

**INSTITUTO SUPERIOR DE ENGENHARIA DO PORTO**

MESTRADO EM ENGENHARIA QUÍMICA

RAMO OPTIMIZAÇÃO ENERGÉTICA NA INDÚSTRIA QUÍMICA



# Produção de óleos e fillers proteicos a partir da raspa tripa da indústria de curtumes

**Idalina Bragança**

Novembro 2010

Orientador: Doutor António Alfredo Crispim

## Agradecimentos

No decorrer deste trabalho foram algumas as pessoas que de alguma forma me apoiaram na sua realização. E quero desta forma lhes expressar o meu sentido agradecimento, nomeadamente:

- Em primeiro lugar ao meu orientador Doutor Alfredo Crispim por todo o apoio, empenho, disponibilidade e por toda a literatura fornecida.
- Ao CIETI e ao projecto Fleshdiesel por possibilitarem a realização deste trabalho e permitirem também a sua divulgação na *second internacional symposium on green chemistry for environment and health* decorrida em Mykonos de 27-29 de Setembro de 2010.
- Ao CTIC pela realização dos testes físico-mecânicos da pele e a empresa José Reis Marques pela matéria-prima fornecida.
- Ao Doutor Hendrikus Nouws pela ajuda e disponibilidade mostrada.
- À Doutora Elisa Ramalho e à Doutora Paula Cristina Silva pela disponibilidade demonstrada no esclarecimento de qualquer dúvida.
- Aos meus companheiros de percurso Patrícia Pereira, Maria João Caldeira, Joana Costa, Joana Cruz e todos os meus amigos por me terem acompanhado e apoiado nesta etapa.
- Ao laboratório de Tecnologia do ISEP.
- E por fim, mas não menos importante à minha família, entre os quais os meus pais, o meu irmão e o meu namorado.



## Resumo

A indústria de curtumes é fortemente geradora de resíduos sólidos e águas residuais pelo que a necessidade de criar alternativas para a sua valorização e minimização é premente e constante.

Este trabalho teve, como principal objectivo, o aproveitamento da raspa tripa, resíduo da indústria de curtumes. Para tal, a raspa tripa foi sujeita a um processo de hidrólise térmica e/ou enzimática para obtenção de gordura e hidrolisado proteico.

Na hidrólise da raspa tripa foi estudada a influência de vários factores como a quantidade de enzima e de água, a temperatura e o tempo. Constatou-se que foi para a temperatura de 60°C, um tempo de quatro horas, uma quantidade de 2% de enzima e 100% de água, relativamente à massa de raspa utilizada, que se obteve o melhor resultado com um rendimento de extracção de 93%.

A partir da gordura obtida foram produzidos óleos por sulfatação e sulfitação, designados por óleos sulfatados e sulfitados, respectivamente. O hidrolisado proteico obtido foi concentrado por evaporação para aumentar o seu teor de sólidos totais. Com este foram produzidos *gluproteicos* e *fillers*, por acção de glutaraldeído e do efeito sinérgico de outros produtos.

Os óleos, o hidrolisado concentrado e seus derivados foram testados no processo de engorduramento e recurtume do couro. A avaliação dos resultados foi realizada por comparação dos resultados dos testes físico-mecânicos das amostras de pele obtidas com valores de referência e por comparação com um ensaio padrão em que se utilizaram produtos de referência do mercado. Os resultados foram muitos satisfatórios visto que foram superiores aos valores de referência e também superiores aos valores obtidos para o padrão salvo raras excepções. Reconheceu-se assim a aplicabilidade destes produtos no processo de recurtume e engorduramento que também corresponderam no que respeita a características importantes do couro como a firmeza de flor e o toque.

No decorrer do trabalho constatou-se que as peles tratadas com hidrolisado proteico apresentavam uma cor mais intensa, pelo que se efectuou um estudo de colorimetria através do método CIELAB. Comprovou-se que o hidrolisado proteico e os *gluproteicos* quando utilizados no processo de recurtume, por substituição do Fortan A40, intensificam a cor da pele.

A valorização da raspa tripa resulta numa dupla vantagem para a indústria dos curtumes. Se por um lado diminui o impacto ambiental que esta origina, por outro lado possibilita a produção de produtos que podem ser substitutos de outros produtos químicos que têm que ser adquiridos por esta indústria.

**Palavras-chave:** raspa tripa, hidrólise, gordura, óleos, hidrolisado proteico, *gluproteicos*, *fillers*, engorduramento, recurtume.

## Abstract

The tanning industry generates a huge quantity of solid wastes and wastewater. Therefore, there is a strong and constant need to create alternatives for its valorization and minimization.

The present work had as main objective the recovery of the fleshings, solid waste from the leather industry. For this, the fleshings were submitted to a thermal and/or enzymatic hydrolysis to obtain fat and protein hydrolysate.

Fleshings hydrolysis was studied regarding the influence of various factors like the amount of enzyme and water, temperature and time. It was found that for the temperature of 60°C, a time of four hours, 2% of enzyme and 100% water, based on the mass of fleshings, the best extraction yield, 93 %, was obtained.

Fat obtained through the hydrolysis process was used to produce oils by sulphation and sulphitation, designed as sulfated and sulfited oils, respectively. The protein hydrolyzate was neutralized and concentrated by evaporation to increase its solids content. With the protein hydrolysate, gluprotein products and fillers were prepared by the use of glutaraldehyde and by the synergistic effect of other products.

The oils were applied in leather fatliquoring and the different protein hydrolysates products were tested in leather retannage. The obtained leather samples were then evaluated through the realization of physical-mechanical tests, comparing it with the results obtained through a standard process. The results were very satisfactory because they were above the reference values and also in most cases higher than the standard, with a few exceptions. It was found in the application of these products that the leather samples presented a satisfactory softness and grain firmness.

On the other hand it was found that the skins treated with hydrolyzed protein had a more intense color. So, a study was made by the CIELAB colorimetric method. It was proved that protein hydrolyzate and gluprotein products, when used in the retannage process replacing Fortan A40, intensify the color of the leather.

The valorization of this waste results in a double advantage for the leather industry. On the one hand it reduces the environmental impact of the leather industry and on the other hand enables the production of products that can be alternatives to some chemicals used in the leather fatliquoring and retanning.

**Keywords:** fleshings, hydrolysis, fats, oils, protein hydrolysates, fillers, fatliquoring, retannage.



# Índice

Agradecimentos.....	i
Resumo.....	iii
Índice de Figuras.....	ix
Índice de tabelas.....	xii
Nomenclatura.....	xiii
1. Introdução.....	1
1.1. Enquadramento.....	1
1.2. Indústria dos curtumes.....	1
1.2.1. Sector dos curtumes em Portugal.....	3
1.2.2. Processo de transformação das peles.....	4
1.3. Impacto ambiental.....	8
2. Valorização da raspa tripa.....	11
2.2. Óleos.....	12
2.3. Hidrolisado proteico e seus derivados.....	13
2.4. Testes físico-mecânicos.....	14
2.5. Colorimetria.....	15
3. Material e métodos.....	17
3.1. Caracterização da raspa tripa de bovino.....	17
3.2. Obtenção de gordura.....	17
3.3. Produção de óleos.....	20
3.3.1. Produção de óleos sulfatados.....	20
3.3.2. Produção de óleos sulfitados.....	21
3.4. Valorização do hidrolisado proteico.....	22
3.4.1. Caracterização e concentração do hidrolisado.....	22
3.4.2. Preparação do <i>gluproteico</i> .....	23
3.4.3. Preparação de <i>fillers</i> .....	23
3.5. Ensaio de recurtume e engorduramento.....	24
3.5.1. Utilização dos óleos, do hidrolisado e dos <i>gluproteicos</i> .....	27

3.5.2.	Aplicação dos <i>fillers</i> no processamento do couro.....	28
3.6.	Avaliação do efeito dos produtos.....	29
3.6.1.	Testes físico-mecânicos.....	29
3.6.2.	Colorimetria.....	29
4.	Resultados e discussão de resultados.....	31
4.1.	Caracterização da raspa de bovino.....	31
4.2.	Obtenção de gordura.....	31
4.3.	Produção de óleos.....	34
4.3.1.	Sulfatados.....	34
4.3.2.	Sulfitados.....	35
4.4.	Valorização do Hidrolisado proteico.....	37
4.4.1.	Caracterização e concentração do hidrolisado proteico.....	37
4.4.2.	<i>Gluproteicos</i> .....	37
4.4.3.	<i>Fillers</i> .....	38
4.5.	Resultados dos testes físico-mecânicos nas peles.....	38
4.5.1.	Óleos.....	39
4.5.2.	Hidrolisado e gluproteicos.....	43
4.5.3.	<i>Fillers</i> .....	46
4.6.	Resultados da análise colorimétrica da pele.....	48
5.	Conclusões e propostas para trabalhos futuros.....	55
	Bibliografia.....	59

## Índice de Figuras

Figura 1.1-Homem primitivo .....	1
Figura 1.2- Partes constituintes do couro segundo a divisão do tradicional .....	2
Figura 1.3- Exemplos de utilização do couro .....	3
Figura 1.4- Separação, pesagem e montagem dos lotes de peles para início do seu processamento.....	4
Figura 1.5- Grupo de fulões - operação de carga de peles para processamento.....	4
Figura 1.6- Máquina de dividir em <i>wet-blue</i> .....	5
Figura 1.7- Esquema representativo do processo produtivo de couro, típico para pele de bovino .....	6
Figura 1.8- Representação sob a forma de diagrama dos principais resíduos gerados pela indústria dos curtumes .....	8
Figura 1.9 - Carga poluente relativa ao processo produtivo do couro .....	9
Figura 2.1- Representação esquemática da operação de descarna.....	11
Figura 2.2- Hidrolisado proteico comercializado de origem animal, (a)-líquido e (b)-em pó .	13
Figura 2.3- Diagrama de cálculo de $\Delta E$ no diagrama CIELAB .....	15
Figura 2.4- Representação colorimétrica de um ponto (P) no espaço de cor CIELAB. ....	16
Figura 3.1- Imagem da raspa tripa de bovino triturada .....	17
Figura 3.2- Reactor de alta pressão .....	20
Figura 3.3- Esquema representativo das etapas de produção de um óleo sulfatado .....	21
Figura 3.4- Equipamento utilizado no tratamento da pele (fulão).....	24
Figura 3.5- Processo padrão de recurtume para a pele com 1,8 mm de espessura .....	25
Figura 3.6- Processo padrão de recurtume para a pele com 1,2 mm de espessura .....	26
Figura 3.7- Imagem do AvaSpec 2048. (a)- equipamentos constituintes do AvaSpec; (b)- ampliação do pormenor da sonda a ler os parâmetros colorimétricos de uma amostra de pele .....	29
Figura 4.1- Gráfico da variação do rendimento de extracção de gordura com a percentagem de enzima utilizada para diferentes tempos de hidrólise.....	32
Figura 4.2- Gráfico da variação do rendimento de extracção de gordura com a temperatura para diferentes percentagens de água utilizadas.....	32
Figura 4.3- Gráfico da variação do rendimento de extracção de gordura com a temperatura para diferentes tempos de hidrólise.....	33
Figura 4.4- Representação dos óleos sulfatados produzidos .....	34
Figura 4.5- Hidrolisado proteico e <i>gluproteicos</i> produzidos .....	37
Figura 4.6- Imagem onde podem ser observados os três <i>fillers</i> produzidos o A, B e C, respectivamente.....	38

Figura 4.7- Alongamento na rotura da pele, rebaixada 1,8 mm, engordurada com diferentes óleos .....	39
Figura 4.8- Carga de rotura da pele na extensão, rebaixada 1,8 mm, engordurada com diferentes óleos.....	39
Figura 4.9- Carga média de rotura da pele ao rasgo, rebaixada 1,8 mm, engordurada com diferentes óleos.....	40
Figura 4.10- Alongamento na rotura da pele, rebaixada 1,2 mm, engordurada com diferentes óleos .....	40
Figura 4.11- Carga de rotura da pele na extensão, rebaixada 1,2 mm, engordurada com diferentes óleos.....	41
Figura 4.12- Carga média de rotura da pele ao rasgo, rebaixada 1,2 mm, engordurada com diferentes óleos.....	41
Figura 4.13- Gráfico do alongamento na extensão onde se avalia o efeito do óleo SI40. ....	42
Figura 4.14- Gráfico da carga de rotura na extensão onde é possível avaliar o efeito do óleo SI40.....	42
Figura 4.15- Gráfico da carga de rotura no rasgo onde é possível avaliar o efeito do óleo SI40.....	43
Figura 4.16- Alongamento na rotura da pele, rebaixada 1,8 mm, recurtida com diferentes hidrolisados.....	44
Figura 4.17- Carga de rotura da pele, rebaixada 1,8 mm, recurtida com diferentes hidrolisados.....	44
Figura 4.18- Carga média de rotura da pele, rebaixada 1,8 mm, recurtida com diferentes hidrolisados.....	44
Figura 4.19- Alongamento na rotura da pele, rebaixada 1,2 mm, recurtida com diferentes hidrolisados.....	45
Figura 4.20- Carga de rotura da pele, rebaixada 1,2 mm, recurtida com diferentes hidrolisados.....	45
Figura 4.21- Carga média de rotura da pele, rebaixada 1,2 mm, recurtida com diferentes hidrolisados.....	46
Figura 4.22- Resultados do alongamento à extensão da flor para os <i>fillers</i> preparados .....	47
Figura 4.23- Resultados da carga de rotura da flor à extensão para os diferentes <i>fillers</i> .....	47
Figura 4.24- Resultados da carga de rotura ao rasgo para os <i>fillers</i> .....	48
Figura 4.25- Painel de resultados do software AvaSoft 6.2 do sistema CIELAB.....	49
Figura 4.26- Representação gráfica da diferença de cor para os diferentes ensaios efectuados para a pele 1,8 mm .....	49
Figura 4.27- Representação gráfica da diferença de cor para os diferentes ensaios efectuados para a pele 1,2mm .....	50

Figura 4.28- Resultados de claridade ( $\Delta L$ ) e de tonalidade (h) para os ensaios efectuados para a pele 1,8 mm .....	50
Figura 4.29- Resultados de claridade ( $\Delta L$ ) e de tonalidade (h) para os ensaios efectuados para a pele 1,2 mm .....	51
Figura 4.30- Resultados de pureza para os ensaios realizados, a azul estão representados os ensaios para a pele rebaixada a 1,8 mm e a laranja os ensaios para a pele rebaixada a 1,2 mm .....	51
Figura 4.31- Representação gráfica da diferença de cor dos novos ensaios efectuados.....	52
Figura 4.32- Resultados de claridade ( $\Delta L$ ) e tonalidade para os ensaios efectuados .....	53
Figura 4.33- Resultados de pureza dos ensaios realizados.....	53

## Índice de tabelas

Tabela 2.1- Denominação dos óleos segundo o seu teor de SO <sub>3</sub> combinado.....	13
Tabela 2.2- Valores de referência dos testes físico-mecânicos .....	15
Tabela 3.1- Ensaio efectuado no estudo do efeito da enzima .....	18
Tabela 3.2 - Ensaio efectuado no estudo do efeito da percentagem de água na hidrólise da raspa .....	19
Tabela 3.3- Ensaio efectuado em que se variou o tempo de hidrólise .....	19
Tabela 3.4- Descrição dos ensaios realizados no reactor de alta pressão.....	20
Tabela 3.5- Valores de massas de gordura, ácido sulfúrico e de solução de hidróxido utilizadas na produção dos óleos sulfatados .....	21
Tabela 3.6- Óleos sulfatados produzidos.....	22
Tabela 3.7- Resumo das massas de hidrolisado a 40% de sólidos totais e de glutaraldeído utilizadas na preparação do <i>gluproteicos</i> .....	23
Tabela 3.8- - Proporções e massas de produtos utilizadas na preparação dos três <i>fillers</i> ....	23
Tabela 3.9- Resumo dos ensaios de recurtume efectuados para a pele com uma espessura 1,8mm .....	27
Tabela 3.10- Resumo dos ensaios de recurtume efectuados para a pele com uma espessura 1,2mm .....	27
Tabela 3.11- Ensaio de recurtume efectuado para avaliar a aplicabilidade do óleo SI40 ..	28
Tabela 3.12- Ensaio de recurtume efectuado com os <i>fillers</i> produzidos.....	28
Tabela 3.13- Ensaio realizado nos quais foi efectuado um estudo de colorimetria.....	30
Tabela 3.14- Ensaio de confirmação da influência do hidrolisado e seus derivados na cor da pele acabada.....	30
Tabela 4.1- Caracterização da raspa tripa de bovino .....	31
Tabela 4.2- Resultados de rendimento de extração de gordura obtidos no reactor .....	33
Tabela 4.3- Caracterização da gordura utilizada na produção dos óleos sulfatados.....	34
Tabela 4.4- Caracterização dos óleos sulfatados .....	35
Tabela 4.5- Caracterização da gordura utilizada na produção dos óleos sulfatados.....	35
Tabela 4.6- Caracterização dos ácidos gordos presentes na gordura .....	36
Tabela 4.7- SO <sub>3</sub> combinado para os óleos sulfatados produzidos .....	36
Tabela 4.8- Resultados da caracterização do hidrolisado proteico .....	37
Tabela 4.9- Caracterização do hidrolisado utilizado na produção dos <i>fillers</i> .....	38

## Nomenclatura

Símbolos	Descrição	Unidades
C	Concentração	(mol/L)
F.S	Fase superior seca	(g)
H	Teor de humidade	(%)
I.A	Índice de Acidez	(mg KOH/g amostra)
I.S	Índice de saponificação	(mg KOH/g amostra)
m	Massa	(g)
R	Rendimento	(%)
R.H	Rebaixamento da pele	mm
t	Tempo	(h)
T	Temperatura	(°C)
V	Volume	(mL)
x	Teor de sólidos totais	(%)

Síglas	Descrição
a	Coordenada de cor (sistema CIELAB)
amb	Ambiente
b	Coordenada de cor (sistema CIELAB)
b.s	Base seca
c	Pureza (sistema CIELAB)
CTIC	Centro Tecnológico das Indústrias do Couro
CIETI	Centro de Inovação em Engenharia e Tecnologia Industrial
h	Tonalidade (sistema CIELAB)
L	Luminosidade (sistema CIELAB)
Nº	Número (sistema CIELAB)
$\Delta E$	Diferença de cor total
$\Delta$	Delta - significa variação/diferença



## 1. Introdução

### 1.1. Enquadramento

A indústria dos curtumes é fortemente geradora de resíduos sólidos que contribuem para um elevado nível de poluição deste sector. Como tal, existe a necessidade de criar alternativas para a valorização destes resíduos sob o ponto de vista económico e ambiental. A raspa tripa é um resíduo sólido gerado no processo da indústria de curtumes, na operação de descarna. Este tipo de resíduo sólido é uma importante fonte de gordura e, em Portugal, é normalmente depositado em aterro. Algumas empresas têm vindo a fazer uma digestão deste resíduo para obtenção de gordura.

Face ao potencial deste resíduo da indústria de curtumes decidiu-se fazer este trabalho que teve como principais objectivos os seguintes:

- Estudo da hidrólise da raspa tripa para produção de gordura e obtenção de hidrolisado proteico;
- Preparação de óleos para o engorduramento do couro a partir da gordura obtida;
- Preparação de agentes de recurtume a partir do hidrolisado proteico obtido;
- Aplicação dos produtos desenvolvidos no recurtume e engorduramento do couro.

### 1.2. Indústria dos curtumes

A história da indústria de curtumes acompanha a história da humanidade desde a era primitiva em que o homem utilizava as peles para se proteger do frio como representado na Figura 1.1. <sup>[1][2]</sup>

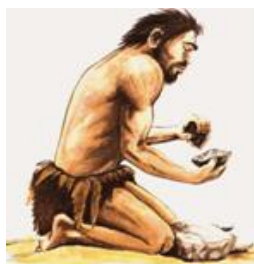


Figura 1.1-Homem primitivo <sup>[3]</sup>

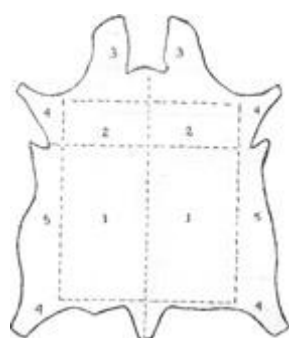
A pele é a estrutura externa do corpo dos animais, geralmente coberta com pêlo ou lã e formada por várias camadas sobrepostas. A estrutura histológica da pele consiste em três camadas principais:

- Epiderme;
- Derme, constituída pelas camadas papilar e reticular;
- Tecido subcutâneo.

A indústria de curtumes no nosso país trabalha peles de várias origens animais sendo mais comuns as peles de bovino, ovino e caprino. O artigo final, couro, contém apenas a derme da pele, sendo as outras camadas eliminadas ao longo do processo produtivo. <sup>[1]</sup>

O couro é considerado de boa qualidade quando apresenta fibras consistentes, elasticidade, boa aparência e facilidade de manipulação. <sup>[4][5]</sup>

Pode-se classificar o couro em partes principais e secundárias, sendo a divisão tradicional a que segue na Figura 1.2:



Legenda:

1. Culatra ou Lombo
2. Espádua
3. Pescoço ou cabeça
4. Garras
5. Barriga

Figura 1.2- Partes constituintes do couro segundo a divisão do tradicional <sup>[4][6]</sup>

Com o despertar da inteligência humana, 800 mil anos antes de Cristo, começou a praticar-se uma utilização racional, repetitiva e transmissível das peles dos animais.

Pensa-se que as principais etapas do fabrico do couro foram as seguintes:

- Acção conservadora dos fumos e das cinzas sobre as peles após a esfola;
- Aplicação de gorduras na pele na procura de um certo amaciamento;
- Disposição das peles em tripés sobre o fogo;
- Constatação do efeito da urina e dos excrementos sobre as peles;
- Acção da saliva sobre as peles;
- Reconhecimento dos efeitos de certas substâncias vegetais (madeira, resinas, folhas, etc.) sobre as peles abandonadas após a esfola e deixadas ao acaso em ambientes com as referidas substâncias;
- Reconhecimento dos efeitos existentes sobre as peles quando enterradas em terrenos arenosos ou siliciosos;
- Utilização racional das matérias com acção curtidora: madeira, frutos, folhas, areia, alúmen, etc., cerca de 8 mil anos antes de Cristo.

Em paralelo, foram surgindo outras formas elementares de manipulação das peles como por exemplo o apisoamento, empilhamento, estiramento, e pregagem. Também foi testada a exposição das peles ao ar ou à humidade ambiente provocando quer um aquecimento com a consequente queda de pêlo, quer a secagem; ao mesmo tempo. Foram desenvolvidas ferramentas que auxiliavam as referidas manipulações. <sup>[7]</sup>

A indústria de curtumes presta um serviço de importante relevância para a sociedade pois aproveita um subproduto da indústria das carnes, a pele. A pele é uma matéria-prima natural que é curtida e acabada de forma a originar o couro. <sup>[8]</sup> O couro é um material natural imputrescível, muito utilizado nas indústrias do calçado, estofos e vestuário. O couro de bovino é o mais utilizado, devido a ser o mais abundante no mercado e apresentar um preço mais baixo. <sup>[9]</sup>



Figura 1.3- Exemplos de utilização do couro

### 1.2.1. Sector dos curtumes em Portugal

O sector dos curtumes tem sofrido uma evolução muito grande ao longo das últimas duas décadas. Contribuindo para isso a mudança de posicionamento das empresas no mercado dos segmentos baixo-médio para os segmentos médio e médio-alto, e a evolução em termos tecnológicos.

A pele é um bem altamente transaccionável, com uma exportação directa de aproximadamente 30% e indirecta através da incorporação da pele em produtos nacionais com elevado grau de exportação, como é o caso do calçado, que exporta cerca de 70% da produção.

Segundo dados recolhidos pelo CTIC e pela Associação das Indústrias de Curtumes (APIC), o sector é composto por cerca de 70 empresas, na sua totalidade PME's (pequenas e médias empresas), 60 das quais no concelho de Alcanena, onde trabalham cerca de 2000 pessoas do total de 2500 postos de trabalho directos gerados por esta indústria em Portugal. O volume de negócios do sector ronda os 200 milhões de euros ao ano e cerca de 32% da produção é para exportação. <sup>[10]</sup>

### 1.2.2. Processo de transformação das peles

O processo produtivo da indústria de curtumes encontra-se frequentemente dividido em quatro fases que agrupam as diferentes operações químicas, físicas e mecânicas que a pele sofre durante todo o processo de curtume.

Numa primeira fase, a pele é conservada e armazenada de forma a impedir o processo de decomposição desta. Para tal, a pele é empilhada com camadas alternadas de pele e sal provocando assim a desidratação da pele e aumentando a resistência desta aos microrganismos. As peles são classificadas em função do seu peso e do tipo de couro que irá ser produzido. <sup>[8][11]</sup>



Figura 1.4- Separação, pesagem e montagem dos lotes de peles para início do seu processamento. <sup>[11]</sup>

Na fase da ribeira a pele sofre uma sequência de operações de forma a prepará-la para a etapa do curtume. São operações de natureza química (em meio aquoso) e operações mecânicas. Numa primeira fase, no molho, elimina-se o sal utilizado na conservação e repõe-se o teor de água que a pele tinha após a esfola, para então se proceder ao caleiro com o objectivo de remover o pêlo e relaxar a estrutura da pele. Segue-se a descarna, operação na qual são eliminados mecanicamente os resíduos dos tecidos adiposos ainda presentes no couro, a raspa tripa. Após a descarna, a pele pode ser dividida em duas camadas mais ou menos espessas, tendo em conta a espessura final pretendida. A camada que se encontra em contacto com a carne (camada inferior) designa-se de *croute* e a camada superior é a pele propriamente dita cuja subcamada superficial se designa por flor. <sup>[8][11]</sup>



Figura 1.5- Grupo de fulões - operação de carga de peles para processamento <sup>[11]</sup>

Na fase do curtume, após tratamento prévio com cloreto de sódio a fim de evitar um inchamento ácido, a pele é acidificada com ácidos de forma a criar condições para que os agentes de curtume possam ser utilizados. Os agentes de curtume podem ser vegetais, sintéticos ou minerais. O curtume mineral com sal de crómio na forma trivalente é o processo mais utilizado mundialmente, por ter um tempo curto de processo e pela qualidade que confere aos couros. Porém, este curtume tem um impacto ambiental muito negativo. No final do curtume, a pele é denominada de *wet-blue* por apresentar uma cor azulada.

Após o curtume a pele é escorrida e a espessura da pele é acertada por divisão e rebaixamento da parte interior da pele utilizando lâminas helicoidais. Desta operação resulta uma quantidade significativa de resíduos designados por raspas azuis (no caso de curtume com crómio).<sup>[8][11]</sup>



Figura 1.6- Máquina de dividir em *wet-blue*<sup>[11]</sup>

Segue-se o recurtume, tingimento e engorduramento, processos realizados em meio aquoso em que as peles são recurtidas com extractos vegetais e resinas, tingidas com corantes e engorduradas com óleos vegetais, animais ou minerais. Posteriormente, as peles são sujeitas a um processo de secagem e a operações mecânicas como o amaciamento e aparação. Por fim, as peles são acabadas através de diversas operações mecânicas: lixagem, pulverização de composições de acabamento, prensagem e lustragem, entre outras, de forma a conferir as propriedades finais desejadas e eliminar defeitos ainda existentes. Os acabamentos conferem a aparência final da pele como, por exemplo, a cor superficial, o brilho, resistências e diversos efeitos. As peles são então medidas e classificadas para serem colocadas em comercialização.<sup>[8]</sup>

[11]

Na Figura 1.7 encontra-se descrito em resumo o processo de curtume que a pele de bovino sofre desde que é inicialmente recebida e armazenada até aos acabamentos finais.

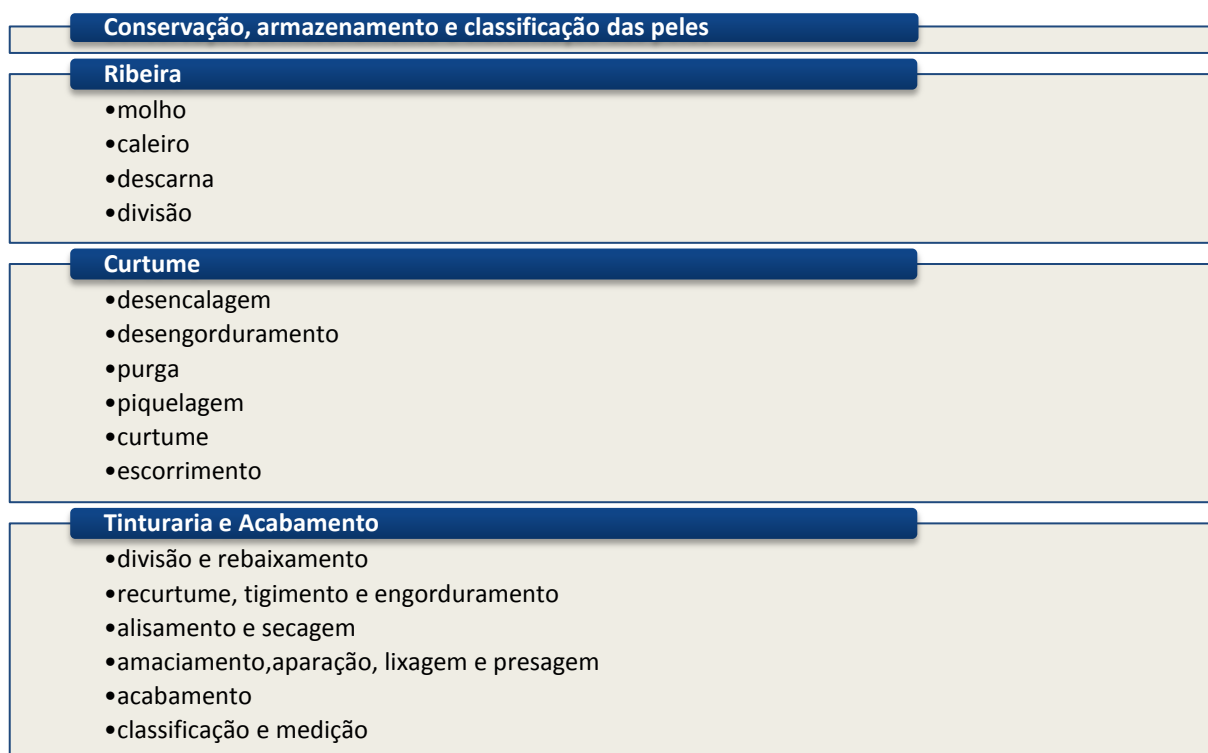


Figura 1.7- Esquema representativo do processo produtivo de couro, típico para pele de bovino <sup>[12]</sup>

### **Recurtume, tinturaria e engorduramento:**

Neutralização e recurtume - A neutralização consiste na eliminação dos ácidos contidos na pele; as peles curtidas com crómio apresentam geralmente um valor de pH entre 3,5-4,0 que deve ser ajustado para valores que permitam os tratamentos posteriores de que normalmente estão entre 4,5 a 6,0. Na neutralização os produtos mais usados são o bicarbonato de sódio e o formiato de sódio. Por sua vez, o recurtume tem como objectivo conferir ao couro determinadas características, dependendo do artigo a fabricar, podendo ser utilizados produtos muito diversos, com finalidades técnicas muito específicas, sendo os mais usados os extractos vegetais, taninos naturais ou sintéticos, resinas diversas, aldeídos, sais minerais, etc. <sup>[9]</sup>

Tingimento - O tingimento confere à pele a cor utilizando para tal corantes apropriados. Estes são de composição química bastante variada, mas podem ser definidos genericamente substâncias orgânicas naturais ou sintéticas, solúveis em meio ácido, básico ou neutro. Os corantes para se fixarem à pele necessitam de uma adição de ácido, sendo normalmente utilizado o ácido fórmico. <sup>[9]</sup>

Engorduramento – A finalidade do engorduramento consiste em manter as fibras da pele separadas e lubrificadas. Este processo permite que as peles, ao secarem, fiquem com a flor lisa e fina e com um tacto suave e flexível afectando significativamente as resistências mecânicas do couro. <sup>[13] [14]</sup> Os produtos utilizados são gorduras e óleos, que podem ser de origem animal, vegetal, mineral, ou sintéticos e que existem no mercado no estado puro ou em misturas.

