

INFLUÊNCIA DO ACABAMENTO MOLHADO E DO ENVELHECIMENTO DO COURO NA OXIDAÇÃO DE CROMO

W. F. Fuck¹; M. Gutterres¹; N. R. Marcilio²; S. R. Bordignon¹

1 Laboratório de Estudos em Couro e Meio Ambiente

2 Laboratório de Processamento de Resíduos

Departamento de Engenharia Química, Universidade Federal do Rio Grande do Sul
R. Eng. Luis Englert, s/n. Campus Central. CEP: 90040-040 - Porto Alegre - RS - BRASIL,
E-MAIL: {wagner.fuck@ufrgs.br, mariliz@enq.ufrgs.br}

RESUMO - A crescente importância dos conceitos ambientais e da consciência dos consumidores perante aos produtos utilizados está exigindo uma nova postura das indústrias. Neste contexto, surgem discussões sobre a utilização de cromo como constituinte básico no couro, visto que existe a possibilidade deste ser oxidado do estado trivalente para o hexavalente com potencial carcinogênico. Neste trabalho, foram estudadas as influências do tipo de óleo de engraxe, quantidade de cromo ofertada e envelhecimento acelerado sobre a oxidação do cromo. Nos couros engraxados que não sofreram o processo de envelhecimento a presença de cromo hexavalente esteve sempre abaixo do limite de detecção. O envelhecimento foi o fator analisado que mais influenciou na formação de Cr⁺⁶, seguido pelo tipo de óleo de engraxe. O óleo sulfitado e o de peixe demonstraram maiores níveis de formação de cromo hexavalente nas amostras de couro envelhecidas, já o óleo sintético não. A concentração de cromo hexavalente não variou tanto com a quantidade de cromo ofertado no curtimento, porém foi significativa no recurtimento com cromo.

PALAVRAS-CHAVE: cromo hexavalente; curtimento; acabamento molhado.

ABSTRACT – The growing importance of environmental concepts and also the importance of consumer's role regarding the knowledge about the products used have required the industries to adopt a new posture. In this scenario, there are emerging discussions on the use of chromium as basic constituent in leather, since it can be oxidized of the trivalent to the hexavalent state with carcinogenic potential. In this work, it was studied the influence of the type of fatliquor, amount of chromium offered and accelerated ageing to the chrome oxidizing. In fatliquored leathers that had not suffered the process of ageing the presence of hexavalent chromium was always below the detection limit. The ageing was the factor that had most influenced the formation of Cr⁺⁶, followed by the type of oil. The sulfited and fish oils showed higher levels of hexavalent chrome in the leather after ageing, on the contrary of the synthetic oil. The concentration of hexavalent chromium did not vary much with the amount of chromium offered in tanning, but was significant in the chrome retanning.

1. INTRODUÇÃO

A seguir, estão descritos conceitos necessários para um melhor entendimento desse trabalho.

1.1 A pele

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 colágeno, e quantidades pequenas de queratina, elastina, albumina e globulina. Praticamente 33% da proteína total dos corpos dos mamíferos é formada por colágeno. As fibras das proteínas da pele natural podem deslizar-se facilmente entre si devido à fluidez da água presente.

Na transformação da pele em couro ocorrem interações químicas, físicas e fisico-químicas entre os elementos estruturais do colágeno e substâncias adicionadas nos processos de curtimento, recurtimento e engraxe. No lugar de uma determinada quantidade de água, são depositados e fixados quimicamente produtos curtentes (HENKEL S.A., s/ano)

A força de atração que une as fibras proteicas é devida aos grupos amino e carboxila, formando uma ponte salina (característica ácida do grupo NH_3^+ atrai característica básica do grupo COO^-) conforme a Figura 1:

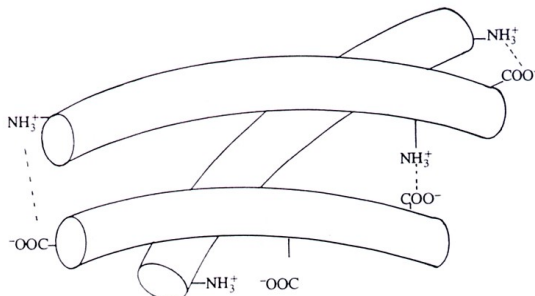


Figura 1: Fibras protéicas - HENKEL S.A

1.2 Etapas de Produção do Couro

A preparação de couros compreende três fases essenciais de processo: operação de ribeira, curtimento e acabamento.

