



UNIVERSIDADE FEDERAL DO RIO GRANDE DO SUL
ESCOLA DE ENGENHARIA
DEPARTAMENTO DE ENGENHARIA QUÍMICA
TRABALHO DE CONCLUSÃO DE CURSO EM ENGENHARIA
QUÍMICA



Recurtimento de couro *wet-blue* com taninos de acácia (*Acacia mearnsii*) e de tara (*Caesalpinia spinosa*)

Autor: Bernardo Wermuth

Orientadoras: Mariliz Gutterres Soares

Caroline Borges Agustini

Co-orientadora: Victória Vieira Kopp

Porto Alegre, abril de 2022

Autor: Bernardo Wermuth

Recurtimento de couro *wet-blue* com taninos de acácia
(*Acacia mearnsii*) e de tara (*Caesalpinia spinosa*)

*Trabalho de Conclusão de Curso apresentado à
COMGRAD/ENQ da Universidade Federal do Rio
Grande do Sul como parte dos requisitos para a
obtenção do título de Bacharel em Engenharia
Química*

Orientadoras: Mariliz Gutterres Soares e Caroline Borges Agustini

Co-orientadora: Victória Vieira Kopp

Banca Examinadora:

Prof. Dr. Marcio Schwaab, UFRGS

Dra. Taysnara Simioni, UFRGS

Porto Alegre

2022

AGRADECIMENTOS

Aos meus pais, que não mediram esforços para que eu pudesse chegar até aqui.

Aos meus irmãos, cada um uma fonte de inspiração para minha trajetória acadêmica.

Às minhas três orientadoras, Mariliz Gutterres Soares, Caroline Borges Agustini e Victória Vieira Kopp, pela ajuda, orientação e atenção nessa etapa decisiva.

Ao pessoal do LACOURO, sempre prontos para me ajudar ou orientar quando eu precisei.

À TANAC, Silvateam e TFL do Brasil, pela disposição em fornecer informação e material para que esse trabalho pudesse ser realizado.

Aos meus amigos, meus sustentáculos nestes tempos turbulentos que passamos.

RESUMO

A maior parte do couro produzido no mundo é curtido com sais de cromo, sendo que as características finais do produto, específicas para cada aplicação são conferidas no acabamento. No acabamento molhado é feito o recurtimento, onde agentes recurtentes são aplicados no couro para corrigir as deficiências do curtimento. Dentre os recurtentes, um grupo de grande interesse são os taninos vegetais, extraídos de plantas. Diferentes espécies de plantas produzem taninos de diferentes composições, com características próprias de cada espécie vegetal. Além do recurtente empregado, as condições do banho de recurtimento também afetam a qualidade do produto final. Neste trabalho foram analisados os efeitos do uso de taninos vegetais de acácia (*Acacia mearnsii*) e de tara (*Caesalpinia spinosa*) no recurtimento de couro curtido ao cromo (*wet-blue*), em diferentes concentrações de tanino e volumes de banho. Verificou-se que esses três fatores têm impacto na cor do couro acabado, sendo que ambos taninos tornam o couro mais escuro e amarelo, efeitos que se intensificam com o aumento da quantidade de tanino ou do volume de banho utilizados. O recurtimento reduziu a capacidade do couro de absorver água, com resultados semelhantes entre as formulações de recurtimento, independentemente da quantidade ou espécie de tanino empregado. Em relação às propriedades mecânicas dos couros, como elasticidade e resistência da flor à ruptura, não foi possível concluir que há efeito significativo do processo de recurtimento. Os resultados dos testes mecânicos e de absorção de água apontam para poucas diferenças entre as espécies de taninos testadas quanto aos efeitos sobre as características do couro recurtido, e as diferenças na medida de cor indicam o tanino de tara como sendo mais vantajoso, por ter menor impacto na cor do couro recurtido e conseqüentemente menor impacto no tingimento. Não houve indícios de vantagens significativas ao empregar-se concentrações de tanino mais elevadas e maiores volumes de banho.

Palavras-chave: *recurtimento, taninos vegetais, acácia, tara*

ABSTRACT

Most leather produced in the world is tanned with chromium salts, with the final characteristics of the product, specific to each use, being bestowed in the finishing. The retanning is conducted in the wet-finishing step, where retanning agents are applied to leather to correct the deficiencies of tanned leather. Among the retanning agents, vegetable tannins are a group of great interest, extracted from plants. Different species of plants produce tannins of different compositions, with characteristics specific to each vegetable species. Besides the retanning agent, the conditions of the retanning bath also affect the characteristics of the final product. In this work, the effects of acacia (*Acacia mearnsii*) and tara (*Caesalpinia spinosa*) tannins in the retanning of chrome-tanned (*wet-blue*) leather were analyzed, in different tannin concentrations and bath volumes. It was observed that these three factors impact in the color of the finished leather, with both tannins darkening and yellowing the leather, and these effects intensifying with the usage of greater tannin quantities or bath volumes. The retanning reduced the leather's capacity to absorb water, with similar results between the different formulations, independent of the quantity or species of tannin used. In regards to the mechanical properties of the leathers, such as elasticity and resistance of grain to cracking, it was not possible to conclude that there are significant effects from the retanning process. The results of the mechanical and water absorption test results indicate little difference between these species of tannins in regards to their effect on these properties of retanned leather, and the differences in the color measurements indicate that the tara tannin is more advantageous, as it has a lesser impact on the color of the retanned leather, and consequently a lesser impact in the dyeing. There were no evidences of significant advantages to employing higher concentrations of tannin or greater volumes of water.

Keywords: *retanning, vegetable tannins, acacia, tara*

LISTA DE FIGURAS

| | |
|---|----|
| Figura 1 - Estrutura da pele bovina..... | 2 |
| Figura 2 - Fluxograma de processamento do couro..... | 3 |
| Figura 3 - Tanino de acácia-negra (mimosa), condensado..... | 5 |
| Figura 4 - Tanino de tara, hidrolisável..... | 6 |
| Figura 5 - Estrutura dos taninos sintéticos e rotas de produção..... | 6 |
| Figura 6 - Regiões da pele bovina..... | 11 |
| Figura 7 - Couro <i>wet-blue</i> não recurtido..... | 12 |
| Figura 8 - Recurtentes utilizados neste trabalho..... | 12 |
| Figura 9 - Fulões utilizados nos ensaios de recurtimento..... | 14 |
| Figura 10 - Espaço de cores CIELAB..... | 15 |
| Figura 11 - Pontos de amostragem do colorímetro..... | 16 |
| Figura 12 - Lastômetro utilizado nos ensaios de distensão e ruptura da flor..... | 17 |
| Figura 13 - Amostras das peças recurtidas..... | 18 |
| Figura 14 - Variação da cor dos couros recurtidos em relação ao couro <i>wet-blue</i> | 19 |
| Figura 15 - Absorção de água dos couros..... | 20 |
| Figura 16 - Efeito dos fatores na absorção de água do couro..... | 21 |
| Figura 17 - Distensão e força máxima de fissura da flor..... | 22 |
| Figura 18 - Distensão da flor e carga ao romper em outros artigo..... | 23 |

LISTA DE TABELAS

| | |
|--|----|
| Tabela 1 - Taninos de uso comum no processamento do couro..... | 5 |
| Tabela 2 - Formulação de recurtimento de couro <i>wet-blue</i> com taninos vegetais..... | 10 |
| Tabela 3 - Identificação dos fatores e níveis de estudo do planejamento fatorial 2^k ... | 13 |
| Tabela 4 - Matriz do planejamento fatorial 2^3 | 13 |
| Tabela 5 - Formulação completa dos ensaios..... | 14 |
| Tabela 6 - Medidas de cor do couro <i>wet-blue</i> e dos couros recurtidos..... | 19 |
| Tabela 7 - Análise estatística sobre os parâmetros de cor..... | 19 |
| Tabela 8 - Análise estatística sobre a absorção de água..... | 21 |
| Tabela 9 - Análise estatística sobre a distensão e fissura da flor..... | 22 |

SUMÁRIO

| | | |
|-------|--|----|
| 1 | Introdução..... | 1 |
| 2 | Revisão Bibliográfica..... | 2 |
| 2.1 | Processamento do Couro..... | 2 |
| 2.2 | Taninos Vegetais e sua Aplicação na Indústria Coureira..... | 4 |
| 2.2.1 | Recurtimento..... | 7 |
| 2.3 | Análises de Recurtimento Vegetal..... | 8 |
| 2.3.1 | Comparações entre categorias de recurtente..... | 8 |
| 2.3.2 | Análises de possíveis recurtentes vegetais alternativos..... | 9 |
| 2.3.3 | Formulação de recurtimento..... | 9 |
| 3 | Materiais e Métodos..... | 11 |
| 3.1 | Ensaio de Recurtimento..... | 13 |
| 3.2 | Análises dos Couros Recurtidos..... | 15 |
| 3.2.1 | Cor..... | 15 |
| 3.2.2 | Absorção de água..... | 17 |
| 3.2.3 | Distensão da Flor..... | 17 |
| 4 | Resultados..... | 18 |
| 4.1 | Cor..... | 18 |
| 4.2 | Absorção de Água..... | 20 |
| 4.3 | Distensão da Flor..... | 21 |
| 5 | Conclusões e Trabalhos Futuros..... | 24 |
| | Referências..... | 26 |

1 Introdução

O couro é um material produzido a partir da pele animal que encontra diversas aplicações na atualidade, desde artigos de vestuário, estofamento moveleiro e automotivo a acessórios, ferramentas, equipamentos esportivos e encadernação. Cada aplicação exige características físicas e químicas específicas do couro, que são conferidas à pele durante o seu processamento. Apesar do curtimento ser a etapa-chave no processo de transformação da pele animal, putrescível, em um material durável, é no acabamento que grande parte das características finais do couro são definidas, e uma primeira transformação que o couro sofre no acabamento molhado é o recurtimento (FUCK et al., 2007).

Cerca de 80% do couro produzido no mundo é o chamado *wet-blue*, curtido com cromo, que confere ao produto final elasticidade, maciez, tingimentos intensos, solidez à luz e elevada estabilidade hidrotérmica. Porém, o cromo é incapaz de preencher os vazios estruturais da pele adequadamente, deixando a espessura do couro heterogênea, além de não permitir operações que alteram a textura da flor, como lixamento, polimento e gravação de estampa. Essas deficiências são remediadas no processo de recurtimento, aplicando-se um agente recurtente sobre a pele já curtida (DANIELS, 2021).

Dentre os vários recurtentes empregados na indústria coureira, os taninos vegetais são os mais tradicionais, e os que têm melhor correção da soltura da flor do couro *wet-blue*. Taninos vegetais são moléculas polifenólicas naturais, extraídas de plantas, que possuem características curtentes e corantes próprias, sendo muito empregados no curtimento. As diferenças entre características como cor, adstringência e massa molar afetam a interação e os efeitos que taninos de diferentes espécies têm sobre o couro, como a penetração do tanino na pele e o enchimento que este causa no couro (AUAD, 2018).

