3,4	3,5	0,6
	Semi-acabado	14,3	6,8	3,5	0,4
Couro D	Wet-blue	25,0	6,7	3,5	0,4
	Semi-acabado	16,6	8,3	3,6	0,4
Couro E	Wet-blue	25,0	3,1	3,5	0,4
	Semi-acabado	19,3	8,2	4,2	0,5
Couro F	Wet-blue	58,1	3,9	3,5	0,4
Couro G	Wet-blue	59,1	6,7	3,7	0,5
Couro H	Wet-blue	58,3	4,0	3,7	0,4

Observa-se que de acordo com a norma ABNT - NBR 13525, as análises de caracterização dos couros de curtumes apresentam matéria volátil, cinzas, pH e cifra diferencial dentro dos limites de qualidade.

O teor de cinzas nos couros semi-acabados aumenta em relação aos couros wet-blue devido aos produtos incorporados ao longo do processo de acabamento molhado, já a cifra diferencial se manteve igual.

4.10 Análise de Cr⁺⁶ nos couros de curtumes

Os resultados das análises de amostras de couros semi-acabados de curtumes estão colocados na tabela 4.12.

Tabela 4.12: Análise de Cr⁺⁶ de amostras de couros wet-blue e semi-acabados de curtumes

Amostra		Teor de Cromo Total (% b.s)	Teor de Cromo Solúvel (% b.s)	Cr ⁺⁶ (mg/kg)	
				Natural	Envelhecido
Couro A	Wet-blue	3,6	0,250	n.d.	n.d.
	Semi-acabado	-	-	n.d.	n.d.
Couro B	Wet-blue	5,2	0,150	n.d.	3,9 ± 0,5
	Semi-acabado	-	-	n.d.	4,7 ± 0,4
Couro C	Wet-blue	4,4	0,001	n.d.	n.d.
	Semi-acabado	-	-	n.d.	n.d.
Couro D	Wet-blue	4,0	0,001	n.d.	n.d.
	Semi-acabado	-	-	n.d.	n.d.
Couro E	Wet-blue	4,0	0,001	n.d.	n.d.
	Semi-acabado	-	-	n.d.	n.d.
Couro F	Wet-blue	4,0	0,002	n.d.	n.d.
	Semi-acabado	-	-	n.d.	n.d.
Couro G	Wet-blue	4,1	0,008	n.d.	n.d.
	Semi-acabado	-	-	n.d.	n.d.
Couro H	Wet-blue	4,9	0,004	n.d.	n.d.
	Semi-acabado	-	-	n.d.	n.d.

Verifica-se que o teor de cromo solúvel dos couros foi baixo em todas as amostras de curtumes. O teor de cromo total variou de 3,6 a 5,2% e, na amostra em que este foi maior, foi detectada a presença de Cr⁺⁶ acima do limite permitido (couro B). Neste já houve detecção de Cr⁺⁶ acima do limite de detecção no couro wet-blue quando envelhecido e provavelmente foi agravado pela presença do óleo sulfatado (presente na formulação de acabamento molhado deste couro). A formulação deste couro continha tanino vegetal, e outros recurtentes e mesmo assim não foram eficientes para evitar a formação de Cr⁺⁶. Em todos os outros couros de curtime analisados não foi detectada a presença de Cr⁺⁶, mesmo depois de envelhecidos.

Capítulo 5

Conclusão

A primeira constatação da pesquisa é que existe o problema da formação de cromo hexavalente no couro, porém esta não deve ser considerada como uma barreira definitiva para a utilização do sal de cromo no processo de transformação da pele.

A oxidação do cromo trivalente pode ser evitada através do controle e melhoria das etapas de produção do couro sem precisar eliminar o sal de cromo como curtente. Embora não tenha sido detectado no produto utilizado neste trabalho, deve se também ser controlada a existência desta substância restrita como impureza nos curtentes.

O uso de sal básico de cromo no processo de produção do couro já está potencialmente conhecido. As qualidades conferidas ao couro e a capacidade de suprir a demanda são grandes barreiras contra o uso de produtos alternativos.

O método ISO/FDIS 17075 demonstrou ser eficaz na detecção a partir de 3 ppm de cromo hexavalente no couro.

A presença de extratos coloridos não apresenta influências, como falsos resultados positivos na detecção de Cr^{+6} . Isso porque a utilização de cartucho contendo uma resina que retém tais interferentes, conforme solicitado no método, demonstrou ser suficiente e, em alguns casos, nem mesmo foi necessário.

Os couros wet-blue não tiveram Cr^{+6} nem quando envelhecidos.

A temperatura de envelhecimento demonstrou ser mais drástica do que o tempo de exposição. Exposição a uma fonte de calor de 70°C , já é considerado uma alta fonte de temperatura.

O aumento da oferta de cromo no curtimento e a realização da recromagem mostraram uma tendência ao aumento de formação de Cr^{+6} , tendo a recromagem causado um efeito mais pronunciado.

Uma provável razão de terem sido detectados valores de Cr^{+6} foi o uso de pH de desacidulação acima de 5,5. Acima deste houve pouca influência adicional na formação de Cr^{+6} . Seria aconselhável trabalhar em pH de neutralização abaixo de 4,5 o que, no entanto, nem sempre é viável para a obtenção de couros macios e tingimentos em profundidade.

Torna-se aconselhável desenvolver uma tecnologia que permita garantir qualidades semelhantes às adquiridas com tais valores.

O recurtimento com tanino vegetal apresentou efeito benéfico, evitando a oxidação do cromo, mesmo nas condições mais susceptíveis consideradas nesse trabalho. Os fatores problemáticos referente à formação de Cr^{+6} no engraxe com óleos sulfitado e de peixe, exposição a altas temperaturas e valores de pH de neutralização podem ser compensados, em certa medida, pelo emprego de tanino vegetal.

Nos couros de curtumes, foi detectada a presença de Cr^{+6} em uma das oito amostras analisadas, porém somente depois de envelhecida. Este único couro apresenta limitação ao uso.

As avaliações de formação de cromo hexavalente em couros após os diversos tratamentos permitem a indicação de controles a serem seguidos para prevenção deste tipo de problema na indústria do couro.