As operações de ribeira realizam a remoção da maioria das estruturas e substâncias não formadoras do couro, como a epiderme, hipoderme e material interfibrilar.

O curtimento é a etapa principal onde a pele torna-se imputrescível devido à adição de substâncias curtentes.

Nas etapas de acabamento estão incluídos os processos de acabamento molhado, pré-acabamento e acabamento propriamente dito. As finalidades do acabamento são manter ou melhorar o aspecto do couro e atender às especificações do produto final, como cor, resistências físico-mecânicas, físico-químicas, microbiológicas e propriedades como maciez e toque do artigo.

Na industrialização, geralmente unificam-se os trabalhos de ribeira para todos os tipos de couro até o curtimento e diferenciam-se os tipos de artigos nos processos de recurtimento e acabamento.

1.3 Curtimento

No curtimento, as peles adquirem estabilidade, recebendo o nome de couro. Essa estabilidade consiste na resistência à putrefação e à ação de microorganismos e enzimas.

O processo de curtimento com cromo ocorre em dois estágios: a difusão das moléculas de curtente na pele e a posterior fixação. Quanto mais uniforme o material curtente é depositado e fixado nas fibras, melhor a qualidade do couro obtido.

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 baixa.

Os sais básicos de cromo são capazes de formar macromoléculas que se ligam à cadeia polipeptídica do colágeno. Estas interações podem ser vistas nas Figuras 2 e 3 a seguir:

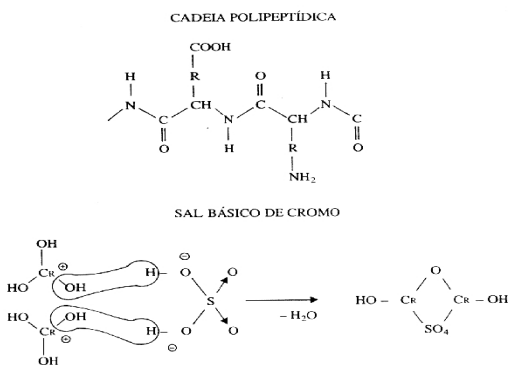


Figura 2: Cadeia Polipeptídica e Sal de Cromo HENKEL S.A

Figura 3: Mecanismo de curtimento ao cromo HENKEL S.A .

Os estágios de difusão e fixação do curtente estão intimamente ligados à basicidade do sal de cromo utilizado. Basicidade significa o número de hidroxilas ligadas ao átomo de cromo.

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. No entanto, diminui a difusão para as camadas mais internas.

Comumente, usam-se curtentes de cromo com basicidade de 33%, ou menor, para garantir a penetração do cromo e evitar um curtimento superficial. Após, 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 45 e 50%.

1.4 Acabamento

Nas etapas de acabamento estão incluídos os processos de acabamento molhado, pré-acabamento e acabamento propriamente dito. Neste trabalho, serão elucidadas variáveis dos processos de acabamento molhado.

1.4.1 Desacidulação

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 sua superfície com suas conseqüências negativas como poro fechado. Ao mesmo tempo, deve compensar as diferenças de pH entre peles diferentes. Esta etapa visa eliminar o excesso de H₂SO₄ 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 escolha dos agentes de desacidulação, bem como o pH final é realizado em função do tipo de couro a ser produzido. Neutralizações intensas (com pH mais alto e com maior penetração no couro) são necessárias para a produção de couros macios, enquanto que para

couros mais firmes, a neutralização é efetuada apenas até certa profundidade (BASF, 2004).

1.4.2 Recurtimento

O recurtimento é a etapa onde se diferencia o couro que se quer obter no final e onde se devem corrigir os defeitos. As vantagens do recurtimento podem ser: equalização das diferenças de espessura, ganho em superfície após secagem, menor soltura de flor (camada externa do couro), possibilidade de lixamento; facilidade de acabamento e alcance de maior valor comercial.

As substâncias mais comumente utilizadas no recurtimento são taninos vegetais, taninos sintéticos e sais de cromo. A utilização de sais de cromo no recurtimento de couros curtidos ao cromo é denominada recromagem.