As quantidades utilizadas dependem muito do artigo a obter, assim como das operações que a pele sofreu anteriormente, do tipo de pele, da sua espessura e das gorduras utilizadas. <sup>[9]</sup><sup>[15]</sup>

Nesta operação são evidentes dois fenómenos distintos, a penetração que é considerado um fenómeno físico e a fixação na qual intervêm reacções químicas.

- Penetração – A emulsão dos engordurantes penetra na pele através dos espaços interfibrilares. A penetração dá-se graças a acção mecânica do fulão ajudada por fenómenos de tensão superficial, capilaridade e absorção.

- Fixação – O ponto isoeléctrico do couro depende do tipo de curtume que sofreu. Por exemplo quando o pH é inferior ao ponto isoeléctrico, o couro comporta-se como catiónico e fixa os produtos aniónicos. Se por outro lado, o pH for superior acontece o contrário.

A gordura pode ter natureza catiónica, aniónica ou não-iónica, dependendo do tratamento a que foi submetida ou do tipo de emulsionante que tenha sido incorporado. <sup>[5]</sup>

O processo de engorduramento tem uma elevada importância na qualidade final do couro, e tem influência em várias propriedades organolépticas e físicas do couro:

- Maciez – Este efeito consegue-se quando o agente de engorduramento se distribui de uma forma uniforme em toda a superfície da pele;

- Firmeza da flor – Excessiva maciez numa pele de maior espessura tende a originar uma flor solta;

- Toque - O toque é um efeito muito subjectivo; normalmente pretende-se um toque quente e sedoso;

- Tingimento – A intensidade do tingimento é conseguida geralmente através de uma maior fixação de óleos na superfície da pele. Por exemplo, agentes de engorduramento com emulsões mais estáveis têm uma maior penetração e proporcionam tingimentos mais claros mas, por outro lado, são mais uniformes;

- Absorção de água – É um factor de extrema importância quer no processamento da pele quer no produto final. Couros muito higroscópicos absorvem grandes quantidades de água no acondicionamento o que leva ao seu endurecimento. Por outro lado, uma baixa absorção de água traz problemas ao nível da fixação do acabamento;

- Resistência – Os agentes de engorduramento aumentam a resistência dos couros ao rasgamento mas nem todos da mesma forma;

- Comportamento em relação a luz e ao calor – A maioria dos agentes de engorduramento são muito sensíveis e amarelecem quando sujeitos à luz e ao calor;

- Biodegradabilidade – Este é um ponto de extrema importância hoje em dia já que as leis de protecção do meio ambiente são cada vez mais rigorosas;

- Toxicidade – Os agentes de engorduramento devem ser livres de substâncias que contêm cloro que podem produzir no tratamento biológico das águas residuais produtos tóxicos. <sup>[16]</sup>

Existem vários tipos de agentes de engorduramento que podem ser classificados consoante a sua origem e/ou finalidade:

- Naturais - São os óleos animais e vegetais sulfatados ou sulfitados;
- Sintéticos - As parafinas cloradas, sulfocloradas, óleos minerais, oleofinas, etc;
- Produtos de acabamento - Emulsões de ceras. <sup>[17]</sup>

### 1.3. Impacto ambiental

Os aspectos ambientais têm uma elevada importância na tomada de decisões ao nível industrial, assim como outros factores como, por exemplo, a qualidade do produto final, a optimização do processo e a qualificação dos recursos humanos.

A política industrial tem, hoje em dia, uma crescente preocupação com as questões ambientais, e a indústria de curtumes não é excepção procurando um desenvolvimento sustentável desta actividade. Embora utilize um subproduto da indústria das carnes, resolvendo assim um problema ambiental desta, a indústria de curtumes tem um impacto ambiental significativo nomeadamente ao nível dos efluentes líquidos e dos resíduos sólidos.

Em 1980, a indústria de curtumes foi pioneira em Portugal ao fundar a primeira associação de utilizadores do país de um sistema conjunto para recolha e tratamento das águas residuais e domésticas e resíduos sólidos industriais, denominado Sistema de Alcanena. <sup>[1]</sup>

Os resíduos provenientes da indústria de curtumes podem ser divididos em três grupos como representado na Figura 1.8:

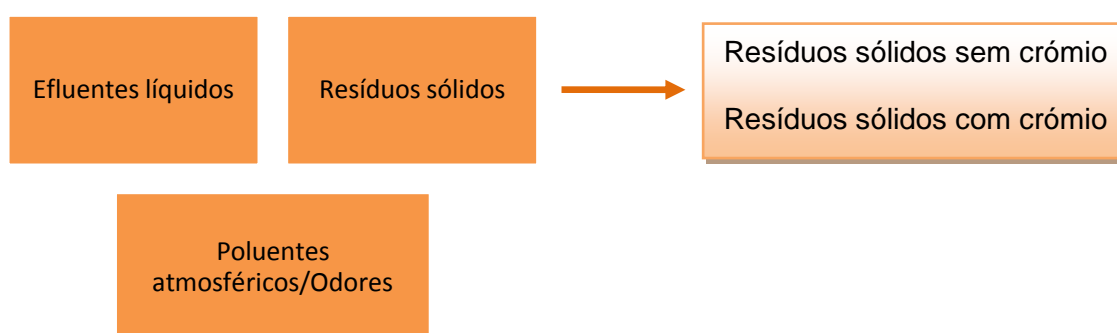


Figura 1.8- Representação sob a forma de diagrama dos principais resíduos gerados pela indústria dos curtumes <sup>[18]</sup>

A indústria de curtumes produz cerca de 200 kg de couro por cada tonelada de pele que é processada, ou seja, apenas vinte por cento da pele bruta resulta no produto acabado. Em termos globais a carga poluente associada ao processo produtivo descrito, apresenta-se no diagrama da Figura 1.9. <sup>[18][19]</sup>

1 Tonelada de pele bruta

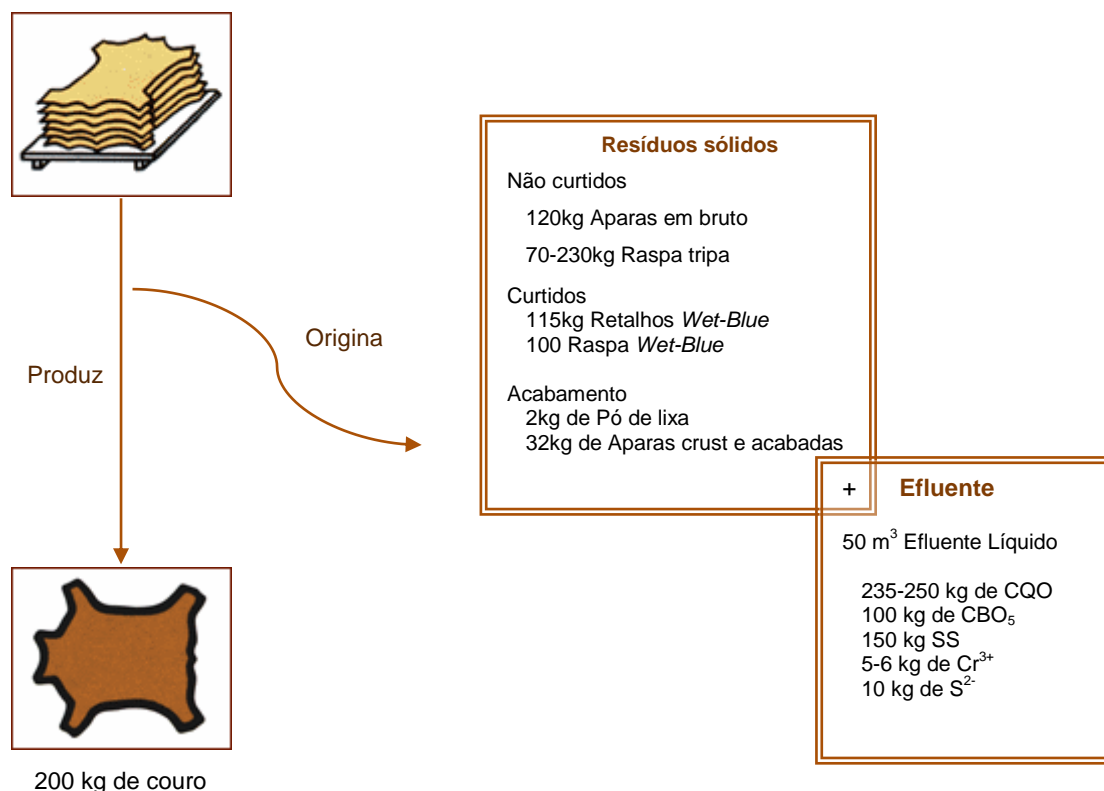


Figura 1.9 - Carga poluente relativa ao processo produtivo do couro [18] [19]

As emissões dos curtumes são normalmente compostos voláteis gerados nas várias operações dos curtumes, que causam odores, por vezes perceptíveis fora dos limites destas indústrias e até problemas de saúde ocupacional, dependendo das instalações e dos procedimentos operacionais da indústria de curtumes. [11]

A gestão correcta de fluxos de água é crucial neste sector pois a indústria de curtumes é altamente consumidora de água. Os efluentes gerados são complexos e com cargas orgânicas e inorgânicas elevadas e são por isso o principal problema ambiental deste sector. [8] No tratamento convencional dos efluentes é originada uma lama que pode ser o ponto de partida para a obtenção de energia. A partir da digestão das lamas pode ser recuperado o biogás (mistura gasosa de dióxido de carbono e metano), pela decomposição anaeróbia da matéria orgânica. [20]

O destino dos resíduos sólidos segue normalmente uma das seguintes alternativas:

- Deposição em aterro sanitário, desde que haja o cumprimento dos limites de lixiviação;
- Valorização por vários processos, não muito praticada em Portugal. [21]

Os resíduos sólidos não curtidos são uma fonte tradicional de proteína. Estes resíduos são normalmente aproveitados para a produção de gelatina, cola, óleos e hidrolisado. Os resíduos curtidos com crómio em particular a raspa *wet-blue* após a recuperação do crómio é uma fonte de hidrolisado proteico. [20] [21] [22]



## 2. Valorização da raspa tripa

As raspas podem ser tratadas por compostagem para a obtenção de fertilizantes, por digestão anaeróbia para produção de energia e podem ser uma fonte de gordura e hidrolisado proteico por hidrólise. [23] [24] [25] [26]

### 2.1. A raspa tripa

A raspa tripa é um resíduo sólido sem crómio produzido no processo de curtume na fase da ribeira, mais precisamente na operação mecânica da descarna.

Fleshing machine – operating principle

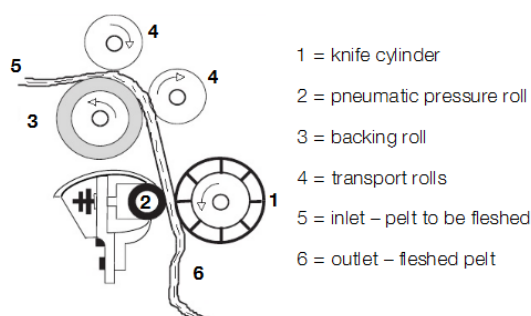


Figura 2.1- Representação esquemática da operação de descarna [6]

A hidrólise da raspa por tratamento térmico necessita de temperaturas elevadas o que a torna um tratamento dispendioso. O tratamento enzimático apresenta vantagens pois permite trabalhar a temperaturas baixas e por períodos de tempo mais curtos. [25] As enzimas, catalisadores biológicos, são usadas quando se pretende acelerar um processo. Estas proteínas de elevado peso molecular são produzidas por células vivas e podem ser de origem animal, vegetal, ou podem ser derivadas de culturas de bactérias ou fungos. [27]

Do processo de hidrólise da raspa tripa resultam três fases:

- Fase sólida superior - Gordura
- Fase intermédia líquida - Hidrolisado proteico
- Fase inferior sólida - Resíduo sólido

Os lípidos são nutrientes insolúveis em água e solúveis na maioria dos solventes orgânicos. [28] A sua consistência varia, à temperatura ambiente, podendo ser líquida ou sólida e daí advém a sua designação de óleos ou gorduras, respectivamente. Apesar disso, o termo gordura é usualmente aplicado indistintamente a ambos em linguagem corrente. [29]

Desde que as gorduras naturais são de interesse para nós são principalmente os triglicerídeos, a sua natureza é determinada pelos ácidos gordos que o constituem. Praticamente todos os ácidos gordos naturais têm um número par de átomos de carbono as cadeias são usualmente representadas sob a forma de C-X em que X representa o número de carbonos presente na cadeia do ácido gordo. <sup>[30]</sup>

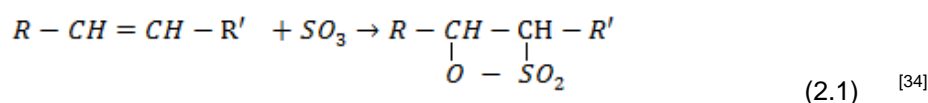
As cadeias curtas de ácidos gordos, C-6, C-8 e C-10 são encontradas nos óleos de coco e de palma, na gordura do leite e noutros óleos suaves. As categorias de ácidos gordos saturados de C-16 e C-18 são comuns nas gorduras animais e em algumas gorduras vegetais. Os ácidos gordos na categoria C-24 e C-25 encontram-se nas ceras naturais, como por exemplo a cera de carnaúba e de abelha. <sup>[30] [31] [32]</sup>

Nos óleos e gorduras são analisados parâmetros como os índices de acidez e de saponificação e o número de iodo que fornecem a sua caracterização. O conhecimento da composição dos ácidos gordos destes compostos pode ser averiguado por cromatografia gasosa. <sup>[33]</sup>

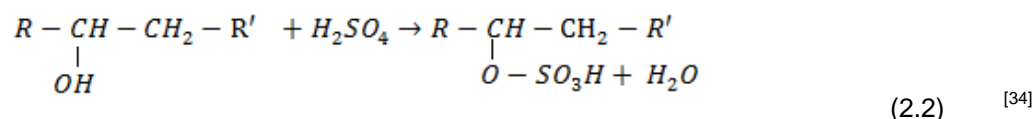
## 2.2. Óleos

Os óleos, dependendo do processo pelo qual são obtidos, podem ser designados de sulfonados, sulfatados e sulfitados. <sup>[34]</sup>

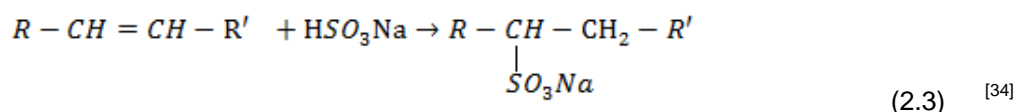
A sulfonação é realizada pela acção do ácido sulfúrico sobre uma gordura saturada ou insaturada. Esta ocorre quando o trióxido de enxofre é introduzido no composto orgânico através da formação de uma ligação carbono-enxofre. A sua principal característica é a formação de compostos estáveis. <sup>[34] [35]</sup>



Na generalidade, a sulfatação é efectuada pela acção do ácido sulfúrico sobre uma gordura insaturada ou sobre um álcool; é uma reacção exotérmica. Os produtos sulfatados apenas são estáveis quando neutralizados. <sup>[34] [35]</sup>



Os óleos sulfitados são assim designados pelo facto de serem obtidos pela acção do bissulfito sobre uma gordura insaturada. <sup>[34] [35]</sup>



Em linguagem corrente, diz-se que um óleo é fortemente, moderadamente ou levemente sulfonado ou sulfatado de acordo com sua percentagem de SO<sub>3</sub> combinado que varia dentro de limites relativamente estreitos. Em todos os casos, continua a ser bastante baixa. Na Tabela 2.1 são apresentados os níveis de SO<sub>3</sub> combinado geralmente aceites para a classificação de óleos sulfonados e sulfatados. <sup>[31] [34]</sup>

Tabela 2.1- Denominação dos óleos segundo o seu teor de SO<sub>3</sub> combinado

Óleo	SO <sub>3</sub> combinado (%)
Levemente sulfatado/sulfonado	0,8 - 2
Moderadamente sulfatado/sulfonado	2 - 3
Fortemente sulfatado/sulfonado	> 3

### 2.3. Hidrolisado proteico e seus derivados

O hidrolisado proteico é uma mistura de polipeptídeos com diferentes pesos moleculares, com potenciais aplicações em diversos sectores industriais. Entre estes, pode-se citar aplicações diversas como a produção de gelatina, cosméticos, produtos agrícolas e adesivos. <sup>[21]</sup> O hidrolisado de origem animal pode ser comercializado na forma de líquido ou em pó como ilustrado na Figura 2.2. <sup>[36]</sup>

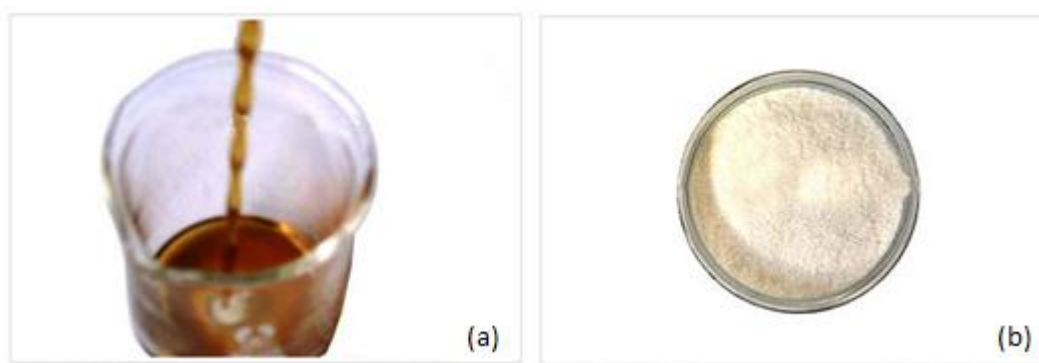


Figura 2.2- Hidrolisado proteico comercializado de origem animal, (a) - líquido e (b) - em pó <sup>[36]</sup>

Os hidrolisados proteicos podem ser obtidos através da hidrólise de proteínas, em condições extremas de pH, a temperaturas elevadas ou na presença de enzimas proteolíticas. [25]

No que diz respeito à aplicação do hidrolisado proteico na indústria de couro existem algumas alternativas das quais se destaca: a preparação de *acrilo-proteicos*, agentes de recurtume (copolímero obtido a partir da síntese do hidrolisado com ácido acrílico) e a utilização directa de hidrolisados proteicos nos processos de pós-curtume. Outra possibilidade é a utilização de glutaraldeído para formar produtos de condensação com o hidrolisado que se podem designar por *gluproteicos*. [21] O glutaraldeído é um dialdeído saturado cuja fórmula é  $C_5H_8O_2$  e geralmente apresenta-se sob a forma líquida. [37] O glutaraldeído é conhecido como aglutinador de proteínas há mais de 40 anos. [38] O hidrolisado proteico é quimicamente modificado com a incorporação de glutaraldeído, visto que, o glutaraldeído mesmo em baixas concentrações forma ligações intermoleculares, que evidenciam a mudança da distribuição do peso molecular para valores mais elevados. [38] [39]

Os *fillers* são produtos proteicos modificados que conferem ao couro um maior enchimento. [40] A quantidade de *filler* a ser usada deve ser proporcional ao enchimento desejado para o artigo final mas geralmente recomenda-se o uso de 3 a 6% sobre o peso da pele *wet-blue* rebaixada. [41]

A obtenção de gordura e hidrolisado proteico a partir da raspa tripa gera a possibilidade de preparação de óleos e produtos de recurtume no sentido da sua aplicação no recurtume e engorduramento da pele *wet-blue*.

A avaliação da aplicação dos referidos produtos pode ser efectuada pela verificação das suas propriedades organolépticas como a firmeza da flor e o toque, pelas resistências físico mecânicas da pele e pela avaliação da cor.

## 2.4. Testes físico-mecânicos

O desempenho de produtos empregues nas etapas de recurtume, e engorduramento podem ser avaliados pela realização de testes físico-mecânicos que permitem caracterizar as peles. Consistem em ensaios de resistência da flor à extensão pelo método do Lastómetro determinando assim o alongamento e a carga da flor na rotura. E o método de Baumann para determinar a resistência ao rasgo sendo testado quer o sentido longitudinal quer o sentido transversal do couro e é determinada a carga de rotura média. Dependendo do rebaixamento a que a pele é sujeita, esta terá valores de referência diferentes.

Na Tabela 2.2 são enunciados os valores universais aceites nos testes físico-mecânicos como referência da qualidade da pele para aplicação em calçado.

Tabela 2.2- Valores de referência dos testes físico-mecânicos

R.H (mm)	Resistência da flor à extensão		Resistência ao Rasgo
	Alongamento da flor na rotura (mm)	Carga de rotura da flor (N)	Carga média de rotura (N)
1,2	7	200	35 / 50 *
1,8	7	200	120

\* referência para sapato com forro/referência para sapato sem forro

## 2.5. Colorimetria

Entende-se como termo cor uma impressão sensorial, captada pelo olho e conduzida por vias nervosas ao cérebro. A cor é uma impressão subjectiva e apresenta variações relativamente grandes entre os seres humanos. [42]

A colorimetria é a ciência da medição da cor. Através da colorimetria é possível objectivar e expressar quantitativamente a impressão sensorial “cor”. Esta objectivação é possível desde que se trabalhe com valores normalizados quanto às fontes luminosas, geometrias de observação e sensibilidade média do olho humano. Os primeiros programas de cálculos colorimétricos foram desenvolvidos primordialmente por físicos especializados nas empresas produtoras de corantes, possibilitando dessa maneira, por exemplo, um controlo de qualidade objectivo ou um cálculo automático de uma receita. [42]

O sistema CIELAB proporciona uma representação tridimensional para a percepção do estímulo de cores. Se dois pontos no espaço representando dois estímulos são coincidentes, então a diferença de cores entre os dois estímulos é zero. Conforme aumenta a distância entre os dois pontos no espaço é razoável assumir que a diferença de cor percebida entre os estímulos representa aumentos correspondentes. Uma medida da diferença na cor entre dois estímulos é, portanto, a distância euclidiana  $\Delta E$  entre os dois pontos no espaço tridimensional. [6] [42]

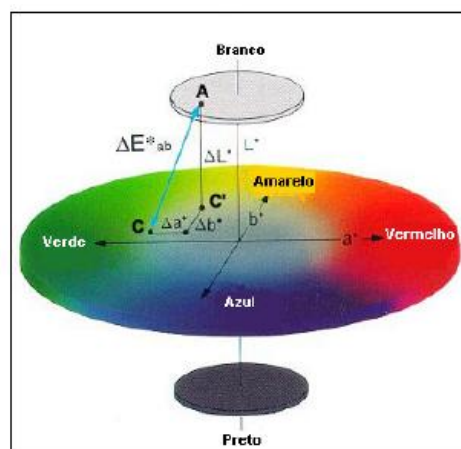


Figura 2.3- Diagrama de cálculo de  $\Delta E$  no diagrama CIELAB [43]

Diferença de cor total ( $\Delta E^*$ ):

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

$$\text{em que: } \Delta L = L_E - L_P; \Delta a = a_E - a_P \text{ e } \Delta b = b_E - b_P \quad (2.6) \quad [44]$$

$E$  – coordenadas do tingimento do ensaio e  $P$  – coordenadas do tingimento padrão

A luminosidade ( $L^*$ ) é o atributo da percepção visual da cor onde uma área pode emitir mais ou menos luz (grau de claro). É numerada de 0 a 100, onde a cor preto corresponde ao 0, 100 ao branco e 50 é cinza. As coordenadas  $a^*$  e  $b^*$  indicam a direcção da cor onde os valores positivos de  $a^*$  indicam a cor vermelha e os valores positivos de  $b^*$  indicam a cor amarela. Os valores negativos de  $a^*$  indicam cor verde e os valores negativos de  $b^*$  cor azul. O centro não tem cor. As coordenadas do sistema CIELAB são caracterizadas por apresentarem um asterisco a fim de as distinguir de outros sistemas que usam as mesmas letras. [42] [44]

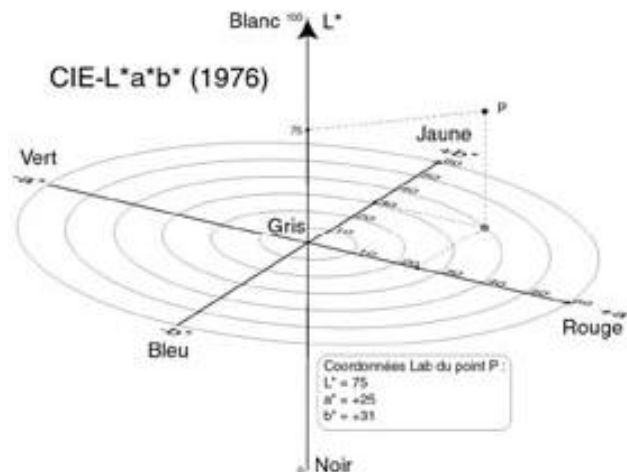


Figura 2.4- Representação colorimétrica de um ponto (P) no espaço de cor CIELAB. [45]

A tonalidade ( $h$ ) é uma propriedade de percepção visual onde uma cor é percebida como vermelha, amarela, verde, azul, púrpura, etc. Os brancos, pretos e cinzas puros não possuem tonalidade nem saturação.

O atributo saturação, vivacidade, indica o grau de pureza ( $c$ ) da cor quanto maior o grau de pureza da cor mais saturada é a cor. [42]

### 3. Material e métodos

Neste capítulo são descritos os procedimentos e um resumo dos ensaios efectuados na realização deste trabalho.

#### 3.1. Caracterização da raspa tripa de bovino

A raspa tripa de bovino nacional, fornecida pelo CTIC já triturada, foi caracterizada no que diz respeito à humidade, matéria mineral, teor de gordura e teor de proteína. Estes procedimentos foram efectuados segundo o *Standart Methods of the Examination of Water and Wastewater*<sup>[46]</sup> (ver no anexo A, A.1 a A.4). Na Figura 3.1 é possível observar o aspecto da raspa tripa triturada.



Figura 3.1- Imagem da raspa tripa de bovino triturada

#### 3.2. Obtenção de gordura

A gordura foi obtida por hidrólise térmica e/ou enzimática da raspa tripa de bovino. Foi analisado o efeito da quantidade de enzima (ERHA pH 3895 da TFL), da quantidade de água utilizada, do tempo e da temperatura na hidrólise da raspa.

Com a necessidade de quantificar os resultados dos ensaios de obtenção de gordura foi necessário o cálculo do rendimento de extracção de gordura. Este rendimento representa a razão entre a quantidade de gordura extraída e a quantidade de gordura existente na raspa tripa de bovino, em base seca.

$$Rendimento_{\text{extracção de gordura}}(\%) = \frac{\text{massa}_{F.S} \times \frac{T.G.F.S}{100}}{\text{massa}_{\text{raspa}} \times \left(1 - \frac{H}{100}\right) \times T.G.\text{raspa}} \times 100 \quad (3.1)$$

Este rendimento fornece-nos uma ideia da eficiência do processo de obtenção de gordura e, por outro lado, permite-nos comparar os diferentes processos, nomeadamente a variação de parâmetros como a temperatura, o tempo e as quantidades de enzima e de água empregues no processo de hidrólise.

Procedimento geral de hidrólise de raspa tripa:

Em matrizes de 250 mL foram colocados 50 gramas de raspa com uma certa quantidade de banho relativamente à quantidade de raspa utilizada. Foram também colocadas diferentes quantidades de enzima nos matrizes, e estes foram colocados num banho termoestático com agitação por um determinado período de tempo a uma determinada temperatura. No final da hidrólise deixou-se a mistura a arrefecer e decantar até ao dia seguinte para a separação das três fases. A maior parte da fase superior, fase sólida gordurosa, foi separada com o auxílio de uma espátula. A restante mistura foi centrifugada e foi então possível separar o resíduo sólido do hidrolisado contendo ainda alguma fase gordurosa. O hidrolisado foi filtrado e foi possível recuperar no filtro a fase gordurosa que estava misturada com o hidrolisado. A fase superior e o resíduo sólido resultantes foram colocados a secar a 104°C na estufa até peso constante e pesados. O hidrolisado resultante foi também pesado. Na fase gordurosa total obtida seca foi determinado o teor de gordura através de uma extracção sólido-líquido (ver anexo A.3).

Avaliação do efeito da enzima na hidrólise da raspa:

O procedimento de obtenção de gordura foi o descrito anteriormente em que foram utilizadas diferentes quantidades de enzima nos ensaios desde 0,25 % de enzima até 2 % de enzima (percentagem calculada relativamente à massa de raspa tripa utilizada), e os matrizes foram colocados num banho termoestático à temperatura fixa de 60°C e com uma agitação de 270 rotações por minuto. Na Tabela 3.1 está representado um resumo dos ensaios efectuados em que se variou a percentagem de enzima para um tempo de hidrólise de 6 horas.

Tabela 3.1- Ensaios efectuados no estudo do efeito da enzima

Ensaio	Massa de raspa (g)	Água (%)	Enzima (%)	Temperatura (°C)	Tempo (h)
1	50	100	0,25	60	6
2			0,50		
3			0,75		
4			1,00		
5			2,00		

Os ensaios representados na Tabela 3.1 foram repetidos para os tempos de hidrólise de 2 e 4 horas.

Avaliação do efeito da quantidade de água utilizada na hidrólise da raspa:

Neste estudo foram efectuados ensaios com quantidades de água que variaram desde 0% até 150% (percentagem calculada relativamente à massa de raspa utilizada) para um tempo de hidrólise de 6 horas, sem enzima, num banho termoestático com uma agitação de 75 U/min (oscilações por minuto). Na Tabela 3.2 está representado um resumo dos ensaios efectuados em que se variou a percentagem de água utilizada para um tempo de hidrólise de 6 horas.

Tabela 3.2 - Ensaios efectuados no estudo do efeito da percentagem de água na hidrólise da raspa

Ensaio	Massa de raspa (g)	Água (%)	Enzima (%)	Temperatura (°C)	Tempo (h)
6	50	0	0	60	6
7		50			
8		100			
9		150			

Os ensaios representados na Tabela 3.2 foram também realizados para as temperaturas de 70, 80 e 90°C.

Avaliação do efeito do tempo na hidrólise da raspa:

Foram efectuados ensaios sem enzima com uma percentagem de água de 100% e os tempos de hidrólise estudados foram de 2, 4 e 6 horas. Estes ensaios foram realizados num banho termoestático com uma agitação de 75 U/min. Na Tabela 3.3 está representado um resumo dos ensaios efectuados em que se variou a tempo de hidrólise da raspa.

Tabela 3.3- Ensaios efectuados em que se variou o tempo de hidrólise

Ensaio	Massa de raspa (g)	Água (%)	Enzima (%)	Temperatura (°C)	Tempo (h)
10	50	100	0	60	2
11					4
12					6

Repetiram-se os ensaios que se encontram representados na Tabela 3.3 para as temperaturas de 70, 80 e 90°C.