Os demais couros amostrados de curtumes, nos quais não se detectou a presença de Cr^{+6} mesmo nas condições mais rigorosas, pode ser considerado um resultado motivador e que os curtumes já estão adequados à exigência.

Sugestões para futuros trabalhos:

- Análise da influência de outros fatores na formação de Cr^{+6} em couros, como outros tipos de taninos e óleos e pH de desacidulação inferiores a 5,5;
- Análise de Cr^{+6} representativa da atual situação dos artigos de couro no Brasil;
- Análise de artigos de couro confeccionados: calçados e artefatos (após processo de montagem).
- Implementação de análises de outras substâncias restritivas e em outros tipos de objetos como têxteis, brinquedos.
- Avaliação de passivos ambientais e de produtos com potenciais substâncias químicas perigosas.

Referências Bibliográficas

ABQTIC - ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DOS QUÍMICOS E TÉCNICOS DA INDÚSTRIA DO COURO. Guia Brasileiro do Couro, 2005.

ABICALÇADOS - ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DAS INDÚSTRIAS DE CALÇADOS, 2007. Disponível em <http://www.abicalcados.com.br/perfil.html>. Acesso em 13/02/2008.

ASTDR - AGENCY FOR TOXIC SUBSTANCES AND DISEASE REGISTRY. Toxicological profile for chromium. Syracuse: U.S. Department of Health & Human Services, 2000.

BABU, N.K.C., ASMA, K., RAGHUPATHI, A., VENBA, R., RAMESH, R., SADULLA, S. Screening of leather auxiliaries for their role in toxic hexavalent chromium formation in leather posing potential health hazards to the users, Journal of Cleaner Production, v.13, p. 1189 – 1195, 2005.

BASARAN, B., ISCAN, M., BITLISLI, B.O., and ASLAN, A. Heavy Metal Contents of Various Finished Leathers, Journal of the Society of Leather Technologists and Chemists, v. 90, p.229-234, 2006.

BASF S.A. Vade-Mécum do curtidor, n. 4, p. 109 - 128, 2004.

BASFORD, J. The soaking, unhairing and liming process, World Leather, v. 20, n. 2, p. 23, 2007.

British Leather Confederation - BLC Leather Technology Centre Ltd, Reino Unido, Substâncias Restritivas – perguntas freqüentes, Revista do couro, n. 197, p. 34 – 38, 2008.

British Leather Confederation - BLC Leather Technology Center Ltd – Reino Unido, Substâncias Restritivas – perguntas frequentes, Leather Brazil, n. 3, p. 11, 2007.

CASTILHOS, D. D., VIDOR, C., TEDESCO, M.J. Redução do cromo em solo suprido com lodo de curtume e cromo hexavalente, Revista Brasileira de Agrociência, v.5, n.3, 228-232, 1999.

DEPARTAMENTO DE PESQUISA E DESENVOLVIMENTO DA MOGIANA, A físico-química da fixação, Revista do couro, n. 189, p.96 – 100, 2007.

DEXHEIMER, M. A. Riscos do Cromo Hexavalente no Couro, Revista do Couro, n. 186, p. 102 – 110, 2006.

EQUIPE TÉCNICA DA CLARIANT DO BRASIL Tingimento – um enfoque atual, XVI Encontro Nacional dos Químicos e Técnicos da Indústria do Couro, Foz do Iguaçu, 2003.

EQUIPE TÉCNICA DA MK QUÍMICA, Neutralização: a “senha” para o sucesso do acabamento molhado, Revista do Couro, n. 197, p. 40 – 45, 2008.

EQUIPE TÉCNICA DA MK QUÍMICA, Materiais recurtentes e sua performance, Revista do Couro, n. 188, p. 84 – 87, 2007a.

EQUIPE TÉCNICA DA MK QUÍMICA, Processos de curtimento, Revista do Couro, n. 189, p. 76 – 86, 2007b.

EQUIPE TÉCNICA DA MK QUÍMICA, Vantagens na realização da recromagem, Revista do Couro, n. 191, p. 98 – 101, 2007c.

EQUIPE TÉCNICA DA MK QUÍMICA, Controle de Qualidade em Couros Wet-blue. MK News, n. 26, p. 11 – 15, 2003.

EUROPEAN CHEMICALS POLICY – Leather, v. 205 n. 4732, 2003.

FINK, G., - LANXESS. Formaldeído livre no couro, Revista do Couro, n. 191, p. 72 – 80, 2007.

FONT, J., RIUS, A., MARSAL, A., SÁNCHEZ, D., HAUBER, C., TOMMASELLI, M. Como evitar a formação de Cromo VI, Revista do Couro, n. 186, p. 108 - 110, 2006.

GLASSPOOL, J. Hazardous Substances Update, SATRA Bulletin, 2007.

GLASSPOOL J., Substâncias Nocivas: atualização quanto a comercialização e usos, Tecnicouro – outubro de 2006.

GRAFFUNDER, V., KOLLING, C.A. – COGNIS BRASIL LTDA, Resinas recurtentes – evolução e ecologia, Revista do Couro, n. 154, p. 34 – 38, 2002.

GUTTERRES, M. Distribuição, deposição e interação química de substâncias de engraxe no couro. *In: Congresso FLAQTIC*, Salvador, p. 108- 119, Anais, 2001.

GUTTERRES, M., Material de aula: Tecnologia do Couro II A, 2007

HENKEL S.A. - Indústrias Químicas Mecanismo de Engraxe - Principais Parâmetros Laboratório de Desenvolvimento e Aplicação, s/ano.

HAUBER, C. Technical Report: Sources, Detection and Avoidance of Hexavalent Chromium in Leather and Leather Products – United Nations Industrial Development Organization, 1999;

HAUBER, C. Formation, prevention & detection of Cr(VI) in leather – United Nations Industrial Development Organization, 2000;

HOINACKI, E.; MOREIRA, M.V., KIEFER, C.G. Manual Básico de Processamento do Couro, Porto Alegre, SENAI/RS, p. 402, 1994.

HUMANN, P.V., VELHO, S.K., PINKOSKI, P. Substâncias proibidas, nocivas ou banidas da Europa – dificuldade em exportar para a Europa, *Tecnicouro*, n. 7, p. 46 – 52, 2007.