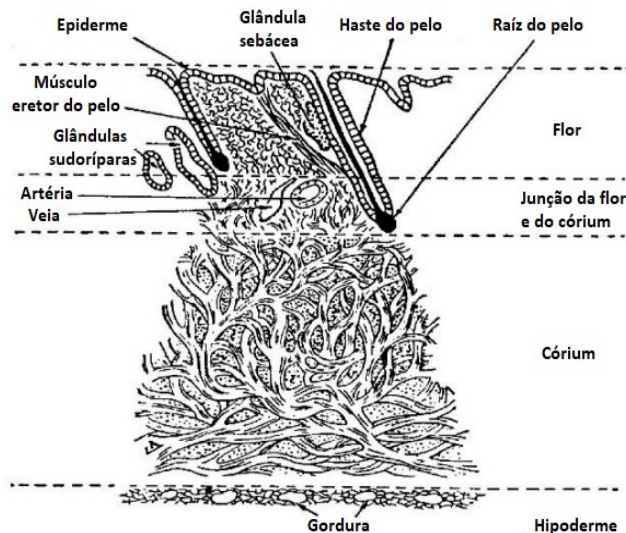
O presente trabalho tem como objetivo comparar os efeitos de diferentes formulações de recurtimento empregando taninos vegetais no couro *wet-blue*. Foram estudados os taninos de mimosa ou acácia-negra (*Acacia mearnsii*) e de tara (*Caesalpinia spinosa*), em dois volumes de banho e três concentrações distintas. As características avaliadas no couro foram cor, absorção de água, e ruptura da flor.

2 Revisão Bibliográfica

2.1 Processamento do Couro

As peles de mamíferos de diferentes espécies e raças possuem estruturas semelhantes. São constituídas por três camadas distintas: epiderme (camada superior, externa), derme (camada intermediária), e hipoderme (camada inferior). Nestas três camadas encontram-se constituintes como pelos, glândulas e gordura. A derme corresponde a cerca de 85% da espessura da pele bovina, e é a camada de interesse para o curtimento, processo que transforma a pele em couro (GUTTERRES, 2004). A derme é ainda dividida em duas subcamadas: a flor, de menor espessura, formada por fibras finas, e a camada reticular ou córium, composta por fibras mais grossas, como indicado na Figura 1. O principal constituinte da derme é o colágeno, cujas cadeias proteicas organizam-se em uma estrutura de tripla hélice, unidas através de ligações de hidrogênio entre grupos carboxílicos e amínicos. Agrupadas, estas hélices formam microfibrilas e fibrilas (ADZET, 2010).

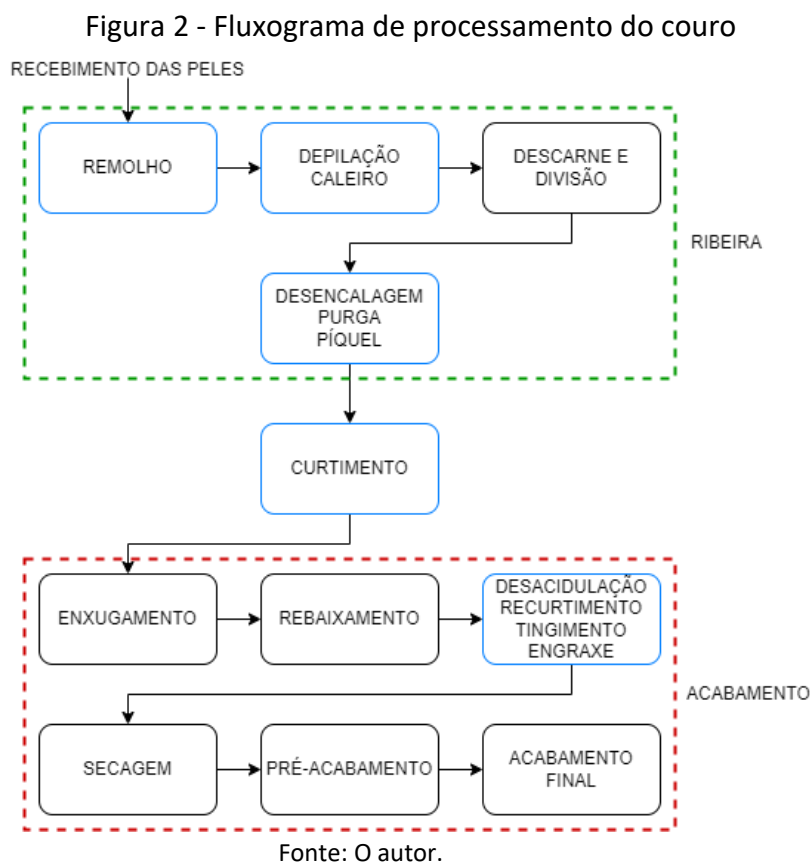
Figura 1 - Estrutura da pele bovina



Fonte: Adaptado de SHARPHOUSE (1971).

Peles não tratadas encontram poucas aplicações, pois quando úmidas são putrescíveis, e quando secas se tornam rígidas e inflexíveis. A transformação da pele em couro elimina tais suscetibilidades, tornando-a imputrescível e resistente ao calor, mas ainda flexível, o que permite sua aplicação na fabricação de calçados, vestuário, estofamento automotivo, revestimento moveleiro, e diversos artefatos (COVINGTON, 1997). Como indicado na Figura 2, o processamento do couro em curtumes se dá em diversas etapas, agrupadas em três

macroetapas: ribeira, curtimento e acabamento. A maioria dessas etapas ocorre em banho aquoso, enquanto algumas são realizadas mecanicamente (AQUIM, 2009).



A ribeira engloba as etapas de limpeza e preparo da pele animal para o curtimento. Geralmente, as peles chegam aos curtumes conservadas em sal, e precisam ser reidratadas e lavadas na etapa de remolho. Na depilação e caleiro, os pelos e a epiderme são removidos da pele, e a estrutura fibrosa da pele é aberta para a entrada de agentes químicos nas etapas seguintes. No descarne, a hipoderme é removida mecanicamente. Em sequência tem-se a divisão, onde a pele é separada em duas camadas. A camada superior, que inclui a flor e parte da camada reticular, tem maior valor agregado. A camada inferior, constituída pela camada reticular restante, é chamada de raspa, e pode ou não seguir no processamento do couro. As substâncias alcalinas adicionadas no caleiro são removidas na desencalagem, reduzindo o pH da pele em preparação para a purga, onde são empregadas enzimas para degradar restos de pelos, epiderme e gordura (ADZET, 2010).

No píquel, a pele é acidificada para prepará-la para o recebimento do agente curtente. Este reage com os grupos carboxílicos e/ou amínicos do colágeno, substituindo a água e estabilizando a proteína colágeno, tornando o material imputrescível e resistente ao calor, além de conferir características próprias atribuídas pelo curtente (GUTTERRES, 2003). A acidificação evita que esta reação ocorra de imediato, o que permite a penetração do curtente no interior da pele. Os agentes curtentes mais comuns na indústria são os sais de cromo (curtimento mineral), que produzem o couro chamado *wet-blue*. Outros curtimentos comuns empregam sais de alumínio, glutaraldeído, e taninos vegetais ou sintéticos (DANIELS, 2021).

Após o banho de curtimento, o couro *wet-blue* passa por etapas mecânicas de enxugamento e rebaixamento. A primeira visa reduzir a umidade do couro ao espremê-lo entre cilindros de pressão, e a segunda ajusta as desigualdades de espessura naturais da pele ao passar o lado inferior da camada reticular por um cilindro de navalhas (PINHEIRO, 2021). As etapas seguintes ocorrem novamente em banho aquoso, sendo por isso denominadas de acabamento molhado. Este inicia com a desacidulação do couro *wet-blue* para ajustar seu pH e permitir a penetração dos recurtentes, óleos e corantes que serão adicionados na sequência (FUCK, 2008). No recurtimento, produtos químicos de ação recurtente são usados para corrigir defeitos presentes no couro e conferir propriedades desejadas que não são conferidas no curtimento original, além de preparar o couro para o tingimento e engraxe (MUSA *et al.*, 2019). No tingimento são adicionadas substâncias corantes para conferir cor ao couro, a qual também dependerá dos processos anteriores de curtimento e recurtimento (DANIELS, 2021). Na etapa do engraxe, são aplicadas emulsões de óleos que conferem maciez, flexibilidade, elasticidade e resistência ao rasgamento, características que seriam perdidas após a secagem remover a umidade do couro. Ao revestir as fibras de colágeno do couro, estes óleos diminuem o atrito entre elas, atuando como lubrificantes (HOINACKI, 1989; GUTTERRES, 2002). Com o término do acabamento molhado, os couros passam por secagem e seguem para as etapas físico-mecânicas do pré-acabamento e acabamento final.

2.2 Taninos Vegetais e sua Aplicação na Indústria Coureira

Taninos vegetais são moléculas encontradas em lenhos, cascas, raízes, folhas, frutos e certas formações patológicas de plantas. São polifenóis naturais de elevada massa molar, entre 300 e 20000 Daltons, capazes de complexar proteínas através de ligações de hidrogênio devido ao seu alto teor de grupos hidroxila. Historicamente, essa capacidade foi empregada na transformação de peles animais em couro atinado no processo de curtimento vegetal, e mais recentemente no recurtimento de couro *wet-blue* (AUAD, 2018).

Os taninos classificam-se em dois grandes grupos: condensados e hidrolisáveis. Taninos condensados, como o de acácia-negra ou mimosa (Fig. 3) representam mais de 90% da produção comercial de taninos no mundo. São compostos primariamente por catequina, sendo unidos por ligações de carbono e não sofrem hidrólise. Taninos hidrolisáveis, como o de tara (Fig. 4), são ésteres de glicose e ácidos gálico e elágico, dividindo-se nestes componentes após hidrólise (GONULTAS e UCAR, 2012). Apesar de uma inúmera quantidade de fontes naturais de taninos, apenas algumas espécies de plantas são exploradas para a produção de taninos para o processamento do couro, sendo o tanino de acácia (*Acacia mearnsii*) o de uso mais comum na indústria (HOINACKI, 1989). Os taninos diferem não só de espécie para espécie de planta, como também dentro de uma mesma espécie, dependendo de qual parte da planta são extraídos. A Tabela 1 lista as principais fontes de taninos para o processamento do couro exploradas comercialmente.

Nem todos os taninos vegetais têm o potencial de curtir a pele animal. Taninos de massa molar menor que 500 Daltons são não-curtentes (ou não-tanantes), pois seu tamanho reduzido os impede de formar a ligação entre as fibras de colágeno da pele. Por outro lado,

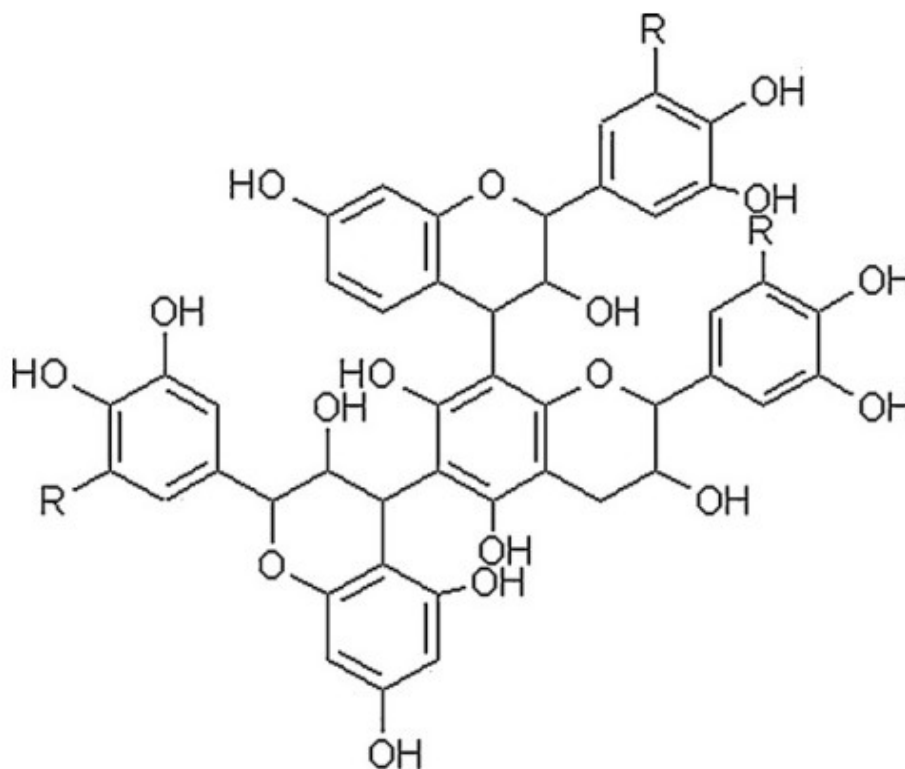
uma massa molar muito elevada, acima de 3000 Daltons, dificulta a penetração da molécula na pele (THOMSON, 2006). A fração de não-tanantes, formada por moléculas pequenas, desempenha um papel importante no curtimento, exercendo ação dispersante sobre as moléculas tanantes, facilitando seu transporte para o interior do couro. Além do tamanho, a adstringência do tanino também determina sua capacidade de associar-se ao colágeno. Taninos mais adstringentes têm maior poder curtente, mas menor capacidade de penetração, já que ao se ligarem ao colágeno na superfície da pele, impedem a entrada de outras moléculas de tanino para o interior da estrutura da pele (COVINGTON *et al.*, 2009).