Reprodução dos melhores resultados num reactor:

Foi necessário efectuar ensaios em maior escala para obter uma quantidade de gordura e hidrolisado suficiente para a sua utilização na preparação de produtos para o tratamento da pele *wet-blue*. Analisando os resultados obtidos nos estudos realizados anteriormente decidiu-se repetir os ensaios nos quais se obtiveram os melhores resultados. Foram então efectuados dois ensaios, um a 60°C durante 4 horas com 2% de enzima e outro a 90°C

durante 4 horas sem enzima e com agitação como enunciado na Tabela 3.4. Utilizou-se 300 gramas de raspa tripa em cada um destes ensaios e uma quantidade de água de 100% relativamente a quantidade de raspa utilizada. Optou-se por esta quantidade de água pois era aquela que permitia uma melhor separação das fases formadas. O reactor agitado utilizado nestes ensaios foi o 5100 da PARR e está representado na Figura 3.2.



Figura 3.2- Reactor 5100 da PARR

Tabela 3.4- Descrição dos ensaios realizados no reactor

Ensaio	Massa de raspa (g)	Água (%)	Enzima (%)	Tempo (h)	Temperatura (°C)
A	300	100	2	4	60
B			0		90

### 3.3. Produção de óleos

Neste trabalho foram produzidos óleos sulfatados com a gordura proveniente dos ensaios de hidrólise efectuados no reactor. Juntou-se a gordura dos dois ensaios e esta foi refinada utilizando hexano como solvente, e por fim foi caracterizada. Determinaram-se então os índices de acidez e de saponificação, e o número de iodo na gordura (ver anexo A, de A5 até A7).

#### 3.3.1. Produção de óleos sulfatados

Com a gordura refinada procedeu-se à sulfatação pela adição lenta de ácido sulfúrico, durante aproximadamente 1 hora, com arrefecimento quando necessário de forma a manter a temperatura abaixo dos 50°C. Deixou-se em repouso durante 2 horas e ao fim desse tempo neutralizou-se com soda cáustica até pH entre 5 e 6. Para finalizar efectuou-se uma lavagem com solução aquosa de cloreto de sódio a 10% para promover uma melhor separação de fases. O processo utilizado para a produção de óleos sulfatados é descrito na Figura 3.3 na forma de um fluxograma.

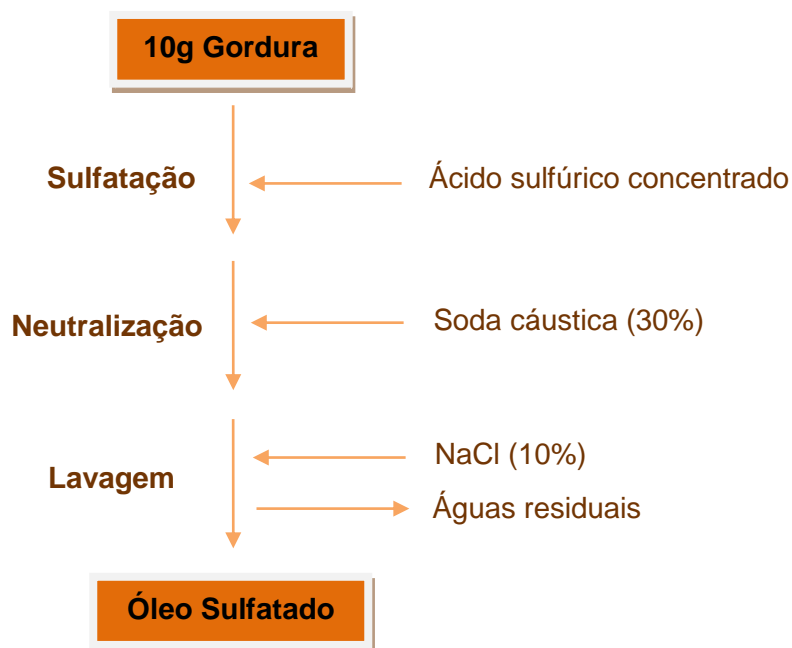


Figura 3.3- Esquema representativo das etapas de produção de um óleo sulfatado

Foram produzidos quatro óleos, óleo S1, S2, S3 e S4, nos quais se variou a quantidade de ácido sulfúrico adicionada, 1, 2, 3 e 4 gramas, respectivamente, ver Tabela 3.5.

Tabela 3.5- Valores de massas de gordura, ácido sulfúrico e de solução de hidróxido de sódio utilizadas na produção dos óleos sulfatados

Óleos	Massa de gordura (g)	Massa de H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> (g)	Massa de NaOH 30% (g)
S1	10,1678	1,0050	2,5186
S2	10,3452	2,0050	5,0580
S3	10,4444	3,0083	7,5390
S4	10,2597	4,0543	10,0377

Os óleos sulfatados foram caracterizados no que diz respeito aos índices de acidez e de saponificação, número de iodo e na percentagem de SO<sub>3</sub> combinado (ver anexo A, de A5-A8).

### 3.3.2. Produção de óleos sulfitados

Ocasionalmente foi recebida uma gordura obtida da empresa José Reis Marques por digestão térmica de raspa tripa. Esta gordura foi caracterizada e avaliou-se a sua aplicação na produção de óleos sulfitados. Caracterizou-se a gordura no que diz respeito à humidade, matéria mineral e orgânica, teor de gordura, proteína, índice de acidez, índice de saponificação e número de iodo. A composição dos ácidos gordos desta gordura foi averiguada por cromatografia gasosa pela empresa INDINOR.

Os óleos sulfitados foram produzidos adicionando, a cerca de 10 g de gordura, uma determinada quantidade de bissulfito de sódio e de água oxigenada. Aqueceu-se esta mistura a 80-85°C e deixou-se a esta temperatura durante 30 minutos. Na Tabela 3.6 estão representadas as condições em que os óleos sulfitados foram produzidos e a respectiva designação.

Tabela 3.6- Óleos sulfitados produzidos

Óleos	Gordura (g)	Bissulfito de sódio (%)	Bissulfito de sódio (g)	Água oxigenada (%)	Água oxigenada (g)	Tempo (minutos)	Temperatura (°C)
SIO	10,1036	40%	4,0526	----	-----	30	80-85
SI35	10,1157	35%	3,5325	5%	0,5020		
SI40	10,0893	40%	4,0259	5%	0,5456		
SI45	10,1891	45%	4,5282	5%	0,5065		

### 3.4. Valorização do hidrolisado proteico

Descrevem-se de seguida os procedimentos efectuados de forma a valorizar o hidrolisado proteico obtido no processo de hidrólise da raspa tripa de bovino. Inicialmente, o hidrolisado foi caracterizado, neutralizado e concentrado até 40% de sólidos totais. Posteriormente, com o hidrolisado a 40% de sólidos totais foram produzidos *gluproteicos* e *fillers*.

#### 3.4.1. Caracterização e concentração do hidrolisado

O hidrolisado proveniente dos ensaios de obtenção de gordura no reactor foi caracterizado no que diz respeito ao teor de sólidos totais, azoto kjeldahl, matéria mineral e orgânica. Este hidrolisado foi neutralizado até um pH 6 com ácido fórmico e posteriormente concentrado por evaporação até uma percentagem de sólidos totais de 40%. A equação 3.2 permite determinar o ponto final de evaporação, ou seja quando se deve parar a evaporação, de forma a obter no final um hidrolisado com aproximadamente 40% de sólidos totais.

$$m_{hidrolisado\ inicial} \times x_{sólidos\ inicial} = m_{hidrolisado\ final} \times x_{sólidos\ final} \leftrightarrow$$

$$\leftrightarrow m_{hidrolisado\ final} = \frac{m_{hidrolisado\ inicial} \times x_{inicial}}{x_{final}} \quad (3.2)$$

### 3.4.2. Preparação do *gluproteico*

O *gluproteico* foi preparado utilizando o hidrolisado proteico a 40% de sólidos totais e com diferentes quantidades de glutaraldeído (Drasil GL); variou-se a percentagem de glutaraldeído (relativa a massa de hidrolisado proteico concentrado utilizada) entre 11 e 100%. Os *gluproteicos* foram designados de GHPX em que X representa a percentagem de glutaraldeído com a qual foram produzidos. Após misturar o hidrolisado com o glutaraldeído deixou-se a agitar durante uma hora. Na Tabela 3.7 são descritas as quantidades de hidrolisado e glutaraldeído pesadas para a obtenção de cada um dos *gluproteicos*.

Tabela 3.7- Resumo das massas de hidrolisado a 40% de sólidos totais e de glutaraldeído utilizadas na preparação do *gluproteicos*

Ensaio	Massa de hidrolisado (40%) (g)	% de Glutaraldeído (%)	Massa de glutaraldeído (g)
GHP11	3,6004	11,5	0,4133
GHP34	3,7606	33,6	1,2630
GHP50	5,0147	50,0	2,5084
GHP100	4,0371	99,5	4,0174

### 3.4.3. Preparação de *fillers*

O hidrolisado proteico concentrado foi utilizado para a preparação de *fillers* por mistura com caulino e/ou farinha de trigo.

Foram preparados três *fillers*: um em que se adicionou ao hidrolisado proteico apenas caulino (A), outro em que se adicionou apenas farinha de trigo (B) e finalmente um em que utilizou caulino e farinha de trigo (C); na Tabela 3.8 estão representadas as proporções e massas de produtos utilizadas na sua preparação. É de salientar que foi necessário produzir um novo hidrolisado pois o utilizado nos ensaios anteriores já se tinha esgotado e como tal este hidrolisado foi também novamente neutralizado e caracterizado.

Tabela 3.8- - Proporções e massas de produtos utilizadas na preparação dos três *fillers*

Filler	Hidrolisado (40%) (g)		Caulino (g)		Farinha de trigo (g)	
	%	g	%	g	%	g
A	50%	4,0335	50%	4,0019	-----	-----
B	50%	4,0530	---	-----	50%	4,0029
C	50%	4,0431	25%	2,0322	25%	2,0024

### 3.5. Ensaios de recurtume e engorduramento

Para avaliar o desempenho dos produtos obtidos da valorização da raspa tripa de bovino, referidos anteriormente nos pontos 3.3 e 3.4, testaram-se dois processos de recurtume, tingimento e engorduramento, correspondentes a diferentes espessuras da pele em *wet-blue*, uma de 1,2 mm e outra de 1,8 mm. Na Figura 3.4 encontra-se a imagem do equipamento utilizado no processamento da pele, equipamento este denominado de fulão.



Figura 3.4- Equipamento utilizado no tratamento da pele (fulão)

Os processos padrão aplicados nas peles com espessura de 1,8 mm e 1,2 mm, incluindo produtos químicos e quantidades utilizadas, encontram-se ilustrados na Figura 3.5 e na Figura 3.6, respectivamente.

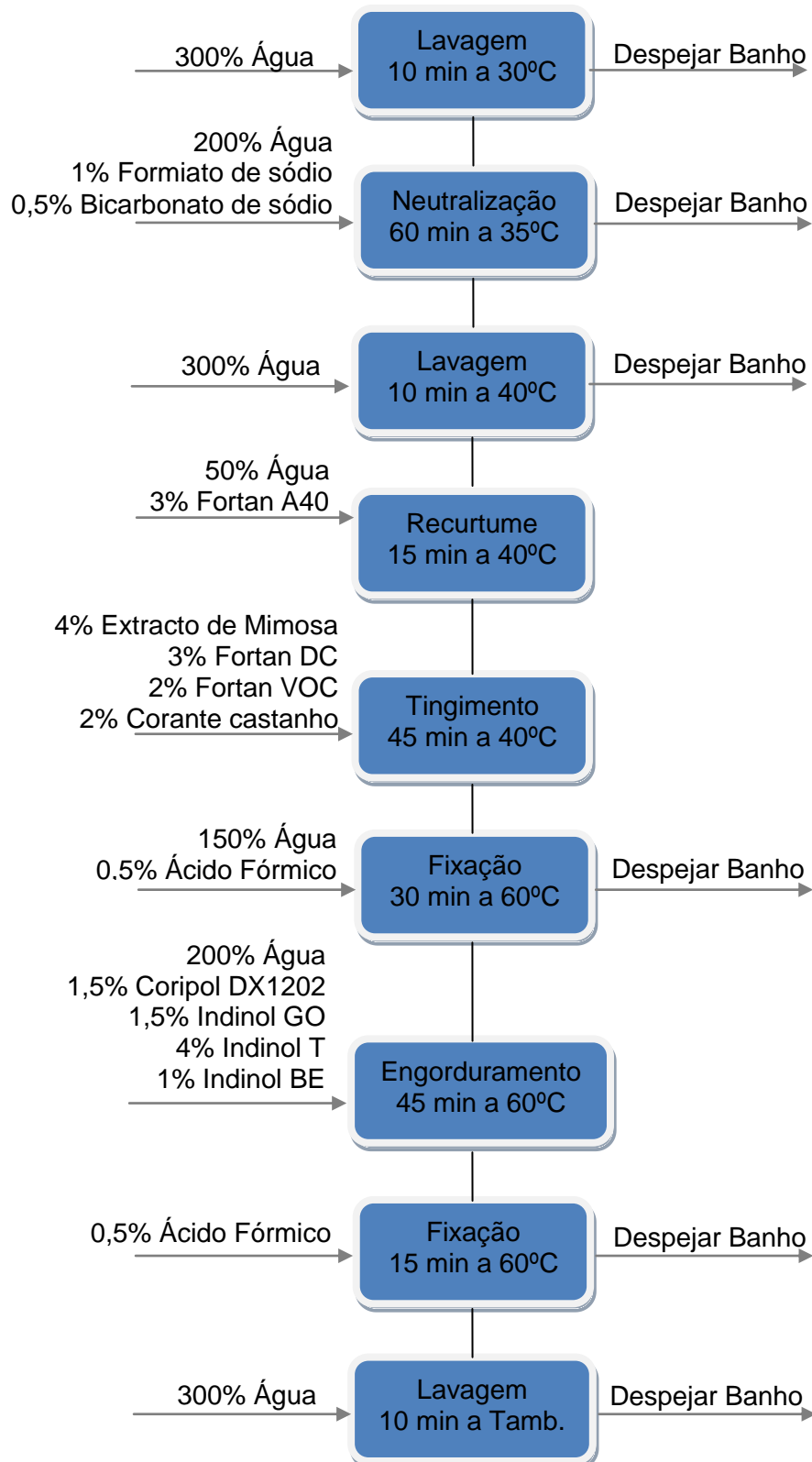


Figura 3.5- Processo padrão de recurtume para a pele com 1,8 mm de espessura

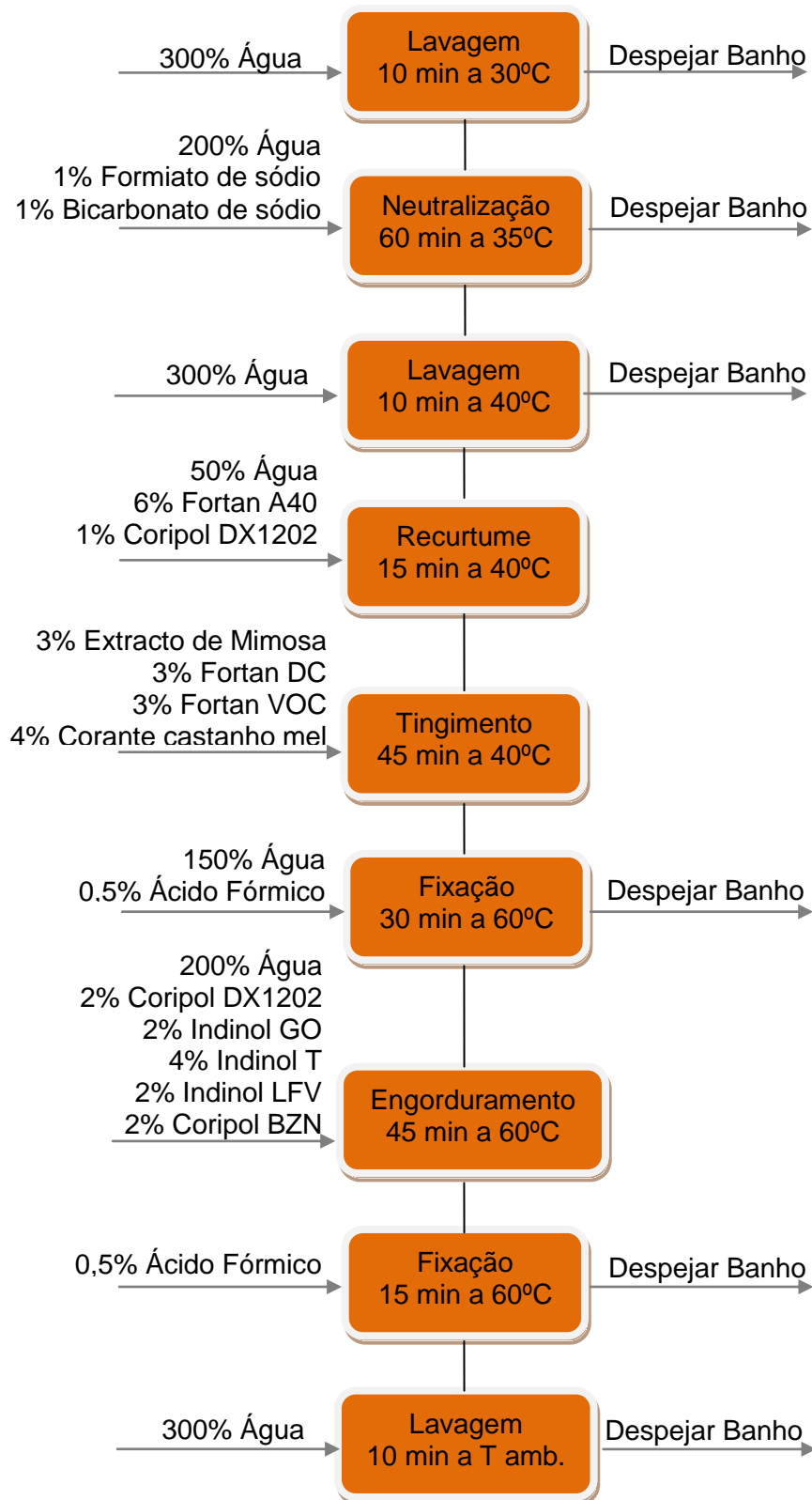


Figura 3.6- Processo padrão de recurtume para a pele com 1,2 mm de espessura

### 3.5.1. Utilização dos óleos, do hidrolisado e dos *gluproteicos*

A Tabela 3.9 e a Tabela 3.10 resumem os ensaios efectuados no sentido de testar os vários produtos desenvolvidos, ensaios esses em que se fez alterações aos processos padrão. Os óleos sulfatados produzidos substituíram o Indinol T, um óleo sintético sulfatado. O óleo sulfitado SI40 substituiu o Indinol LFV, mistura de óleos naturais e sintéticos oxidados e sulfitados. O hidrolisado proteico (40% de sólidos totais) substituiu o Fortan DC, resina de dicianodiamina. Os *gluproteicos* substituíram o Fortan A40, resina acrílica. Todos estes produtos de referência utilizados no processo padrão foram gentilmente cedidos pela empresa INDINOR - Indústrias Químicas, SA. Os procedimentos detalhados de cada ensaio podem ser visualizados no anexo D.

Tabela 3.9- Resumo dos ensaios de recurtume efectuados para a pele com uma espessura 1,8mm

Ensaio	Espessura da pele (mm)	Reagente Substituído	Produto Substituto
P	1,8	Ensaio padrão	
S1		4% Indinol T	4% Óleo S1
S2		4% Indinol T	4% Óleo S2
S3		4% Indinol T	4% Óleo S3
S4		4% Indinol T	4% Óleo S4
HP3%		3% Fortan DC	3% HP
HP6%		3% Fortan DC	6% HP
GHP50		3% Fortan A40	3% GHP50
GHP100		3% Fortan A40	3% GHP100

Tabela 3.10- Resumo dos ensaios de recurtume efectuados para a pele com uma espessura 1,2mm

Ensaio	Espessura da pele (mm)	Reagente Substituído	Produto Substituto
P	1,2	Ensaio padrão	
S1		4% Indinol T	4% Óleo S1
S2		4% Indinol T	4% Óleo S2
S3		4% Indinol T	4% Óleo S3
S4		4% Indinol T	4% Óleo S4
GHP11		6% Fortan A40	6% GHP11
GHP34		6% Fortan A40	6% GHP34
GHP50		6% Fortan A40	6% GHP50
GHP100		6% Fortan A40	6% GHP100
HP3%		3% Fortan DC	3% HP
HP6%		3% Fortan DC	6% HP

Para avaliar o óleo sulfitado no processo de engorduramento foram realizados novos ensaios padrão para as peles com espessuras 1,8 e 1,2 mm os quais foram designados de PSI. No caso da pele rebaixada a 1,8 mm este ensaio padrão é diferente do ensaio P, que está representado esquematicamente na Figura 3.5, porque a quantidade de óleo Indinol T é reduzida de 4 para 3% e é adicionado 1% de óleo Indinol LFV. Para a pele rebaixada a 1,2 mm o processo é igual ao processo padrão representado na Figura 3.6. Na Tabela 3.11 estão descritos qual o produto substituído pelo óleo SI40 para cada pele.

Tabela 3.11- Ensaios de recurtume efectuados para avaliar a aplicabilidade do óleo SI40

Ensaio	Espessura da pele (mm)	Produto substituído	Produto substituto
PSI	1,2	Ensaio padrão	
PSI40		2% Indinol LTV	2% Óleo SI40
PSI	1,8	Ensaio padrão	
PSI40		1% Indinol LTV	1% Óleo SI40

### 3.5.2. Aplicação dos *fillers* no processamento do couro

Foram também realizados ensaios em que se verificou a aplicabilidade dos *fillers* proteicos desenvolvidos. Num primeiro ensaio seguiu-se o processo padrão que foi designado de FP. Os *fillers* A, B e C foram testados num processo semelhante ao padrão com as seguintes diferenças: foram reduzidas as quantidades de extracto de mimosa de 4% para 3%; a quantidade de Fortan DC foi reduzida de 3% para 1%; a quantidade de Fortan VOC de 2% para 1%; adição do *filler* logo após a adição de água para o engorduramento rodando 20 minutos antes da adição dos agentes de engorduramento (ver ensaios de recurtume - anexo D). Estes ensaios foram efectuados apenas na pele rebaixada a 1,8 mm e podem ser visualizados na Tabela 3.12.

Tabela 3.12- Ensaios de recurtume efectuados com os *fillers* produzidos

Ensaio	Observação
FP	Ensaio padrão
FA	Ensaio onde foi utilizado o <i>filler</i> A
FB	Ensaio onde foi utilizado o <i>filler</i> B
FC	Ensaio onde foi utilizado o <i>filler</i> C

### 3.6. Avaliação do efeito dos produtos

As peles tratadas pelos processos anteriormente descritos foram avaliadas no que respeita à resistência mecânica e cor. Neste ponto são descritos os métodos utilizados nessa avaliação.

#### 3.6.1. Testes físico-mecânicos

Os testes físico-mecânicos que permitem avaliar a resistência do couro foram efectuados no CTIC – Centro Tecnológico das Indústrias do Couro.

A resistência da flor à extensão foi determinada pelo método do Lastómetro segundo a ISO 3379:1976. A resistência ao rasgo foi determinada pelo método de *Baumann* segundo a ISO 3377-2: 2002. O condicionamento das amostras foi efectuado de acordo com a ISO 2419: 2006 (23/50).

#### 3.6.2. Colorimetria

A cor dos pedaços de amostra de pele tingida, com corante castanho no caso da pele com 1,8 mm de espessura e com corante castanho mel no caso da pele com 1,2 mm de espessura, foi analisada num espectrofotómetro de fibra óptica. O procedimento seguido pode ser consultado no anexo A.9. Este espectrofotómetro é um AvaSpec2048 da marca Avantes. Na Figura 3.7 (a) está representado o referido equipamento e é possível observar os seus principais componentes: A- Fonte de radiação, B- Sonda e C- Detector. Este equipamento necessita de estar conectado a um computador com o programa AvaSoft6.2 instalado e os dados são tratados pelo sistema CIELAB (DIN 6174).

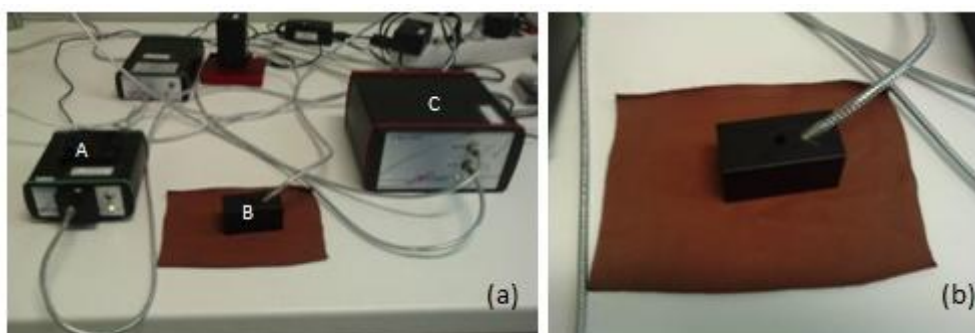


Figura 3.7- Imagem do AvaSpec 2048. (a)- equipamentos constituintes do AvaSpec; (b)- ampliação do pormenor da sonda a ler os parâmetros colorimétricos de uma amostra de pele

Na Tabela 3.13 está representado o resumo dos ensaios de recurtume realizados, que foram analisados por colorimetria.

Tabela 3.13- Ensaios realizados nos quais foi efectuado um estudo de colorimetria

Ensaio	Espessura da pele (mm)	Reagente Substituído	Produto Substituto
P	1,2	Ensaio padrão	
HP3%		3% Fortan DC	3% HP
HP6%		3% Fortan DC	6% HP
GHP11		6% Fortan A40	6% GHP11
GHP34		6% Fortan A40	6% GHP34
GHP50		6% Fortan A40	6% GHP50
GHP100		6% Fortan A40	6% GHP100
P	1,8	Ensaio padrão	
HP3%		3% Fortan DC	3% HP
HP6%		3% Fortan DC	6% HP
GHP50		6% Fortan A40	6% GHP50
GHP100		6% Fortan A40	6% GHP100

Na sequência destes ensaios decidiu-se realizar outros para confirmar resultados e avaliar o efeito no rendimento do corante de alguns produtos de referência. Realizou-se assim um novo ensaio do processo padrão (P2) para a pele rebaixada a 1,2 mm. Além do padrão foram efectuados mais três ensaios: um no qual se retirou o Fortan A40 (FA40), outro onde se eliminou o Fortan DC (FDC) e por fim um onde se substituiu o Fortan A40 pelo hidrolisado proteico (40% de sólidos totais). Os ensaios efectuados estão representados na Tabela 3.14.

Tabela 3.14- Ensaios de confirmação da influência do hidrolisado e seus derivados na cor da pele acabada

Ensaio	Espessura da pele (mm)	Reagente Substituído	Produto Substituto
P2	1,2	Ensaio padrão	
FA40		6% Fortan A40	-----
FDC		3% Fortan DC	-----
HP40		6% Fortan A40	6% HP40

## 4. Resultados e discussão de resultados

No presente capítulo procede-se à análise e discussão dos resultados obtidos nos ensaios realizados ao longo deste trabalho. Os exemplos de cálculo relativos aos resultados calculados podem ser consultados no Anexo B.

Em primeiro lugar são apresentados os resultados da caracterização da raspa tripa de bovino. Analisa-se depois o efeito de vários factores no rendimento de extracção de gordura da raspa tripa de bovino. São posteriormente apresentadas as opções de valorização da raspa tripa de bovino, ou seja, a produção de óleos e as várias possibilidades de valorização do hidrolisado proteico. E por fim conclui-se com os resultados da avaliação da aplicabilidade dos produtos obtidos.

### 4.1. Caracterização da raspa de bovino

A raspa tripa de bovino foi caracterizada no que diz respeito a humidade, matéria mineral e orgânica, teor de gordura e teor de proteína bruta; os resultados podem ser consultados na Tabela 4.1 (ver anexo C1).

Tabela 4.1- Caracterização da raspa tripa de bovino

Descrição	Valor
Humidade (%)	70,1
Matéria Mineral (b.s) (%)	10,7
Matéria Orgânica (b.s) (%)	89,3
Teor de Gordura (b.s) (%)	58,3
Proteína (b.s) (g proteína/100g amostra)	4,1

### 4.2. Obtenção de gordura

Os resultados obtidos no estudo da influência dos vários factores considerados no rendimento de obtenção de gordura encontram-se representados sob a forma de gráficos de barras neste ponto. No anexo C2 podem ser visualizados os resultados obtidos e necessários ao cálculo destes rendimentos para cada ensaio.

#### Avaliação do efeito da quantidade de enzima na hidrólise da raspa:

Na Figura 4.1 encontra-se representado a variação do rendimento de extracção de gordura com a quantidade de enzima utilizada para diferentes tempos de hidrólise.

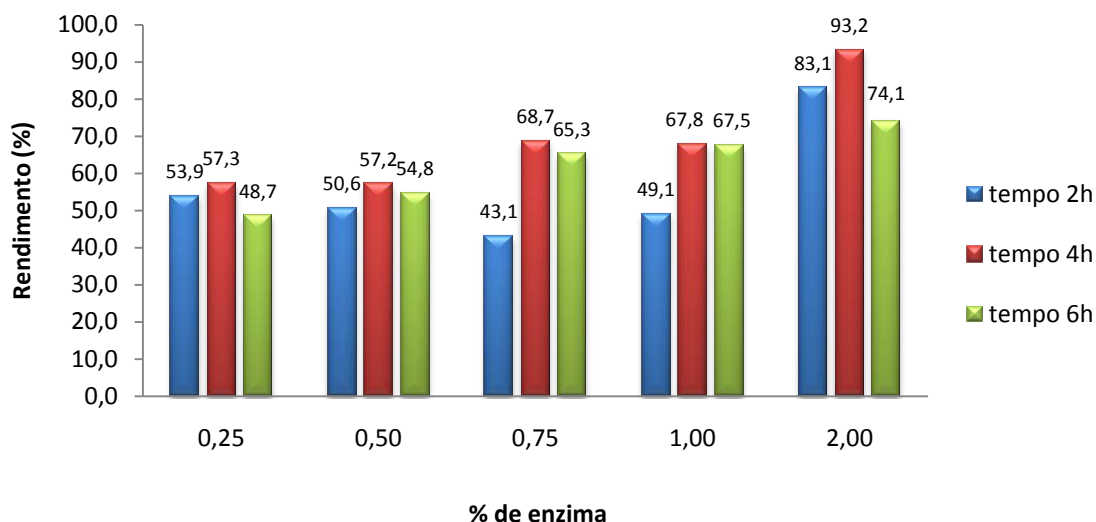


Figura 4.1- Gráfico da variação do rendimento de extração de gordura com a percentagem de enzima utilizada para diferentes tempos de hidrólise

Analisando da o gráfico da Figura 4.1 apura-se que no ensaio em que se utilizou 2% de enzima e um tempo de digestão de quatro horas se obteve um maior rendimento de extração de gordura, sendo este valor de 93,2%.

Avaliação do efeito da percentagem de água utilizada na hidrólise da raspa:

No gráfico da Figura 4.2 analisou-se o efeito de diferentes temperaturas no rendimento de extração de gordura para diferentes quantidades de água.