JUNG, K., SEIFERT, M., HERRLING, TH, FUCHS, J. UV-generated free radicals (FR) in skin: Their prevention by sunscreens and their induction by self-tanning agents, article in press as: K. Jung, et al., *Spectrochim. Acta Part A: Mol. Biomol. Spectrosc.* (2007), doi:10.1016/j.saa.2007.09.029.

LEITE, F. Validação em análise química, n. 3, p.224, editora Átomo, Campinas SP, 1998.

LONG, A. J., HARTUNG, K., WEGENER, J. W., SWART, K., MATTIASON, L., AHLSTROM, H. L., Detecção de amins proibidas em couro, *Brasil Leather Internacional*, n. 1, p. 10 – 12, 2005.

MADHAN, B., ARAVINDHAN, R., SIVA, M. S., SADULLA, S., RAGHAVA RAO, UNNI NAIR, B., Interaction of Aluminum and Hydrolysable Tannin Polyphenols: An Approach to Understanding the Mechanism of Aluminum Vegetable Combination Tannage, v. 101, n. 9, p. 317-323, 2006.

MOREIRA, M. V., TEIXEIRA, R.C. Revisão Bibliográfica das Determinações Analíticas para Investigação e Controle de Cromo Hexavalente na Indústria de Couros, XV Congresso Brasileiro dos Químicos e Técnicos da Indústria do Couro - *In: XV Congresso Latino Americano dos Químicos e Técnicos da Indústria do Couro*, Salvador, p. 237-242, Anais, 2001.

MORERA, J. M., BACARDIT, A., OLLE', L., BARTOLI', E., BORRA`S, M.D., Minimization of the environmental impact of chrome tanning: A new process with high chrome exhaustion, *Chemosphere* v. 69, p. 1728–1733, 2007.

NUSSBAUM, D.F., PEDERZOLLI, A. O efeito dos sais de cromo de basicidade diferente, Revista do Couro, n. 154, p.62 – 70, 2007.

PALOP, R., Laboratório de Curtidos (Cromogenia – UNITS, S.A.) Influência dos produtos engraxantes, Revista do Couro, n. 189, p.112 – 124, 2007.

OKO-TEX STANDARD 100, 2008. Disponível em <http://www.oekotex.com/xdesk/preview/470/content4.asp?area=hauptmenue&site=schadstoffpruefung&cls=09>. Acesso em 21/09/2008.

PAUSTENBACH D, FINLEY B, MOWAT F, KERGER B. Human Health Risk and Exposure Assessment of Chromium (VI) in Tap Water, Jornal: Toxicol Environ Health, 2003; v. 66, n. 14, p. 1295-1339, 2003.

PERES, R., EQUIPE TÉCNICA NOKO QUÍMICA, Sistemas de engraxe para couros, Revista do couro, n. 170, p. 84 – 86, 2004.

PRIEBE, G.P.S. Avaliação das Condições Operacionais da Produção de Oleína Obtida a Partir de Tecido Subcutâneo de Peles Bovinas, dissertação de mestrado – UFRGS, 2007.

PÜNTENER, A.G., REACH brings a major challenge for the Chemical and Leather imports into the European Community XXIX IULTCS CONGRESS AND 103 ALCA ANNUAL MEETING, 2007

REINEKING, C., WALKER, M., MA, S. – CLARIANT INTERNATIONAL, Formaldeído em couro – ocorrências e soluções, anais ABQTIC 2005.

SAMMARCO, U., Processo inovador de curtimento com excelente esgotamento Revista do Couro, n. 186, p. 112 – 116, 2006.

SAMMARCO, U., Aspectos tecnológicos, ambientais e toxicológicos no moderno trabalho do couro, Revista International Tannery, n. 183, p. 51 – 68, 2004.

SÁNCHEZ-RUIZ, X., IZQUIERDO, A., KOLLING, C. Desenvolvimento de novos fungicidas a base de TCMTB, Revista do Couro, n. 184, 2006.

SANTOS, L.M., GUTTERRES, M., AQUIM, P.M., PRIEBE, G.P.S. Influence of fats during leathermaking, anais do 2º Mercosur Congresso n Chemical Engineering, (2005).

SANTOS, L. M. Influência das Propriedades dos Óleos e das Variáveis do Processo de Engraxe na Obtenção de Couros Macios, dissertação de mestrado, 2006a.

SANTOS, L.M., GUTTERRES, M., MORTARI, T.C Óleos de engraxe – estudo da absorção dos óleos de engraxe, Revista do couro, n. 181, p. 90 – 97, 2006b.

SCANCAR, J., OSTERMAN, T., BUKOVEC, N., MILACIC, R. Critical Appraisal of Analytical Procedures for the Determination of CR(VI) in Dyed Leathers by 1,5-Diphenylcarbazide Spectrophotometry after Sample Dilution or Color Removal, v. 102, n. 3, p. 85-92, 2007

SECEX, 2007. Disponível em <http://www.global21.com.br/informessoriais/setor.asp?> Acesso em 02/01/2008.

SENAI/RS, Estado da Arte Tecnológico em Processamento do Couro: Revisão Bibliográfica no âmbito Internacional, Porto Alegre, p. 15-225, 2003.

SILVA, C.S., PEDROSO, M.F.M. Ecotoxicologia do cromo e seus compostos, Série Cadernos de Referência Ambiental, V.5, p.100, 2001.

SOUZA, C. N., FREITAS, E. A., Reciclagem Direta, Revista do Couro, n. 189, p. 81 – 86, 2007.

TYSOE, C., LANXESS DEUTSCHLAND GmbH. Zero formaldehyde resin retanning agents, World Leather, v. 20, n. 2, p. 36, 2007.

WEGNER, B., BASF AG. Alquilfenol Etoxilado – um problema europeu? Revista do Couro, n. 170, p. 64 – 69, 2004.

WOLF, G., HÜFFER, S., FRECH, P., - (BASF AG), Formaldeído no couro: causas e como evitar, Revista do Couro, n. 155, p. 58 – 65, 2002.

WORLD HEALTH ORGANIZATION. Chromium. Geneva, Environmental Health Criteria, 61, 1988.