Tabela 1 - Taninos de uso comum no processamento do couro

| Nome comum do tanino | Espécie(s) | Parte da Planta | Classificação |
|------------------------------|--|-----------------|-------------------------|
| Dividivi | <i>Caesalpinia coriaria</i> | Vagens | Hidrolisável |
| Tara | <i>Caesalpinia spinosa</i> | Vagens | Hidrolisável |
| Sumagre | <i>Rhus typhina</i> , <i>Rhus coriaria</i> | Folhas | Hidrolisável |
| Chinês | <i>Rhus semialata</i> | Galhas | Hidrolisável |
| Mirabolano | <i>Terminalia chebula</i> | Frutos | Hidrolisável |
| Castanheiro | <i>Castanea sativa</i> | Madeira | Hidrolisável |
| Valonea | <i>Quercus aegilops</i> | Frutos | Hidrolisável |
| Turco | <i>Quercus infectoria</i> | Galhas | Hidrolisável |
| Carvalho | <i>Quercus petraea</i> , <i>Quercus robur</i> | Madeira e casca | Hidrolisável/Condensado |
| Acácia, acácia-negra, mimosa | <i>Acacia mearnsii</i> | Casca | Condensado |
| Quebracho | <i>Schinopsis lorentzii</i> , <i>Schinopsis balansae</i> | Cerne | Condensado |

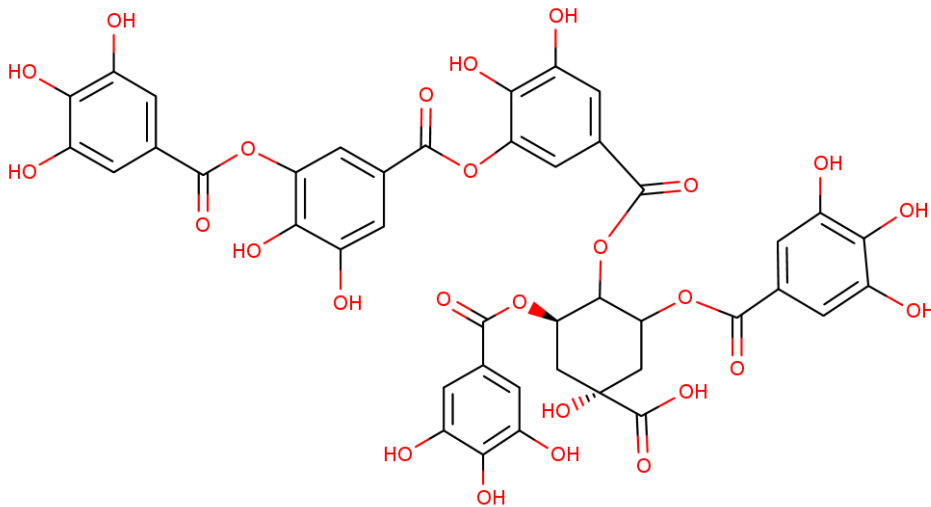
Fonte: Adaptado de FALCÃO e ARAÚJO (2010).

Figura 3 - Tanino de acácia-negra (mimosa), condensado



Fonte: GERENGI *et al.* (2012).

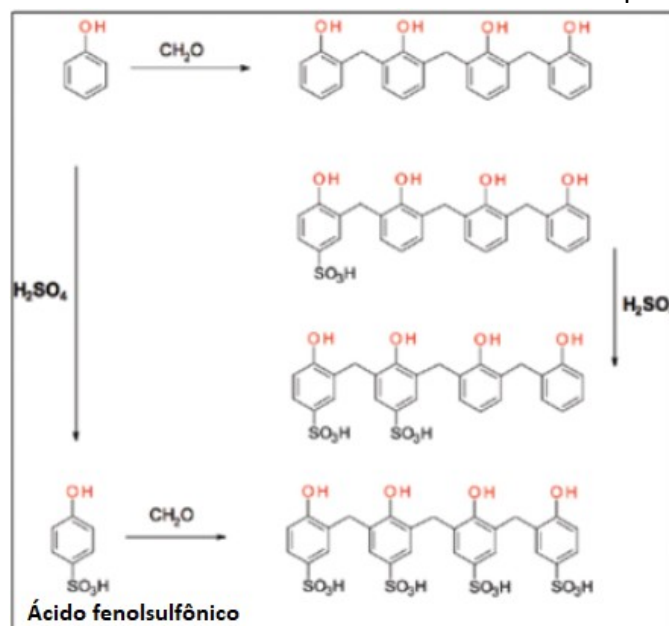
Figura 4 - Tanino de tara, hidrolisável



Fonte: CHEMIDPLUS (2022).

Em comparação com o couro *wet-blue*, o couro curtido com taninos vegetais (atanado) tem maior enchimento e é mais rígido, permitindo seu lixamento, polimento, brilhantamento e gravação de estampa, operações difíceis de aplicar sobre couro *wet-blue*. Em contrapartida, o couro *wet-blue* é mais macio, elástico e resistente ao rasgo, tem maior estabilidade térmica (temperatura de retração acima de 100 °C, enquanto atanados costumam retrair entre 70 e 85°C), é mais sólido à luz e propicia tingimentos mais intensos (GUTTERRES e MELLA, 2015). Além disso, o tamanho grande das moléculas dos taninos vegetais torna o processo de curtimento vegetal muito mais lento que o curtimento mineral, necessitando o uso de substâncias auxiliares que facilitam sua penetração na pele, como taninos sintéticos (Fig. 5), os quais são produzidos a partir da condensação de ácidos fenolsulfônicos utilizando formaldeído (HOINACKI, 1989).

Figura 5 - Estrutura dos taninos sintéticos e rotas de produção



Fonte: AMMENN *et al.* (2015).

Existem diferenças entre os efeitos de taninos de diferentes grupos e espécies sobre o couro. Auad (2018) analisou as propriedades de couros curtidos com cinco taninos comuns: quebracho, mirabolano, castanheiro, acácia e tara. Sem o auxílio de outros produtos, os taninos de quebracho, castanheiro e acácia atravessaram a pele por inteiro dentro de 24 horas, completando assim o curtimento. Enquanto após 72 horas, os taninos de tara e mirabolano não foram capazes de curtir de forma atravessada, o que foi relacionado com o maior teor de sólidos insolúveis presentes nesses taninos. Entre os taninos que conseguiram atravessar toda a pele, a acácia e o quebracho (taninos condensados) resultaram nas temperaturas de retração mais elevadas, enquanto o castanheiro (tanino hidrolisável) resultou em temperatura de retração menor, semelhante à das peles que não foram inteiramente curtidas. Por outro lado, os taninos hidrolisáveis produziram couros com maior solidez à luz que os condensados, o que foi atribuído à maior distância entre os grupos cromóforos dos taninos hidrolisáveis, em comparação com os condensados, evitando que estes grupos reajam e vinculem-se uns aos outros, o que alteraria a cor do couro.

2.2.1 Recurtimento

Taninos vegetais podem ser empregados no recurtimento de couro, uma das etapas-chave do processo, tendo grande impacto nas características finais do produto. Como a maioria do couro produzido mundialmente é curtido ao cromo, a maior parte das diferenças entre os couros de diferentes artigos é atribuída ao recurtimento e outros processos de acabamento.

A principal função dos agentes de recurtimento é o preenchimento dos vazios estruturais naturais da pele, os quais o cromo é incapaz de ocupar plenamente. Os recurtentes são capazes de ocupar seletivamente estes espaços vazios, produzindo um couro mais uniforme e macio (DANIELS, 2021). O enchimento também propicia um ganho em superfície do couro após a secagem, ao permitir um maior estiramento do couro. Além disso, o recurtente também impacta nos processos subsequentes, alterando as propriedades de superfície do couro; produtos adicionados posteriormente poderão ter maior ou menor penetração e afinidade com o couro, dependendo de sua interação com o recurtente (FUCK *et al.*, 2007). Além destas propriedades em comum, diferentes recurtentes atribuem efeitos específicos ao couro, como cor, carga superficial, hidrofobicidade e enchimento. Entre os recurtentes mais comumente empregados na indústria estão sais inorgânicos (principalmente de cromo, alumínio e zircônio), taninos vegetais, taninos sintéticos, polímeros acrílicos e resinas (JANKAUSKAITĖ *et al.*, 2012).

Além do enchimento, os taninos vegetais conferem ao couro *wet-blue* a capacidade de lixamento, polimento, abrilhantamento e gravação de estampa ao tornar a flor mais firme. A adstringência do tanino é determinante no recurtimento. Ao se utilizar taninos menos adstringentes e realizar a desacidulação mais completa do couro, a penetração dos taninos é favorecida, e conseqüentemente o efeito de enchimento é maior. A utilização de taninos mais adstringentes e a realização de desacidulação superficial são preferíveis para corrigir a soltura da flor, já que os recurtentes ficarão concentrados nas camadas mais externas do couro. Em contrapartida, os taninos vegetais têm efeito negativo sobre o tingimento, pois possuem efeito corante próprio. Para amenizar este impacto, costumam ser empregados em

conjunto com taninos sintéticos, que possuem efeito alvejante além de auxiliar na penetração do tanino vegetal (GUTTERRES, 2019).

2.3 Análises de Recurtimento Vegetal

Diferentes aplicações exigem diferentes propriedades do couro, as quais dependem em grande parte dos agentes empregados no curtimento e recurtimento. Ao analisar o efeito de diferentes substâncias no processamento da pele, são comparadas características físicas e/ou químicas dos materiais, como composição, resistências mecânicas e solidez à luz, que estão diretamente relacionadas à qualidade do produto, e também as características dos efluentes e resíduos gerados no processamento, como demanda de oxigênio e sólidos totais, relacionadas ao impacto ambiental do processo.