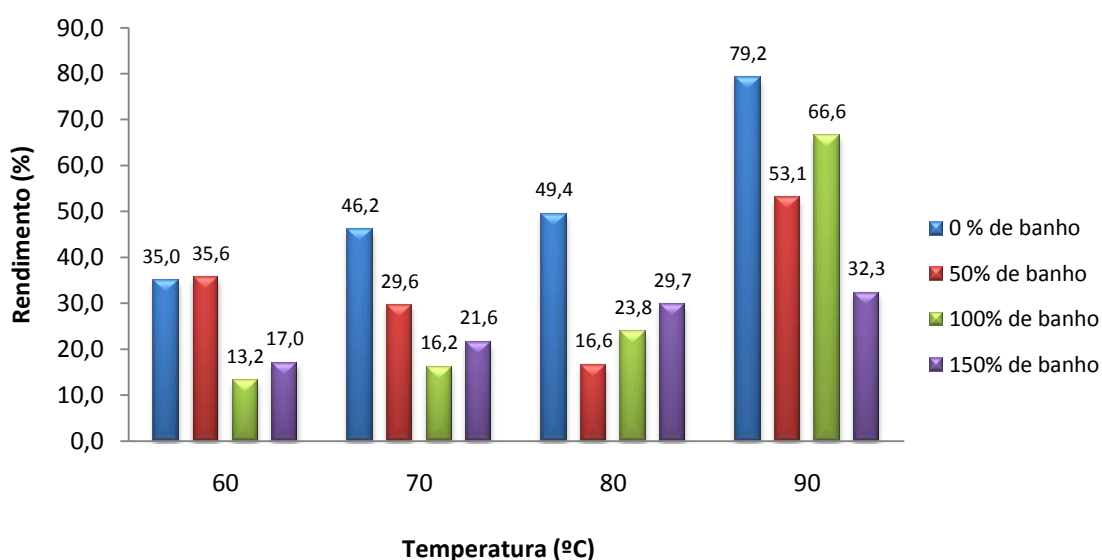


Figura 4.2- Gráfico da variação do rendimento de extração de gordura com a temperatura para diferentes percentagens de água utilizadas

No gráfico da Figura 4.2 verifica-se que o maior rendimento obtido é para a temperatura de 90°C e sem adição de água.

### Avaliação do efeito do tempo na hidrólise da raspa:

Na Figura 4.3 está representado o rendimento de extracção de gordura versus a temperatura para diferentes tempos de hidrólise.

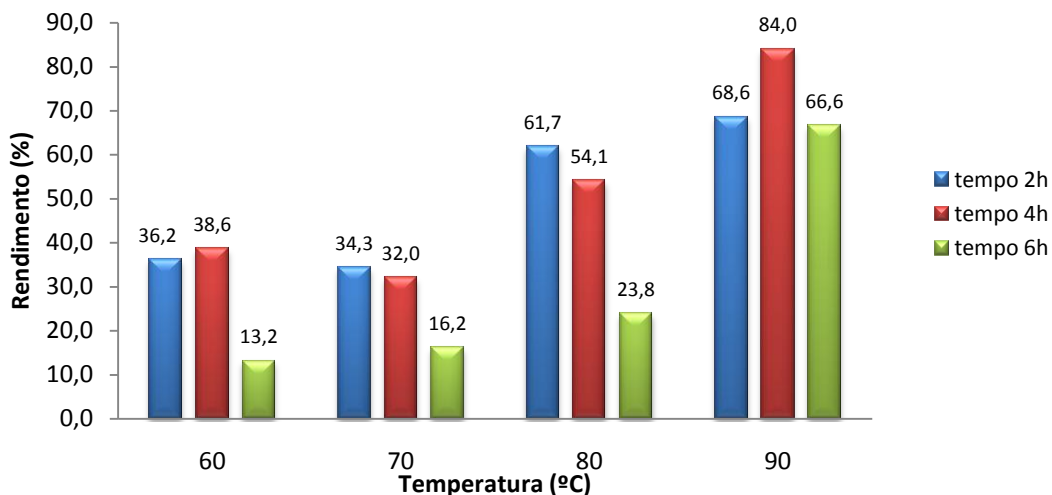


Figura 4.3- Gráfico da variação do rendimento de extracção de gordura com a temperatura para diferentes tempos de hidrólise

O gráfico da Figura 4.3 mostra que foi para a temperatura de 90°C e um tempo hidrólise de 4 horas que se obteve o maior rendimento de extracção de gordura, 84,0%. Verificou-se assim que os melhores resultados são obtidos para temperaturas elevadas e para um tempo de 4 horas.

### Resultados dos ensaios realizados no reactor

Na Tabela 4.2 encontram-se os resultados de rendimento para os dois ensaios realizados no reactor.

Tabela 4.2- Resultados de rendimento de extracção de gordura obtidos no reactor

Ensaio	Massa de Hidrolisado (g)	Teor de sólidos (%)	F.S b.s (g)	T.G b.s (%)	Rendimento (%)
A	434,63	5,86	51,5665	76,0	68,3
B	386,91	4,25	43,3168	75,5	56,1

Ao realizar os ensaios no reactor verificou-se que os rendimentos foram inferiores aos obtidos no banho termoestático. Por outro lado continua a verificar-se que o rendimento no ensaio com enzima a 60°C é superior ao realizado a 90°C sem enzima. O hidrolisado obtido nestes ensaios foi utilizado para a produção dos *gluproteicos*, assim como a gordura obtida foi utilizada na produção dos óleos sulfatados.

### 4.3. Produção de óleos

Neste capítulo estão descritos os resultados relativos a caracterização da gordura utilizada na produção dos óleos sulfatados e também da caracterização dos mesmos. No anexo C3 estão representados os resultados obtidos e calculados de uma forma mais pormenorizada.

#### 4.3.1. Sulfatados

Numa primeira fase foi necessária a caracterização da gordura utilizada na produção dos óleos sulfatados; estes resultados encontram-se na Tabela 4.3.

Tabela 4.3- Caracterização da gordura utilizada na produção dos óleos sulfatados

Descrição	Valor
Índice de Acidez (I.A) (mg KOH/g gordura)	20,5
Nº Iodo (g iodo/100g amostra)	43,7
Índice de saponificação (I.S) (mg KOH/g amostra)	175,0

Na imagem da Figura 4.4 encontram-se representados os quatro óleos sulfatados produzidos, sendo estes os óleos S1, S2, S3 e S4.

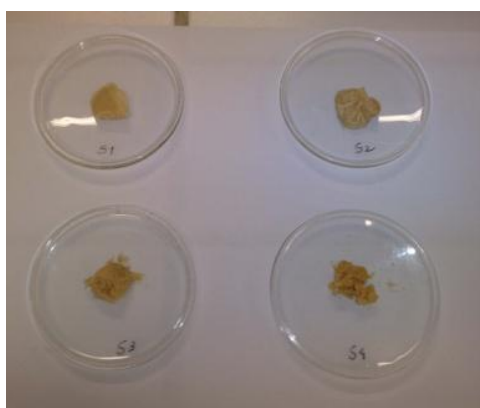


Figura 4.4- Representação dos óleos sulfatados produzidos

Nos óleos sulfatados foram determinados os seguintes parâmetros: o SO<sub>3</sub> combinado (%), o número de iodo e os índices de acidez e de saponificação; estes resultados podem ser consultados na Tabela 4.4.

Tabela 4.4- Caracterização dos óleos sulfatados

Óleos	SO <sub>3</sub> combinado (%)	Índice de Acidez (mg KOH/g amostra)	Índice de saponificação (mg KOH/g amostra)	Nº de iodo (g iodo/100g amostra)
S1	0,7	8,9	87,6	25,5
S2	1,2	7,9	72,1	14,1
S3	2,3	19,9	83,2	12,2
S4	3,4	22,5	99,8	11,6

Constatou-se que os óleos que apresentaram um índice de acidez mais elevado foram os produzidos com uma maior quantidade de ácido sulfúrico, são estes que apresentam uma maior quantidade de ácidos gordos livres. O índice de saponificação, que avalia a aptidão que o óleo tem para produzir sabões, apresentou valores relativamente próximos para os diferentes óleos. O número de iodo diminui consoante os óleos foram produzidos com maior quantidade de ácido sulfúrico. Relativamente ao SO<sub>3</sub> concluiu-se que os óleos S1 e S2 são levemente sulfatados, o óleo S3 é moderadamente sulfatado e o óleo S4 é fortemente sulfatado.

#### 4.3.2. Sulfitados

Os resultados da caracterização da gordura utilizada na produção dos óleos sulfitados estão descritos na Tabela 4.5.

Tabela 4.5- Caracterização da gordura utilizada na produção dos óleos sulfitados

Descrição	Valor
Humidade (%)	0,12
Matéria Mineral (%)	0,09
Matéria Orgânica	99,9
Teor de Gordura b.s (%)	99,7
Proteína bruta (g/100g amostra)	1,34
Índice de Acidez (mg/g)	14,47
Nº de Iodo (g iodo/100g amostra)	54,11
Índice de saponificação (mg KOH/g amostra)	178,75

Foram caracterizados os ácidos gordos presentes na gordura utilizada na produção dos óleos sulfitados, cujos resultados se encontram descritos na Tabela 4.6.

Tabela 4.6- Caracterização dos ácidos gordos presentes na gordura

Ácido Gordo	Designação	(%)
C14:0	Mirístico	3,6
C16:0	Palmítico	28,6
C16:1	Palmitoleico	7,2
C17:0	Margárico	0,9
C17:1	Margaroleico	0,15
C18:0	Esteárico	10,1
C18:1	Oleico	47,5
C18:2	Linoleico	1,1
C18:3	Linolénico	0,4
C20:1	Gadoleico	0,8

A designação dos ácidos gordos insaturados varia consoante os dois carbonos adjacentes à dupla ligação apresentem configuração *cis* ou *trans*. No caso do C18:1, a designação pode ser oleico quando este apresenta uma configuração *cis* ou elaidico quando apresenta uma configuração *trans*. Como nos resultados recebidos nada era dito relativamente à configuração considerou-se os ácidos gordos mais comuns para a gordura animal.

Pela análise dos resultados da Tabela 4.6 verificou-se que a gordura tem 57,1% de componentes insaturados.

Na Tabela 4.7 estão representados os resultados da determinação do SO<sub>3</sub> combinado dos diferentes óleos sulfitados produzidos.

Tabela 4.7- SO<sub>3</sub> combinado para os óleos sulfitados produzidos

	SO <sub>3</sub> combinado (%)
Óleo S10	0,05
Óleo S135	0,04
Óleo S140	0,03
Óleo S145	0,03

Os óleos sulfitados apresentaram valores de SO<sub>3</sub> combinado muito baixos pelo que são todos levemente sulfitados.

#### 4.4. Valorização do Hidrolisado proteico

Seguidamente neste tópico são apresentados os resultados da caracterização do hidrolisado e os produtos resultantes da sua valorização (ver anexo C.4).

##### 4.4.1. Caracterização e concentração do hidrolisado proteico

O hidrolisado proteico resultou da junção dos hidrolisados produzidos nos ensaios efectuados no reactor e foi caracterizado quanto ao seu teor de sólidos totais, de azoto e de matéria mineral e orgânica. Estes resultados podem ser visualizados na Tabela 4.8.

Tabela 4.8- Resultados da caracterização do hidrolisado proteico

Descrição	Valor
Sólidos totais (%)	4,9
Matéria mineral (%)	26,0
Matéria orgânica (%)	74,0
Azoto Kjeldahl (mg/L)	9244,6

O hidrolisado foi neutralizado e concentrado para ficar com uma percentagem de sólidos totais de 40%. Após a evaporação foi novamente determinado o teor de sólidos totais cujo valor foi de 39,1%.

##### 4.4.2. *Gluproteicos*

Com o hidrolisado concentrado obtido foram produzidos os *gluproteicos*. Na Figura 4.5 estão representados o hidrolisado proteico a 40% e dois dos *gluproteicos* produzidos.



Figura 4.5- Hidrolisado proteico e *gluproteicos* produzidos

#### 4.4.3. *Fillers*

Para a produção dos *fillers* foi necessário produzir um novo hidrolisado proteico pois o utilizado anteriormente tinha-se esgotado. O hidrolisado que foi utilizado na produção dos *fillers* foi caracterizado, tendo-se obtido os resultados apresentados na Tabela 4.9.

Tabela 4.9- Caracterização do hidrolisado utilizado na produção dos *fillers*

Descrição	Valor
Teor de sólidos totais (%)	6,9
Matéria mineral (%)	31,1
Matéria orgânica (%)	68,9
Azoto Kjeldahl (mg/L)	8404,2

Este hidrolisado proteico foi concentrado até um valor de sólidos totais de 38,6%. Foram então produzidos três *fillers*, como mencionado no ponto 3.4.3, os quais podem ser visualizados na foto da Figura 4.6.



Figura 4.6- Imagem onde podem ser observados os três *fillers* produzidos o A, B e C, respectivamente

#### 4.5. Resultados dos testes físico-mecânicos nas peles

Neste item serão apresentados os resultados dos testes físico-mecânicos realizados na pele para verificar a aplicabilidade dos óleos e do hidrolisado e derivados no processo de recurtume. No anexo C.5 pode ser visualizado, um resumo dos resultados dos testes físico-mecânicos da pele. Salienta-se que as características das várias amostras de pele obtidas, no que respeita ao toque e firmeza de flor, foram normais e semelhantes ao padrão.

### 4.5.1. Óleos

#### Óleos Sulfatados:

Os resultados da resistência da flor à extensão e ao rasgo da pele rebaixada a 1,8 mm podem ser analisados nos gráficos da Figura 4.7, Figura 4.8 e Figura 4.9.

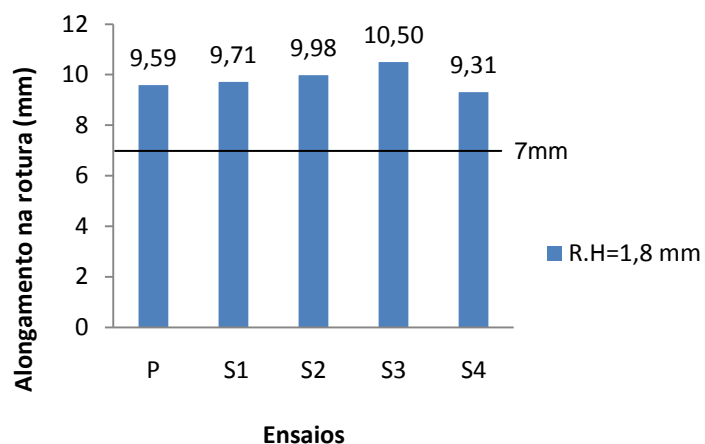


Figura 4.7- Alongamento na rotura da pele, rebaixada 1,8 mm, engordurada com diferentes óleos

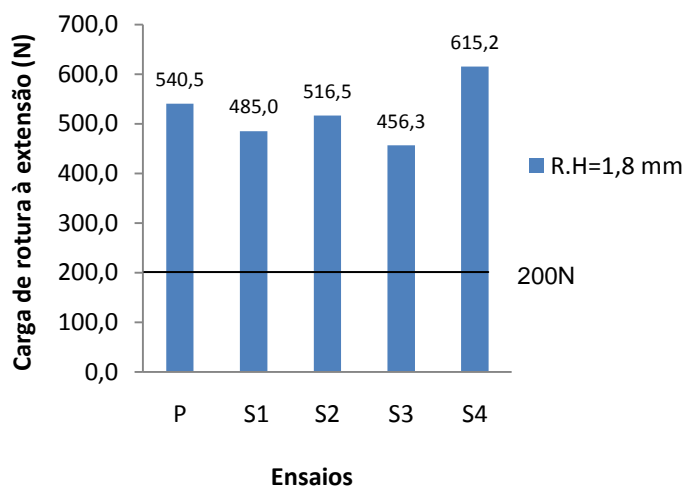


Figura 4.8- Carga de rotura da pele na extensão, rebaixada 1,8 mm, engordurada com diferentes óleos

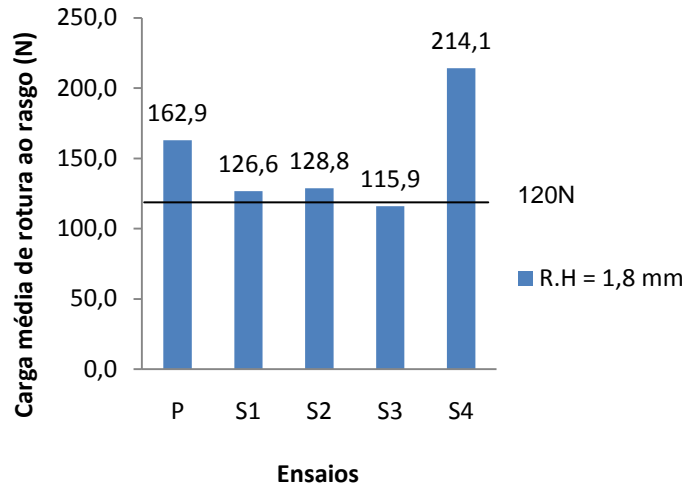


Figura 4.9- Carga média de rotura da pele ao rasgo, rebaixada 1,8 mm, engordurada com diferentes óleos

Analisando os resultados dos testes físico – mecânicos para a pele rebaixada a 1,8 mm no que diz respeito ao alongamento da flor na rotura verifica-se que estes são sempre superiores ao valor de referência, 7 mm. O melhor resultado foi obtido para o óleo S3 que tem um alongamento 50% superior ao valor de referência e 9,5% superior ao valor do ensaio padrão. Na carga de rotura, relativa ao valor de extensão da flor obtido, também foram obtidos valores superiores ao valor de referência 200 N, o melhor dos quais cerca de 200% superior. Na resistência ao rasgo, só para o óleo S3 é que se obteve um valor de carga média de rotura inferior à carga média tomada como referência (120 N).

Na Figura 4.10, Figura 4.11 e Figura 4.12 estão representados os resultados da resistência da flor a extensão e ao rasgo da pele rebaixada a 1,2 mm.

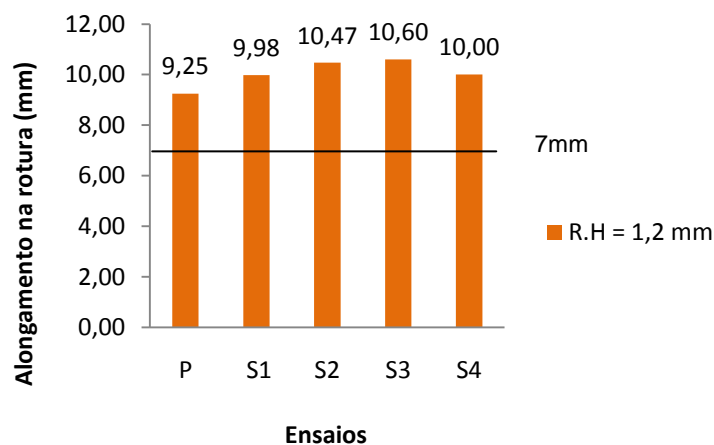


Figura 4.10- Alongamento na rotura da pele, rebaixada 1,2 mm, engordurada com diferentes óleos

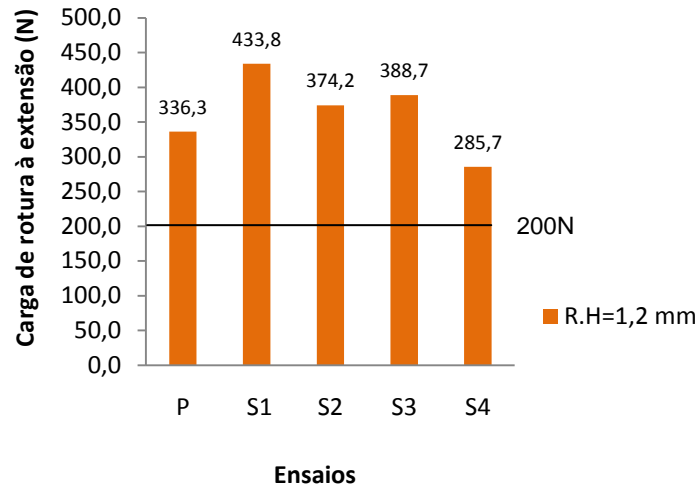


Figura 4.11- Carga de rotura da pele na extensão, rebaixada 1,2 mm, engordurada com diferentes óleos

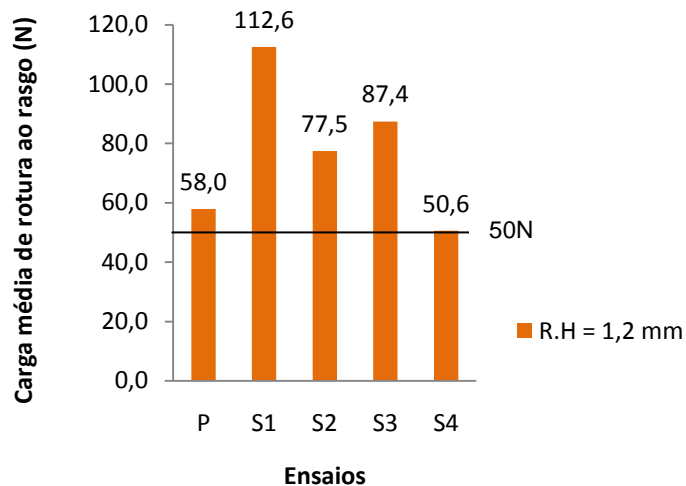


Figura 4.12- Carga média de rotura da pele ao rasgo, rebaixada 1,2 mm, engordurada com diferentes óleos

Para a pele rebaixada a 1,2 mm verificou-se que, quer para a resistência à extensão quer para a resistência ao rasgo, os resultados foram sempre superiores aos valores de referência. Sendo que, no caso da extensão, para o óleo S3 este valor foi cerca de 51% superior. O óleo S1 foi o que teve o melhor resultado de carga de rotura da flor, 117% superior à referência, e o melhor resultado de carga média de rotura na resistência ao rasgo com um valor 125% superior à referência (foi considerada a referência de sapato sem forro).

### Óleos Sulfitados:

Os resultados do alongamento da flor à extensão podem ser visualizados no gráfico da Figura 4.13.

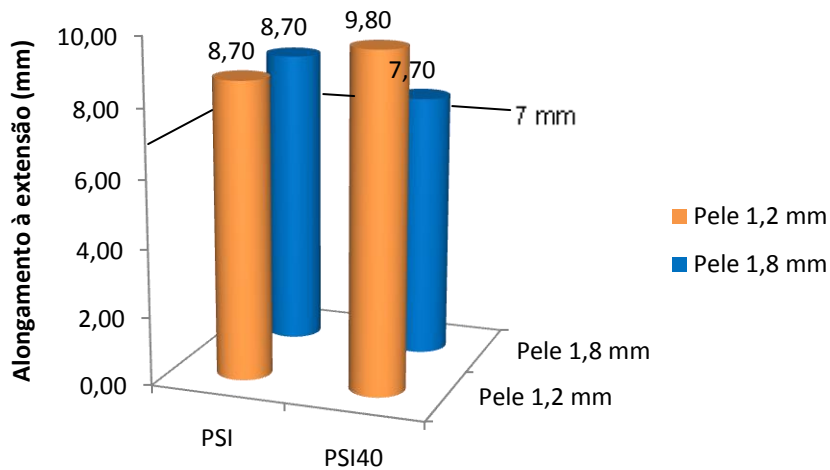


Figura 4.13- Gráfico do alongamento na extensão onde se avalia o efeito do óleo SI40.

Os resultados do alongamento da flor à extensão para os ensaios efectuados foram superiores ao valor de referência (7 mm) e no caso da pele 1,2 mm o valor do ensaio PSI40 é mesmo superior ao valor do ensaio padrão (PSI).

Na Figura 4.14 e na Figura 4.15 são apresentados os valores de carga de rotura na extensão e no rasgo nos ensaios padrão e nos ensaios onde foi utilizado o óleo sulfitado para as peles rebaixasadas a 1,8 e 1,2 mm.

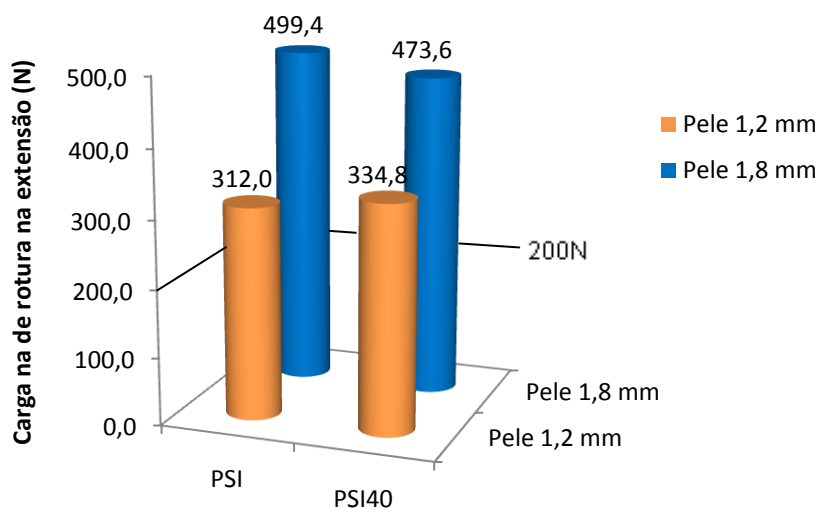


Figura 4.14- Gráfico da carga de rotura na extensão onde é possível avaliar o efeito do óleo SI40.

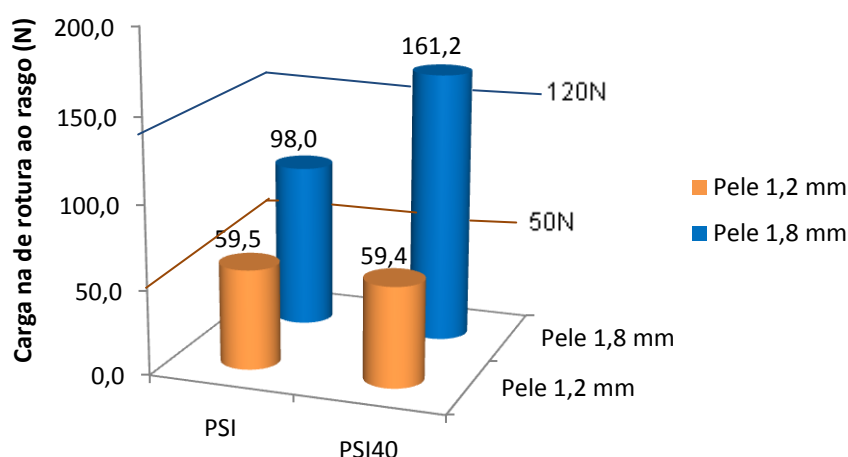


Figura 4.15- Gráfico da carga de rotura no rasgo onde é possível avaliar o efeito do óleo SI40.

Relativamente à carga de rotura da flor na extensão foi possível verificar que os quatro ensaios foram superiores ao valor da referência (200N) e que os resultados dos ensaios com os óleos sulfitados foram muito próximos dos valores do ensaio padrão. No que diz respeito à carga de rotura no rasgo na pele de 1,2 mm os resultados do padrão e do ensaio do óleo sulfitado foram muito próximos (59N) e foram ligeiramente superiores ao valor de referência para esta pele (50N). No caso da pele com 1,8 mm de espessura, o ensaio padrão apresentou um valor inferior à referência da carga de resistência ao rasgo (120N) mas, por outro lado, o ensaio em que se utilizou o óleo sulfitado apresentou um valor cerca de 34% superior à esta referência.

#### 4.5.2. Hidrolisado e gluproteicos

Nos gráficos da Figura 4.16, Figura 4.17 e Figura 4.18 são apresentados os resultados dos testes físico-mecânicos para a pele com uma espessura de 1,8 mm.

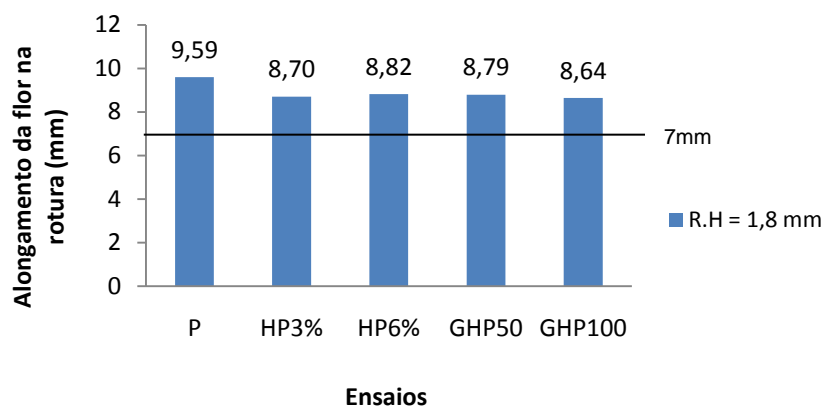


Figura 4.16- Alongamento na rotura da pele, rebaixada 1,8 mm, recurtida com diferentes hidrolisados

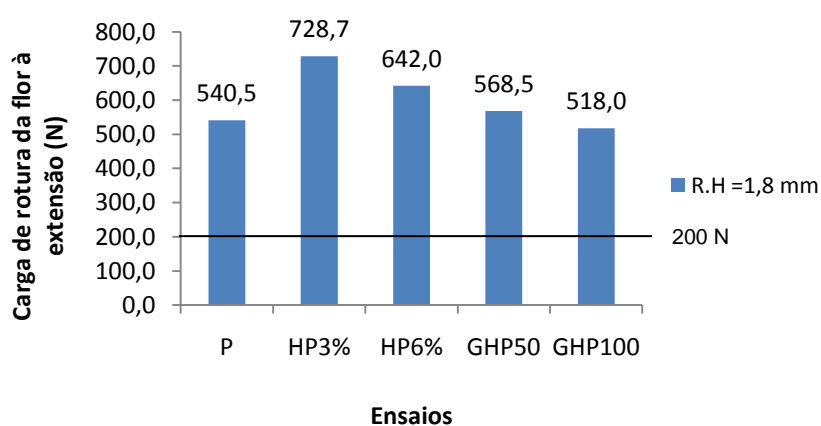


Figura 4.17- Carga de rotura da pele, rebaixada 1,8 mm, recurtida com diferentes hidrolisados

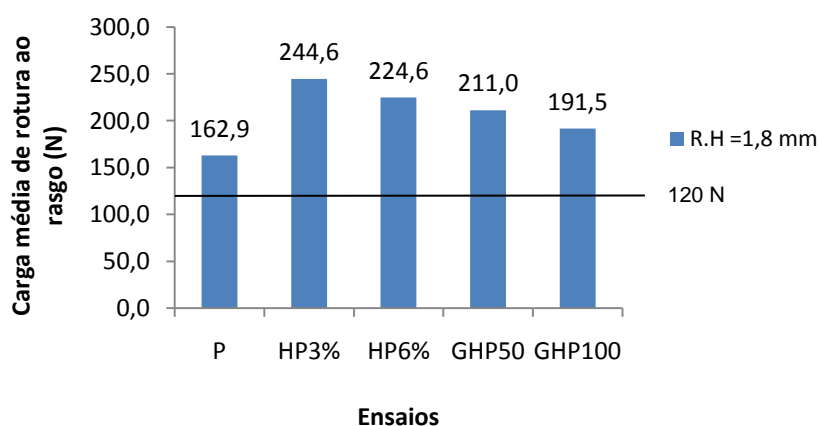


Figura 4.18- Carga média de rotura da pele, rebaixada 1,8 mm, recurtida com diferentes hidrolisados

Os resultados dos testes físico-mecânicos, para a pele com uma espessura de 1,8 mm, foram muito satisfatórios tendo sido sempre superiores aos valores de referência.