Apêndice A

A.1 Amostras de laboratório

Tabela A.1: Curtimento com 6% de sal de cromo

ETAPA	PRODUTO	[%]	[g]	t (min)	pH
PÍQUEL	Água	50	4100		2,95
	Sal (NaCl)	5	205	10	
	Ácido Fórmico	0,5	41	20	
CURTIMENTO	Chromossal B	6	492	360	2,7
	Formiato de Sódio	0,5	41		
BASIFICAÇÃO	Óxido de magnésio	0,41	34,00	40	3,27
	Óxido de magnésio	0,13	10,00	20	3,70
	Óxido de magnésio	0,13	10,00	20	4,00
PESO DA PELE			8200	g	

Tabela A.2: Curtimento com 9% de sal de cromo

ETAPA	PRODUTO	[%]	[g]	t (min)	pH
PÍQUEL	Água	62,5	5875		2,77
	Sal (NaCl)	5,0	293,75	10	
	Ácido Fórmico	0,75	70,5	20	
CURTIMENTO	Chromossal B	9	846	360	2,57
	Formiato de Sódio	0,5	47		
BASIFICAÇÃO	Óxido de magnésio	0,44	41,36	60	3,0
	Óxido de magnésio	0,22	20,68	20	3,69
	Óxido de magnésio	0,22	20,68	20	4,0
				30	4,0
PESO DA PELE			9400	g	

Tabela A.3: Couro wet-blue curtido com 6% de sal de cromo e recromado

PRODUTO	QUANTIDADE		T (°C)	RODAR (min)	pH	
	(%)	(g)				
Água	100	413	35	-	-	-
Chromossal B	4	16,52		180	-	Esgotar
Água	200	826	35	20	4,14	Esgotar
Água	100	413	35	-	-	-
Formiato de Sódio	1	4,13		10	-	-
Bicarbonato de Sódio	0,5	2,065		20	-	-
Bicarbonato de Sódio	0,5	2,065		60	-	-
					5,5	Esgotar
Água	200	826	50	20	-	esgotar
PESO			413 g			

Tabela A.4: Couro wet-blue curtido com 9% de sal de cromo e recromado

PRODUTO	QUANTIDADE		T (°C)	RODAR (min)	pH	
	(%)	(g)				
Água	100	408,7	35	-	-	-
Chromossal B	4	16,348		180	-	esgotar
Água	200	817,4	35	20	4,14	esgotar
Água	100	408,7	35	-	-	-
Formiato de Sódio	1	4,087		10	-	-
Bicarbonato de Sódio	0,5	2,0435		20	-	-
Bicarbonato de Sódio	0,5	2,0435		60	-	-
					5,5	esgotar
Água	200	817,4	50	20	-	esgotar
PESO			408,7 g			

Tabela A.5: Preparação do couro wet-blue curtido com 6% de sal de cromo para engraxe com óleos base

PRODUTO	QUANTIDADE		T (°C)	RODAR (min)	pH	
	(%)	(g)				
Água	200	1875,2	35	15	4,14	esgotar
Água	100	937,6	35	-	-	-
Formiato de Sódio	1	9,376		-	-	-
Bicarbonato de Sódio	1,13	10,59488		60	-	-
					5,5	esgotar
Água	200	1875,2	50	20	-	esgotar
PESO			937,6 g			

Tabela A.6: Couro wet-blue curtido com 6% de sal de cromo e engraxado com óleo de mocotó (base)

PRODUTO	QUANTIDADE		T (°C)	RODAR (min)	pH	
	(%)	(g)				
Água	100	309,1	50	-	-	-
Óleo sulfitado	6	18,546		180	-	-
Ácido Fórmico	2	6,182		20		
Ácido Fórmico (1:10)	11,01	34,03191			3,5	Esgotar
Água	200	618,2	20	15	-	Esgotar
PESO			309,1 g			

Tabela A.7: Couro wet-blue curtido com 6% de sal de cromo e engraxado com óleo de peixe sulfitado (base)

PRODUTO	QUANTIDADE		T (°C)	RODAR (min)	pH	
	(%)	(g)				
Água	100	314,3	50	-	-	-
Óleo de peixe	6	18,858		180	-	-
Ácido Fórmico	2	6,286		20		
Ácido Fórmico (1:10)	10,26	32,24718			3,5	Esgotar
Água	200	628,6	20	15	-	Esgotar
PESO			314,3 g			

Tabela A.8: Couro wet-blue curtido com 6% de sal de cromo e engraxado com óleo sintético (base)

PRODUTO	QUANTIDADE		T (°C)	RODAR (min)	pH	
	(%)	(g)				
Água	100	308,8	50	-	-	-
Óleo sintético	6	18,528		180	-	-
Ácido Fórmico	2,25	6,948		20		
Ácido Fórmico (1:10)	9,73	30,04624			3,5	Esgotar
Água	200	617,6	20	15	-	Esgotar
PESO			308,8 g			

Tabela A.9: Preparação do couro wet-blue curtido com 9% de sal de cromo para engraxe com óleos base

PRODUTO	QUANTIDADE		T (°C)	RODAR (min)	pH	
	(%)	(g)				
Água	200	1989,56	35	15		Esgotar
Água	100	994,78	35	-	-	-
Formiato de Sódio	1	9,9478		-	-	-
Bicarbonato de Sódio	1	9,9478		60	-	-
					5,5	Esgotar
Água	200	1989,56	50	20	-	Esgotar
PESO			994,78 g			

Tabela A.10: Couro wet-blue curtido com 9% de sal de cromo e engraxado com óleo de mocotó (base)

PRODUTO	QUANTIDADE		T (°C)	RODAR (min)	pH	
	(%)	(g)				
Água	100	304,63	50	-	-	-
Óleo de pata sulfitado	6	18,2778		180	-	-
Ácido Fórmico	2	6,0926		20		
Ácido Fórmico (1:10)	11,01	33,539763			3	esgotar
Água	200	609,26	20	15	-	esgotar
PESO			304,63 g			

Tabela A.11: Couro wet-blue curtido com 9% de sal de cromo e engraxado com óleo de peixe sulfitado (base)

PRODUTO	QUANTIDADE		T (°C)	RODAR (min)	pH	
	(%)	(g)				
Água	100	327,25	50	-	-	-
Óleo de peixe sulfitado	6	19,635		180	-	-
HCOOH	2	6,545		20		
Ácido Fórmico (1:10)	9,73	31,841425			3	esgotar
Água	200	654,5	20	15	-	esgotar
PESO			327,25 g			