2.3.1 Comparações entre categorias de recurtente

No trabalho de Cheng *et al.* (2013), foram estudados os efeitos de seis categorias de recurtentes na inflamabilidade do couro bovino curtido ao cromo através de testes de chama vertical, índice de oxigênio e densidade de fumaça, sendo o tanino de acácia escolhido como recurtente vegetal, comparado com curtente de cromo, glutaraldeído, resina acrílica, tanino sintético e sal organofosfórico. Ocorreu um aumento da perda de massa, comprimento de carbonização e densidade de fumaça após o recurtimento com acácia, indicando menor resistência à chama. O índice de oxigênio também aumentou, significando um aumento na concentração de oxigênio necessária para manter a amostra em combustão, o que está atrelado à capacidade de enchimento do tanino vegetal, prevenindo a circulação de ar no interior do couro.

Wu *et al.* (2013) compararam o efeito de cinco categorias de recurtentes sobre a resistência térmica do couro, utilizando acácia como representante padrão dos taninos vegetais, em contraste com taninos sintéticos, resina acrílica e curtente de cromo. O couro recurtido com tanino de acácia teve a maior temperatura de retração hidrotérmica, e resistência ao calor a seco mais elevada que o couro recurtido com cromo e o couro não recurtido. Análises termogravimétricas revelaram uma correlação positiva entre a perda de massa do recurtente e a perda de massa do couro recurtido sob elevação de temperatura, e o encolhimento relativo do couro quando aquecido a seco, sugerindo que a estabilidade térmica do recurtente influencia a resistência térmica a seco do couro final.

Zengin *et al.* (2017) estudaram os efeitos dos diferentes tipos de agentes de recurtimento na formação de formaldeído e cromo hexavalente, duas substâncias altamente tóxicas que podem se formar em couros curtidos ao cromo com o passar do tempo. Foi escolhido o tanino de valonea como recurtente vegetal, e dentre as categorias testadas esta foi a que resultou na menor formação de cromo (VI), e uma baixa formação de formaldeído.

Anggryiani *et al.* (2019) verificaram o mesmo efeito inibidor de cromo hexavalente no couro recurtido com acácia.

2.3.2 Análises de possíveis recurtentes vegetais alternativos

Nos trabalhos de Musa *et al.* (2008, 2019), duas espécies de plantas, hena (*Lawsonia inermis*) e acácia pompom (*Acacia seyal*) foram testadas como possíveis recurtente vegetais alternativos, comparando suas características de recurtimento com as do tanino de acácia-negra, utilizando couro *wet-blue* como base. Os couros recurtidos com os taninos alternativos obtiveram resultados comparáveis de resistências mecânicas e temperatura de retração aos da acácia-negra, e a acácia-negra resultou em um couro final mais macio. Os banhos residuais de recurtimento também foram analisados, sendo que o recurtimento com hena resultou em efluentes com menores demandas química e bioquímica de oxigênio, e maior concentração de sólidos do que o recurtimento com acácia. As demandas de oxigênio e concentração de sólidos do efluente de recurtimento com acácia pompom foram menores que os do efluente do recurtimento com acácia-negra.

Pinto *et al.* (2013) testaram o extrato da casca de *Eucalyptus globulus*, espécie amplamente utilizada na produção de papel e celulose, como recurtente para couro *wet-blue*, comparando a resistência à tração, resistência ao rasgamento e alongamento à ruptura com o couro recurtido com tanino de castanheiro. Os resultados finais foram semelhantes entre as duas espécies, apontando para possível reaproveitamento deste resíduo.

Diferentes autores estudaram a *Acacia nilotica* como fonte de taninos vegetais para recurtimento. Abdella *et al.* (2018) testaram o pó da casca da árvore em comparação com o tanino de acácia como recurtente de couro *wet-blue* caprino. Os couros exibiram valores semelhantes de temperatura de retração e resistências mecânicas. O efluente do recurtimento utilizando o pó de casca da *Acacia nilotica* possuiu maior concentração de sólidos e menores demandas química e bioquímica de oxigênio em relação à acácia. Alhaji *et al.* (2020) optaram por extrair taninos das vagens da planta e aplicá-los no couro *wet-blue* bovino, comparando-o com o couro recurtido com castanheiro. A resistência à tração, resistência ao rasgamento e alongamento à ruptura dos couros foram similares entre os diferentes recurtentes. Os resultados destes trabalhos indicam a possibilidade de explorar diversas partes da *Acacia nilotica* para a produção de taninos vegetais para uso no recurtimento.

2.3.3 Formulação de recurtimento

As formulações empregadas no processamento do couro em banhos químicos costumam ser apresentadas em tabela, com as quantidades de reagentes expressas em % da massa de pele ou couro a ser processada. Na Tabela 2 são apresentadas as etapas e faixa de valores usualmente utilizados em formulações de recurtimento com taninos vegetais de couro *wet-*

blue. Recurtentes alternativos empregam até 20% da massa de couro em taninos, para garantir o recurtimento completo.

Tabela 2 - Formulação de recurtimento de couro *wet-blue* com taninos vegetais

| Processo | % da massa de couro | Produto | Duração (min) |
|---------------|---------------------|----------------------|---------------|
| Limpeza | 150-300 | Água | 10 |
| | | Esgotar | |
| | 100 | Água | |
| Desacidulação | 0,5-1,0 | Formiato de sódio | 45-90 |
| | 0,5-1,5 | Bicarbonato de sódio | |
| | | Esgotar | |
| Recurtimento | 80-150 | Água | 30-90 |
| | 3-20 | Tanino vegetal | |
| Tingimento | 2-3 | Corante | 30-45 |
| Engraxe | 5-10 | Óleo | 45-90 |
| Fixação | 1,5-2 | Ácido fórmico | 60-90 |
| | | Esgotar | |
| Limpeza | 200 | Água | 10 |

Fonte: Adaptado de MUSA *et al.* (2008, 2019), WU *et al.* (2013), ZENGIN *et al.* (2017) e ABDELLA *et al.* (2018).

3 Materiais e Métodos

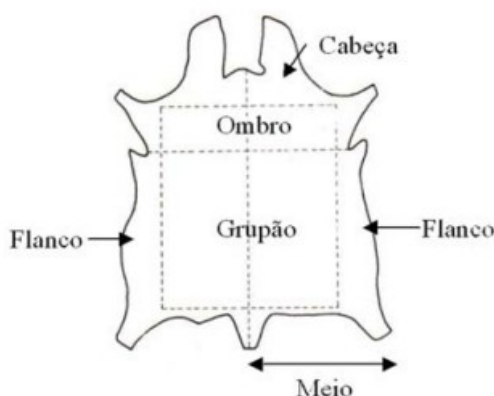
Neste trabalho foram realizados ensaios de recurtimento de couro bovino *wet-blue*. Foram variados os tipos e a quantidade de taninos vegetais, acácia e tara, e o volume do banho.

A pele bovina é um material naturalmente heterogêneo, com variações de espessura e estrutura interna ao longo de sua extensão e espessura. Na indústria, a pele é comumente dividida em regiões (Fig. 6), sendo o grupão a parte mais homogênea e rica em fibras, recomendada para testes de controle de qualidade (SOUZA, 2010). Neste trabalho foram utilizadas amostras de couro *wet-blue* provenientes do grupão de uma mesma pele (Fig. 7).

Todos os experimentos foram realizados no Laboratório de Estudos em Couro e Meio Ambiente (LACOURO) da Universidade Federal do Rio Grande do Sul (UFRGS). Para o processamento do couro, os produtos químicos utilizados foram:

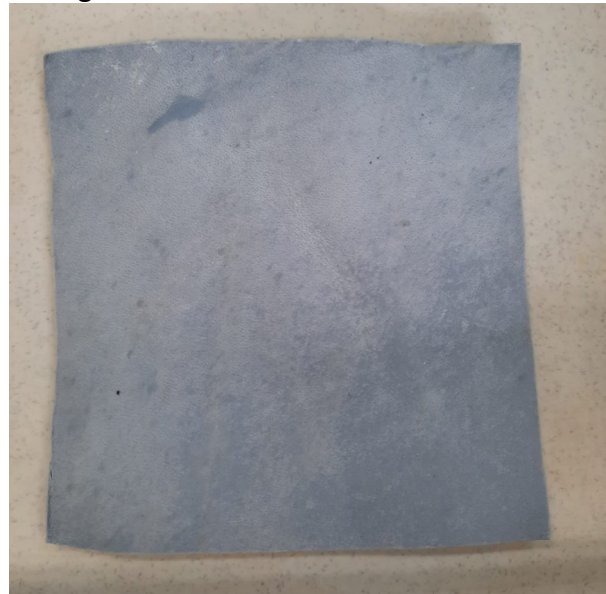
- BORRON ANV (tensoativo de uso comum na indústria, fornecido pela TFL do Brasil Indústria Química Ltda);
- Formiato de sódio P.A.;
- Ácido fórmico 1:10, preparado em laboratório a partir de ácido fórmico 88%;
- TANIGAN HO (tanino sintético, indicado para uso em conjunto com taninos vegetais, fornecido pela TFL do Brasil Indústria Química Ltda);
- Tara Powder (tanino hidrolisável de tara, *Caesalpinia spinosa*, extraído das vagens, cedido pela Silvateam);
- Weibull (tanino condensado de acácia, *Acacia mearnsii*, extraído da casca, cedido pela TANAC S.A.) (Fig. 8);

Figura 6 - Regiões da pele bovina



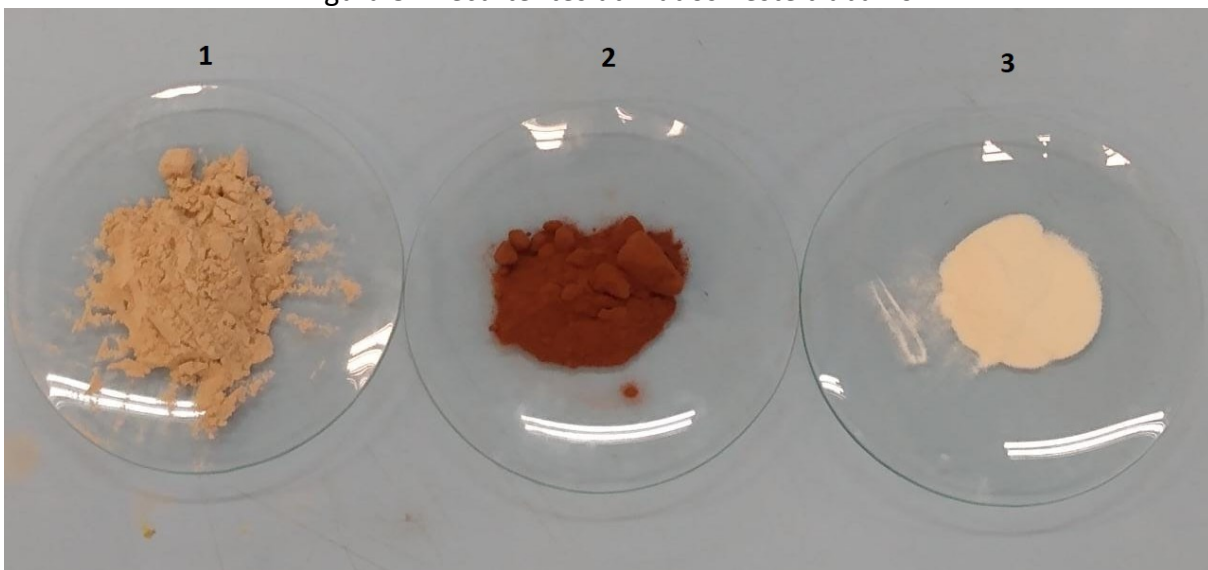
Fonte: GUTTERRES (2019).