Ao analisar os resultados dos *gluproteicos* verificou-se que estes apresentaram resultados superiores aos do padrão à excepção do alongamento da flor na extensão.

Por outro lado, verificando a aplicação do hidrolisado, na carga de rotura da flor na extensão e na carga média de resistência ao rasgo foi o ensaio HP3% que obteve os melhores resultados que foram cerca de 35% e 50% superiores aos valores do ensaio padrão (P), respectivamente

Os resultados dos testes físico – mecânicos, para a pele com uma espessura de 1,2 mm, estão representados na Figura 4.19, Figura 4.20 e Figura 4.21.

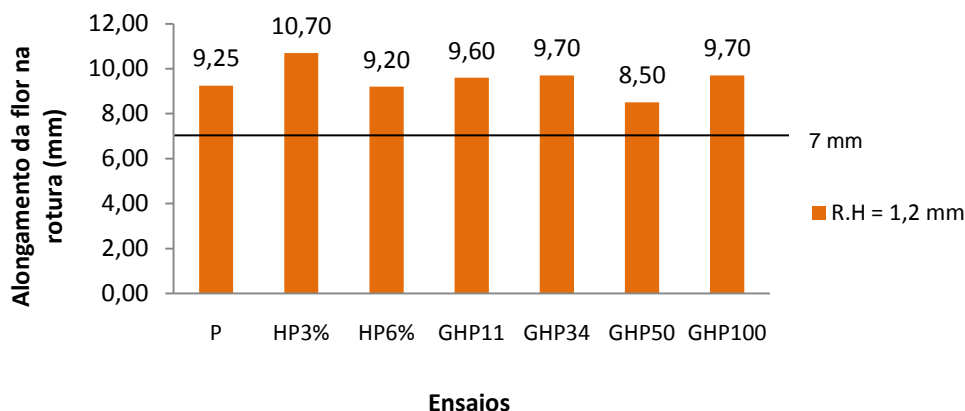


Figura 4.19- Alongamento na rotura da pele, rebaixada 1,2 mm, recurtida com diferentes hidrolisados

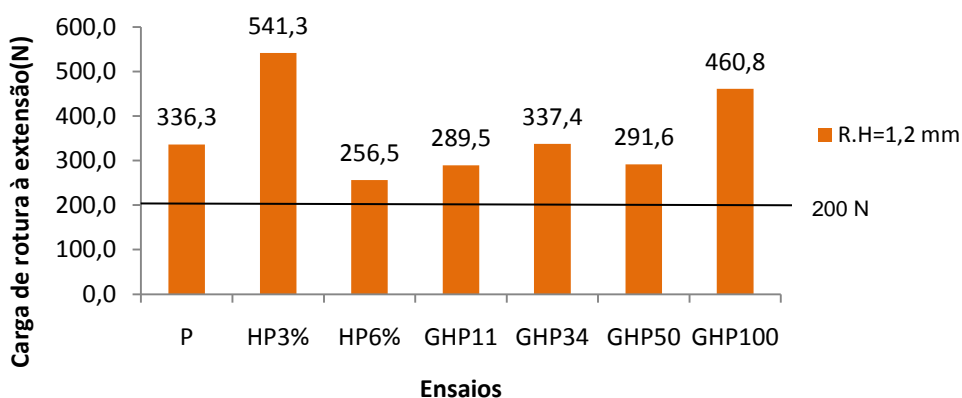


Figura 4.20- Carga de rotura da pele, rebaixada 1,2 mm, recurtida com diferentes hidrolisados

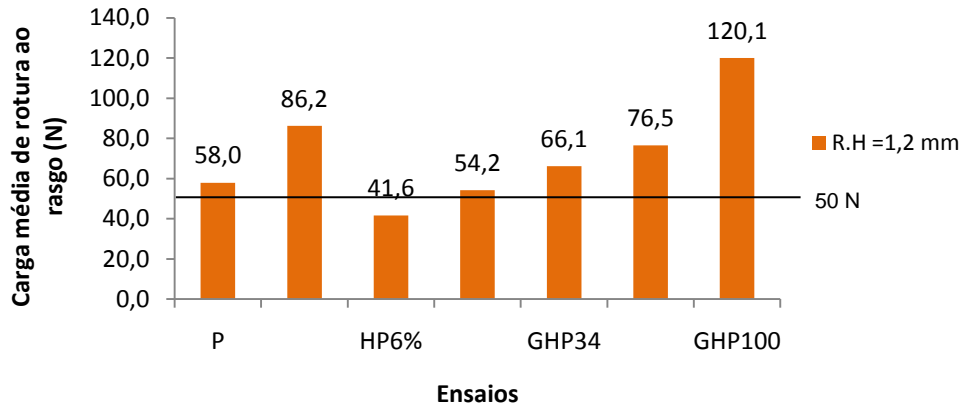


Figura 4.21- Carga média de rotura da pele, rebaixada 1,2 mm, recurtida com diferentes hidrolisados

Para a pele rebaixada a 1,2mm, os resultados obtidos foram sempre superiores aos valores de referência à excepção do ensaio HP6% no teste da resistência ao rasgo. Esta pele, apesar de não poder ser utilizada na produção de sapato sem forro, ainda estaria em condições para a produção de sapato com forro porque a sua carga média de rotura ao rasgo é de 41,6N e a referência para sapato com forro é 35N.

Ao compararmos os resultados obtidos para os diferentes *gluproteicos* produzidos verifica-se que os melhores resultados correspondem ao GHP100. Este ensaio apresenta um alongamento e uma carga na extensão 5% e 37% superiores aos do ensaio padrão. E o mesmo se verifica com a carga de rotura ao rasgo sendo que este acréscimo é de cerca de 107%.

Continua-se a verificar que o ensaio HP3% apresenta no geral os melhores resultados quando comparado com o padrão e o HP6%. O ensaio HP3% na carga de rotura de resistência a extensão e ao rasgo apresenta valores cerca de 61% e 49% superiores ao valor do ensaio padrão para este tipo de pele.

#### 4.5.3. *Fillers*

Os gráficos dos resultados dos testes físico-mecânicos dos ensaios de recurtume onde foram aplicados os *fillers* estão representados na Figura 4.22, Figura 4.23 e Figura 4.24.

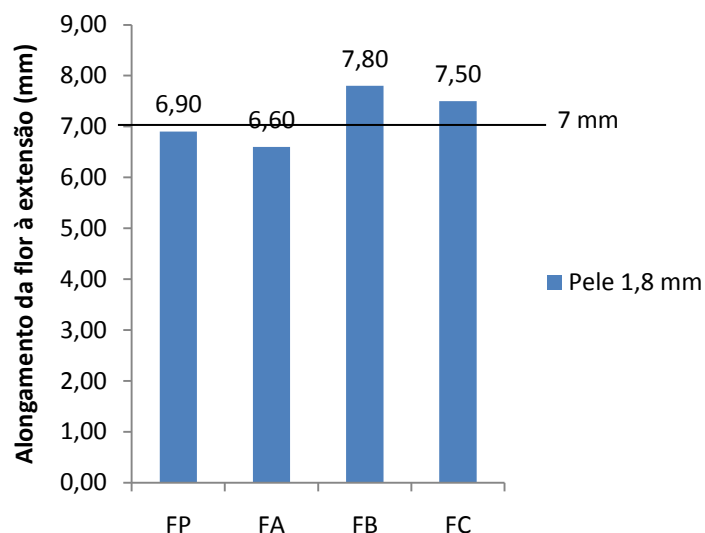


Figura 4.22- Resultados do alongamento à extensão da flor para os fillers preparados

Analisando o alongamento da flor na extensão verifica-se que os ensaios FB e FC apresentam resultados acima da referência o que não se verifica com o ensaio FA, sendo de notar que o ensaio padrão (FP) teve também um valor ligeiramente abaixo da referência.

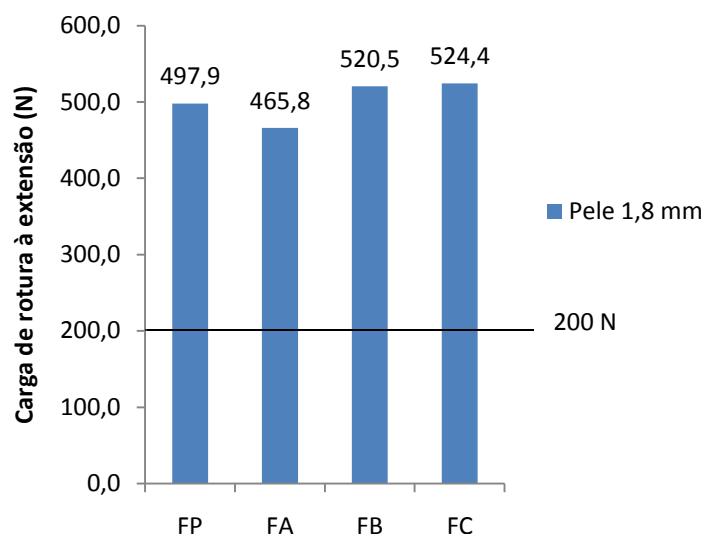


Figura 4.23- Resultados da carga de rotura da flor à extensão para os diferentes fillers

No que diz respeito à carga de rotura da flor na extensão os resultados foram bastante superiores ao valor de referência. Este parâmetro teve o seu máximo, 524,4N, para o filler FC.

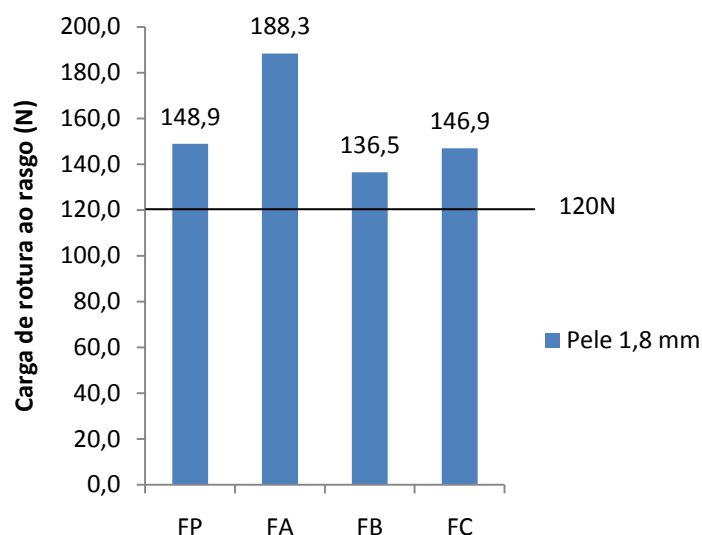


Figura 4.24- Resultados da carga de rotura ao rasgo para os fillers

Na carga de rotura ao rasgo constatou-se que o ensaio FA teve o melhor valor sendo cerca de 26% superior ao ensaio padrão.

De uma forma resumida pudemos dizer que o filler produzido só com farinha de trigo e hidrolisado proteico apresenta melhores resultados no que diz respeito à resistência à extensão e, por outro lado, o filler produzido só com caulino e hidrolisado proteico apresentou o melhor resultado na resistência ao rasgo. Por isso, não é de estranhar que o filler produzido com caulino, farinha de trigo e hidrolisado proteico apresente bons resultados quer para a resistência à extensão quer para a resistência ao rasgo.

#### 4.6. Resultados da análise colorimétrica da pele

Neste tópico são apresentados os resultados da análise colorimétrica das amostras de pele, no anexo C.6 pode ser visualizada uma tabela resumo de todos os resultados obtidos para as duas espessuras de pele. Na Figura 4.25 é representada uma imagem do painel de resultados que aparece quando efectuamos uma análise colorimétrica da pele pelo método CIELAB. No quadrado do lado esquerdo encontra-se representada a cor e parâmetros do ensaio a analisar (Sample) e no quadrado do lado direito encontram-se representados os resultados para o ensaio padrão (Reference).

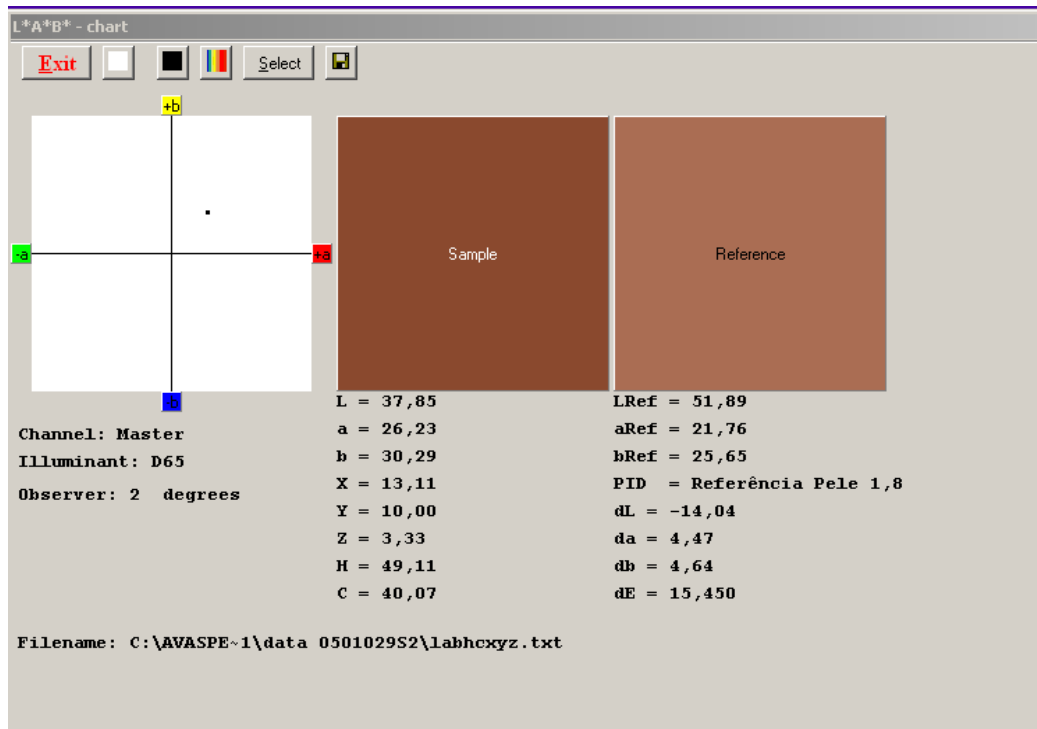


Figura 4.25- Painel de resultados do software AvaSoft 6.2 do sistema CIELAB

Este programa determina automaticamente os resultados do  $\Delta a$ ,  $\Delta b$  e  $\Delta L$  e calcula também os valores de diferença de cor total,  $\Delta E$ .

Na Figura 4.26 e na Figura 4.27 estão representados os resultados de diferença de cor total relativamente a referência, ou seja, relativamente ao ensaio do processo padrão para as peles rebaixada a 1,8mm e a 1,2 mm respectivamente.

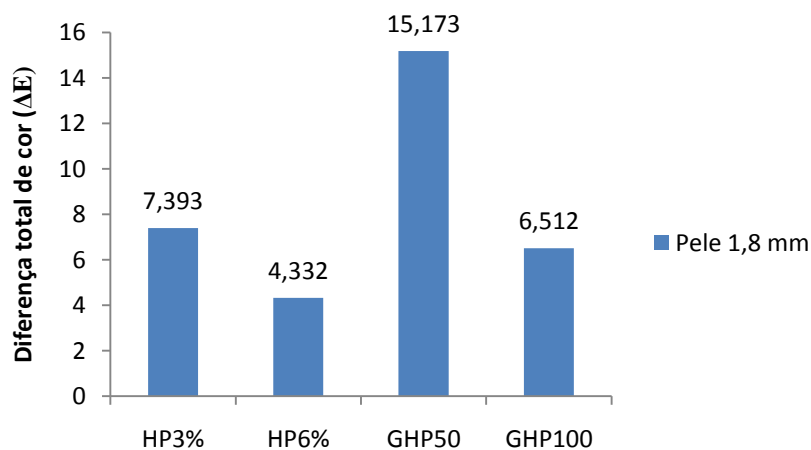


Figura 4.26- Representação gráfica da diferença de cor para os diferentes ensaios efectuados para a pele 1,8 mm

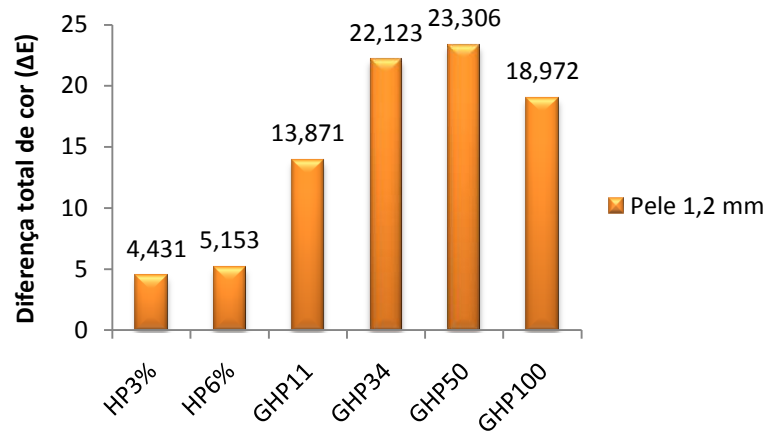


Figura 4.27- Representação gráfica da diferença de cor para os diferentes ensaios efectuados para a pele 1,2mm

Verificou-se que o ensaio que apresentou uma maior diferença total de cor relativamente à referência foi o GHP50 quer para a pele com 1,8 mm de espessura quer para a pele com 1,2 mm de espessura.

Os valores dos parâmetros claridade e tonalidade obtidos para o ensaio padrão e para os restantes ensaios efectuados encontram-se representados na Figura 4.28 para a pele com 1,8 mm de espessura e na Figura 4.29 para a pele com 1,2 mm de espessura.

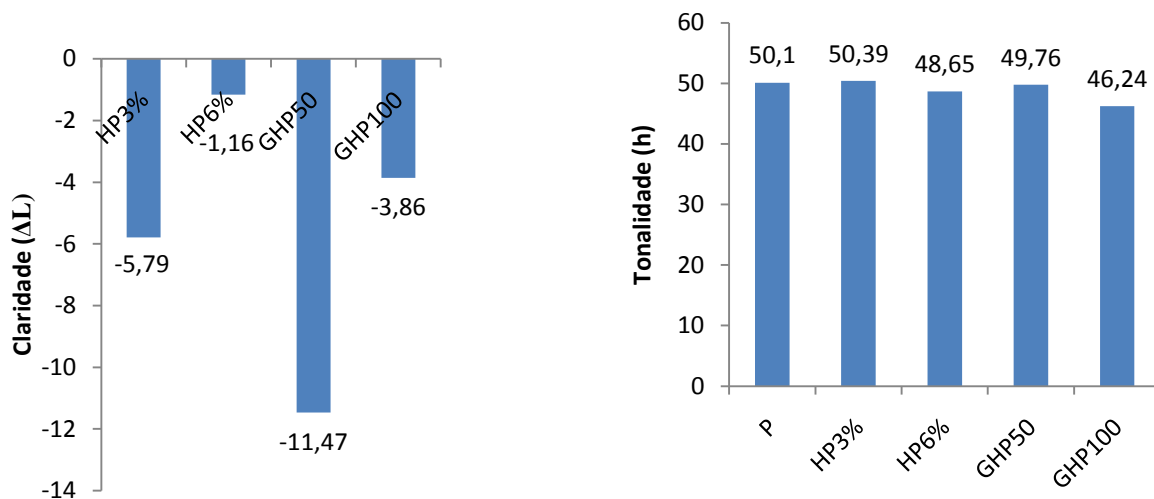


Figura 4.28- Resultados de claridade (ΔL) e de tonalidade (h) para os ensaios efectuados para a pele 1,8 mm

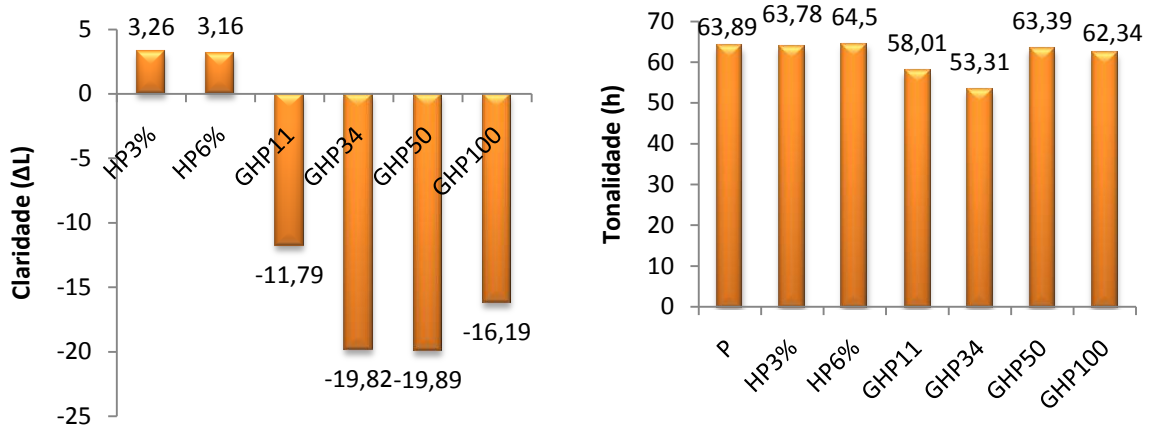


Figura 4.29- Resultados de claridade ( $\Delta L$ ) e de tonalidade (h) para os ensaios efectuados para a pele 1,2 mm

Relativamente à claridade verificou-se que foi o ensaio GHP50 que apresentou o menor valor de claridade mas, apesar disto e de apresentar uma maior diferença de cor, constatou-se que mantém um valor de tonalidade muito próximo da referência (P).

Na Figura 4.30 são apresentados os valores do atributo pureza para os ensaios efectuados para as peles rebaixadas a 1,8 mm e 1,2 mm.

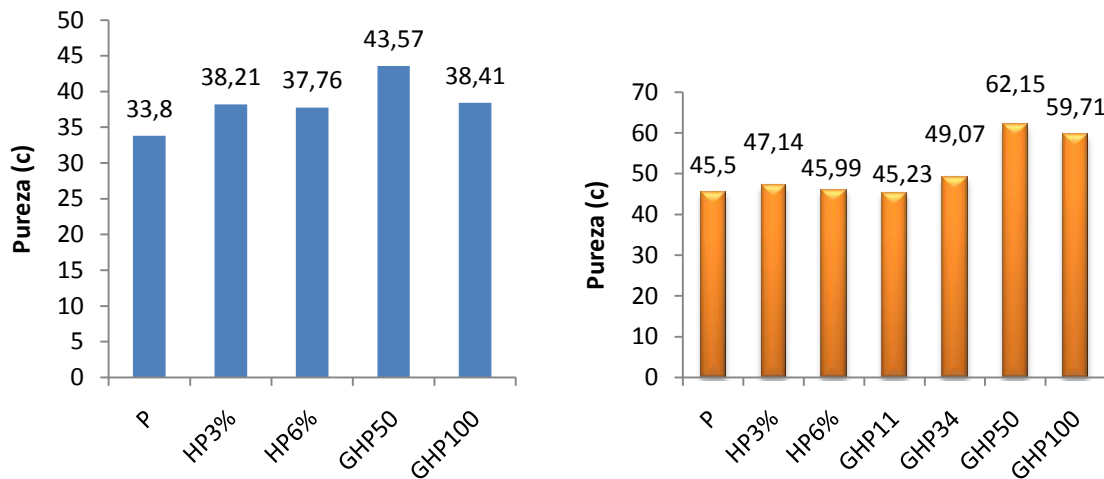


Figura 4.30- Resultados de pureza para os ensaios realizados, a azul estão representados os ensaios para a pele rebaixada a 1,8 mm e a laranja os ensaios para a pele rebaixada a 1,2 mm

Ao analisar os valores da pureza verificou-se novamente que o ensaio GHP50 é o que apresenta um valor de saturação superior.

Constatou-se pela análise dos resultados anteriores que o hidrolisado, quando utilizado por substituição do Fortan DC quer numa quantidade de 3 ou 6%, influencia pouco a cor. Já quando substituímos o Fortan A40 pelos *gluproteicos*, em especial pelo GHP50, verifica-se

que existe uma diferença significativa de cor relativamente ao padrão. Este facto deve-se sobretudo ao atributo claridade pois os valores deste atributo nos *gluproteicos* são negativos o que implica que os *gluproteicos* deixam a pele num tom mais escuro. Pelos valores semelhantes de tonalidade é possível dizer que a tonalidade da cor foi mantida. Os valores de pureza ligeiramente mais elevados para a pele na qual houve a aplicação dos *gluproteicos* indicam que a cor destas peles é ligeiramente mais saturada.

Seguidamente são apresentados os resultados que permitem avaliar a influência do hidrolisado na cor das peles por comparação com os produtos químicos habitualmente usados no processo de recurtume. Na Figura 4.31 são apresentados os valores da diferença de cor relativamente ao padrão para os ensaios efectuados na pele com 1,2 mm de espessura.

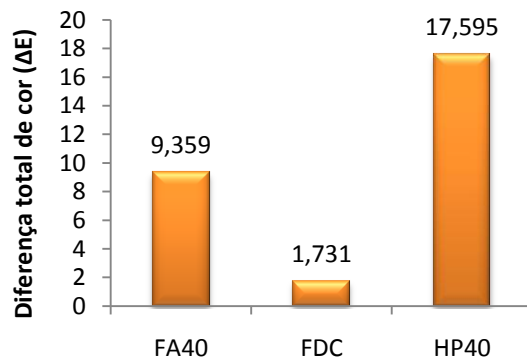


Figura 4.31- Representação gráfica da diferença de cor dos novos ensaios efectuados

Pela análise do gráfico é possível verificar que o ensaio FDC apresenta um valor muito baixo de diferença de cor mas os ensaios FA40 e HP40 apresentam valores elevados de diferença de cor, sendo que o valor de diferença de cor do HP40 é cerca de 88% superior ao do FA40.

Os valores dos parâmetros claridade e tonalidade obtidos para os novos ensaios efectuados para a pele com 1,2 mm de espessura encontram-se representados na Figura 4.32.

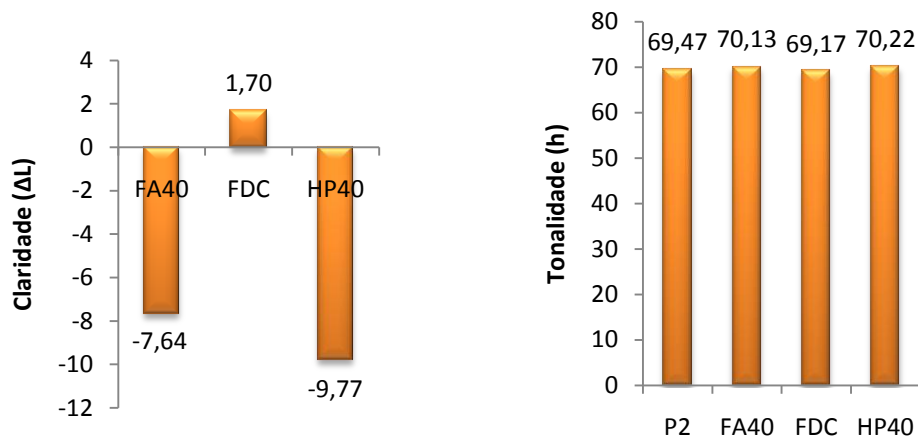


Figura 4.32- Resultados de clareza ( $\Delta L$ ) e tonalidade para os ensaios efectuados

É possível observar na Figura 4.32 que os ensaios FA40 e HP40 apresentam valores de luminosidade (clareza) negativos. Apesar disso, constatou-se que os ensaios apresentam um valor de tonalidade muito próximo do valor do ensaio padrão.

Na Figura 4.33 estão representados os resultados de pureza para os novos ensaios efectuados para a pele rebaixada a 1,2 mm.

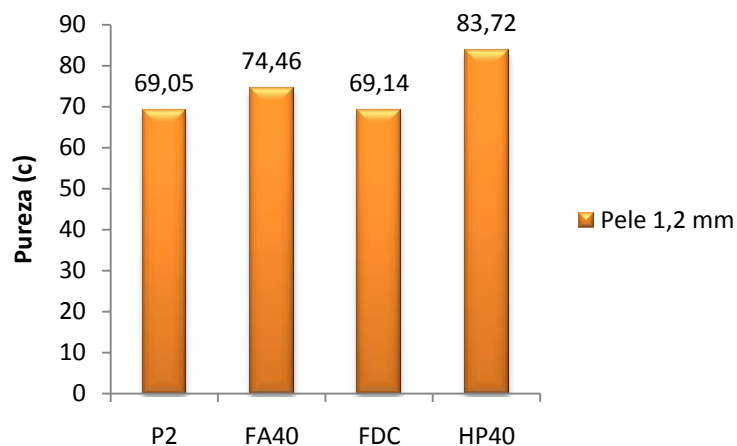


Figura 4.33- Resultados de pureza dos ensaios realizados

O ensaio FDC apresenta um valor de pureza muito próximo do padrão mas, por outro lado, o ensaio HP40 é aquele que apresenta o valor de pureza mais elevado.

Com estes dados é possível apurar que o Fortan DC afecta muito pouco a cor final da pele. No entanto, o Fortan A40 afecta duma forma significativa a cor que fica muito mais intensa quando não é aplicado. Por outro lado, a utilização do hidrolisado em substituição do

Fortan A40 afecta a cor mas numa forma positiva fazendo render muito mais o corante. Relativamente à pureza foi possível verificar que o ensaio HP40 é aquele que apresenta uma cor mais saturada. É de extrema importância referir mais uma vez que a tonalidade da cor não é praticamente afectada.

## 5. Conclusões e propostas para trabalhos futuros

Com a realização deste trabalho mostrou-se que é possível a valorização da raspa tripa de bovino, resíduo sólido da indústria de curtumes, para a produção de óleos e hidrolisado proteico e seus derivados (*gluproteicos* e *fillers*). Estes produtos podem ser reciclados no processo de transformação das peles em couro, nomeadamente nos processos de recurtume e engorduramento.

A raspa tripa de bovino foi tratada por hidrólise térmica e/ou enzimática. A influência de vários factores como a quantidade de enzima e de água, a temperatura e o tempo, foi estudada. Verificou-se que nos ensaios com temperatura mais elevada e com enzima se obtiveram os melhores resultados. Constatou-se que foi para a temperatura de 60°C, um tempo de quatro horas, uma quantidade de 2% de enzima e 100% de água, relativamente à massa de raspa utilizada, que se obteve o melhor resultado com um rendimento de extracção de 93%.

Produziram-se quatro óleos sulfatados com a gordura obtida, dois levemente sulfatados, um moderadamente sulfatado e um fortemente sulfatado. O hidrolisado proteico concentrado foi utilizado tal e qual no processo de recurtume, assim como os seus derivados, *gluproteicos* e *fillers*.

A gordura obtida pela digestão térmica da raspa tripa da empresa José Reis Marques foi utilizada para a produção de quatro óleos sulfatados.

A aplicabilidade destes produtos no processo de engorduramento e recurtume foi avaliada pela realização de testes físico-mecânicos: resistência à extensão e resistência ao rasgo.