Tabela A.12: Couro wet-blue curtido com 9% de sal de cromo e engraxado com óleo sintético (base)

PRODUTO	QUANTIDADE		T (°C)	RODAR (min)	pH	
	(%)	(g)				
Água	100	362,9	50	-	-	-
Óleo sintético	6	21,774		180	-	-
Ácido Fórmico	2	7,258		20		
Ácido Fórmico (1:10)	10,26	37,23354			3	Esgotar
Água	200	725,8	20	15	-	Esgotar
PESO			362,9 g			

Tabela A.13: Couro wet-blue curtido com 6% de sal de cromo e engraxado com óleo sulfitado (comercial)

PRODUTO	QUANTIDADE		T (°C)	RODAR (min)	pH	
	(%)	(g)				
Água	200	520,8	35	15	-	Esgotar
Água	100	260,4	35	-	-	-
Formiato de Sódio	1	2,604		10	-	-
Bicarbonato de Sódio	1	2,604		40	5,6	Esgotar
Água	200	520,8	50	15	-	Esgotar
Água	100	260,4	50	-	-	-
oleo sulfitado	6	15,624		120	-	-
Ácido Fórmico	1	2,604		20	3,5	Esgotar
Água	200	520,8	20	15	-	Esgotar
PESO			311,34 g			

Tabela A.14: Couro wet-blue curtido com 6% de sal de cromo e engraxado com óleo de peixe (comercial)

PRODUTO	QUANTIDADE		T (°C)	RODAR (min)	pH	
	(%)	(g)				
Água	200	534	35	15	-	Esgotar
Água	100	267	35	-	-	-
Formiato de Sódio	1	2,67		10	-	-
Bicarbonato de Sódio	1	2,67		40	5,58	Esgotar
Água	200	534	50	15	-	Esgotar
Água	100	267	50	-	-	-
oleo de peixe	6	16,02		120	-	-
Ácido Fórmico	1	2,67		20	3,5	Esgotar
Água	200	534	20	15	-	Esgotar
PESO			298,45 g			

Tabela A.15: Couro wet-blue curtido com 6% de sal de cromo engraxado com óleo sintético (comercial)

PRODUTO	QUANTIDADE		T (°C)	RODAR (min)	pH	
	(%)	(g)				
Água	200	508	35	15	-	Esgotar
Água	100	254	35	-	-	-
Formiato de Sódio	1	2,54		10	-	-
Bicarbonato de Sódio	1	2,54		40	5,62	Esgotar
Água	200	508	50	15	-	Esgotar
Água	100	254	50	-	-	-
Sintético	6	15,24		120	-	-
Ácido Fórmico	1	2,54		20	3,5	Esgotar
Água	200	508	20	15	-	Esgotar
PESO			306,91 g			

Tabela A.16: Couro wet-blue curtido com 9% de sal de cromo engraxado com óleo sulfitado (comercial)

PRODUTO	QUANTIDADE		T (°C)	RODAR (min)	pH	
	(%)	(g)				
Água	200	520,8	35	15	-	esgotar
Água	100	260,4	35	-	-	-
Formiato de Sódio	1	2,604		10	-	-
Bicarbonato de Sódio	1	2,604		40	5,6	esgotar
Água	200	520,8	50	15	-	esgotar
Água	100	260,4	50	-	-	-
Óleo sulfitado	6	15,624		120	-	-
Ácido Fórmico	1	2,604		20	3,5	Esgotar
Água	200	520,8	20	15	-	Esgotar
PESO			260,4 g			

Tabela A.17: Couro wet-blue curtido com 9% de sal de cromo engraxado com óleo de peixe (comercial)

PRODUTO	QUANTIDADE		T (°C)	RODAR (min)	pH	
	(%)	(g)				
Água	200	534	35	15	-	Esgotar
Água	100	267	35	-	-	-
Formiato de Sódio	1	2,67		10	-	-
Bicarbonato de Sódio	1	2,67		40	5,58	Esgotar
Água	200	534	50	15	-	Esgotar
Água	100	267	50	-	-	-
Óleo de peixe	6	16,02		120	-	-
Ácido Fórmico	1	2,67		20	3,5	Esgotar
Água	200	534	20	15	-	esgotar
PESO			267 g			

Tabela A.18: Couro wet-blue curtido com 9% de sal de cromo engraxado com óleo sintético (comercial)

PRODUTO	QUANTIDADE		T (°C)	RODAR (min)	pH	
	(%)	(g)				
Água	200	508	35	15	-	Esgotar
Água	100	254	35	-	-	-
Formiato de Sódio	1	2,54		10	-	-
Bicarbonato de Sódio	1	2,54		40	5,62	Esgotar
Água	200	508	50	15	-	Esgotar
Água	100	254	50	-	-	-
sintetico	6	15,24		120	-	-
Ácido Fórmico	1	2,54		20	3,5	Esgotar
Água	200	508	20	15	-	Esgotar
PESO			254 g			

Tabela A.19: Preparação do couro wet-blue curtido com 9% de sal de cromo para engraxe com óleos comerciais e neutralizado em pH = 6,5

PRODUTO	QUANTIDADE		T (°C)	RODAR (min)	pH	
	(%)	(g)				
Água	200	1818	35	15		Esgotar
Água	100	909	35	-	-	-
Formiato de Sódio	1	9,09		-	-	-
Bicarbonato de Sódio	1,3	11,817		60	-	-
					6,5	Esgotar
Água	200	1818	50	20	-	Esgotar
PESO			909			

Tabela A.20: Formulação do couro wet-blue curtido com 9% de sal de cromo, engraxado com óleo sulfitado comercial e neutralizado a pH = 6,5

PRODUTO	QUANTIDADE		T (°C)	RODAR (min)	pH	
	(%)	(g)				
Água	100	319	50	-	-	-
Óleo sulfitado	6	19,14		180	-	-
Ácido Fórmico	3	9,57		20		
					3	Esgotar
Água	200	638	20	15	-	Esgotar
PESO			319			

Tabela A.21: Formulação do couro wet-blue curtido com 9% de sal de cromo, engraxado com óleo de peixe comercial e neutralizado a pH = 6,5