Figura 7 - Couro *wet-blue* não recurtido



Fonte: O autor.

Figura 8 - Recurtentes utilizados neste trabalho



1 – Tanino de tara; 2 – tanino de acácia; 3 – TANIGAN HO. Fonte: O autor.

Para a análise estatística dos dados, optou-se por realizar um planejamento fatorial 2^k , no qual se avalia o impacto de k fatores em dois níveis (alto e baixo) e suas interações nas variáveis de resposta. São testadas todas as possíveis combinações de níveis dos fatores, resultando em 2^k ensaios diferentes. Os fatores de entrada avaliados podem ser quantitativos (e.g. quantidade de um reagente) ou qualitativos (e.g. dois reagentes distintos). Nos ensaios, foram avaliados três fatores ($k = 3$): quantidade de tanino, quantidade de água, e espécie de tanino, resultando em oito condições distintas (2^3), que foram testadas em triplicata.

Os fatores da análise 2^k são representados por letras maiúsculas (A, B, C...), e os níveis pelos números -1 (baixo) e +1 (alto). A Tabela 3 traz os níveis escolhidos para cada um dos

três fatores avaliados. A Tabela 4 apresenta a matriz de experimentos realizados. Os ensaios individuais são representados pelas letras minúsculas dos fatores que empregaram no nível alto, sendo o ensaio com todos os fatores no nível baixo representado por *1* e o ensaio com todos os fatores no nível alto representado por *abc*. O nível assinalado às interações é o produto dos níveis dos fatores individuais de cada ensaio. O cálculo estatístico para avaliar a significância dos fatores e interações nos resultados é baseado na diferença entre os resultados de ensaios com nível alto e ensaios com nível baixo para aquele fator ou interação.

Tabela 3 - Identificação dos fatores e níveis de estudo do planejamento fatorial 2^k

| Fatores | Níveis | |
|-------------------|--------|--------|
| | -1 | 1 |
| A: % Tanino | 4 | 6 |
| B: % Água | 100 | 150 |
| C: Tanino vegetal | Tara | Acácia |

Fonte: O autor.

Tabela 4 - Matriz do planejamento fatorial 2³

| Formulação | Nível | | | Interações | | | |
|------------|---------|---------|---------|------------|----|----|-----|
| | Fator A | Fator B | Fator C | AB | AC | BC | ABC |
| 1 | -1 | -1 | -1 | +1 | +1 | +1 | -1 |
| a | +1 | -1 | -1 | -1 | -1 | +1 | +1 |
| b | -1 | +1 | -1 | -1 | +1 | -1 | +1 |
| ab | +1 | +1 | -1 | +1 | -1 | -1 | -1 |
| c | -1 | -1 | +1 | +1 | -1 | -1 | +1 |
| ac | +1 | -1 | +1 | -1 | +1 | -1 | -1 |
| bc | -1 | +1 | +1 | -1 | -1 | +1 | -1 |
| abc | +1 | +1 | +1 | +1 | +1 | +1 | +1 |

Fonte: O autor.

Dessa forma, para cada tanino, foram testadas duas formulações de mesma concentração e volumes diferentes (1 e ab, c e abc), uma formulação mais concentrada (a e ac), e uma formulação mais diluída (b e bc). Os taninos de acácia e tara foram escolhidos por pertencerem a diferentes categorias de tanino vegetal (condensado e hidrolisável) e possuírem origens distintas, sendo o tanino de acácia extraído da casca da árvore e o de tara extraído das vagens da planta.

3.1 Ensaios de Recurtimento

Para cada formulação foram processados três pedaços de couro *wet-blue*, de aproximadamente 24 g cada, resultando num total de 24 pedaços de couro recurtido, permitindo a análise em triplicata. A Tabela 5 detalha o processo completo. Todos os banhos

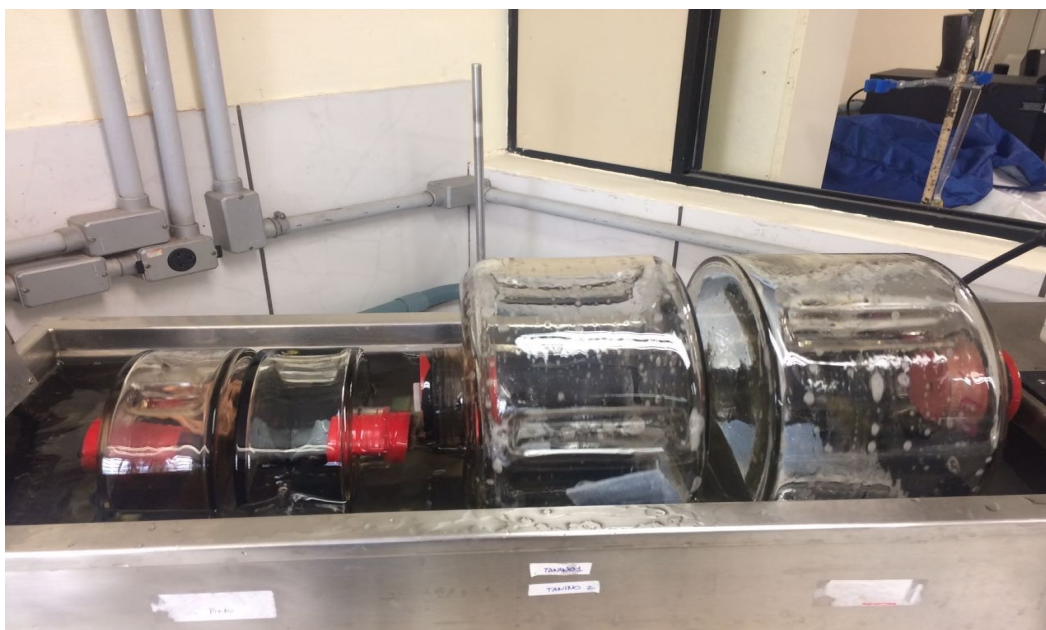
foram conduzidos em fulões de bancada do LACOURO (Fig. 9), a temperatura ambiente. O tempo de fixação com ácido fórmico foi reduzido em relação ao encontrado em outros artigos, pois não foram realizadas as etapas de tingimento e engraxe, isto para evitar que os efeitos dos recurtentes fossem mascarados pelos outros produtos.

Tabela 5 - Formulação completa dos ensaios

| Processo | Quantidade (% da massa de couro) | Produto | Tempo |
|---------------|----------------------------------|--------------------|--------|
| Limpeza | 200 | Água | 10 min |
| | 0,3 | BORRON | |
| Esgotar | | | |
| Desacidulação | 100 | Água | 15 min |
| | 2 | Formiato de sódio | |
| Esgotar | | | |
| Recurtimento | 100 ou 150 | Água | 60 min |
| | 4 ou 6 | TANIGAN HO | |
| | 4 ou 6 | Tara ou Acácia | |
| Fixação | 1,5 | Ácido fórmico 1:10 | 15 min |
| Esgotar | | | |
| Limpeza | 200 | Água | 10 min |

Fonte: O autor.

Figura 9 - Fulões utilizados nos ensaios de recurtimento



Fonte: O autor.

No processo, os pedaços de couro inicialmente passaram por uma etapa de limpeza com tensoativo comercial BORRON, com duração de 10 minutos. Em seguida, os banhos de limpeza foram esgotados, e novos banhos foram preparados para a desacidulação, empregando formiato de sódio para elevar o pH para o recurtimento, durante 15 minutos. Após o esgotamento dos banhos de desacidulação, foram preparados os banhos de recurtimento, que incluíram água, tanino sintético e tanino vegetal. O tanino sintético TANIGAN HO tem ação dispersante sobre os taninos vegetais, facilitando sua penetração no

couro curtido ao cromo. A quantidade de tanino sintético utilizada foi sempre igual à de tanino vegetal. Após 60 minutos, os banhos de recurtimento foram acidificados com ácido fórmico para propiciar a fixação dos recurtentes. Por fim, as peças foram deixadas secando em condições ambiente por dois dias.

Além das amostras recurtidas com os taninos vegetais, três amostras de couro *wet-blue* passaram pelo processo de desacidulação e secagem, para comparar suas propriedades com as dos couros recurtidos com taninos vegetais.

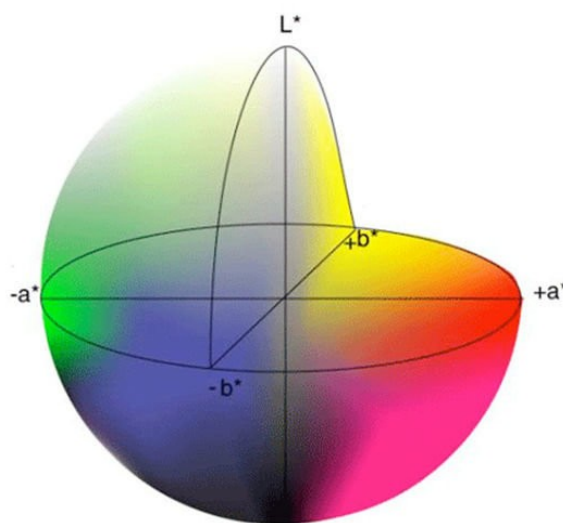
3.2 Análises dos Couros Recurtidos

Nos couros recurtidos e secos, foram realizadas análises de cor, absorção de água e distensão e ruptura da flor para verificar possíveis diferenças atribuíveis aos parâmetros avaliados no recurtimento.

3.2.1 Cor

Para analisar as cores dos couros recurtidos, foi utilizado um colorímetro da marca Delta Color, cuja resposta segue o padrão de cores $L^*a^*b^*$, ou CIELAB, definido pela Comissão Internacional de Iluminação. Neste padrão, as cores observadas pelos olhos humanos são organizadas em um espaço tridimensional (Fig. 10), sendo definidas por suas coordenadas neste espaço. Os eixos deste são:

Figura 10 - Espaço de cores CIELAB



Fonte: MOGHADDAM *et al.* (2013).

- L^* : Luminosidade da cor, indica quão clara ou escura ela é. Varia entre 0 e 100; 0 indica o preto, e 100, branco.
- a^* : Eixo verde-vermelho, varia entre -128 e 127. Valores positivos de a^* indicam coloração avermelhada; valores negativos indicam coloração esverdeada. Quanto mais positivo ou negativo o valor, maior a intensidade da cor.
- b^* : Eixo azul-amarelo, varia entre -128 e 127. Valores positivos de b^* indicam coloração amarelada; valores negativos indicam coloração azulada. Assim como no eixo a^* , a intensidade da cor depende da magnitude do valor.

Estes eixos se baseiam na teoria do processo oponente para a percepção visual de cores, que organiza as cores em pares opostos: branco e preto (claro e escuro), verde e vermelho, e azul e amarelo. Assim, uma cor não pode ser, simultaneamente, clara e escura, esverdeada e avermelhada, ou azulada e amarelada (ANWER *et al.*, 2011). Valores de a^* e b^* próximos de zero indicam uma cor acinzentada.