Analisando a aplicação dos óleos sulfatados para a pele rebaixada a 1,8 mm, o óleo fortemente sulfatado (S4) apresentou os melhores resultados nas cargas de resistência ao rasgo e à extensão sendo que esta última apresentou um valor cerca de 200% superior à referência (200N). Na pele rebaixada a 1,2 mm verificou-se que os parâmetros referidos anteriormente tiveram os melhores resultados com o óleo mais levemente sulfatado (S1). Quanto ao alongamento da flor na extensão constatou-se que os melhores resultados foram obtidos com o óleo moderadamente sulfatado (S3) para ambos os tipos de pele. A aplicação dos óleos sulfatados preparadou resultou bem tendo-se obtido nos testes físico-mecânicos valores sempre superiores aos valores de referência e idênticos ao padrão com excepção da resistência ao rasgo para a pele com 1,8 mm de espessura em que o ensaio padrão foi

inferior à referência e o ensaio em que foi utilizado o óleo apresentou uma carga de rotura ao rasgo cerca de 34% superior à referência.

Ao aplicar o hidrolisado proteico concentrado por substituição do Fortan DC na mesma proporção em que se utilizava este produto (3%) averiguou-se que os resultados dos testes físico-mecânicos foram muito bons e superiores aos do padrão para as duas espessuras de pele. No que diz respeito à utilização dos *gluproteicos* em vez da resina acrílica (Fortan A40) apurou-se que, para a pele rebaixada a 1,8 mm, os melhores resultados foram para o GHP50 e, para a pele rebaixada a 1,2 mm, obteve-se melhores resultados para o GHP100. No que diz respeito aos *fillers* pode-se dizer que o *filler* produzido só com farinha de trigo e hidrolisado proteico apresenta melhores resultados no que diz respeito à resistência à extensão. Por outro lado, o *filler* produzido só com caulino e hidrolisado proteico apresentou o melhor resultado na resistência ao rasgo. Então, como seria de prever, devido às duas constatações anteriores o *filler* produzido com caulino, farinha e hidrolisado proteico apresentou resultados bons quer para a resistência à extensão quer para a resistência ao rasgo e demonstrou que seria a melhor alternativa de estudo para o futuro.

Por outro averiguou-se que as peles tratadas com hidrolisado proteico apresentavam uma maior intensidade na cor da pele, pelo que se efectuou um estudo de colorimetria através do método CIELAB.

Constatou-se pela análise dos resultados que quando o hidrolisado é utilizado por substituição do Fortan DC influencia pouco a cor. Já quando substituímos o Fortan A40 pelos *gluproteicos* verificou-se que existe uma significativa diferença de cor relativamente ao padrão, sendo mais significativa no caso do GHP50. Este facto deve-se sobretudo ao atributo claridade pois os valores deste parâmetro para os *gluproteicos* são negativos o que implica que os *gluproteicos* deixam a pele com mais intensidade de cor. Pela avaliação dos valores de tonalidade é possível dizer que a tonalidade da cor foi mantida. Os valores de pureza ligeiramente mais elevados de alguns dos *gluproteicos* indicam que a cor destas peles é ligeiramente mais saturada.

Dos ensaios efectuados para avaliar o efeito dos produtos de referência do processo padrão resultou que o Fortan DC afecta muito pouco a cor final da pele. No entanto, o Fortan A40 afecta numa forma significativa a cor que fica muito mais intensa quando não é aplicado. Por outro lado, a utilização do hidrolisado em substituição do Fortan A40 afecta a cor mas numa forma positiva fazendo render muito mais o corante. Relativamente à pureza foi possível verificar que o ensaio HP40 é aquele que apresenta uma cor mais saturada. É de extrema importância referir mais uma vez que a tonalidade da cor não é praticamente afectada.

De uma forma geral é possível concluir pela aplicabilidade destes produtos no processo de recurtume e engorduramento da pele de bovino.

Como conclusão final deste trabalho reconhece-se que a valorização deste resíduo, raspa tripa, resulta numa dupla vantagem para a indústria dos curtumes. Se por um lado diminui o impacto ambiental que esta origina, por outro lado possibilita a produção de produtos que podem ser substitutos de outros produtos químicos que têm que ser adquiridos pelo sector.

### **Sugestões para trabalhos futuros:**

- Averiguar possibilidades de aproveitamento do resíduo sólido resultante da hidrólise da raspa tripa pois, neste trabalho, este resíduo não foi considerado para eventual aproveitamento;
- Relativamente aos *fillers*, verificada as vantagens da sua utilização, seria interessante variar as quantidades de hidrolisado, caulino e farinha e constatar a sua influência;
- Fazer um estudo da quantidade de corante que é possível reduzir por utilização dos *gluproteicos* em substituição do Fortan A40 para obter a mesma intensidade de cor.
- Os ensaios realizados com as amostras de pele devem ser confirmados à escala piloto.



## Bibliografia

- [1]. “*História do Curtume*”. <http://www.ctic.pt> (acedido em 17 de Fevereiro de 2010).
- [2]. “*Ciência e tecnologia na indústria de curtumes*”. [http://www.euroleather.com/portuguese\\_brochure.htm](http://www.euroleather.com/portuguese_brochure.htm) (acedido em 17 de Fevereiro de 2010).
- [3]. Arquivom. “*Paleolítico ou idade da pedra lascada*”. 1 de Novembro de 2008. <http://arquivom.files.wordpress.com/2008/10/paleolitico.jpg> (acedido em 25 de Fevereiro de 2010).
- [4]. “*Materiais-Introdução*”. [http://www.sinacouro.org.br/escola\\_senai/SENAI\\_cortador.htm](http://www.sinacouro.org.br/escola_senai/SENAI_cortador.htm) (acedido no dia 24 de Agosto de 2010)
- [5]. Adzet, J. M., 1985. *Química – Técnica de Teneria*. Mari Casanovas, Barcelona.
- [6]. Pocket book for leather technologist, Germany. BASF 4th edición. <http://visdombasfcrm.com/lp/Blue%20book.pdf> (versão pdf do documento descarregada no dia 15 de Maio)
- [7]. Sol, B., 1981. *Aux sources de la tannerie: Les débuts – cuir et préhistoire*. Technicuir, nº 10, 15e année, 204–213.
- [8]. Figueiredo, J.M. et al., Novembro de 2010. Guia técnico do INETI- Sector dos curtumes. Lisboa. [http://netresiduos.trace.pt/resources/docs/guias\\_sectoriais/curtumes/sectorcurtumes.pdf](http://netresiduos.trace.pt/resources/docs/guias_sectoriais/curtumes/sectorcurtumes.pdf) (versão pdf do documento descarregada no dia 17 de Fevereiro de 2010)
- [9]. Morais, L., 2005. *Avaliação da tratabilidade de efluentes da indústria de curtumes por oxidação química e biológica*. Tese de Doutoramento em Engenharia Química. Faculdade de Engenharia da Universidade do Porto. 216pp.
- [10]. Martinho, A. “*A pele é um produto cada vez mais tecnológico*”. 30 de Abril de 2010. <http://www.oribatejo.pt/2010/04/a-pele-e-um-produto-cada-vez-mais-tecnologico-entrevista-com-director-do-ctic/> (acedido no dia 30 de Outubro de 2010).
- [11]. “*Curtumes*”, 2005. CESTEB. [http://www.cetesb.sp.gov.br/Tecnologia/producao\\_limpa/documentos/curtumes.pdf](http://www.cetesb.sp.gov.br/Tecnologia/producao_limpa/documentos/curtumes.pdf) (acedido no dia 21 de Abril de 2010)
- [12]. Costa, J., 2009. *Desenvolvimento de processo de depilação de pele caprina sem destruição do pêlo e avaliação do seu impacto ambiental*. Tese de Mestrado em Engenharia Química. Instituto Superior de Engenharia do Porto.
- [13]. Bajza, Z. and Vrcek, I. V., 2001. Fatliquoring agent and drying temperature effects on leather properties. *Journal of materials science*, 36: 5265-5270.

- [14]. Rocha, R., 2010. *Processos de purificação/valorização do glicerol proveniente da produção de biodiesel*. Tese de Mestrado em Engenharia Química. Instituto Superior de Engenharia do Porto. 166pp.
- [15]. Lohmann, H. and Strijbos, L., 1998. A look at fatliquors today. *World Leather*, 56-61.
- [16]. Böhme, T. and Fabrick, C., 1988. Engraxantes modernos para couros estofamento e vestimenta. *ABQTIC*, 44-49.
- [17]. Schmidt, M.M., 1989. Eflorescências graxas em couros e calçados. *CALZATECNIA*, 30-34.
- [18]. Alexander, K. and Donohue, V..Cleaner Technologies in the tanning industry. BLC. <http://www.p2pays.org/ref/14/13873.pdf> (versão pdf do documento descarregada no dia 20 de Setembro)
- [19]. “The Production of Leather” <http://www.cotance.com/process.htm> (acedido no dia 14 de Setembro de 2010)
- [20]. 1992. Utilising tannery wastes. *World Leather*, 44-46.
- [21]. Cantera, C., Goya, L. and Mingo, R., 1999. Collagen hydrolysate: “soluble skin” applied in post- tanning processes. Part 1:characterization. *Journal of the Society of leather Technologists and Chemists*, 84: 29-37.
- [22]. Cantera, C. S., Giuste, M. and Sofia, A., 1996. Hydrolysis of chrome shavings: application of collagen hydrolysate and “acrylic-protein” in post tanning operations. *Journal of the society of leather and chemists*, 81: 183-191.
- [23]. Kim, M.S., Clesceri, N.L. and Clesceri, L.S., 1997. Recycling leather waste for fertilizer use, *Leather Manufacturer*, 14-20.
- [24]. Langlais, R.J. and Shivas, S.A.J., 1989. A method to convert tannery sludge into a soil extender, *JALCA*, 84(1), 14-20.
- [25]. Bailey, D.G., Diefendorf, E.J., Fearheller, S.H., Foglia, T.A. and Taylor, M.M., 1989. Enzymatic Treatment of offal from fleshing machines. *JALCA*, 84 (3): 71-78.
- [26]. October 2005. The recycling of lime fleshings, *Leather International*, 72-73.
- [27]. Feigel, T., 1998. Use of enzymes in the beam house – possibilities and limitations. *World Leather Maio*, 54–59.
- [28]. Boyd, R. and Morrison, R., 1996. *Química orgânica*. Fundação Calouste Gulbenkian, 13<sup>a</sup> edição, 1495pp.
- [29]. O’Brien, D., 2009. *Fats and Oils - Formulating and Processing for Applications*. CRC Press, 3th edicion, 744pp.

- [30]. Thorstensen, T.C., 1993. *Practical Leather Technology*, 4th Ed., Krieger Publishing Co., Malabar, FL, 190-206.
- [31]. Durand-Aymé, R., 1969. *Corps Gras et Tensio-Actifs*. Centre Technique duCuir, Lyon.107pp.
- [32]. Scrimgeour, C., 2005. *Bailey's industrial oil and fat products, 6th ed.* John Wiley & Sons, Vol 1: 43pp.
- [33]. Gunstone, F.D., 2004. *The chemistry of oils and fats*.Blackwell Publishing and CRC Press, 288pp.
- [34]. Poré, J., 1974. *La nourriture des cuirs méthodes et principes*. Paris, Société des publications "Le Cuir". 362pp.
- [35]. Barcza, M.V., Sulfonação/Sulfatação. Escola de Engenharia de Lorena. <http://www.dequi.eel.usp.br/~barcza/SulfonacaoSulfatacao.pdf> (versão pdf descarregada no dia 7 de Fevereiro de 2010).
- [36]. [http://www.vijayambiocytes.com/protein\\_hydrolysate.html](http://www.vijayambiocytes.com/protein_hydrolysate.html) (acedido em 26 de Outubro de 2010)
- [37]. "Busca da integridade na prevenção Glutaraldeído" <http://www.acpo.org.br/campanhas/glutaraldeido/resumo.pdf> (versão pdf do documento descarregada no dia 23 de Março de 2010)
- [38]. Brown, E.M., Chen, W., Cooke, P. H, .DiMaio, G. and Taylor, M.M, 2001. Modified collagen hydrolysate, potential for use as a filler for leather. JALCA, 96: 262-267.
- [39]. Calciati, G., Filippini, R. and Locati, L.,1990. Poliacrilati e poliuretani in acqua nella rifinitone – la tecnica a release, 55-66.
- [40]. Taylor, M., Marmer, W., Brown, E., 2008. Effect of fillers prepared from enzymatically modified proteins on mechanical properties of leather, JALCA, 103(4), 128-137.
- [41]. "Filler" [http://www.quimicamil.com.br/produto\\_det.php?cdproduto=17](http://www.quimicamil.com.br/produto_det.php?cdproduto=17) (acedido no dia 3 de Outubro)
- [42]. Meyer, B. and Zollinger, H.R. *Colorimetria*. SANDOZ, 76pp.
- [43]. MINOLTA, 1993. *Precise Color Communication – Color Control, from Feeling to Instrumentaion*. Minolta Camera Co., Ltd., Osaka-Japan, 49 pp.
- [44]. Blum, P., 1997, *Physical properties handbook: a guide to the shipboard measurement of physical properties of deep-sea cores*. ODP Tech. Note, Vol. 7: 11pp.
- [45]. QUBYX, "Basics of Colorimetrie" [http://www.kleocolor.com/en/part1\\_chapitre3.php](http://www.kleocolor.com/en/part1_chapitre3.php) (acedido no dia 19 de Setembro de 2010)
- [46]. D. Eaton et al, 1998. *Standart Methods of the Examination of Water and Wastewater*. American Public Health Association, Washington, DC, 20th ed..



# Anexos

- Anexo A - Procedimentos
- Anexo B - Exemplos de cálculo
- Anexo C - Resultados
- Anexo D - Ensaio de Curtume



### **Anexo A- Procedimentos**

- A.1- Humidade e teor de sólidos totais
- A.2- Matéria Mineral e matéria orgânica
- A.3- Teor de Gordura
- A.4- Azoto Kjeldahl
- A.5- Índice de Acidez
- A.6- Número de Iodo
- A.7- Índice de Saponificação
- A.8- SO<sub>3</sub> combinado
- A.9- Modo operativo AvaSpec



### A.1. Humidade e teor de sólidos totais:

A humidade é a percentagem de água existente numa dada amostra, que é colocada numa estufa a secar até que o seu peso se mantenha constante.

#### **Procedimento:**

Coloca-se uma quantidade de amostra num cadinho de porcelana, previamente pesado, na estufa a 103-105°C. Ao longo do tempo regista-se o peso do cadinho mais amostra até peso constante.

$$\text{Teor de sólidos totais (\%)} = \frac{(A - B) \times 100}{C - B}$$

$$\text{Humidade (\%)} = 100 - \text{Teor de sólidos totais}$$

#### *Legenda:*

*A: Peso da amostra seca mais o peso do cadinho de porcelana (g)*

*B: Peso do cadinho (g)*

*C: Peso da amostra húmida mais o cadinho (g)*

Referência: D. Eaton et al, 1998. *Standart Methods of the Examination of Water and Wastewater*. American Public Health Association, Washington, DC, 20th ed., capítulo 2540.

## A.2. Matéria mineral e matéria orgânica

### **Procedimento:**

Coloca-se uma quantidade de amostra seca num cadinho de porcelana, previamente pesado, numa mufla à temperatura de 550°C durante três horas. Coloca-se a arrefecer no excicador e pesa-se o cadinho mais as cinzas resultantes da ignição da amostra.

$$\text{Matéria mineral (\%)} = \frac{(D - B) \times 100}{A - B}$$

$$\text{Matéria Orgânica (\%)} = 100 - \text{Matéria mineral}$$

### *Legenda:*

*A: Peso da amostra seca mais o peso do cadinho de porcelana (g)*

*B: Peso do cadinho (g)*

*D: Peso das cinzas resultantes da ignição da amostra mais o cadinho (g)*

Referência: D. Eaton et al, 1998. *Standart Methods of the Examination of Water and Wastewater*. American Public Health Association, Washington, DC, 20th ed., capítulo 2540.

### A.3. Teor de Gordura

O teor de gordura de um sólido é determinado através de uma extracção sólido-líquido, operação na qual um sólido heterogéneo e contendo certos componentes solúveis é posto em contacto com um solvente líquido. Deste contacto resulta a transferência dos componentes solúveis do sólido para o líquido.

#### **Procedimento:**

Realiza-se uma extracção sólido-líquido durante quatro horas no Soxhlet utilizando o hexano comercial como solvente. Posteriormente a solução hexano-gordura é destilada para recuperar o solvente. Após arrefecer pesa-se o conjunto balão mais gordura.

O teor de gordura é determinado calculando o rendimento de extracção, ou seja, a razão entre a massa de gordura extraída pela massa de sólido heterogéneo usada inicialmente.

$$\text{Teor de gordura (b.s) (\%)} = \frac{\text{massa}_{\text{balão + gordura}} - \text{massa}_{\text{balão vazio}}}{\text{massa}_{\text{sólido seco inicial}}}$$

Referência: D. Eaton et al, 1998. *Standart Methods of the Examination of Water and Wastewater*. American Public Health Association, Washington, DC, 20th ed., capítulo 5520.

#### A.4. Azoto Kjeldahl:

O azoto total Kjeldahl inclui o conjunto de compostos orgânicos nitrogenados e amoniacais presentes numa amostra. O método analítico baseia-se na transformação em amoníaco dos compostos de origem biológica (proteínas, aminoácidos).

#### **Procedimento:**

Pesa-se uma determinada quantidade de amostra e é colocada num tubo de digestão com 12mL de ácido sulfúrico concentrado, que é adicionado lentamente, 2 pastilhas de catalisador e 3 gotas de octanol. Este processo é repetido para mais outros 4 tubos de digestão. É necessária a realização de um ensaio branco, o ensaio é idêntico aos outros só que a amostra é substituída por 25mL de água desionizada. Temos, então, 6 tubos de digestão que são colocados no digestor. O digestor faz os seguintes patamares: 30 minutos a 180°C, 15 minutos a 240°C, 15 minutos a 320°C e por ultimo 1 hora e 30 minutos a 420°C. Ao fim das 2 horas desliga-se o digestor e deixa-se arrefecer os tubos de digestão. Só os tubos em que a solução se encontra límpida com um tom azul/verde ou incolor podem passar para a fase seguinte, a destilação. Aos tubos que contiverem resíduo tem que se adicionar mais ácido sulfúrico e repetir a digestão. Depois de arrefecer, aos tubos com condições de serem destilados adiciona-se 75mL de água desionizada. Num matraz coloca-se 25ml de ácido bórico a 4% e 4 gotas de indicador misto. Colocam-se o matraz e o tubo Kjeldahl no destilador, previamente lavado. Ao tubo de digestão adiciona-se 2 “bombadas” de hidróxido de sódio que representa um volume de 50 ml de solução de NaOH a 40%, abre-se a válvula do vapor e da água e destila-se durante 4 minutos. No final titula-se o NH<sub>3</sub> recolhido no matraz com ácido clorídrico de concentração conhecida (o ponto final da titulação é detectado pela passagem da cor verde para rosa).

$$\text{Sólidos:} \quad N(g \text{ N}/100 g \text{ amostra}) = \frac{(V_{\text{titulante}} - V_{\text{branco}}) \times C_{\text{HCl}} \times 14,007 \times 100}{m_{\text{amostra}} \times 1000}$$

$$\text{Líquidos:} \quad N(mg \text{ N}/L \text{ amostra}) = \frac{(V_{\text{titulante}} - V_{\text{branco}}) \times C_{\text{HCl}} \times 14,007 \times 100}{V_{\text{amostra}}}$$

#### *Legenda:*

*N – Azoto*

*V<sub>titulante</sub> - Volume gasto na titulação da amostra*

*V<sub>branco</sub> - Volume gasto na titulação do ensaio em branco*

*C<sub>HCl</sub> – Cocentração do HCl*

Entende-se por proteína bruta o resultado obtido de % de azoto total determinado pelo método de Kjeldhal multiplicando pelo factor 6,25 (*Food and Agriculture Organization*).

Referência: D. Eaton et al, 1998. *Standart Methods of the Examination of Water and Wastewater*. American Public Health Association, Washington, DC, 20th ed., capítulo 4500.

### A.5. Índice de Acidez

É a massa de hidróxido de potássio em miligramas necessária para neutralizar os ácidos gordos livres contidos num grama de gordura ou óleo.

#### **Procedimento:**

Procede-se à homogeneização da amostra a determinar o índice de acidez bem como à eliminação da água e filtração, como indica na NP 896. Num matraz de 250 mL, pesa-se com aproximação ao miligrama, uma toma de gordura ou óleo homogeneizada.

Dissolve-se esta toma num volume da ordem de 50 a 150 mL de mistura dissolvente. Agita-se, adiciona-se algumas gotas de fenolftaleína e titula-se até ao aparecimento de cor rosada persistente, com solução 0,1N de hidróxido de sódio, contida na bureta automática.

$$I. A \text{ (mg KOH/g amostra)} = \frac{56,11 \times C_{KOH} \times V_{KOH \text{ gasto}}}{m_{amostra}}$$

#### *Legenda*

$C_{KOH}$ : Concentração da solução de KOH (mol/L);

$V_{KOH}$ : Volume de KOH gasto na titulação (mL);

$M_{amostra}$ : massa de amostra pesada (g).

#### Referências:

- EN 14104: 2003;
- NP 903.

## A.6. Número de Iodo

O índice de iodo de um óleo ou gordura é uma medida do seu grau de insaturação. Na prática ele é determinado pela quantidade de iodo absorvido e, convencionalmente é expresso como a massa de iodo por 100g de amostra.

### **Procedimento:**

Dissolve-se 0,13-0,15 g de amostra a testar em 20mL de solvente misto (volume igual de ciclohexano e ácido acético glacial). Adiciona-se 25mL de reagente de Wijs com uma pipeta e agita-se suavemente. Tapa-se o matraz.

Prepara-se um ensaio branco, com o solvente e o reagente de Wijs, omitindo a amostra. Coloca-se os matrizes na escuridão durante 1 hora.

No fim do tempo de reacção adiciona-se 20mL de iodeto de potássio e 150mL de água. Titula-se com solução padrão de tiosulfato de sódio até que a cor amarela devido ao iodo quase desapareça. Adiciona-se algumas gotas de solução de amido e continua-se a titulação até que a coloração azul desapareça após vigorosa agitação. Realiza-se simultaneamente o mesmo procedimento com o ensaio branco.

$$\text{Número de Iodo (g iodo/100 g amostra)} = \frac{12,69 \times C_{\text{tiosulfato de sódio}} \times (V_1 - V_2)}{m}$$

### *Legenda:*

*c* : concentração exacta do tiosulfato de sódio

*V*<sub>1</sub> : volume em mL de solução de tiosulfato de sódio gasta na titulação do ensaio branco

*V*<sub>2</sub> : volume em mL de solução de tiosulfato de sódio gasta na titulação da amostra

*m* : massa, em gramas, de amostra a testar

### Referência:

- EN 14111: 2003.

### A.7. Índice de Saponificação:

Índice de saponificação (I. S.) é a massa de hidróxido de potássio necessário para saponificar um grama de gordura. O valor encontrado depende do tipo de ácidos gordos contidos na amostra.

#### **Procedimento:**

Pesa-se 2g de amostra rigorosamente, que é saponificada com 25,0 mL de uma solução alcoólica de hidróxido de potássio 0,5M a quente durante 30 minutos e adaptando o matraz de forma a que este esteja ligado a um refrigerante de refluxo. O excesso de álcali não utilizado para a saponificação é dosado através de uma titulação com solução padrão de ácido clorídrico 0,5M. A diferença de volume gasto entre a prova em branco e a amostra dá-nos a quantidade de hidróxido de potássio utilizado na saponificação da nossa amostra.

$$I.S (mg KOH/g amostra) = \frac{(V_{branco} - V_{gasto\ com\ a\ amostra}) \times 56,105 \times C_{HCl}}{m_{amostra}}$$

#### *Legenda:*

*V<sub>branco</sub>*: Volume de HCl gasto na titulação do ensaio em branco (mL);

*V<sub>titulante</sub>*: Volume de HCl gasto na titulação da amostra (mL);

*C<sub>HCl</sub>*: Concentração da solução de HCl (mol/L)

*m<sub>amostra</sub>*: massa de amostra pesada.

#### Referências:

- ASTM D 5558-95 Standard Teste Method of Determination of Saponification Value of Fats and Oils;
- ISO 3657: 2002 Animal and vegetable fats and oils – Determination of saponification value.

**A.8. SO<sub>3</sub> combinado:**

O SO<sub>3</sub> é um parâmetro de caracterização dos óleos que nos indica qual o seu grau de sulfatação/sulfonação.

**Procedimento:**

Para um matraz de 250 mL pesa-se cerca de 0,10 +/- 0,05g de óleo a analisar. Para o mesmo matraz adicionou-se de seguida 30mL de clorofórmio e agita-se bem até dissolver o óleo.

Adiciona-se 20 mL de água desionizada e agita-se bem.

De seguida adiciona-se 5mL de solução de ácido sulfúrico 0,1N e 5mL de solução de indicador (solução de Dimidium Bromide Disulphine Blue), agitar bem e deixar em repouso para se dar a separação das duas fases, a fase inferior (orgânica) deve apresentar uma coloração ligeiramente rosada.

Prepara-se uma bureta de 25mL com a solução de Hyamin 0,004M, tendo o cuidado de encher esta muito lentamente para evitar a formação de espuma.

Procede-se de seguida a titulação da solução colocada em repouso anteriormente. O ponto final é detectado pela mudança de cor da fase orgânica de rosa para esverdeado ou azul.

Regista-se o volume de titulante gasto. Para além desta titulação é necessário realizar um ensaio em branco sem a adição da amostra de óleo e proceder também a sua titulação.

$$SO_{3\text{ combinado}}(\%) = \frac{V_a - V_0}{m_a} \times 0,032$$

*Legenda:*

*V<sub>a</sub>: volume de titulante gasto no ensaio da amostra (mL)*

*V<sub>0</sub>: volume de titulante gasto no ensaio em branco (mL)*

*m<sub>a</sub>: massa de amostra de óleo utilizada (g)*

Referência: Procedimento gentilmente fornecida pela empresa INDINOR.

## A.9. Modo operativo AvaSpec



### 1. Ligar:

- Espectrofotómetro
- Fonte de radiação
- Computador


### 2. Activar o programa “AvaSoft 6.2”

- Seleccionar o botão M (Master) da barra de ferramentas.

### **Introdução de padrões preto e branco**

3. Escolher a letra  de scope mode da barra de ferramentas.
4. Colocar a sonda no suporte para medição de cor, retirando-lhe a cápsula vermelha.
5. Colocar este conjunto sobre uma superfície padrão de cor preta.
6. Pressionar start.
7. Pressionar o quadrado de cor preta que apareceu entretanto na barra de ferramentas. (Deverá aparecer a mensagem: “Dark data has been saved for: Master”)
8. Após seleccionar “OK” na mensagem anterior pressionar .
9. Repetir os procedimentos de 5 a 8 (substituir o padrão preto pelo branco no ponto 5 e pressionar o quadrado branco no ponto 7).

### **Comparação de cor**

10. Seleccionar a tecla referente a color charts.
11. Colocar a conjunto sonda e suporte sobre a superfície da referência (padrão)
12. Carregar na tecla  e confirmar a referência.
13. Colocar o conjunto sonda e suporte sobre a superfície da amostra que se pretende comparar com a referência (padrão).
14. Pressionar em start na barra de ferramentas inicial.
15. Pressionar em stop na barra de ferramentas.
16. Copiar os valores de L, a, b da amostra e das suas diferenças com o padrão (dL, da, db e de) para um bloco de notas.

Referência: Procedimento adoptado nos laboratórios de métodos instrumentais de análise do Instituto Superior de Engenharia do Porto.



**Anexo B- Exemplos de Cálculo**



Exemplo: caracterização da raspa tripa de bovino

**Teor de sólidos totais e humidade:**

A-102,8537

B- 96,8887

C-116,8312

$$\text{Teor de sólidos totais (\%)} = \frac{(102,8537 - 96,8887) \times 100}{116,8312 - 96,8887} = 29,9\%$$

$$\text{Humidade (\%)} = 100 - 29,9 = 70,1\%$$

**Matéria Mineral e orgânica:**

A-28,5458

B- 28,0613

D-28,1133

$$\text{Matéria mineral} = \frac{28,1133 - 28,0613}{28,5458 - 28,0613} \times 100 = 10,7\%$$

$$\text{Matéria Orgânica} = 100 - 10,7 = 89,3\%$$

**Teor de gordura:**

Ensaio 1:

$massa_{bal\tilde{a}o+gordura} = 101,5729$

$massa_{bal\tilde{a}o\ vazio} = 100,7625$

$massa_{s\tilde{o}lido\ seco\ inicial} = 1,3924$

$$\text{Teor de Gordura (b.s)} = \frac{101,5729 - 100,7626}{1,3924} \times 100 = 58,2\%$$

**Proteína:**

Ensaio 1:

$m_{amostra} = 0,0147\ g$

$V_{titulante} = 0,15\ mL$

$V_{branco} = 0,10\ mL$

$N_{HCl} = 0,110\ mol/L$

$$N = \frac{(0,15 - 0,10) \times 0,110 \times 14,007 \times 100}{0,0147 \times 1000} = 0,52\ g\ N/100\ g\ amostra\ raspa$$

$$\text{Proteína} = 0,52 \times 6,25 = 3,3\ (g\ prote\tilde{a}na/100\ g\ raspa)$$

Exemplo: Obtenção de gordura: Ensaio 1, Tabela C.5 do Anexo C.2

**Rendimento de obtenção de gordura:**

Dados da raspa tripa:

Humidade=67,73%

Teor de gordura médio=58,3%

Dados do ensaio:

Massa de raspa	Água	Enzima	Temperatura	Tempo	F.S (b.s)	T.G (b.s)
53,7352 g	100%	0,25%	60°C	2h	6,4003 g	85,1%

$$\text{Rendimento}_{\text{extração de gordura}} = \frac{6,4003 \times \frac{85,1}{100}}{53,7352 \times \left(1 - \frac{67,73}{100}\right) \times 58,3} \times 100 = 53,9\%$$

Exemplo: caracterização do óleo sulfatado S1

**Índice de acidez:**

$m_{\text{amostra}}=0,5865 \text{ g}$

$V_{\text{KOH gasto}}=0,6 \text{ mL}$

$M_{\text{KOH}}=0,155 \text{ mol/L}$

$$I.A = \frac{56,11 \times 0,155 \times 0,6}{0,5865} = 8,9 \text{ mg KOH/g amostra}$$

**Índice de saponificação:**

$m_{\text{amostra}}= 1,858 \text{ g}$

$V_{\text{HCl gasto}}=21,5 \text{ mL}$

$V_{\text{HCl branco}}=29,0 \text{ mL}$

$M_{\text{HCl}}=0,387 \text{ mol/L}$

$$I.S = \frac{(29,0 - 21,5) \times 56,105 \times 0,387}{1,858} = 87,6 \text{ (mg KOH/g amostra)}$$

**Nº de Iodo:**

$m_{\text{amostra}}= 0,1387 \text{ g}$

$V_{\text{tiosulfato gasto}}=20,460 \text{ mL}$

$V_{\text{Branco}}=21,854 \text{ mL}$

$C_{\text{tiosulfato}}=0,200 \text{ mol/L}$

$$\text{Nº de Iodo} = \frac{12,69 \times 0,200 \times (21,854 - 20,460)}{0,1387} = 25,5 \text{ (g iodo/100 g amostra)}$$

**SO<sub>3</sub> combinado:**

$$m_{amostra} = 0,1456 \text{ g}$$

$$V_{Hyamin \text{ gasto}} = 3,0 \text{ mL}$$

$$V_{Branco} = 0 \text{ mL}$$

$$SO_{3 \text{ combinado}} = \frac{3,0 - 0}{0,1456} \times 0,032 = 0,7 \%$$



### **Anexo C- Resultados**

- C.1- Caracterização da raspa tripa de bovino
- C.2- Obtenção de gordura
- C.3- Produção de óleos
- C.4. Valorização do hidrolisado proteico
- C.5- Testes físico-mecânicos
- C.6- Colorimetria



C.1 Caracterização da raspa tripa de bovino:

A raspa tripa de bovino foi caracterizada no que diz respeito: à humidade, matéria mineral e orgânica, teor de gordura e teor de proteína.