PRODUTO	QUANTIDADE		T (°C)	RODAR (min)	pH	
	(%)	(g)				
Água	100	300	50	-	-	-
óleo de peixe	6	18		180	-	-
Ácido Fórmico	3	9		20	3	esgotar
Água	200	600	20	15	-	esgotar
PESO			300			

Tabela A.22: Formulação do couro wet-blue curtido com 9% de sal de cromo, engraxado com óleo sintético comercial e neutralizado a pH = 6,5

PRODUTO	QUANTIDADE		T (°C)	RODAR (min)	pH	
	(%)	(g)				
Água	100	290	50	-	-	-
Sintético	6	17,4		180	-	-
Ácido Fórmico	3	8,7		20	3	esgotar
Água	200	580	20	15	-	esgotar
PESO			290			

Tabela A.23: Preparação do couro wet-blue curtido com 9% de sal de cromo para engraxe com óleos comerciais e recurtido com tanino vegetal (mimosa)

PRODUTO	QUANTIDADE		T (°C)	RODAR (min)	pH	
	(%)	(g)				
Água	200	1820	35	15		esgotar
Água	100	910	35	-	-	-
Formiato de Sódio	1	9,1		10	-	-
Bicarbonato de Sódio	1	9,1		50	-	-
mimosa	5	45,5		60	5,5	esgotar
Água	200	1820	50	20	-	esgotar
PESO			910			

Tabela A.24: Formulação do couro wet-blue curtido com 9% de sal de cromo, engraxado com óleo sulfitado comercial e recurtido com tanino vegetal (mimosa)

PRODUTO	QUANTIDADE		T (°C)	RODAR (min)	pH	
	(%)	(g)				
Água	100	293	50	-	-	-
Óleo sulfitado	6	17,58		180	-	-
Ácido Fórmico	2,5	7,325		20	3	Esgotar
Água	200	586	20	15	-	Esgotar
PESO			293			

Tabela A.25: Formulação do couro wet-blue curtido com 9% de sal de cromo, engraxado com óleo de peixe comercial e recurtido com tanino vegetal (mimosa)

PRODUTO	QUANTIDADE		T (°C)	RODAR (min)	pH	
	(%)	(g)				
Água	100	305	50	-	-	-
Óleo de peixe	6	18,3		180	-	-
Ácido Fórmico	2,5	7,625		20	3	Esgotar
Água	200	610	20	15	-	Esgotar
PESO			305			

Tabela A.26: Formulação do couro wet-blue curtido com 9% de sal de cromo, engraxado com óleo sintético comercial e recurtido com tanino vegetal (mimosa)

PRODUTO	QUANTIDADE		T (°C)	RODAR (min)	pH	
	(%)	(g)				
Água	100	312	50	-	-	-
Sintético	6	18,72		180	-	-
Ácido Fórmico	2,5	7,8		20	3	Esgotar
Água	200	624	20	15	-	Esgotar
PESO			312			

Tabela A.27: Recromagem do couro wet-blue curtido com 6% de sal de cromo para posterior engraxe com óleos comerciais

PRODUTO	QUANTIDADE		T (°C)	RODAR (min)	pH	
	(%)	(g)				
Água	100	1308,45	35	-	-	-
Chromossal B	4	52,338		180	-	esgotar
Água	200	2616,9	35	20	4,14	esgotar
Água	100	1308,45	35	-	-	-
Formiato de Sódio	1	13,0845		10	-	-
Bicarbonato de Sódio	0,5	6,54225		20	-	-
Bicarbonato de Sódio	0,5	6,54225		60	-	-
					5,5	esgotar
Água	200	2616,9	50	20	-	esgotar
PESO			1308,45 g			

Tabela A.28: Couro wet-blue curtido com 6 de sal de cromo recromado e engraxado com óleo sulfitado (comercial)

PRODUTO	QUANTIDADE		T (°C)	RODAR (min)	pH	
	(%)	(g)				
Água	100	472,4	50	-	-	-
Óleo sulfitado	6	28,344		180	-	-
Ácido Fórmico	1	4,724		20	3,29	Esgotar
Água	200	944,8	20	15	-	Esgotar
PESO			472,4 g			

Tabela A.29: Couro wet-blue curtido com 6 de sal de cromo recromado e engraxado com óleo de peixe (comercial)

PRODUTO	QUANTIDADE		T (°C)	RODAR (min)	pH	
	(%)	(g)				
Água	100	419,95	50	-	-	-
Óleo de peixe	6	25,197		180	-	-
Ácido Fórmico	1	4,1995		20	3,21	Esgotar
Água	200	839,9	20	15	-	Esgotar
PESO			419,95 g			

Tabela A.30: Couro wet-blue curtido com 6% de sal de cromo recromado e engraxado com óleo sintético (comercial)

PRODUTO	QUANTIDADE		T (°C)	RODAR (min)	pH	
	(%)	(g)				
Água	100	416,1	50	-	-	-
Óleo sintético	6	24,966		180	-	-
Ácido Fórmico	1	4,161		20	3,16	Esgotar
Água	200	832,2	20	15	-	Esgotar
PESO			416,1 g			

Tabela A.31: Recromagem do couro wet-blue curtido com 9% de sal de cromo para posterior engraxe com óleos comerciais

PRODUTO	QUANTIDADE		T (°C)	RODAR (min)	pH	
	(%)	(g)				
Água	100	748,27	35	-	-	-
Chromossal B	4	29,9308		180	-	esgotar
Água	200	1496,54	35	15	4,14	esgotar
Água	100	748,27	35	-	-	-
Formiato de Sódio	1	7,4827		-	-	-
Bicarbonato de Sódio	1	7,4827		100	-	-
Bicarbonato de Sódio	0,08	0,598616		20	-	-
Bicarbonato de Sódio	0,05	0,374135		20	-	-
				30	5,5	esgotar
Água	200	1496,54	50	20	-	esgotar
PESO			748,27 g			

Tabela A.32: Couro wet-blue curtido com 9% de sal de cromo recromado e engraxado com óleo sulfitado (comercial)

PRODUTO	QUANTIDADE		T (°C)	RODAR (min)	pH	
	(%)	(g)				
Água	100	235,79	50	-	-	-
Óleo sulfitado	6	14,1474		180	-	-
Ácido Fórmico	1	2,3579		20	3,29	esgotar
Água	200	471,58	20	15	-	esgotar
PESO			235,79 g			