Além dos valores absolutos de L^* , a^* e b^* das amostras recurtidas, foi medida a cor do couro *wet-blue* seco para avaliar as diferenças dos couros recurtidos em relação à cor original do couro não recurtido, dadas pela diferença entre os valores de cada eixo:

ΔL^* = diferença de luminosidade ($\Delta L^* > 0$ = mais claro, $\Delta L^* < 0$ = mais escuro)

Δa^* = diferença verde-vermelho ($\Delta a^* > 0$ = mais vermelho, $\Delta a^* < 0$ = mais verde)

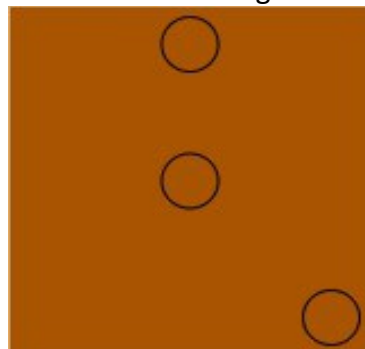
Δb^* = diferença azul-amarelo ($\Delta b^* > 0$ = mais amarelo, $\Delta b^* < 0$ = mais azul)

A partir destes três valores, é possível calcular a diferença total de cor (ΔE^*) entre o couro *wet-blue* e o couro recurtido, definida pela equação:

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

Como a superfície da flor possui textura, para cada peça o valor obtido foi a média das medidas de cor do centro da peça, do meio de um dos lados do quadrado, e de um dos cantos no lado oposto ao medido anteriormente, como mostrado na Figura 11.

Figura 11 - Pontos de amostragem do colorímetro



Fonte: O autor.

3.2.2 Absorção de água

A quantidade de água que o couro é capaz de absorver está parcialmente relacionada com o enchimento – um couro mais preenchido tem menos espaço interno disponível, portanto, uma capacidade menor de absorver água.

Para a análise de absorção de água, foi recortada e pesada em balança analítica uma amostra de cada couro recurtido seco, com precisão de quatro casas decimais. Em seguida, as amostras foram colocadas em béqueres individuais e submergidas em água destilada por 60 minutos. Após este tempo, as amostras foram retiradas da água, e colocadas sobre papel absorvente para remover o excesso de água, antes de serem pesadas novamente para verificar a massa de água absorvida. O mesmo foi feito com as peças de couro *wet-blue* não-recurtido.

3.2.3 Distensão da Flor

A determinação da distensão e força de ruptura da flor foi realizada utilizando um equipamento lastômetro da marca Maqtest (Fig. 12). Para este teste, uma amostra circular de aproximadamente 3,8 cm de diâmetro foi retirada de cada amostra de couro recurtido e do *wet-blue* não recurtido. Os corpos de prova foram fixados no equipamento com a flor voltada para cima, e ao acioná-lo, foram distendidos pela ascensão de uma pequena esfera metálica. A operação do aparelho foi interrompida manualmente quando foi observado o surgimento da primeira fissura na flor do couro. Neste momento, foram anotadas as informações de força de ruptura (em Newtons) e distensão (em centésimos de milímetros) medidas pelo equipamento.

Figura 12 - Lastômetro utilizado nos ensaios de distensão e ruptura da flor



Fonte: O autor.

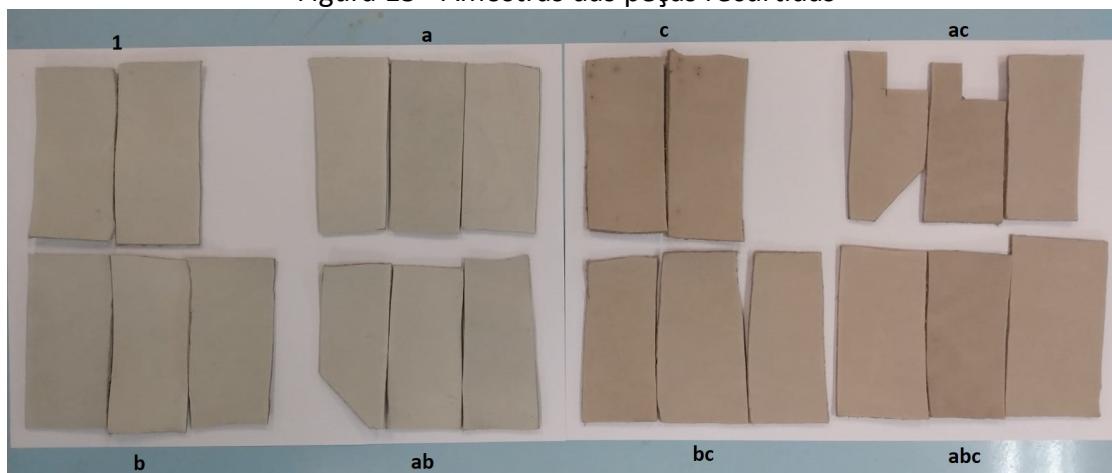
4 Resultados

Este capítulo traz os resultados das medidas feitas em laboratório e dos cálculos do planejamento fatorial, feitos em planilha eletrônica. Os valores obtidos a partir das medidas do colorímetro, do lastômetro e da balança analítica são apresentados na forma de média \pm desvio padrão. Para este trabalho, foi escolhido um valor-p de 0,05.

4.1 Cor

A Figura 13 apresenta amostras das peças de cada formulação de recurtimento. Os resultados do colorímetro são apresentados na Tabela 6, e os p-valores da análise estatística na Tabela 7. As cores listadas na Tabela 6 foram produzidas a partir da conversão dos valores médios de $L^*a^*b^*$ de cada formulação para o sistema RGB. Os valores de ΔL^* , Δa^* , Δb^* e ΔE^* em relação ao couro *wet-blue* são apresentados na Figura 14. Verificou-se que os parâmetros individuais e a concentração de banho (interação entre % de tanino e % de água) foram significativamente diferentes para todos os parâmetros de saída, e a interação entre a concentração e o tanino utilizado foi significativamente diferente nos eixos verde-vermelho e azul-amarelo, mas não para a luminosidade.










Figura 13 - Amostras das peças recurtidas



Fonte: O autor.

Os parâmetros de quantidade e tipo de tanino tiveram efeitos no mesmo sentido sobre os fatores L^* e b^* , tornando o couro mais escuro e amarelado, mas em sentidos opostos no eixo a^* : o tanino de tara tornou o couro mais esverdado, e o de acácia, mais avermelhado. Estes resultados são semelhantes aos obtidos por Ozgunay (2008) e Auad (2018) nos ensaios de curtimento com taninos vegetais, onde a acácia produziu um couro mais escuro, avermelhado e amarelado do que a tara.

Tabela 6 - Medidas de cor do couro *wet-blue* e dos couros recurtidos

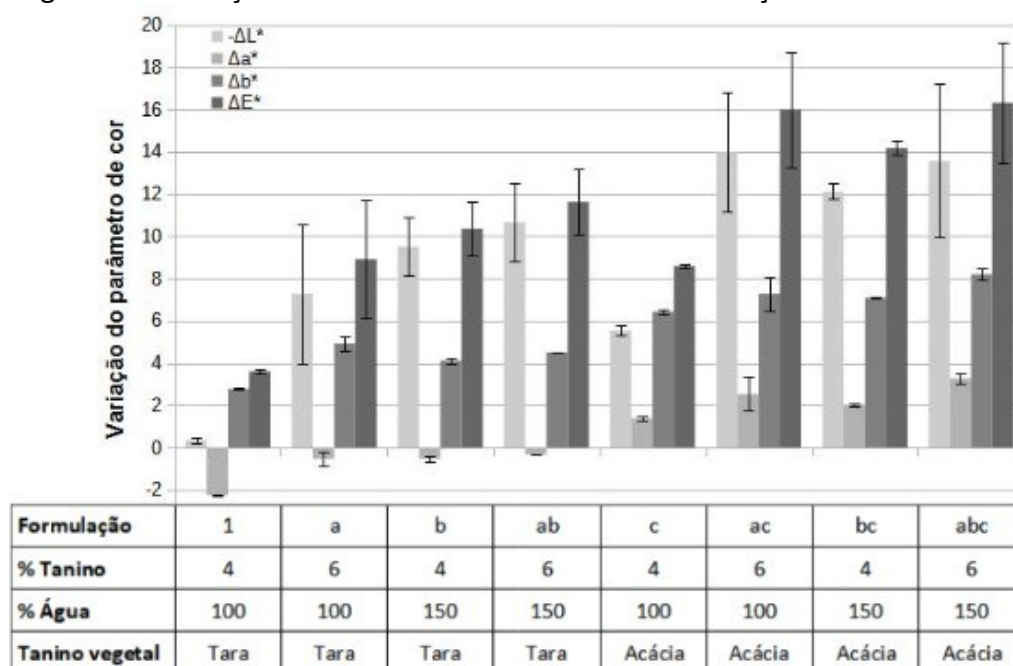
| Formulação | L* | a* | b* | Cor |
|------------|------------|------------|-----------|---|
| Wet-blue | 75,43 | 0,66 | -1,29 |  |
| 1 | 75,08±0,14 | -1,59±0,02 | 1,49±0,17 |  |
| a | 68,16±3,28 | 0,12±0,33 | 3,63±0,20 |  |
| b | 65,93±1,37 | 0,13±0,16 | 2,82±0,14 |  |
| ab | 64,76±1,85 | 0,33±0,01 | 3,22±0,45 |  |
| c | 69,90±0,23 | 2,04±0,08 | 5,14±0,11 |  |
| ac | 61,45±2,84 | 3,19±0,81 | 5,98±0,56 |  |
| bc | 63,32±0,37 | 2,68±0,04 | 5,80±0,10 |  |
| abc | 61,85±3,65 | 3,93±0,26 | 6,90±0,66 |  |

Fonte: O autor.

Tabela 7 - Análise estatística sobre os parâmetros de cor

| Fator | p-valor | | |
|--|---------|---------|---------|
| | L* | a* | b* |
| A - % Tanino | <0,001* | <0,001* | <0,001* |
| B - % Água | <0,001* | <0,001* | 0,003 |
| C- Tanino vegetal | <0,001* | <0,001* | <0,001* |
| AB - Interação % Tanino - % Água | 0,002* | 0,018* | 0,023* |
| AC - Interação % Tanino – Tanino vegetal | 0,61 | 0,37 | 0,34 |
| BC - Interação % Água – Tanino vegetal | 0,09 | 0,32 | 0,28 |
| ABC - Interação entre os três fatores | 0,73 | 0,008* | 0,004* |

*< 0,05 = significativo. Fonte: O autor.

Figura 14 - Variação da cor dos couros recurtidos em relação ao couro *wet-blue*

Por motivos de escala, é apresentado o valor $-\Delta L^*$ em vez de ΔL^* (maior $-\Delta L^*$ indica maior escurecimento).

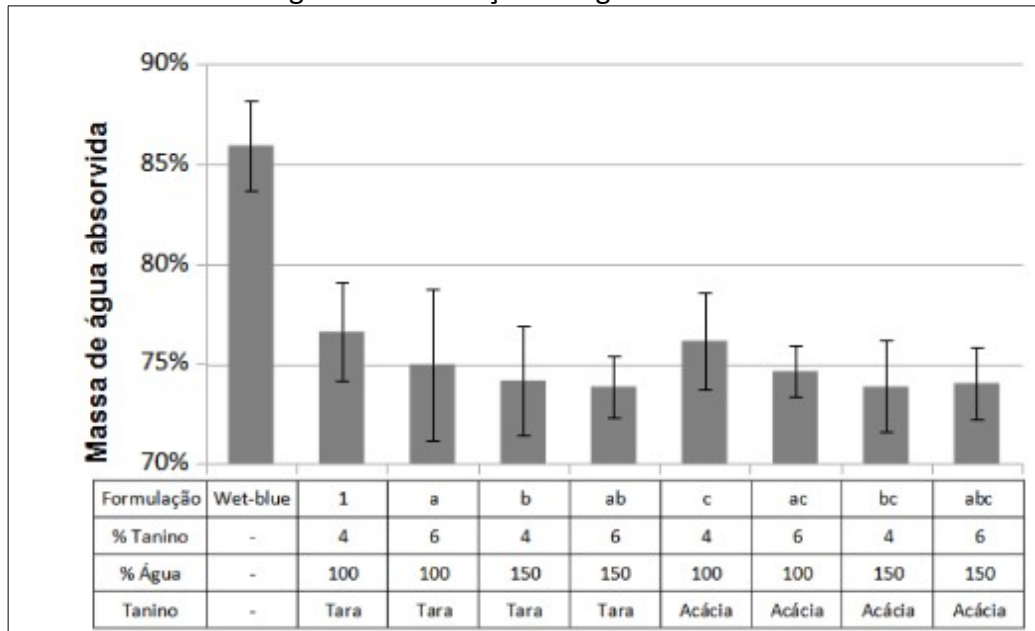
Fonte: O autor.