O processo de recromagem aumenta em média em 4% a absorção dos recurtentes e 18% a absorção de engraxe, apresentando couro com 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 MK QUÍMICA, 2007).

1.4.3 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 acidificação do banho de tingimento a fim de promover a ionização de grupos amino do colágeno que reagirão com as do corante, conforme mostrado na figura 4.

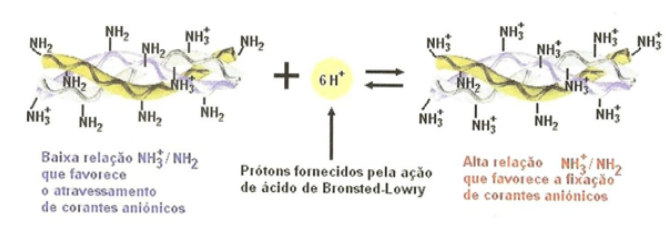


Figura 4: Reação de fixação - Departamento de pesquisa e desenvolvimento da Mogiana (2007)

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.

1.4.4 Engraxe

Com esta etapa são encerradas as etapas de acabamento molhado. O engraxe tem como finalidade promover a absorção e fixação das substâncias engraxantes nos espaços que eram ocupados pela água antes da secagem. Esse efeito lubrificante diminui o atrito entre as fibras e fibrilas individuais, devolvendo ao couro a flexibilidade, elasticidade e toque. O engraxe diminui a fragilidade e a característica quebradiça das fibras curtidas e aumenta a resistência ao rasgamento e elasticidade.

As preparações de engraxe comerciais apresentam-se, principalmente, na forma de *lickers*, mistura de óleos e agentes emulsionantes.

Existem duas categorias de óleos auto-emulsificantes: 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 emulsionantes. O emprego de óleos crus é possível, apesar da sua insolubilidade, em função da sua afinidade com as frações sulfitadas e sulfatadas dos *lickers* de engraxe. Ambos, sulfatados e sulfitados têm características aniônicas e reagem com os grupos amino do colagênio.

1.5 Cromo Hexavalente

Segundo Basaran (2006), metais pesados, não são adquiridos somente via oral e em alimentos, 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.

O Cr^{+6} possui toxicidade muito superior a do Cr^{+3} , este último usado na rotina dos curtumes produtores de couro *wet-blue*.

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 como 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} (SAMMARCO, 2006).

Segundo Hauber (1999), a formação de 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.

Em geral, o conteúdo de Cr^{+6} em couros secos ao ar está abaixo do limite de detecção. Após aquecimento por 80°C em 24 horas, as amostras tratadas com amônia ou bicarbonato de sódio contêm cromato e, mesmo usando ácido ascórbico na acidificação (fixação) no final do processo de tingimento, não é 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 (HAUBER, 1999).

Segundo Font (2006), 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. A oferta de 1% 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} .

Polímeros ou agentes recurtentes sintéticos não têm efeito negativo, embora não supram a formação sob drásticas condições. Em geral, recurtentes vegetais evitam a formação de Cr^{+6} . Além do tanino mimosa, quebracho e tara também mostraram uma influência positiva, mesmo quando os couros foram expostos às condições extremas tais com radiação ultravioleta e calor (HAUBER, 1999).

1.6 Método de Detecção

Métodos de análise do cromo hexavalente na pele vêm sendo continuamente aprimorados com o propósito de eliminar erros e interferências. O limite de detecção permitido é 3 mg de Cr^{+6} / kg de couro seco.

O método alemão DIN para determinação de conteúdo de Cr^{+6} em couro é baseado na extração de Cr^{+6} de amostras a pH 7,5 – 8,0 sob gás inerte. O Cr^{+6} em solução oxida a 1,5- difenilcarbazida a um complexo vermelho/ violeta com cromo, o qual pode ser quantificado fotometricamente a 540 nm. O mesmo princípio é usado no método IUC 18.

Extratos de couros fortemente coloridos podem contribuir ao sinal de medida em determinação de espectrofotometria, resultando em falsas concentrações de Cr^{+6} . Nesses casos, devem-se empregar cartuchos de extração para retenção dos corantes. Alguns especialistas questionam a confiabilidade desse método, embora 3 mg de Cr^{+6} / kg de couro seco possa ser determinado sem nenhuma dúvida (HAUBER, 1999).