Na Tabela C.1 são apresentados os resultados obtidos na determinação da humidade da raspa tripa de bovino.

Tabela C.1 - Resultados obtidos na determinação da humidade da raspa tripa de bovino

Massa cadinho vazio (g)	96,8887
Massa raspa+ cadinho (g)	116,8312
Massa raspa seca + cadinho (g)	102,8537
Sólidos totais (%)	29,9
Humidade (%)	70,1

Os resultados que foram obtidos na determinação da matéria mineral e matéria orgânica da raspa tripa de bovino podem ser consultados na Tabela C.2.

Tabela C.2 - Resultados obtidos na determinação da matéria mineral e orgânica da raspa tripa de bovino

Massa cadinho vazio (g)	28,0613
Massa cadinho+amostra seca (g)	28,5458
Massa cadinho +cinzas	28,1133
Matéria mineral (b.s) (%)	10,7
Matéria orgânica (b.s) (%)	89,3

Na Tabela C.3 está representado o valor do teor de gordura médio da raspa tripa de bovino e os respectivos resultados necessários ao seu cálculo.

Tabela C.3 – Resultados obtidos na determinação do teor de gordura médio da raspa tripa de bovino

Ensaio	Massa balão (g)	Massa toma (g)	Massa gordura+balão (g)	Teor de gordura (b.s) (%)
1	100,7625	1,3924	101,5729	58,2
2	100,7601	3,2496	102,5342	54,6
3	105,7847	4,0765	107,7676	48,6
4	166,5056	5,0990	170,1689	71,8
Teor de gordura médio (b.s) (%)				58,3

Os resultados obtidos na determinação do teor de proteína da raspa tripa de bovino podem ser consultados na Tabela C.4.

Tabela C.4 – Resultados obtidos na determinação do teor de proteína médio da raspa tripa de bovino

Ensaio	1	2
Massa amostra (g)	0,0147	0,0395
Volume gasto titulante (mL)	0,15	0,30
Volume gasto branco (mL)	0,10	0,10
Concentração HCl (mol/L)	0,110	0,110
Azoto kjeldahl (mg/g)	5,2	7,8
Azoto kjeldahl (g N/100 g amostra)	0,52	0,78
Proteína média (g proteína/100g amostra)	3,3	4,9
Proteína média (g proteína/100g amostra)	4,1	

C.2 Obtenção de gordura:

Os ensaios de obtenção de gordura foram efectuados e foi determinada a humidade da raspa tripa de bovino em cada dia em que foram realizados esses ensaios, visto este parâmetro variar e ter influência nos resultados. O teor de gordura considerado nos cálculos foi 58,3%, valor médio de vários ensaios de teor de gordura da raspa tripa de bovino.

Na Tabela C.5, Tabela C.6 e Tabela C.7 foi analisado o efeito da quantidade de enzima no rendimento de obtenção de gordura para os tempos de digestão de 2, 4 e 6 horas, respectivamente. A humidade da raspa tripa de bovino foi de 67,73% para os ensaios de 2 e 4 horas e de 67,55% para os ensaios de 6 horas.

Tabela C.5 - Resultados obtidos nos ensaios de obtenção de gordura onde se analisou o efeito de diferentes quantidades de enzima no rendimento para um tempo de 2 horas

Ensaio	Massa raspa (g)	Água (%)	Enzima (%)	T (°C)	Tempo (h)	F.S (b.s) (g)	T.G (b.s) (%)	Rendimento (%)
1	53,7352	100	0,25	60	2	6,4003	85,1	53,9
2	50,6418		0,50			7,7353	62,4	50,6
3	49,9813		0,75			6,5223	62,1	43,1
4	50,2418		1,00			7,0432	65,9	49,1
5	53,6194		2,00			11,7993	71,1	83,1

Tabela C.6- Resultados obtidos nos ensaios de obtenção de gordura onde se analisou o efeito de diferentes quantidades de enzima no rendimento para um tempo de 4 horas

Ensaio	Massa raspa (g)	Água (%)	Enzima (%)	T (°C)	Tempo (h)	F.S (b.s) (g)	T.G (b.s) (%)	Rendimento (%)
1	52,6830	100	0,25	60	4	7,3084	77,7	57,3
2	52,2110		0,50			8,9934	62,5	57,2
3	52,2127		0,75			8,0815	83,6	68,7
4	52,3847		1,00			9,3540	71,5	67,8
5	50,5660		2,00			11,5693	76,7	93,2

Tabela C.7 - Resultados obtidos nos ensaios de obtenção de gordura onde se analisou o efeito de diferentes quantidades de enzima no rendimento para um tempo de 6 horas

Ensaio	Massa raspa (g)	Água (%)	Enzima (%)	T (°C)	Tempo (h)	F.S (b.s) (g)	T.G (b.s) (%)	Rendimento (%)
1	52,6830	100	0,25	60	6	9,3807	51,7	48,7
2	50,3922		0,50			7,7408	67,5	54,8
3	53,7417		0,75			8,3175	79,9	65,3
4	52,3847		1,00			9,9456	67,3	67,5
5	50,5660		2,00			9,6098	73,8	74,1

O efeito da quantidade de água no rendimento de obtenção de gordura foi analisado e os resultados podem ser analisados nas tabelas C8, C9, C10 e C11 para diferentes temperaturas 60, 70, 80 e 90°, respectivamente. Nas tabelas C12, C13, C14 e C15 foi analisado o efeito do tempo no rendimento de obtenção de gordura para diferentes temperaturas, 60, 70, 80 e 90°C, respectivamente. Nos ensaios realizados a 60°C a humidade da raspa foi de 69,67% e nos ensaios a 70°C de 73,78%. Os ensaios a 80 e 90°C foram realizados no mesmo dia e com uma humidade na raspa tripa de 67,92%.

Tabela C.8 - Resultados obtidos nos ensaios de obtenção de gordura onde se analisou o efeito de diferentes quantidades de água no rendimento para uma temperatura de 60°C

Ensaio	Massa raspa (g)	Água (%)	Enzima (%)	T (°C)	Tempo (h)	F.S (b.s) (g)	T.G (b.s) (%)	Rendimento (%)
1	50,3106	0	0	60	6	4,3074	72,2	35,0
2	50,8076	50				3,9917	80,1	35,6
3	50,5980	100				1,5537	76,0	13,2
4	50,7187	150				1,7572	86,9	17,0

Tabela C.9 - Resultados obtidos nos ensaios de obtenção de gordura onde se analisou o efeito de diferentes quantidades de água no rendimento para uma temperatura de 70°C

Ensaio	Massa raspa (g)	Água (%)	Enzima (%)	T (°C)	Tempo (h)	F.S (b.s) (g)	T.G (b.s) (%)	Rendimento (%)
1	49,9735	0	0	70	6	6,0497	58,3	46,2
2	50,7473	50				2,7378	83,9	29,6
3	50,9990	100				1,6880	74,7	16,2
4	50,4730	150				3,2613	51,1	21,6

Tabela C.10- Resultados obtidos nos ensaios de obtenção de gordura onde se analisou o efeito de diferentes quantidades de água no rendimento para uma temperatura de 80°C

Ensaio	Massa raspa (g)	Água (%)	Enzima (%)	T (°C)	Tempo (h)	F.S (b.s) (g)	T.G (b.s) (%)	Rendimento (%)
1	50,9880	0	0	80	6	6,4334	73,3	49,4
2	50,7598	50				2,1032	74,8	16,6
3	50,6134	100				2,7929	80,8	23,8
4	50,1352	150				3,3857	82,3	29,7

Tabela C.11 - Resultados obtidos nos ensaios de obtenção de gordura onde se analisou o efeito de diferentes quantidades de água no rendimento para uma temperatura de 90°C

Ensaio	Massa raspa (g)	Água (%)	Enzima (%)	T (°C)	Tempo (h)	F.S (b.s) (g)	T.G (b.s) (%)	Rendimento (%)
1	50,6368	0	0	90	6	9,7172	77,2	79,2
2	50,8130	50				8,6590	58,3	53,1
3	51,5055	100				9,7939	65,5	66,6
4	50,2309	150				3,1731	95,7	32,3

Tabela C.12 - Resultados obtidos nos ensaios de obtenção de gordura onde se analisou o efeito de diferentes tempos no rendimento para uma temperatura de 60°C

Ensaio	Massa raspa (g)	Água (%)	Enzima (%)	T (°C)	Tempo (h)	F.S (b.s) (g)	T.G (b.s) (%)	Rendimento (%)
1	50,3164	100	0	60	2	4,3875	73,5	36,2
2	50,0466				4	4,1333	82,7	38,6
3	50,5980				6	1,5537	76,0	13,2

Tabela C.13 - Resultados obtidos nos ensaios de obtenção de gordura onde se analisou o efeito de diferentes tempos no rendimento para uma temperatura de 70°C

Ensaio	Massa raspa (g)	Água (%)	Enzima (%)	T (°C)	Tempo (h)	F.S (b.s) (g)	T.G (b.s) (%)	Rendimento (%)
1	50,3301	100	0	70	2	4,4499	59,3	34,3
2	50,7890				4	3,0635	81,2	32,0
3	50,9990				6	1,6880	74,7	16,2

Tabela C.14 - Resultados obtidos nos ensaios de obtenção de gordura onde se analisou o efeito de diferentes tempos no rendimento para uma temperatura de 80°C

Ensaio	Massa raspa (g)	Água (%)	Enzima (%)	T (°C)	Tempo (h)	F.S (b.s) (g)	T.G (b.s) (%)	Rendimento (%)
1	50,5943	100	0	80	2	7,8919	74,1	61,7
2	50,1093				4	5,7694	87,9	54,1
3	50,6134				6	2,7929	80,8	23,8

Tabela C.15 - Resultados obtidos nos ensaios de obtenção de gordura onde se analisou o efeito de diferentes tempos no rendimento para uma temperatura de 90°C

Ensaio	Massa raspa (g)	Água (%)	Enzima (%)	T (°C)	Tempo (h)	F.S (b.s) (g)	T.G (b.s) (%)	Rendimento (%)
1	50,5806	100	0	90	2	7,8595	82,7	68,6
2	50,6960				4	9,1934	86,6	84,0
3	51,5055				6	9,7939	65,5	66,6

A humidade da raspa tripa considerada no cálculo dos rendimentos dos ensaios no reactor de alta pressão foi de 67,52%. Os rendimentos de extracção de gordura e os valores necessários ao seu cálculo para os ensaios realizados no reactor estão representados na Tabela C.16.

Tabela C.16- Resultados obtidos nos ensaios de obtenção de gordura no reactor

Ensaio	Massa raspa (g)	Água (%)	Enzima (%)	T (°C)	Tempo (h)	F.S b.s (g)	T.G b.s (%)	Rendimento (%)
A	302,86	100	2	60	4	51,5665	76,0	68,3
B	307,77		0	90		43,3168	75,5	56,1

### C.3 Produção de óleos

Neste ponto são apresentados os resultados relativos a produção dos óleos sulfatados e sulfitados.

#### C.3.1 Óleos Sulfatados

Seguidamente são apresentados os resultados da caracterização da gordura utilizada na produção dos óleos sulfatados e a caracterização destes. Os parâmetros avaliados foram os índices de acidez e de saponificação e o nº de iodo, Tabela C.17, Tabela C.18 e Tabela C.19, respectivamente.

Tabela C.17 - Valores necessários ao cálculo do índice de acidez e respectivos resultados para a gordura e para os óleos

Ensaio	Toma (g)	V KOH (0,155 M)	Índice de Acidez (mg KOH/g amostra)
Gordura	0,6806	1,6	20,4
Óleo S1	0,5865	0,6	8,9
Óleo S2	0,6588	0,6	7,9
Óleo S3	0,6107	1,4	19,9
Óleo S4	0,6189	1,6	22,5

Tabela C.18 - Resultados de índice de saponificação para a gordura e óleos, e valores necessários ao seu cálculo

Ensaio	Toma (g)	V HCl gasto (0,387 M) (mL)	Índice de saponificação (mg KOH/g amostra)
Gordura	1,9606	13,2	175,0
Óleo S1	1,8580	21,5	87,6
Óleo S2	1,5960	23,7	72,1
Óleo S3	1,5925	22,9	83,2
Óleo S4	1,5236	22,0	99,8
Branco	-----	29,0	-----

Tabela C.19- Valores necessários ao cálculo do nº de iodo e respectivos resultados para a gordura e os óleos

Ensaio	Toma (g)	V tiosulfato gasto (0,200 mol/L) (mL)	V Branco (mL)	Nº Iodo (g iodo/ 100g amostra)
Gordura	0,1412	19,424	21,854	43,7
Óleo S1	0,1387	20,460	21,854	25,5
Óleo S2	0,1312	21,126	21,854	14,1
Óleo S3	0,1432	21,078	21,768	12,2
Óleo S4	0,1326	21,250	21,854	11,6

Na Tabela C.20 são apresentados os resultados do teor de SO<sub>3</sub> combinado para os óleos sulfatados produzidos e os resultados necessários a esse cálculo.

Tabela C.20- Resultados de SO<sub>3</sub> combinado para os óleos sulfatados e valores necessários ao seu cálculo

Ensaio	Toma (g)	Volume hyamin gasto (mL)	SO <sub>3</sub> combinado (%)
Óleo S1	0,1456	3,0	0,7
Óleo S2	0,1350	5,2	1,2
Óleo S3	0,1356	9,8	2,3
Óleo S4	0,1239	13,3	3,4
Branco	-----	0	-----

### C.3.2 Óleos Sulfitados

Neste ponto são descritos os resultados da caracterização da gordura que foi utilizada na produção dos óleos sulfitados. E os resultados do SO<sub>3</sub> combinado para os óleos sulfitados produzidos.

Na Tabela C.21, Tabela C.22, Tabela C.23 e Tabela C.24 estão descritos os resultados da caracterização da gordura proveniente da empresa José Reis Marques a qual foi utilizada na produção dos óleos sulfitados.

Tabela C.21- Teor de Humidade da gordura utilizada na produção dos óleos sulfitados

Humidade (%)	0,12
Massa cadinho vazio (g)	108,3695
Massa cadinho + amostra inicial	201,6321
Massa cadinho + amostra seca	201,5242

Tabela C.22- Matéria mineral e orgânica da gordura utilizada na produção dos óleos sulfitados

Matéria mineral (%)	0,09
Matéria orgânica (%)	99,9
Massa cadinho vazio (g)	36,4436
Massa cadinho + amostra seca (g)	37,3102
Massa cadinho + cinzas (g)	36,4444

Tabela C.23- Teor de Gordura da gordura utilizada na produção dos óleos sulfitados

Teor de gordura b.s (%)	99,7
Massa toma (g)	4,4277
Massa balão (g)	166,4975
Massa balão + gordura (g)	170,9119

Tabela C.24- Teor de proteína da gordura utilizada na produção dos óleos sulfitados

Proteína bruta (g proteína/100g amostra)	1,34
Toma (g)	0,0721
Volume gasto titulação - V branco (mL)	0,10
Concentração HCl (mol/L)	0,110

Na Tabela C.25 são apresentados os resultados dos índices de acidez e saponificação e do nº de iodo da gordura.

Tabela C.25- Resultados dos índices de acidez e de saponificação e do N° de iodo para a gordura.

Índice de acidez (mg KOH/g amostra)	14,47	N° de iodo (g iodo/100g amostra)	54,11	Índice de saponificação (mg KOH/g amostra)	178,75
Massa amostra (g)	1,1825	Volume gasto amostra (mL)	21,338	Volume gasto branco (mL)	28,9
Volume dissolvente (mL)	100	Volume gasto branco (mL)	24,408	Volume gasto amostra (mL)	12,1
Volume KOH gasto (mL)	0,091	Massa amostra (g)	0,1440	Massa amostra (g)	1,9078
Concentração KOH (mol/L)	3,352	Concentração Na <sub>2</sub> S <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (mol/L)	0,2000	Concentração HCl (mol/L)	0,3618

Os resultados do teor de SO<sub>3</sub> combinado para os óleos sulfitados produzidos e os resultados obtidos necessários a esse cálculo podem ser visualizados na Tabela C.26.

Tabela C.26- Resultados de SO<sub>3</sub> combinado para os óleos sulfitados e valores necessários ao seu cálculo.

Ensaio	Toma (g)	Volume hyamin gasto (mL)	SO <sub>3</sub> combinado (%)
SIO	0,1066	0,20	0,05
SI35	0,1138	0,20	0,04
SI40	0,1401	0,20	0,03
SI45	0,1436	0,20	0,03
Branco	-----	0,05	-----

C.4 Valorização do hidrolisado proteico:

Neste item são apresentados os resultados obtidos na determinação dos parâmetros de caracterização dos dois hidrolisados utilizados, sendo estes: o teor de sólidos totais, a matéria mineral e orgânica e o azoto kjeldahl. Para agrupar os resultados na mesma tabela designou-se o hidrolisado proteico utilizado na preparação dos *gluproteicos* como HPA e o hidrolisado utilizado na preparação dos *fillers* como HPB.

Na Tabela C.27, Tabela C.28 e Tabela C.29 são apresentados os resultados obtidos e os calculados, para os hidrolisados proteicos, na determinação dos sólidos totais, matéria mineral e orgânica e azoto kjeldahl, respectivamente.

Tabela C.27- Resultados obtidos na determinação dos sólidos totais dos hidrolisados.

Descrição	HPA	HPB
Massa cadinho vazio (g)	25,8819	28,1333
Massa (raspa + cadinho) (g)	44,0838	41,6745
Massa (raspa seca + cadinho) (g)	26,7808	29,0720
Sólidos totais (%)	4,9	6,9

Tabela C.28- Resultados obtidos na determinação da matéria mineral e orgânica dos hidrolisados.

Descrição	HPA	HPB
Massa cadinho vazio (g)	25,8819	28,1334
Massa cadinho+amostra seca (g)	26,7808	29,0589
Massa cadinho + cinzas	26,1157	28,4212
Matéria mineral (b.s) (%)	26,0	31,1
Matéria orgânica (b.s) (%)	74,0	68,9

Tabela C.29- Resultados obtidos na determinação azoto kjeldahl dos hidrolisados.

Ensaio	HPA	HPB
Volume amostra (mL)	25	25
Volume titulante gasto amostra (mL)	4,5	4,1
Volume gasto branco (mL)	0,1	0,1
Concentração HCl (mol/L)	0,150	0,150
Factor de diluição	25	25
Azoto kjeldahl (mg/L)	9244,6	8404,2

**C.5 Resultados dos testes físico-mecânicos:**

Os resultados dos testes físico-mecânicos das amostras de pele dos ensaios de engorduramento e recurtume onde se utilizaram os óleos, hidrolisado, *gluproteicos* e *fillers* são apresentados na Tabela C.30.

Tabela C.30- Resumo dos resultados dos testes físico-mecânicos.

Ensaio	R.H (mm)	Resistência da flor à extensão		Resistência ao Rasgo
		Alongamento na rotura (mm)	Carga de rotura (N)	Carga média de rotura (N)
P	1,8	9,59	540,5	162,9
S1	1,8	9,71	485,0	126,6
S2	1,8	9,98	516,5	128,8
S3	1,8	10,50	456,3	115,9
S4	1,8	9,31	615,2	214,1
P	1,2	9,25	336,3	58,0
S1	1,2	9,98	433,8	112,6
S2	1,2	10,47	374,2	77,5
S3	1,2	10,60	388,7	87,4
S4	1,2	10,00	285,7	50,6
HP3%	1,8	8,70	728,7	244,6
HP6%	1,8	8,82	642,0	224,6
GHP50	1,8	8,79	568,5	211,0
GHP100	1,8	8,64	518,0	191,5
GHP50	1,2	8,50	291,6	76,5
GHP100	1,2	9,70	460,8	120,1
HP3%	1,2	10,70	541,3	86,2
HP6%	1,2	9,20	256,5	41,6
GHP11	1,2	9,60	289,5	54,2
GHP34	1,2	9,70	337,4	66,1
PSI	1,2	8,70	312,0	59,5
PSI40	1,2	9,80	334,8	59,4
PSI	1,8	8,70	499,4	98,0
PSI40	1,8	7,70	473,6	161,2
P2	1,2	6,80	294,6	57,7
FA40	1,2	8,10	261,8	54,2
FDC	1,2	8,00	467,0	71,1
HP40	1,2	8,00	313,6	124,2
FP	1,8	6,90	497,9	148,9
FA	1,8	6,60	465,8	188,3
FB	1,8	7,80	520,5	136,5
FC	1,8	7,50	524,4	146,9

C.6 Resultados de Colorimetria:

Na Tabela C.31 está representado um resumo de todos os resultados obtidos na análise colorimétrica dos ensaios efectuados nas peles rebaixadas a 1,2 mm e 1,8 mm.

Tabela C.31- Resultados da análise colorimétrica das peles.

R.H (mm)	Referência	L	a (matriz)	b (saturação)	h (tonalidade)	c (pureza)	x	y (luminância)	z	dL (claridade)	da	db	dE (diferença de cor)
1,2	P	51,66	20,02	40,85	63,89	45,50	23,02	19,85	5,93	-0,24	0,34	-0,51	0,656
	GHP50	40,43	27,83	55,57	63,39	62,15	15,14	11,51	0,99	-19,89	6,37	10,34	23,306
	GHP100	44,13	27,71	52,89	62,34	59,71	17,95	13,93	1,78	-16,19	6,25	7,66	18,972
	HP3%	63,58	20,83	42,29	63,78	47,14	36,62	32,28	11,64	3,26	-0,63	-2,94	4,431
	HP6%	63,48	19,80	41,51	64,50	45,99	36,19	32,17	11,86	3,16	-1,66	-3,72	5,153
	GHP11	48,53	23,96	38,36	58,01	45,23	20,97	17,22	5,27	-11,79	2,50	-6,87	13,871
	GHP34	40,50	29,32	39,34	53,31	49,07	15,44	11,55	2,66	-19,82	7,86	-5,89	22,123
	P2	54,34	24,21	64,66	69,47	69,05	26,69	22,30	2,47	0,03	-0,08	-0,06	0,101
	FA40	46,67	25,31	70,02	70,13	74,46	19,60	15,77	0,75	-7,64	1,02	5,30	9,359
	FDC	56,01	24,59	64,62	69,17	69,14	28,58	23,93	2,87	1,70	0,30	-0,10	1,731
	HP40	44,54	28,33	78,78	70,22	83,72	18,40	14,21	0,23	-9,77	4,04	14,06	17,595
1,8	P	51,86	21,68	25,93	50,10	33,80	23,58	20,02	10,28	-0,03	-0,08	0,28	0,294
	HP3%	46,10	24,36	29,44	50,39	38,21	18,94	15,34	6,37	-5,79	2,60	3,79	7,393
	HP6%	50,73	24,94	28,35	48,65	37,76	23,22	19,04	8,87	-1,16	3,18	2,70	4,332
	GHP50	40,42	28,15	33,26	49,76	43,57	15,19	11,51	3,57	-11,47	6,39	7,61	15,173
	GHP100	48,03	26,57	27,74	46,24	38,41	21,06	16,82	7,69	-3,86	4,81	2,09	6,512



**Anexo D- Ensaio de Curtume**



Tabela D.1- Ensaio de curtume padrão para a pele com espessura 1,8 mm

Wet-blue Nacional R.H. a 1,8 mm					Data: 16-06-2010	
Identificação do ensaio:			Padrão		Massa (gramas): 80	
Operação	%	Produto	Temp <sup>a</sup> (°C)	Tempo (min)	Quantidade	Controlo
Lavar	300	Agua	40		240 mL	
				10		pH =
Despejar banho						
Neutralizar	200	Agua	35		160 mL	
	1	Formiato de sódio			0,8 g	
	0,5	Bicarbonato de sódio			0,4 g	
				60		pH = +/- 5,0
Despejar banho						
Lavar	300	Agua	40		240 mL	
				10		
Despejar banho						
Recurtir	50	Agua	40		40,0 mL	
	3	Fortan A40 (1:4 a 40°C)			2,4 g	
				15		
	4	Extracto Mimosa			3,2 g	
	3	Fortan DC			2,4 g	
	2	Fortan VOC			1,6 g	
	2	Corante castanho			1,6 g	
				45		
Fixar	150	Agua	60		120,0 mL	
	0,5	Acido fórmico			0,4 g	
				30		pH =
Despejar banho						
Engordurar	200	Agua	60		160,0 mL	
	1,5	Coripol DX1202			1,2 g	
	1,5	Indinol GO			1,2 g	
	4	Indinol T			3,2 g	
	1	Indinol BE			0,8 g	
		Emulsionar c/ água quente (1:4 a 80°C)				
				45		
Fixar	0,5	Acido fórmico			0,40 g	
				15		pH =
Despejar banho						
Lavar	300	Agua	ambiente		240,0 mL	
				10		

Tabela D.2- Ensaio de curtume no qual se utilizou o óleo S1 na pele com espessura 1,8 mm

Wet-blue Nacional R.H. a 1,8 mm					Data: 16-06-2010	
Identificação do ensaio:			Óleo S1		Massa (gramas): 80	
Operação	%	Produto	Temp <sup>a</sup> (°C)	Tempo (min)	Quantidade	Controlo
Lavar	300	Água	40		240 mL	
				10		pH =
Despejar banho						
Neutralizar	200	Água	35		160 mL	
	1	Formiato de sódio			0,8 g	
	0,5	Bicarbonato de sódio			0,4 g	
				60		pH = +/- 5,0
Despejar banho						
Lavar	300	Água	40		240 mL	
				10		
Despejar banho						
Recurtir	50	Água	40		40,0 mL	
	3	Fortan A40 (1:4 a 40°C)			2,4 g	
				15		
	4	Extracto Mimosa			3,2 g	
	3	Fortan DC			2,4 g	
	2	Fortan VOC			1,6 g	
	2	Corante castanho			1,6 g	
				45		
Fixar	150	Água	60		120,0 mL	
	0,5	Acido fórmico			0,4 g	
				30		pH =
Despejar banho						
Engordurar	200	Água	60		160,0 mL	
	1,5	Coripol DX1202			1,2 g	
	1,5	Indinol GO			1,2 g	
	4	Óleo S1			3,2 g	
	1	Indinol BE			0,8 g	
		Emulsionar c/ água quente (1:4 a 80°C)				
				45		
Fixar	0,5	Acido fórmico			0,40 g	
				15		pH =
Despejar banho						
Lavar	300	Água	ambiente		240,0 mL	
				10		

Tabela D.3- Ensaio de curtume no qual se utilizou o óleo S2 na pele com espessura 1,8 mm

Wet-blue Nacional R.H. a 1,8 mm					Data: 16-06-2010	
Identificação do ensaio:			Óleo S2		Massa (gramas): 80	
Operação	%	Produto	Temp <sup>a</sup> (°C)	Tempo (min)	Quantidade	Controlo
Lavar	300	Água	40		240 mL	
				10		pH =
Despejar banho						
Neutralizar	200	Água	35		160 mL	
	1	Formiato de sódio			0,8 g	
	0,5	Bicarbonato de sódio			0,4 g	
				60		pH = +/- 5,0
Despejar banho						
Lavar	300	Água	40		240 mL	
				10		
Despejar banho						
Recurtir	50	Água	40		40,0 mL	
	3	Fortan A40 (1:4 a 40°C)			2,4 g	
				15		
	4	Extracto Mimosa			3,2 g	
	3	Fortan DC			2,4 g	
	2	Fortan VOC			1,6 g	
	2	Corante castanho			1,6 g	
				45		
Fixar	150	Água	60		120,0 mL	
	0,5	Ácido fórmico			0,4 g	
				30		pH =
Despejar banho						
Engordurar	200	Água	60		160,0 mL	
	1,5	Coripol DX1202			1,2 g	
	1,5	Indinol GO			1,2 g	
	4	Óleo S2			3,2 g	
	1	Indinol BE			0,8 g	
		Emulsionar c/ água quente (1:4 a 80°C)				
				45		
Fixar	0,5	Ácido fórmico			0,40 g	
				15		pH =
Despejar banho						
Lavar	300	Água	ambiente		240,0 mL	
				10		

Tabela D.4- Ensaio de curtume no qual se utilizou o óleo S3 na pele com espessura 1,8 mm

Wet-blue Nacional R.H. a 1,8 mm					Data: 16-06-2010	
Identificação do ensaio:			Óleo S3		Massa (gramas): 80	
Operação	%	Produto	Temp <sup>a</sup> (°C)	Tempo (min)	Quantidade	Controlo
Lavar	300	Agua	40		240 mL	
				10		pH =
Despejar banho						
Neutralizar	200	Agua	35		160 mL	
	1	Formiato de sódio			0,8 g	
	0,5	Bicarbonato de sódio			0,4 g	
				60		pH = +/- 5,0
Despejar banho						
Lavar	300	Agua	40		240 mL	
				10		
Despejar banho						
Recurtir	50	Agua	40		40,0 mL	
	3	Fortan A40 (1:4 a 40°C)			2,4 g	
				15		
	4	Extracto Mimosa			3,2 g	
	3	Fortan DC			2,4 g	
	2	Fortan VOC			1,6 g	
	2	Corante castanho			1,6 g	
				45		
Fixar	150	Agua	60		120,0 mL	
	0,5	Acido fórmico			0,4 g	
				30		pH =
Despejar banho						
Engordurar	200	Agua	60		160,0 mL	
	1,5	Coripol DX1202			1,2 g	
	1,5	Indinol GO			1,2 g	
	4	Óleo S3			3,2 g	
	1	Indinol BE			0,8 g	
		Emulsionar c/ água quente (1:4 a 80°C)				
				45		
Fixar	0,5	Acido fórmico			0,40 g	
				15		pH =
Despejar banho						
Lavar	300	Agua	ambiente		240,0 mL	
				10		

Tabela D.5- Ensaio de curtume no qual se utilizou o óleo S4 na pele com espessura 1,8 mm

Wet-blue Nacional R.H. a 1,8 mm					Data: 16-06-2010		
Identificação do ensaio:			Óleo S4		Massa (gramas): 80		
Operação	%	Produto	Temp <sup>a</sup> (°C)	Tempo (min)	Quantidade		Controlo
Lavar	300	Agua	40		240	mL	
				10			pH =
Despejar banho							
Neutralizar	200	Agua	35		160	mL	
	1	Formiato de sódio			0,8	g	
	0,5	Bicarbonato de sódio			0,4	g	
				60			pH = +/- 5,0
Despejar banho							
Lavar	300	Agua	40		240	mL	
				10			
Despejar banho							
Recurtir	50	Agua	40		40,0	mL	
	3	Fortan A40 (1:4 a 40°C)			2,4	g	
				15			
	4	Extracto Mimosa			3,2	g	
	3	Fortan DC			2,4	g	
	2	Fortan VOC			1,6	g	
	2	Corante castanho			1,6	g	
				45			
Fixar	150	Agua	60		120,0	mL	
	0,5	Acido fórmico			0,4	g	
				30			pH =
Despejar banho							
Engordurar	200	Agua	60		160,0	mL	
	1,5	Coripol DX1202			1,2	g	
	1,5	Indinol GO			1,2	g	
	4	Óleo S4			3,2	g	
	1	Indinol BE			0,8	g	
		Emulsionar c/ água quente (1:4 a 80°C)					
				45			
Fixar	0,5	Acido fórmico			0,40	g	
				15			pH =
Despejar banho							
Lavar	300	Agua	ambiente		240,0	mL	
				10			