Ao aumentar-se a quantidade de tanino e/ou o volume de banho, as diferenças de cor total (ΔE^*) em relação ao *wet-blue* intensificaram-se, mesmo com a redução da concentração (% tanino/% água) entre os banhos 1 e b (tara) e c e bc (acácia). Para o tanino de tara, o aumento do volume de banho teve um impacto total maior que o aumento da quantidade de tanino ($\Delta E^*_{b} > \Delta E^*_{a}$), situação oposta à do tanino de acácia ($\Delta E^*_{ac} > \Delta E^*_{bc}$). Porém, enquanto que o efeito de avermelhamento do tanino de acácia ficou mais pronunciado em quantidades de tanino e volumes de banho maiores, o efeito de esverdeamento do tanino de tara foi reduzido.

4.2 Absorção de Água

A Figura 15 apresenta os valores do teste de absorção de água, calculados como a massa de água absorvida em % da massa da amostra testada. Em comparação com o couro *wet-blue* não recurtido, houve uma redução significativa da absorção de água (entre 10 e 15% na média) para todas as formulações de recurtimento, um dos indicativos do efeito de enchimento que os taninos vegetais têm no couro *wet-blue* ao serem empregados no recurtimento.

Figura 15 - Absorção de água dos couros



Fonte: O autor.

Apesar das médias isoladas indicarem visualmente o decréscimo da absorção de água com o aumento da quantidade de tanino e/ou do volume de banho de recurtimento, independente do tanino, os valores de amostras individuais da mesma formulação produziram resultados muito distintos, observável pelas barras de desvio padrão, e considerando o valor de referência 0,05, a análise fatorial 2^3 não apontou diferenças significativas atribuíveis aos fatores e/ou suas interações (Tabela 8).

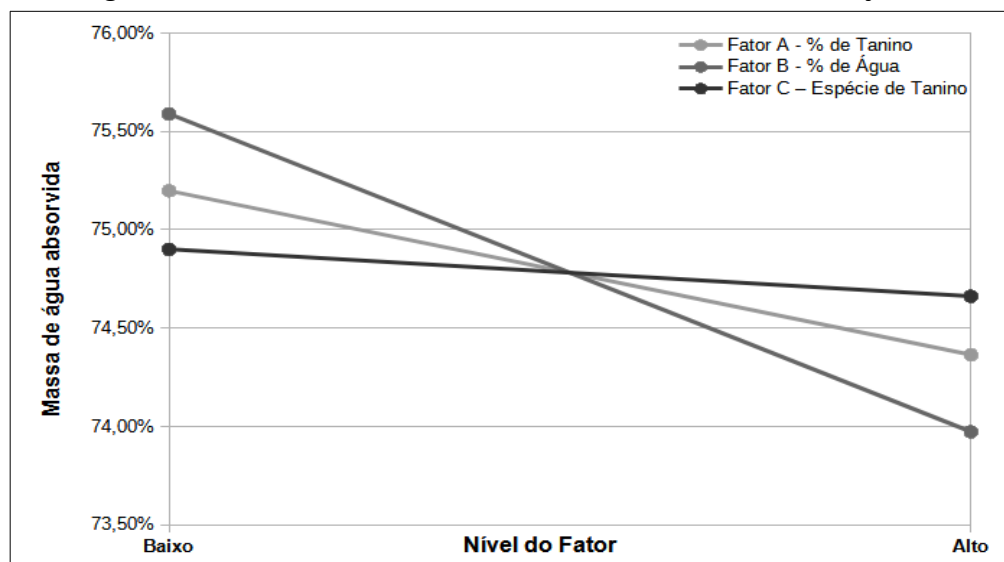
Tabela 8 - Análise estatística sobre a absorção de água

| Fator | p-valor para Absorção de Água* |
|-------------------------------------|--------------------------------|
| % Tanino | 0,41 |
| % Água | 0,12 |
| Tanino vegetal | 0,81 |
| Interação % Tanino - % Água | 0,45 |
| Interação % Tanino – Tanino vegetal | 0,88 |
| Interação % Água – Tanino vegetal | 0,87 |
| Interação entre os três fatores | 0,93 |

*< 0,05 = significativo. Fonte: O autor.

O p-valor para o fator B (% de água) foi maior que 0,05, mas menor que o dos outros fatores. O efeito calculado para o fator B foi de -1,62%, maior em magnitude que os efeitos de A (-0,83%) e C (-0,24%). Na Figura 16, a partir da média dos resultados para fatores individuais baixos e altos, é possível observar a maior inclinação do fator B em relação às demais, apontando para um maior impacto da % de água da formulação sobre a capacidade de absorção de água do couro recurtido, em comparação com outros fatores. Um maior volume de banho e menor concentração de taninos evita que a superfície do couro seja sobrecarregada com taninos e favorece a migração para o interior do couro, o que tem impacto positivo no enchimento. Conseqüentemente, há menos espaço disponível para a absorção de água.

Figura 16 - Gráfico do efeito dos fatores individuais na absorção de



Fonte: O autor.

4.3 Distensão da Flor

Os valores obtidos no teste de distensão da flor são mostrados na Figura 17, e os p-valores da análise fatorial 2^3 na Tabela 9. As médias de distensão e força máxima dos couros

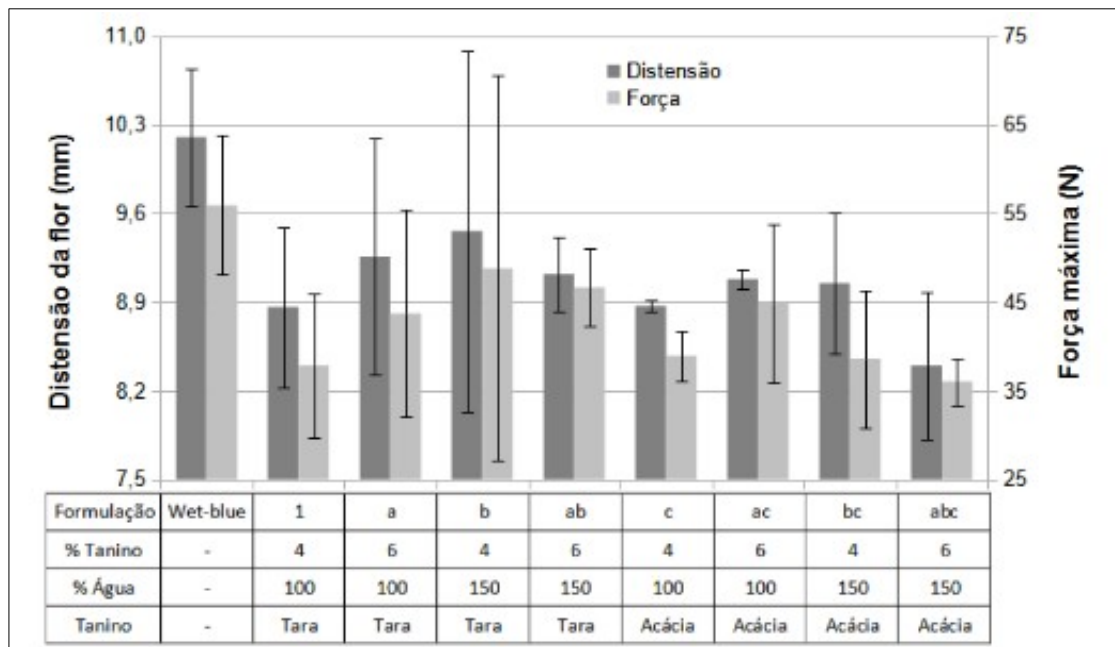
recurtidos foram menores que a do couro *wet-blue*, demonstrando a rigidez que os taninos vegetais atribuem ao couro, mas houve muita variação entre os valores de peças recurtidas com a mesma formulação. Mesmo em formulações que mostraram valores próximos em um dos fatores, houve grandes desvios na medida do outro, como no caso das formulações c e ac, de tal forma que não é possível correlacionar os resultados obtidos no lastômetro com as formulações. Isto aponta para um impacto reduzido do recurtente e do próprio processo de recurtimento nestas propriedades frente aos erros experimentais que a heterogeneidade das amostras causa.

Tabela 9 - Análise estatística sobre a distensão e fissura da flor

| Fator | p-valor | |
|-------------------------------------|-------------------|--------------|
| | Distensão da Flor | Força Máxima |
| % Tanino | 0,75 | 0,68 |
| % Água | 0,98 | 0,78 |
| Tanino vegetal | 0,28 | 0,29 |
| Interação % Tanino - % Água | 0,19 | 0,34 |
| Interação % Tanino – Tanino vegetal | 0,67 | 0,98 |
| Interação % Água – Tanino vegetal | 0,41 | 0,19 |
| Interação entre os três fatores | 0,92 | 0,98 |

Fonte: O autor

Figura 17 - Distensão e força máxima de fissura da flor

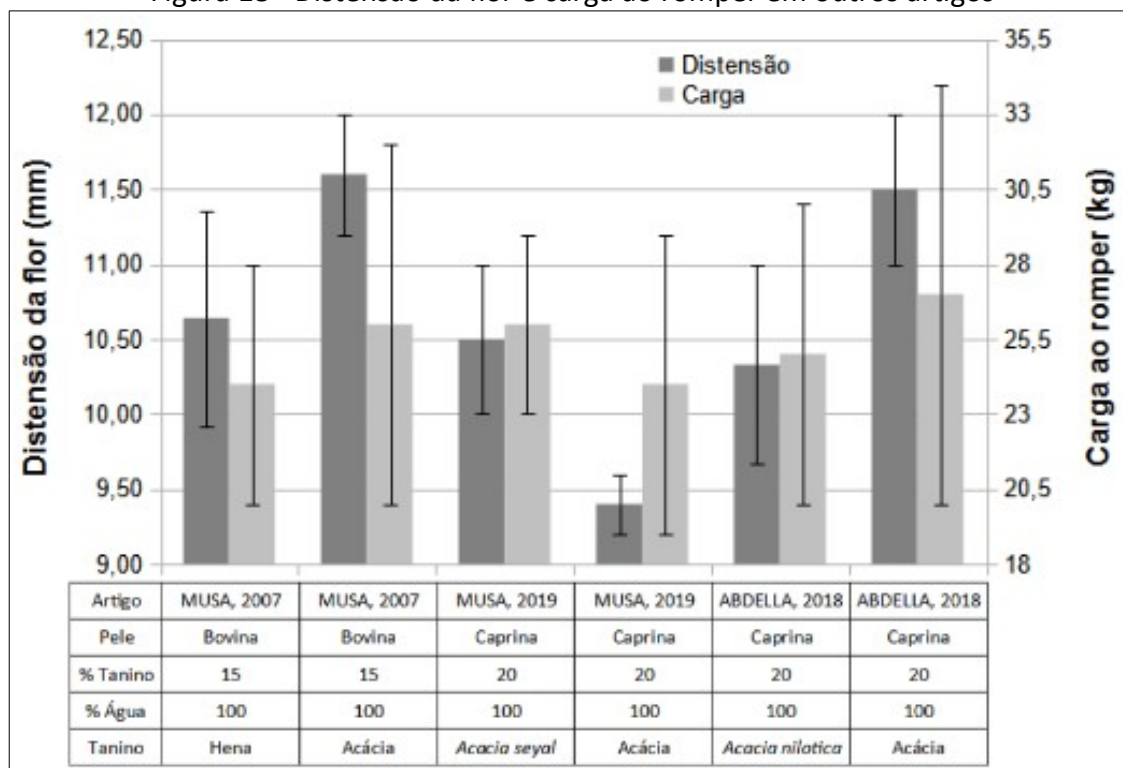


Fonte: O autor.