2. MATERIAIS E MÉTODOS

Para este trabalho, foi estabelecida uma série de condições que serão descritas a seguir. As análises realizadas em triplicata tiveram o fim de assegurar a validade dos resultados.

2.1 Peles Piqueladas

Foram adquiridas duas peles inteiras para os diversos experimentos do trabalho. Estas se apresentavam no estado piqueladas e divididas. Cuidadosamente, preparou-se o banho de píquel (solução sal-ácida), assegurando o pH ideal de 2,5 e 3,0. Feito os banhos de píquel, deu-se início ao curtimento.

2.2 Curtimento ao cromo

Numa primeira etapa, cada pele foi curtida com diferentes quantidades de sal de cromo. Uma representou o processo usual de curtimento, com oferta de 6% de sal de cromo em relação ao seu peso e outra com 9%, empregado algumas vezes na indústria. Os

experimentos com 9% têm como finalidade analisar se a presença de um excesso de cromo pode influenciar na oxidação do estado trivalente para o hexavalente.

Depois de curtidas, amostras de ambos os couros *wet-blue* obtidas foram engraxadas com três tipos de óleos comerciais (sulfitado, sintético e de peixe).

Amostras dos dois couros *wet-blue* foram recurtidas ao cromo (recromadas) e após engraxadas com os mesmos óleos.

Em cada etapa de experimento, as amostras foram analisadas tanto no estado natural quanto envelhecido a fim de simular o efeito de uma possível oxidação ao longo do tempo e exposição à alta temperatura.

2.3 Envelhecimento

O envelhecimento acelerado das amostras de couro foi procedido em estufa com uso de calor circulante durante três dias a 70°C, conforme a norma NBR 12830.

2.4 Análise de matéria volátil

A determinação do teor de matéria volátil em peles e couros foi procedida a fim de homogeneizar os resultados e expressá-los em base seca, conforme a norma NBR 11029.

2.5 Análise de cromo hexavalente

Esta análise foi feita conforme a norma ISO/FDIS 17075 - IULTCS / IUC 18. Para análise de Cr^{+6} , 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 8,0 e atmosfera inerte. A solução obtida é tratada com difenilcarbazida em meio ácido. Esta reação desenvolve cor rosa com faixa de absorvância em

espectrofotômetro de ultravioleta no comprimento de onda de 540 nm. Quanto maior a tonalidade, maior a concentração de cromo hexavalente.

2.6 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 às fibras da pele e transformação para cromo hexavalente.

2.7 Determinação de cinza total sulfatada

Para realização e análises de cromo total no banho e na pele e cromo solúvel foi necessário transformar os pedaços de pele em cinzas, conforme a norma NBR 11031.

2.8 Análise de Cromo Total

Na pele, foi analisada a quantidade de cromo a partir das cinzas obtidas. Procedeu-se a digestão ácida das mesmas e titulou-se com tiosulfato de sódio 0,1N, utilizando amido como indicador, conforme a método A da norma NBR 11054.

3. RESULTADOS E DISCUSSÃO

Na tabela 1, está indicada a oferta de sal de cromo utilizada nos curtimentos e a respectiva massa de cromo.

Tabela 1: Relação entre a quantidade de sal de cromo e a respectiva massa de cromo

Oferta de Sal de cromo no curtimento	Oferta de cromo (mg Cromo/ kg couro seco)
6%	31439,4
9%	50698,3

A quantidade de sal de cromo em ppm foi calculada sobre a massa da pele piquelada. Os dados referentes ao teor de cromo total,

cromo solúvel e Cr^{+6} estão expressos nas tabelas 2 e 3. Valor inferior a 3 ppm de Cr^{+6} é considerado como não detectável (n.d.).

Tabela 2: Cromo Total e Solúvel do Wet-blue Normal(6%)

Curtimento com 6% de sal de cromo	Cromo Total (ppm)	Cromo Solúvel (ppm)	Cr^{+6} (ppm)
Natural	21894,8	957,9	n.d.
Envelhecida	20663,2	547,4	n.d.

Nos couros wet-blue, mesmo depois de envelhecidos, os valores de Cr^{+6} estavam sempre abaixo do limite de detecção.