Tabela A.33: Couro wet-blue curtido com 9% de sal de cromo recromado e engraxado com óleo de peixe (comercial)

PRODUTO	QUANTIDADE		T (°C)	RODAR (min)	pH	
	(%)	(g)				
Água	100	260,05	50	-	-	-
Óleo de peixe	6	15,603		180	-	-
Ácido Fórmico	1	2,6005		20	3,34	esgotar
Água	200	520,1	20	15	-	esgotar
PESO			260,05 g			

Tabela A.34: Couro wet-blue curtido como 9% de sal de cromo recromado e engraxado com óleo sintético (comercial)

PRODUTO	QUANTIDADE		T (°C)	RODAR (min)	pH	
	(%)	(g)				
Água	100	252,43	50	-	-	-
Óleo sintético	6	15,1458		180	-	-
Ácido Fórmico	1	2,5243		20	3,31	esgotar
Água	200	504,86	20	15	-	esgotar
PESO			252,43 g			

A.2 Amostras de curtumes

Tabela A.35: Couro A

ETAPA	%	PRODUTOS
Lavagem Ácida	300 0,5	Água Ácido Oxálico
Recromagem	0,3 0,3 4	Desengraxante a base de solvente e emulgadores Ácido Fórmico Sal de cromo 25/33
Neutralização / tingimento	1 4 2 1	Corante Resina isoprênica Formiato de sódio Sais neutralizantes
Recurtimento	4 18 1,5 3 3	Co-polímero recurtente formado a partir de matérias naturais e sintéticas Tanino natural Tanino Corante Resina Isoprênica
Fixação	200 1,5	Água Ácido
Engraxe	10 6 6 2 3	Óleo sintético Óleo sulfatado Óleo sulfitado Óleo a base de lecitina Resina acrílica
Tingimento / Fixação	1 300 2	Ácido Água Corante
Fixação	2 1,5	Ácido Auxiliar de fixação

Tabela A.36: Couro B

ETAPA	%	PRODUTOS
Lavagem	300	Água
Pré - Recurtimento	4	Sal de cromo
	4	Lecitina amaciante complexo ativo aditivado
	1,5	Álcool graxo sulfatado aditivado
	4	Resina isoprenica
Neutralização	2	Formiato de Sódio
	1	Sais neutralizantes
	0,8	Bicarbonato de Sódio
Recurtimento	4	Co-polímero recurtente formado a partir de matérias naturais e sintéticas
	1	Lecitina amaciante complexo ativo aditivado
	3	Amaciante complexo ativo associado a óleos neutros
	4	Tanino natural
	4	Tanino sintético de condensação de fenol
	5	Recurtente fenólico
Recurtimento	2	Tanino naftaleno sulfônico
	2,3	Corante
Recurtimento	4	Resina isoprenica
	2	Ácido
Lavagem	300	Água
Engraxe	8	Óleo a base de lecitina
	4	Amaciante complexo ativo associado a óleos neutros
	3	Óleo sulfatado
	4	Óleo sintético
Fixação	1,5	Ácido
Tingimento	0,5	Corante
Fixação	1	Ácido

Tabela A.37: Couro C

ETAPA	%	PRODUTOS
Lavagem Ácida	300	Água
	0,3	Desengraxante a base de solvente e emulgadores
	0,5	Ácido Fórmico
Recurtimento	4	Sal de Cromo
	2	Álcool graxo sulfatado aditivado
	4	Resina isoprênica
	2	Óleo vegetal sulfitado
	100	Água
Neutralização	2	Formiato de Sódio
	1	Sais neutralizantes
	4	Co-polímero recurtente formado a partir de matérias naturais e sintéticas
Recurtimento	8	Tanino sintético de condensação de fenol
	5	Tanino substituição
	3	Dióxido de titânio
	2	Óleo vegetal sulfitado
	3	Resina isoprenica
Fixação	1	Ácido
Engraxe	3	Agente de enchimento
	300	Água
	6	Óleo vegetal sulfitado
	4	Óleo sintético
Recurtimento	4	Óleo de babaçu e sintético
	3	Dióxido de titânio
	3	Tanino substituição
Fixação	1	Ácido Fórmico

Tabela A.38: Couro D

ETAPA	%	PRODUTO
Lavagem	200	Água 40°C
Engraxe	3	Compacto de óleos (contém óleo de peixe)
	4	Óleo de peixe sulfitado
Neutralização	2	Formiato de Sódio
	1	Bicarbonato de Sódio
	1	Acetato de Sódio
	0,5	Dióxido de titânio
	2	Filler (enchimento)
	1,5	Dióxido de titânio
Engraxe	10	Compacto de óleos (contém óleo de peixe)
	0,5	Auxiliar atravessamento
Recurtimento	2	Agente tanante
Fixação	2,4	Ácido Fórmico

Tabela A.39: Couro E

ETAPA	%	PRODUTO
Lavagem	200	Água
Neutralização	0,5	Tensoativo (detergente)
	2	Formiato de Sódio
	2,5	Bicarbonato de Amônia
Recurtimento	2	Purga acida pancreática (amaciamiento)
	1	Resina acrílica
	1,5	Extrato Acácia Negra
	4	Tanino de acácia
	2	Lecitina amaciante complexo ativo aditivado
	3	Tanino sintético, auxiliar atravessamento
	1	Bicarbonato de Amônia
Fixação	1	Ácido Fórmico
Engraxe	12	Compacto de óleos (contém óleo de peixe)
	0,05	Biocida
	4	Álcool graxo fosforado (amaciamiento)
Fixação	1	Ácido Fórmico

Tabela A.40: Couro F

ETAPA	PRODUTO
Lavagem ácida	Com desengraxante
Recromagem	Sal de cromo 25 / 33 e óleo de peixe
Neutralização	Sais de Amônio, bicarbonato de sódio e polifosfato
Recurtimento	Tanino natural, tanino sintético fenólico e enzima
Tingimento / Engraxe	Corante aniônico e óleo sintético, peixe e lecitina
Recurtimento	Resina acrílica e butilacrilato
Fixação	Ácido fórmico