Como não houve etapa de engraxe para os couros testados neste trabalho, os valores obtidos neste teste foram em geral menores do que os obtidos em outros ensaios que realizaram o acabamento molhado por completo, como nos trabalhos de Musa *et al.* (2008, 2019) e Abdella *et al.* (2018). Porém, mesmo estes trabalhos apontam grande variabilidade nestes valores, e frequentemente há pouca distinção entre as formulações empregadas, como mostra a Figura 18. A heterogeneidade natural da estrutura fibrosa da pele pode

explicar resultados tão diferentes para as mesmas formulações de curtimento e recurtimento.

Figura 18 - Distensão da flor e carga ao romper em outros artigos



Fonte: Adaptado de MUSA *et al.* (2008, 2019) e ABDELLA *et al.* (2018).

5 Conclusões e Trabalhos Futuros

Os resultados obtidos com o colorímetro mostram que o tanino de tara tem menor efeito na coloração do couro *wet-blue* do que o tanino de acácia. A análise estatística das medidas mostrou que além do tanino utilizado, a quantidade de taninos adicionada e o volume de banho têm impacto significativo na cor do couro recurtido, e o comportamento em relação à concentração também varia entre os taninos de tara e acácia. Ambos escurecem e amarelam o couro, mas enquanto o de acácia o torna mais vermelho, o de tara causa um deslocamento em direção ao verde. Todos esses efeitos aumentam com o aumento da quantidade de tanino e do volume de banho, exceto o esverdeamento causado pela tara, que diminui.

O teste de absorção de água mostrou uma redução de mais de 10% da capacidade do couro de absorver água para todas as formulações de recurtimento, mas não houve diferença estatisticamente significativa entre as formulações em si. Tal resultado aponta para uma semelhança no enchimento causado pelos taninos de tara e acácia no couro *wet-blue* quando empregados no recurtimento, e que esse efeito varia pouco a partir de uma determinada quantidade ou volume de banho.

Os resultados no lastômetro demonstraram alta variabilidade entre peças recurtidas com a mesma formulação, e a análise estatística não atribuiu significância a nenhum dos fatores estudados quanto ao impacto na distensão da flor e força aplicada para causar a primeira fissura. Também não foi possível diferenciar entre os resultados obtidos para os couros recurtidos com tara e acácia e os resultados do couro *wet-blue*, o que sugere pouco impacto do processo de recurtimento nestas propriedades do couro.

Considerando as diferenças na cor dos couros recurtidos e as semelhanças entre os resultados dos testes de absorção de água e do lastômetro, o tanino de tara mostra-se mais vantajoso que o de acácia para o recurtimento, pois o menor impacto na cor do couro também implica um menor efeito negativo no tingimento. Como o aumento da quantidade de tanino e/ou do volume de banho aumentou o efeito na cor e não teve impacto significativo nas outras propriedades estudadas, as menores quantidades de tanino e água mostram-se mais adequadas, cabendo, entretanto, observar que mais propriedades devem ser analisadas nos couros, ao serem feitas todas as etapas do acabamento molhado, o que inclui o tingimento e engraxe do couro.

Para trabalhos futuros, sugere-se:

- analisar couros recurtidos com taninos vegetais de outras espécies de plantas;
- estudar o efeito da combinação de diferentes taninos vegetais no recurtimento de couro *wet-blue*;
- variar a proporção entre tanino vegetal e tanino sintético empregados no recurtimento;

- analisar outras propriedades físico-mecânicas nos couros recurtidos, tingidos e engraxados e os banhos residuais.

REFERÊNCIAS

- ABDELLA, M.; MUSA, A.; ALI, S. Sunt Bark Powder: Alternative Retanning Agent for Shoe Upper Leather Manufacture. **International Journal of Advance Industrial Engineering**, v. 6, 2018.
- ADZET, J. M. Transformation of Lime Split Trimmings into Different Collagen Materials. **Journal of the American Leather Chemists Association**, v. 105, p. 254–259, 2010.
- ALHAJI, M.; ABDULLAHI, M.; OPARAH, E.; et al. Production of tannins from *Acacia nilotica* pods for the leather manufacturing industry – extractions, characterization, and optimization using design of experiment. **BioResources**, v. 15, p. 2212–2226, 2020.
- AMMENN, J.; HUEBSCH, C.; SCHILLING, E.; et al. Chemistry of syntans and their influence on leather quality. **Journal of the American Leather Chemists Association**, v. 110, p. 349–354, 2015.
- ANGGRIYANI, E.; NUGROHO, A.; ROSIATI, N. Technology of reducing Cr(VI) on leather processing using mimosa as retanning agent. **Leather and Footwear Journal**, v. 19, p. 67–72, abr. 2019.
- ANWER, R.; VÁZQUEZ, D.; LÓPEZ, A. **Opponent Colors for Human Detection**. Abr. 2011
- AQUIM, P. M. de. **Gestão em Curtumes: Uso Integrado e Eficiente da Água**. Tese de Doutorado. Porto Alegre. UFRGS, 2009.
- AUAD, P. **Composição Química de Taninos Vegetais, Curtimento e Propriedades nos Couros**. Dissertação de Mestrado. Porto Alegre. UFRGS, 2018.
- CHEMIDPLUS. Tara tannin. Disponível em: <<https://chem.nlm.nih.gov/chemidplus/sid/0094855057>>. Acesso em: 27 de abril de 2022.
- CHENG, F.; JIANG, L.; CHEN, W.; et al. Influence of Retanning Materials with Different Properties on the Flammability of Leather. **Leather and Footwear Journal**, v. 13, p. 179–186, 2013.
- COVINGTON, A. D.; FREDIANI, P.; TAMBI, L; FREDIANI, M. Hide Tanning with Modified Natural Tannins. **Journal of Applied Polymer Science**, v. 108, p. 1797–1809, 2009.
- COVINGTON, A. D. Modern tanning chemistry. **Chem. Soc. Rev.**, v. 26, n. 2, p. 111–126, 1997.

DANIELS, R. **Making Leather: The Technology of Manufacture**. Disponível em: <<https://leatherpanel.org/content/leathermaking-self-training-guide>>. Acesso em: 27 de abril de 2022.

FALCÃO, L.; ARAÚJO, M. E. Tannins Characterisation in New and Historic Vegetable Tanned Leather Fibres by Spot Tests. **Journal of Cultural Heritage**, v. 12, p. 149–156, 2011.

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

FUCK, W.F.; GUTTERRES, M.; MARCÍLIO, N. R. **Influência do acabamento molhado e do envelhecimento do couro na oxidação de cromo**. VI Oktober Forum. 2007.

GERENGI, H.; SCHAEFER, K.; SAHIN, H. I. Corrosion-inhibiting effect of Mimosa extract on brass-MM55 corrosion in 0.5 M H₂SO₄ acidic media. **Journal of Industrial and Engineering Chemistry**, v. 18, n. 6, p. 2204–2210, 2012.

GONULTAS, O.; BALABAN UCAR, M. **Chemical Composition of Some Commercial Tannins Produced in Turkey**. Abr. 2012.

GUTTERRES, M. Estudo do Engraxe de Couro com Substância Modelo. **Revista do Couro**, v. 25, n. 156, p. 52–57, 2002.

GUTTERRES, M. Efeito do Curtimento sobre a Microestrutura Dérmica. **Revista do Couro**, v. 26, n. 16, p. 56–59, 2003.

GUTTERRES, M. Estrutura de colagênio da pele. **Revista do couro**, v. 29, n. 170, p. 76–80, 2004.

GUTTERRES, M.; MELLA, B. Chromium in Tannery Wastewater. In: **Heavy Metals In Water: Presence, Removal and Safety**. [s.l.] The Royal Society of Chemistry, 2015. p. 315–344.

GUTTERRES, M. Apostilas de Aula: Tecnologia do Couro I A, UFRGS, 2019.

HOINACKI, E. **Peles e Couros: origens, defeitos e industrialização**. 2ª Ed. Porte Alegre. SENAI, 1989.

JANKAUSKAITE, V.; JIYEMBETOVA, I.; GULBINIENE, A.; et al. Comparable Evaluation of Leather Waterproofing Behaviour upon Hide Quality. I. Influence of Retanning and Fatliquoring Agents on Leather Structure and Properties. **Materials Science**, v. 18, abr. 2012.

MOGHADDAM, R. F.; CHEN, S.; HEDJAM, R.; et al. A maximal-information color to gray conversion method for document images: Toward an optimal grayscale representation for document image binarization. 2013.

MUSA, A. E.; GASMELSEED, G. A.; FAKI, E. F.; et al. Application of vegetable bark extract as alternative retanning agent for leather processing. **35th IULTCS Congress 2019: “Benign by Design” Leather - The Future Through Science and Technology**, n. July, 2019.

MUSA, A.; MADHAN, B.; MADHULATHA, W.; et al. Henna extract: Can it be an alternative retanning agent? **Journal of the American Leather Chemists Association**, v. 103, p. 188–193, 2008.

OZGUNAY, H. Lightfastness Properties of Leathers Tanned With Various Vegetable Tannins. **Journal of the American Leather Chemists Association**, v. 103, p. 345–351, 2008.

PINHEIRO, N. S. C. **Estudo e aplicação de diferentes farelos de rebaixamento como adsorventes de baixo custo para corantes da indústria coureira**. Dissertação de Mestrado. Porto Alegre. UFRGS, 2021.

PINTO, P. C. R.; SOUSA, G.; CRISPIM, F.; et al. Eucalyptus globulus Bark as Source of Tannin Extracts for Application in Leather industry. **ACS Sustainable Chemistry & Engineering**, v. 1, n. 8, p. 950–955, 2013.

SHARPHOUSE, J. H. **Leather technician's handbook**. Londres: Leather Producers' Association, 1971.

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

THOMSON, R. Leather. In: **Conservation Science: Heritage Materials**. The Royal Society of Chemistry, 2006. p. 92–119.

WU, C.; ZENG, Y.; LIAO, X.; et al. Effect of retanning agents on dry heat resistance of leathers. **Journal of the American Leather Chemists Association**, v. 108, p. 294–299, 2013.

ZENGIN, A.; KALENDER, D.; ZENGIN, G.; et al. **The Ageing Behaviors of Upper Leathers: The Effect of Different Retanning Agents on Formaldehyde and Hexavalent Chromium Formation**. 2017