Tabela 3: Cromo Total e Solúvel do Couro Wet-blue com excesso de cromo (9%)

Curtimento com 9% de sal de cromo	Cromo Total (ppm)	Cromo Solúvel (ppm)	Cr^{+6} (ppm)
Natural	31952,6	8963,2	n.d.
Envelhecida	33115,8	1847,4	n.d.

Houve um acréscimo de cromo total no couro curtido com 9% de sal de cromo em relação ao de 6% e parte do cromo solúvel se fixou às fibras após o envelhecimento. O aumento da oferta de cromo fixada e solúvel no couro não contribuiu para a formação de Cr^{+6} , mesmo depois do envelhecimento.

Os valores das análises de Cr^{+6} nos couros curtidos e engraxados foram:

Tabela 4: Concentração de cromo hexavalente em couro curtido ao cromo e engraxado

Tipo de Óleo	Cr^{+6} (ppm)			
	Couro A Natural	Couro A Envelhecido	Couro B Natural	Couro B Envelhecido
Sintético	n.d.	n.d.	n.d.	5,9
Peixe	n.d.	9,2	n.d.	10,3
Sulfitado	n.d.	11,3	n.d.	12,7

Couro A: curtimento com 6% de sal de cromo e engraxado
 Couro B: curtimento com 9% de sal de cromo e engraxado

Nos couros engraxados, os valores de Cr^{+6} estavam sempre abaixo do limite de detecção. Depois de envelhecidos, apresentaram valores consideráveis, exceto para a amostra engraxada com óleo sintético.

Em geral, a oferta de cromo não alterou muito os valores de Cr^{+6} .

Os resultados referentes à concentração dos couros engraxados, recromados e engraxados estão expressos na tabela 5:

Tabela 5: Concentração de cromo hexavalente em couro curtido com cromo recromado e engraxado.

Tipo de Óleo	Cr^{+6} (ppm)			
	Couro C Natural	Couro C Envelhecido	Couro D Natural	Couro D Envelhecido
Sintético	n.d.	n.d.	n.d.	5,4
Peixe	n.d.	15,9	n.d.	12,4
Sulfitado	n.d.	23,5	n.d.	26,7

Couro C: curtimento com 6% de sal de cromo, recromado e engraxado
Couro D: curtimento com 9% de sal de cromo, recromado e engraxado

Nos couros engraxados e recromados que não sofreram o processo de envelhecimento a presença de cromo hexavalente está novamente abaixo do limite de detecção. Quando envelhecido, o óleo mais preocupante é o sulfitado, sendo que o óleo de peixe também deve ser considerado significativo. O uso de óleo sintético apresenta valores próximos ao permitido.

4. CONCLUSÃO

Não foi detectada a presença de Cr^{+6} em couros semi-acabados que não passaram pelo processo de envelhecimento.

O envelhecimento foi o fator analisado que mais influenciou na formação de Cr^{+6} . No entanto, o envelhecimento é uma simulação de extremo rigor que pode não ocorrer em condições tão drásticas ao longo da vida útil do artigo de couro. Um método preventivo seria não deixar artigos de couro expostos às altas temperaturas.

Após envelhecidos os couros, foram detectados valores mais elevados de Cr^{+6} para amostras engraxadas com óleos sulfitado e de peixe. Em geral, couros engraxados com óleo sintético, não demonstraram ser preocupantes.

O aumento da oferta de cromo no curtimento e na recromagem levou ao aumento de formação de Cr^{+6} .

Os resultados levam a crer que a quantidade de cromo solúvel não é a responsável pela formação de Cr^{+6} , já que com envelhecimento parte se fixa às fibras.

Uma provável razão de terem sido detectados valores de Cr^{+6} foi o uso de pH de desacidulação de 5,5. Seria aconselhável trabalhar em pH de desacidulação abaixo de 4,5.

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.

5. BIBLIOGRAFIA

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 Vade-Mécum do curtidor, 4a edição, revisada e ampliada, p. 109 a 128, 2004.

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

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

HOINACKI, et. al., - Manual Básico de Processamento do Couro – Porto Alegre, SENAI/RS, 402p., 1994.

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.

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

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

SAMMARCO, U. Aspectos Tecnológicos, Ambientais e Toxicológicos no Moderno Trabalho do Couro, Revista International Tannery, n. 183, p. 51 – 68, 2006.