Tabela A.41: Couro G

ETAPA	PRODUTO
Lavagem ácida	Com desengraxante
Recurtimento	Tanino sintético / cromo, óleo de peixe e lecitina e tanino sintético fenólico
Neutralização	Sais de Amônio, bicarbonato de sódio e enzima
Engraxe	Óleo sintético e natural e lecitina
Recurtimento	Taninos fenólico, resina amino plástica, fenólico e resina acrílica
Fixação	Ácido fórmico

Tabela A.42: Couro H

ETAPA	PRODUTO
Lavagem ácida	Com desengraxante
Recurtimento	Óleos de peixe e sintético, aldeído alifático e sal de cromo 25/33
Neutralização	Sais de amônio e formiato de sódio
Tingimento	Corante aniônico, amoníaco e tanino auxiliar
Recurtimento	Resina acrílica
Fixação	Ácido fórmico

Apêndice B

B.1 Determinação de Cr^{+6} e desvio padrão nas amostras de laboratório

Tabela B.1: Determinação de Cr^{+6} nos couros wet-blue curtido com 6% de sal de cromo

		6% DE CROMO			
		NAT	ENVELHECIDO		
		X	1 DIA	2 DIAS	3 DIAS
WET-BLUE		0,02±0,01	0,17±0,13	0,35±0,10	0,87±0,16
WET-BLUE RECROMADO		1,79±0,81	1,53±0,59	1,89±0,71	1,94±0,41
ENGRAXE COM ÓLEOS BASE pH = 5,5	SINTÉTICO	1,10±0,55	1,26±0,66	3,78±0,64	2,11±0,49
	PEIXE	2,63±0,24	19,54±1,5	11,64±0,86	10,62±0,21
	MOCOTÓ	1,21±0,12	11,56±0,23	16,62±0,87	17,45±0,92
ENGRAXE COM ÓLEOS COMERCIAIS pH = 5,5	SINTÉTICO	0,30±0,21	-	-	1,65±0,65
	PEIXE	0,85±0,15	-	-	9,17±0,42
	SULFITADO	0,95±0,21	-	-	11,26±0,40
ENGRAXE COM ÓLEOS COMERCIAIS pH = 6,0	SINTÉTICO	-	-	-	-
	PEIXE	-	-	-	-
	SULFITADO	-	-	-	-
ENGRAXE COM ÓLEOS COMERCIAIS pH = 6,5	SINTÉTICO	-	-	-	-
	PEIXE	-	-	-	-
	SULFITADO	-	-	-	-
RECROMAGEM E ENGRAXE ÓLEOS COMERCIAIS pH=5,5	SINTÉTICO	0,25±0,01	-	-	1,73±0,63
	PEIXE	0,24±0,11	-	-	15,88±0,42
	SULFITADO	2,19±0,24	-	-	23,54±0,76
RECURTIMENTO TANINO E ENGRAXE ÓLEOS COMERCIAIS pH=5,5	SINTÉTICO	0,02 ±0,03	-	-	0,06 ±0,02
	PEIXE	0,12±0,01	-	-	0,09 ±0,03
	SULFITADO	0,22±0,11	-	-	0,19 ±0,08

Tabela B.2: Determinação de Cr^{+6} nos couros wet-blue curtido com 9% de sal de cromo

		9% DE CROMO			
		NAT	ENVELHECIDO		
		X	1 DIA	2 DIAS	3 DIAS
WET-BLUE		1,54+1,40	1,78+1,33	1,58+0,71	1,67+0,41
WET-BLUE RECROMADO		2,07+0,64	1,87+0,68	2,19+0,67	2,31+0,98
ENGRAXE COM ÓLEOS BASE pH = 5,5	SINTÉTICO	1,34+0,77	2,52+0,76	6,88+0,79	6,26+0,15
	PEIXE	1,79+0,13	19,68+0,87	19,4+1,59	17,69+0,59
	MOCOTÓ	0,38+0,26	26,36+0,91	24,7+01,26	20,39+1,70
ENGRAXE COM ÓLEOS COMERCIAIS pH = 5,5	SINTÉTICO	0,68+0,25	-	-	5,89+1,00
	PEIXE	1,61+0,72	-	-	10,34+0,89
	SULFITADO	1,30+0,41	-	-	12,72+0,57
ENGRAXE COM ÓLEOS COMERCIAIS pH = 6,0	SINTÉTICO	0,98+0,26	-	-	3,97+1,04
	PEIXE	1,02+0,31	-	-	9,37+0,34
	SULFITADO	1,280,51	-	-	9,17+0,94
ENGRAXE COM ÓLEOS COMERCIAIS pH = 6,5	SINTÉTICO	0,98+0,46	-	-	4,49+0,38
	PEIXE	1,02+0,32	-	-	12,66+0,40
	SULFITADO	1,28+0,35	-	-	9,07+0,27
RECROMAGEM E ENGRAXE ÓLEOS COMERCIAIS pH=5,5	SINTÉTICO	1,31+0,49	-	-	5,39+0,25
	PEIXE	1,68+0,25	-	-	12,37+0,79
	SULFITADO	2,65+0,52	-	-	26,67+0,45
RECURTIMENTO TANINO E ENGRAXE ÓLEOS COMERCIAIS pH=5,5	SINTÉTICO	0,07+0,05	-	-	0,09+0,03
	PEIXE	0,14+0,03	-	-	0,25+0,09
	SULFITADO	0,17+0,04	-	-	0,21+0,08

B.2 Determinação de Cr^{+6} e desvio padrão nas amostras de curtumes

Tabela B.3: determinação de Cr^{+6} nas amostras de curtumes

CURTUME	AMOSTRA	WET-BLUE	NATURAL	ENVELHECIDO
		X	X	3DIAS/70°C
1	A	0,29 ± 0,08	0,49 ± 0,20	1,26 ± 0,02
	B	2,49 ± 0,67	3,92 ± 0,49	4,71 ± 0,43
	C	1,04 ± 0,25	0,76 ± 0,15	1,43 ± 0,18
2	D	1,09 ± 0,35	0,86 ± 0,05	2,13 ± 0,40
	E	1,09 ± 0,35	0,99 ± 0,13	0,19 ± 0,03
3	F	0,11 ± 0,02	0,36 ± 0,17	0,63 ± 0,03
	G	0,07 ± 0,06	0,15 ± 0,06	0,18 ± 0,01
	H	0,31 ± 0,23	0,78 ± 0,38	0,52 ± 0,14