Tabela D.6- Ensaio de curtume no qual se utilizou o 3% de HP na pele com espessura 1,8 mm

Wet-blue Nacional R.H. a 1,8 mm					Data: 16-06-2010	
Identificação do ensaio:			HP3%		Massa (gramas): 80	
Operação	%	Produto	Temp <sup>a</sup> (°C)	Tempo (min)	Quantidade	Controlo
Lavar	300	Agua	40		240 mL	
				10		pH =
Despejar banho						
Neutralizar	200	Agua	35		160 mL	
	1	Formiato de sódio			0,8 g	
	0,5	Bicarbonato de sódio			0,4 g	
				60		pH = +/- 5,0
Despejar banho						
Lavar	300	Agua	40		240 mL	
				10		
Despejar banho						
Recurtir	50	Agua	40		40,0 mL	
	3	Fortan A40 (1:4 a 40°C)			2,4 g	
				15		
	4	Extracto Mimosa			3,2 g	
	3	HP3			2,4 g	
	2	Fortan VOC			1,6 g	
	2	Corante castanho			1,6 g	
				45		
Fixar	150	Agua	60		120,0 mL	
	0,5	Acido fórmico			0,4 g	
				30		pH =
Despejar banho						
Engordurar	200	Agua	60		160,0 mL	
	1,5	Coripol DX1202			1,2 g	
	1,5	Indinol GO			1,2 g	
	4	Indinol T			3,2 g	
	1	Indinol BE			0,8 g	
		Emulsionar c/ água quente (1:4 a 80°C)				
				45		
Fixar	0,5	Acido fórmico			0,40 g	
				15		pH =
Despejar banho						
Lavar	300	Agua	ambiente		240,0 mL	
				10		

Tabela D.7- Ensaio de curtume no qual se utilizou o 6% de HP na pele com espessura 1,8 mm

Wet-blue Nacional R.H. a 1,8 mm					Data: 16-06-2010	
Identificação do ensaio:			HP6%		Massa (gramas): 80	
Operação	%	Produto	Temp <sup>a</sup> (°C)	Tempo (min)	Quantidade	Controlo
Lavar	300	Agua	40		240 mL	
				10		pH =
Despejar banho						
Neutralizar	200	Agua	35		160 mL	
	1	Formiato de sódio			0,8 g	
	0,5	Bicarbonato de sódio			0,4 g	
				60		pH = +/- 5,0
Despejar banho						
Lavar	300	Agua	40		240 mL	
				10		
Despejar banho						
Recurtir	50	Agua	40		40,0 mL	
	3	Fortan A40 (1:4 a 40°C)			2,4 g	
				15		
	4	Extracto Mimosa			3,2 g	
	6	HP6			4,8 g	
	2	Fortan VOC			1,6 g	
	2	Corante castanho			1,6 g	
				45		
Fixar	150	Agua	60		120,0 mL	
	0,5	Acido fórmico			0,4 g	
				30		pH =
Despejar banho						
Engordurar	200	Agua	60		160,0 mL	
	1,5	Coripol DX1202			1,2 g	
	1,5	Indinol GO			1,2 g	
	4	Indinol T			3,2 g	
	1	Indinol BE			0,8 g	
		Emulsionar c/ água quente (1:4 a 80°C)				
				45		
Fixar	0,5	Acido fórmico			0,40 g	
				15		pH =
Despejar banho						
Lavar	300	Agua	ambiente		240,0 mL	
				10		

Tabela D.8- Ensaio de curtume no qual se utilizou o GHP50 na pele com espessura 1,8 mm

Wet-blue Nacional R.H. a 1,8 mm					Data: 23-06-2010	
Identificação do ensaio: GHP50					Massa (gramas): 80	
Operação	%	Produto	Temp <sup>a</sup> (°C)	Tempo (min)	Quantidade	Controlo
Lavar	300	Agua	40		240 mL	
				10		pH =
Despejar banho						
Neutralizar	200	Agua	35		160 mL	
	1	Formiato de sódio			0,8 g	
	0,5	Bicarbonato de sódio			0,4 g	
				60		pH = +/- 5,0
Despejar banho						
Lavar	300	Agua	40		240 mL	
				10		
Despejar banho						
Recurtir	50	Agua	40		40,0 mL	
	3	GHP50 (1:4 a 40°C)			2,4 g	
				15		
	4	Extracto Mimosa			3,2 g	
	3	Fortan DC			2,4 g	
	2	Fortan VOC			1,6 g	
	2	Corante castanho			1,6 g	
				45		
Fixar	150	Agua	60		120,0 mL	
	0,5	Acido fórmico			0,4 g	
				30		pH =
Despejar banho						
Engordurar	200	Agua	60		160,0 mL	
	1,5	Coripol DX1202			1,2 g	
	1,5	Indinol GO			1,2 g	
	4	Indinol T			3,2 g	
	1	Indinol BE			0,8 g	
		Emulsionar c/ água quente (1:4 a 80°C)				
				45		
Fixar	0,5	Acido fórmico			0,40 g	
				15		pH =
Despejar banho						
Lavar	300	Agua	ambiente		240,0 mL	
				10		

Tabela D.9- Ensaio de curtume no qual se utilizou o GHP100 na pele com espessura 1,8 mm

Wet-blue Nacional R.H. a 1,8 mm					Data: 23-06-2010	
Identificação do ensaio: GHP100					Massa (gramas): 80	
Operação	%	Produto	Temp <sup>a</sup> (°C)	Tempo (min)	Quantidade	Controlo
Lavar	300	Agua	40		240 mL	
				10		pH =
Despejar banho						
Neutralizar	200	Agua	35		160 mL	
	1	Formiato de sódio			0,8 g	
	0,5	Bicarbonato de sódio			0,4 g	
				60		pH = +/- 5,0
Despejar banho						
Lavar	300	Agua	40		240 mL	
				10		
Despejar banho						
Recurtir	50	Agua	40		40,0 mL	
	3	GHP100 (1:4 a 40°C)			2,4 g	
				15		
	4	Extracto Mimosa			3,2 g	
	3	Fortan DC			2,4 g	
	2	Fortan VOC			1,6 g	
	2	Corante castanho			1,6 g	
				45		
Fixar	150	Agua	60		120,0 mL	
	0,5	Acido fórmico			0,4 g	
				30		pH =
Despejar banho						
Engordurar	200	Agua	60		160,0 mL	
	1,5	Coripol DX1202			1,2 g	
	1,5	Indinol GO			1,2 g	
	4	Indinol T			3,2 g	
	1	Indinol BE			0,8 g	
		Emulsionar c/ água quente (1:4 a 80°C)				
				45		
Fixar	0,5	Acido fórmico			0,40 g	
				15		pH =
Despejar banho						
Lavar	300	Agua	ambiente		240,0 mL	
				10		

Tabela D.10- Novo ensaio de curtume padrão para a pele com espessura 1,8 mm

Wet-blue Nacional R.H. a 1,8 mm					Data: 29-06-2010	
Identificação do ensaio:			PSI		Massa (gramas): 80	
Operação	%	Produto	Temp <sup>a</sup> (°C)	Tempo (min)	Quantidade	Controlo
Lavar	300	Agua	40		240 mL	
				10		pH =
Despejar banho						
Neutralizar	200	Agua	35		160 mL	
	1	Formiato de sódio			0,8 g	
	0,5	Bicarbonato de sódio			0,4 g	
				60		pH = +/- 5,0
Despejar banho						
Lavar	300	Agua	40		240 mL	
				10		
Despejar banho						
Recurtir	50	Agua	40		40,0 mL	
	3	Fortan A40 (1:4 a 40°C)			2,4 g	
				15		
	4	Extracto Mimosa			3,2 g	
	3	Fortan DC			2,4 g	
	2	Fortan VOC			1,6 g	
	2	Corante castanho			1,6 g	
				45		
Fixar	150	Agua	60		120,0 mL	
	0,5	Acido fórmico			0,4 g	
				30		pH =
Despejar banho						
Engordurar	200	Agua	60		160,0 mL	
	1,5	Coripol DX1202			1,2 g	
	1,5	Indinol GO			1,2 g	
	3	Indinol T			2,4 g	
	1	Indinol BE			0,8 g	
	1	Indinol LFV			0,8	
		Emulsionar c/ água quente (1:4 a 80°C)		45		
Fixar	0,5	Acido fórmico			0,40 g	
				15		pH =
Despejar banho						
Lavar	300	Agua	ambiente		240,0 mL	
				10		

Tabela D.11- Ensaio de curtume no qual se utilizou o SI40 na pele com espessura 1,8 mm

Wet-blue Nacional R.H. a 1,8 mm					Data: 29-06-2010	
Identificação do ensaio: SI40				Massa (gramas): 80		
Operação	%	Produto	Temp <sup>a</sup> (°C)	Tempo (min)	Quantidade	Controlo
Lavar	300	Água	40		240 mL	
				10		pH =
Despejar banho						
Neutralizar	200	Água	35		160 mL	
	1	Formiato de sódio			0,8 g	
	0,5	Bicarbonato de sódio			0,4 g	
				60		pH = +/- 5,0
Despejar banho						
Lavar	300	Água	40		240 mL	
				10		
Despejar banho						
Recurtir	50	Água	40		40,0 mL	
	3	Fortan A40 (1:4 a 40°C)			2,4 g	
				15		
	4	Extracto Mimosa			3,2 g	
	3	Fortan DC			2,4 g	
	2	Fortan VOC			1,6 g	
	2	Corante castanho			1,6 g	
				45		
Fixar	150	Água	60		120,0 mL	
	0,5	Acido fórmico			0,4 g	
				30		pH =
Despejar banho						
Engordurar	200	Água	60		160,0 mL	
	1,5	Coripol DX1202			1,2 g	
	1,5	Indinol GO			1,2 g	
	3	Indinol T			2,4 g	
	1	Indinol BE			0,8 g	
	1	Óleo SI40			0,8 g	
		Emulsionar c/ água quente (1:4 a 80°C)		45		
Fixar	0,5	Acido fórmico			0,40 g	
				15		pH =
Despejar banho						
Lavar	300	Água	ambiente		240,0 mL	
				10		

Tabela D.12- Ensaio de curtume padrão para a pele com espessura 1,2 mm

Wet-blue Nacional R.H. a 1,2 mm					Data: 18-06-2010		
Identificação do ensaio: Padrão				Massa (gramas): 60			
Operação	%	Produto	Temp <sup>a</sup> (°C)	Tempo (min)	Quantidade		Controlo
Lavar	300	Agua	40		180	mL	
				10			pH =
Despejar banho							
Neutralizar	200	Agua	35		120	mL	
	1	Formiato de sódio			0,6	g	
	1	Bicarbonato de sódio			0,6	g	
				60			pH = +/- 6,0
Despejar banho							
Lavar	300	Agua	40		180	mL	
				10			
Despejar banho							
Recurtir	50	Agua	40		30	mL	
	6	Fortan A40 (1:4 a 40°C)			3,6	g	
	1	Coripol DX1202 (1:4a 60°C)			0,6	g	
				15			
	3	Extracto Mimosa			1,8	g	
	3	Fortan DC			1,8	g	
	3	Fortan VOC			1,8	g	
	4	Corante castanho mel			2,4	g	
				45			
Fixar	150	Agua	60		90,0	mL	
	0,5	Acido fórmico			0,30	g	
				30			pH =
Despejar banho							
Engordurar	200	Agua	60		120,0	mL	
	2	Coripol DX1202			1,2	g	
	2	Indinol GO			1,2	g	
	4	Indinol T			2,4	g	
	2	Indinol LFV			1,2	g	
	2	Coripol BZN			1,2	g	
		Emulsionar c/ água quente (1:4 a 80°C)					
				45			
Fixar	0,5	Acido fórmico			0,3	g	
				15			
Despejar banho							
Lavar	300	Agua	ambiente		180,0	mL	
				10			

Tabela D.13- Ensaio de curtime no qual se utilizou o óleo S1 na pele com espessura 1,2 mm

Wet-blue Nacional R.H. a 1,2 mm					Data: 18-06-2010	
Identificação do ensaio:			Óleo S1		Massa (gramas): 60	
Operação	%	Produto	Temp <sup>a</sup> (°C)	Tempo (min)	Quantidade	Controlo
Lavar	300	Água	40		180 mL	
				10		pH =
Despejar banho						
Neutralizar	200	Água	35		120 mL	
	1	Formiato de sódio			0,6 g	
	1	Bicarbonato de sódio			0,6 g	
				60		pH = +/- 6,0
Despejar banho						
Lavar	300	Água	40		180 mL	
				10		
Despejar banho						
Recurtir	50	Água	40		30 mL	
	6	Fortan A40 (1:4 a 40°C)			3,6 g	
	1	Coripol DX1202 (1:4a 60°C)			0,6 g	
				15		
	3	Extracto Mimosa			1,8 g	
	3	Fortan DC			1,8 g	
	3	Fortan VOC			1,8 g	
	4	Corante castanho mel			2,4 g	
				45		
Fixar	150	Água	60		mL	
	0,5	Acido fórmico			g	
				30		pH =
Despejar banho						
Engordurar	200	Água	60		120,0 mL	
	2	Coripol DX1202			1,2 g	
	2	Indinol GO			1,2 g	
	4	Óleo S1			2,4 g	
	2	Indinol LFV			1,2 g	
	2	Coripol BZN			1,2 g	
		Emulsionar c/ água quente (1:4 a 80°C)				
				45		
Fixar	0,5	Acido fórmico			0,3 g	
				15		
Despejar banho						
Lavar	300	Água	ambiente		180,0 mL	
				10		

Tabela D.14- Ensaio de curtume no qual se utilizou o óleo S2 na pele com espessura 1,2 mm

Wet-blue Nacional R.H. a 1,2 mm					Data: 18-06-2010	
Identificação do ensaio:			Óleo S2		Massa (gramas): 60	
Operação	%	Produto	Temp <sup>a</sup> (°C)	Tempo (min)	Quantidade	Controlo
Lavar	300	Agua	40		180 mL	
				10		pH =
Despejar banho						
Neutralizar	200	Agua	35		120 mL	
	1	Formiato de sódio			0,6 g	
	1	Bicarbonato de sódio			0,6 g	
				60		pH = +/- 6,0
Despejar banho						
Lavar	300	Agua	40		180 mL	
				10		
Despejar banho						
Recurtir	50	Agua	40		30 mL	
	6	Fortan A40 (1:4 a 40°C)			3,6 g	
	1	Coripol DX1202 (1:4a 60°C)			0,6 g	
				15		
	3	Extracto Mimosa			1,8 g	
	3	Fortan DC			1,8 g	
	3	Fortan VOC			1,8 g	
	4	Corante castanho mel			2,4 g	
				45		
Fixar	150	Agua	60		mL	
	0,5	Acido fórmico			g	
				30		pH =
Despejar banho						
Engordurar	200	Agua	60		120,0 mL	
	2	Coripol DX1202			1,2 g	
	2	Indinol GO			1,2 g	
	4	Óleo S2			2,4 g	
	2	Indinol LFV			1,2 g	
	2	Coripol BZN			1,2 g	
		Emulsionar c/ água quente (1:4 a 80°C)				
				45		
Fixar	0,5	Acido fórmico			0,3 g	
				15		
Despejar banho						
Lavar	300	Agua	ambiente		180,0 mL	
				10		

Tabela D.15- Ensaio de curtume no qual se utilizou o óleo S3 na pele com espessura 1,2 mm

Wet-blue Nacional R.H. a 1,2 mm					Data: 18-06-2010	
Identificação do ensaio: Óleo S3				Massa (gramas): 60		
Operação	%	Produto	Temp <sup>a</sup> (°C)	Tempo (min)	Quantidade	Controlo
Lavar	300	Agua	40		180 mL	
				10		pH =
Despejar banho						
Neutralizar	200	Agua	35		120 mL	
	1	Formiato de sódio			0,6 g	
	1	Bicarbonato de sódio			0,6 g	
				60		pH = +/- 6,0
Despejar banho						
Lavar	300	Agua	40		180 mL	
				10		
Despejar banho						
Recurtir	50	Agua	40		30 mL	
	6	Fortan A40 (1:4 a 40°C)			3,6 g	
	1	Coripol DX1202 (1:4a 60°C)			0,6 g	
				15		
	3	Extracto Mimosa			1,8 g	
	3	Fortan DC			1,8 g	
	3	Fortan VOC			1,8 g	
	4	Corante castanho mel			2,4 g	
				45		
Fixar	150	Agua	60		mL	
	0,5	Acido fórmico			g	
				30		pH =
Despejar banho						
Engordurar	200	Agua	60		120,0 mL	
	2	Coripol DX1202			1,2 g	
	2	Indinol GO			1,2 g	
	4	Óleo S3			2,4 g	
	2	Indinol LFV			1,2 g	
	2	Coripol BZN			1,2 g	
		Emulsionar c/ água quente (1:4 a 80°C)				
				45		
Fixar	0,5	Acido fórmico			0,3 g	
				15		
Despejar banho						
Lavar	300	Agua	ambiente		180,0 mL	
				10		

Tabela D.16- Ensaio de curtume no qual se utilizou o óleo S4 na pele com espessura 1,2 mm

Wet-blue Nacional R.H. a 1,2 mm					Data: 21-06-2010	
Identificação do ensaio: Óleo S4					Massa (gramas): 60	
Operação	%	Produto	Temp <sup>a</sup> (°C)	Tempo (min)	Quantidade	Controlo
Lavar	300	Agua	40		180 mL	
				10		pH =
Despejar banho						
Neutralizar	200	Agua	35		120 mL	
	1	Formiato de sódio			0,6 g	
	1	Bicarbonato de sódio			0,6 g	
				60		pH = +/- 6,0
Despejar banho						
Lavar	300	Agua	40		180 mL	
				10		
Despejar banho						
Recurtir	50	Agua	40		30 mL	
	6	Fortan A40 (1:4 a 40°C)			3,6 g	
	1	Coripol DX1202 (1:4a 60°C)			0,6 g	
				15		
	3	Extracto Mimosa			1,8 g	
	3	Fortan DC			1,8 g	
	3	Fortan VOC			1,8 g	
	4	Corante castanho mel			2,4 g	
				45		
Fixar	150	Agua	60		90,0 mL	
	0,5	Acido fórmico			0,3 g	
				30		pH =
Despejar banho						
Engordurar	200	Agua	60		120,0 mL	
	2	Coripol DX1202			1,2 g	
	2	Indinol GO			1,2 g	
	4	Óleo S4			2,4 g	
	2	Indinol LFV			1,2 g	
	2	Coripol BZN			1,2 g	
		Emulsionar c/ água quente (1:4 a 80°C)				
				45		
Fixar	0,5	Acido fórmico			0,3 g	
				15		
Despejar banho						
Lavar	300	Agua	ambiente		180,0 mL	
				10		

Tabela D.17- Ensaio de curtume no qual se utilizou 3% de HP na pele com espessura 1,2 mm

Wet-blue Nacional R.H. a 1,2 mm					Data: 25-06-2010	
Identificação do ensaio: HP3%					Massa (gramas): 60	
Operação	%	Produto	Temp <sup>a</sup> (°C)	Tempo (min)	Quantidade	Controlo
Lavar	300	Agua	40		180 mL	
				10		pH =
Despejar banho						
Neutralizar	200	Agua	35		120 mL	
	1	Formiato de sódio			0,6 g	
	1	Bicarbonato de sódio			0,6 g	
				60		pH = +/- 6,0
Despejar banho						
Lavar	300	Agua	40		180 mL	
				10		
Despejar banho						
Recurtir	50	Agua	40		30 mL	
	6	Fortan A40 (1:4 a 40°C)			3,6 g	
	1	Coripol DX1202 (1:4a 60°C)			0,6 g	
				15		
	3	Extracto Mimosa			1,8 g	
	3	HP			1,8 g	
	3	Fortan VOC			1,8 g	
	4	Corante castanho mel			2,4 g	
				45		
Fixar	150	Agua	60		90,0 mL	
	0,5	Acido fórmico			0,3 g	
				30		pH =
Despejar banho						
Engordurar	200	Agua	60		120,0 mL	
	2	Coripol DX1202			1,2 g	
	2	Indinol GO			1,2 g	
	4	Indinol T			2,4 g	
	2	Indinol LFV			1,2 g	
	2	Coripol BZN			1,2 g	
		Emulsionar c/ água quente (1:4 a 80°C)				
				45		
Fixar	0,5	Acido fórmico			0,3 g	
				15		
Despejar banho						
Lavar	300	Agua	ambiente		180,0 mL	
				10		

Tabela D.18- Ensaio de curtume no qual se utilizou 6% de HP na pele com espessura 1,2 mm

Wet-blue Nacional R.H. a 1,2 mm					Data: 25-06-2010	
Identificação do ensaio: HP6%					Massa (gramas): 60	
Operação	%	Produto	Temp <sup>a</sup> (°C)	Tempo (min)	Quantidade	Controlo
Lavar	300	Agua	40		180 mL	
				10		pH =
Despejar banho						
Neutralizar	200	Agua	35		120 mL	
	1	Formiato de sódio			0,6 g	
	1	Bicarbonato de sódio			0,6 g	
				60		pH = +/- 6,0
Despejar banho						
Lavar	300	Agua	40		180 mL	
				10		
Despejar banho						
Recurtir	50	Agua	40		30 mL	
	6	Fortan A40 (1:4 a 40°C)			3,6 g	
	1	Coripol DX1202 (1:4a 60°C)			0,6 g	
				15		
	3	Extracto Mimosa			1,8 g	
	6	HP			3,6 g	
	3	Fortan VOC			1,8 g	
	4	Corante castanho mel			2,4 g	
				45		
Fixar	150	Agua	60		90,0 mL	
	0,5	Acido fórmico			0,3 g	
				30		pH =
Despejar banho						
Engordurar	200	Agua	60		120,0 mL	
	2	Coripol DX1202			1,2 g	
	2	Indinol GO			1,2 g	
	4	Indinol T			2,4 g	
	2	Indinol LFV			1,2 g	
	2	Coripol BZN			1,2 g	
		Emulsionar c/ água quente (1:4 a 80°C)				
				45		
Fixar	0,5	Acido fórmico			0,3 g	
				15		
Despejar banho						
Lavar	300	Agua	ambiente		180,0 mL	
				10		

Tabela D.19- Ensaio de curtume no qual se utilizou o GHP50 na pele com espessura 1,2 mm

Wet-blue Nacional R.H. a 1,2 mm					Data: 23-06-2010	
Identificação do ensaio: GHP50					Massa (gramas): 60	
Operação	%	Produto	Temp <sup>a</sup> (°C)	Tempo (min)	Quantidade	Controlo
Lavar	300	Agua	40		180 mL	
				10		pH =
Despejar banho						
Neutralizar	200	Agua	35		120 mL	
	1	Formiato de sódio			0,6 g	
	1	Bicarbonato de sódio			0,6 g	
				60		pH = +/- 6,0
Despejar banho						
Lavar	300	Agua	40		180 mL	
				10		
Despejar banho						
Recurtir	50	Agua	40		30 mL	
	6	GHP50 (1:4 a 40°C)			3,6 g	
	1	Coripol DX1202 (1:4a 60°C)			0,6 g	
				15		
	3	Extracto Mimosa			1,8 g	
	3	Fortan DC			1,8 g	
	3	Fortan VOC			1,8 g	
	4	Corante castanho mel			2,4 g	
				45		
Fixar	150	Agua	60		90,0 mL	
	0,5	Acido fórmico			0,3 g	
				30		pH =
Despejar banho						
Engordurar	200	Agua	60		120,0 mL	
	2	Coripol DX1202			1,2 g	
	2	Indinol GO			1,2 g	
	4	Indinol T			2,4 g	
	2	Indinol LFV			1,2 g	
	2	Coripol BZN			1,2 g	
		Emulsionar c/ água quente (1:4 a 80°C)				
				45		
Fixar	0,5	Acido fórmico			0,3 g	
				15		
Despejar banho						
Lavar	300	Agua	ambiente		180,0 mL	
				10		

Tabela D.20- Ensaio de curtume no qual se utilizou o GHP100 na pele com espessura 1,2 mm

Wet-blue Nacional R.H. a 1,2 mm					Data: 23-06-2010	
Identificação do ensaio: GHP100					Massa (gramas): 60	
Operação	%	Produto	Temp <sup>a</sup> (°C)	Tempo (min)	Quantidade	Controlo
Lavar	300	Agua	40		180 mL	
				10		pH =
Despejar banho						
Neutralizar	200	Agua	35		120 mL	
	1	Formiato de sódio			0,6 g	
	1	Bicarbonato de sódio			0,6 g	
				60		pH = +/- 6,0
Despejar banho						
Lavar	300	Agua	40		180 mL	
				10		
Despejar banho						
Recurtir	50	Agua	40		30 mL	
	6	GHP100 (1:4 a 40°C)			3,6 g	
	1	Coripol DX1202 (1:4a 60°C)			0,6 g	
				15		
	3	Extracto Mimosa			1,8 g	
	3	Fortan DC			1,8 g	
	3	Fortan VOC			1,8 g	
	4	Corante castanho mel			2,4 g	
				45		
Fixar	150	Agua	60		90,0 mL	
	0,5	Acido fórmico			0,3 g	
				30		pH =
Despejar banho						
Engordurar	200	Agua	60		120,0 mL	
	2	Coripol DX1202			1,2 g	
	2	Indinol GO			1,2 g	
	4	Indinol T			2,4 g	
	2	Indinol LFV			1,2 g	
	2	Coripol BZN			1,2 g	
		Emulsionar c/ água quente (1:4 a 80°C)				
				45		
Fixar	0,5	Acido fórmico			0,3 g	
				15		
Despejar banho						
Lavar	300	Agua	ambiente		180,0 mL	
				10		

Tabela D. 21- Ensaio de curtume no qual se utilizou o GHP11 na pele com espessura 1,2 mm

Wet-blue Nacional R.H. a 1,2 mm					Data: 25-06-2010	
Identificação do ensaio: GHP11					Massa (gramas): 60	
Operação	%	Produto	Temp <sup>a</sup> (°C)	Tempo (min)	Quantidade	Controlo
Lavar	300	Agua	40		180 mL	
				10		pH =
Despejar banho						
Neutralizar	200	Agua	35		120 mL	
	1	Formiato de sódio			0,6 g	
	1	Bicarbonato de sódio			0,6 g	
				60		pH = +/- 6,0
Despejar banho						
Lavar	300	Agua	40		180 mL	
				10		
Despejar banho						
Recurtir	50	Agua	40		30 mL	
	6	GHP11 (1:4 a 40°C)			3,6 g	
	1	Coripol DX1202 (1:4a 60°C)			0,6 g	
				15		
	3	Extracto Mimosa			1,8 g	
	3	Fortan DC			1,8 g	
	3	Fortan VOC			1,8 g	
	4	Corante castanho mel			2,4 g	
				45		
Fixar	150	Agua	60		90,0 mL	
	0,5	Acido fórmico			0,3 g	
				30		pH =
Despejar banho						
Engordurar	200	Agua	60		120,0 mL	
	2	Coripol DX1202			1,2 g	
	2	Indinol GO			1,2 g	
	4	Indinol T			2,4 g	
	2	Indinol LFV			1,2 g	
	2	Coripol BZN			1,2 g	
		Emulsionar c/ água quente (1:4 a 80°C)				
				45		
Fixar	0,5	Acido fórmico			0,3 g	
				15		
Despejar banho						
Lavar	300	Agua	ambiente		180,0 mL	
				10		

60,38

3,94

5,92

5,67

4,01

3,22

Tabela D.22- Ensaio de curtume no qual se utilizou o GHP34 na pele com espessura 1,2 mm

Wet-blue Nacional R.H. a 1,2 mm					Data: 25-06-2010	
Identificação do ensaio: GHP34					Massa (gramas): 60	
Operação	%	Produto	Temp <sup>a</sup> (°C)	Tempo (min)	Quantidade	Controlo
Lavar	300	Agua	40		180 mL	
				10		pH =
Despejar banho						
Neutralizar	200	Agua	35		120 mL	
	1	Formiato de sódio			0,6 g	
	1	Bicarbonato de sódio			0,6 g	
				60		pH = +/- 6,0
Despejar banho						
Lavar	300	Agua	40		180 mL	
				10		
Despejar banho						
Recurtir	50	Agua	40		30 mL	
	6	GHP34 (1:4 a 40°C)			3,6 g	
	1	Coripol DX1202 (1:4a 60°C)			0,6 g	
				15		
	3	Extracto Mimosa			1,8 g	
	3	Fortan DC			1,8 g	
	3	Fortan VOC			1,8 g	
	4	Corante castanho mel			2,4 g	
				45		
Fixar	150	Agua	60		90,0 mL	
	0,5	Acido fórmico			0,3 g	
				30		pH =
Despejar banho						
Engordurar	200	Agua	60		120,0 mL	
	2	Coripol DX1202			1,2 g	
	2	Indinol GO			1,2 g	
	4	Indinol T			2,4 g	
	2	Indinol LFV			1,2 g	
	2	Coripol BZN			1,2 g	
		Emulsionar c/ água quente (1:4 a 80°C)				
				45		
Fixar	0,5	Acido fórmico			0,3 g	
				15		
Despejar banho						
Lavar	300	Agua	ambiente		180,0 mL	
				10		

Tabela D.23- Novo ensaio de curtume padrão para a pele com espessura 1,2 mm

Wet-blue Nacional R.H. a 1,2 mm					Data: 29-06-2010	
Identificação do ensaio: PSI			Massa (gramas): 60			
Operação	%	Produto	Temp <sup>a</sup> (°C)	Tempo (min)	Quantidade	Controlo
Lavar	300	Agua	40		180 mL	
				10		pH =
Despejar banho						
Neutralizar	200	Agua	35		120 mL	
	1	Formiato de sódio			0,6 g	
	1	Bicarbonato de sódio			0,6 g	
				60		pH = +/- 6,0
Despejar banho						
Lavar	300	Agua	40		180 mL	
				10		
Despejar banho						
Recurtir	50	Agua	40		30 mL	
	6	Fortan A40 (1:4 a 40°C)			3,6 g	
	1	Coripol DX1202 (1:4a 60°C)			0,6 g	
				15		
	3	Extracto Mimosa			1,8 g	
	3	Fortan DC			1,8 g	
	3	Fortan VOC			1,8 g	
	4	Corante castanho mel			2,4 g	
				45		
Fixar	150	Agua	60		90,0 mL	
	0,5	Acido fórmico			0,3 g	
				30		pH =
Despejar banho						
Engordurar	200	Agua	60		120,0 mL	
	2	Coripol DX1202			1,2 g	
	2	Indinol GO			1,2 g	
	4	Indinol T			2,4 g	
	2	Indinol LFV			1,2 g	
	2	Coripol BZN			1,2 g	
		Emulsionar c/ água quente (1:4 a 80°C)				
				45		
Fixar	0,5	Acido fórmico			0,3 g	
				15		
Despejar banho						
Lavar	300	Agua	ambiente		180,0 mL	
				10		

Tabela D.24- Ensaio de curtume no qual se utilizou o óleo SI40 na pele com espessura 1,2 mm

Wet-blue Nacional R.H. a 1,2 mm					Data: 29-06-2010		
Identificação do ensaio: SI40					Massa (gramas): 60		
Operação	%	Produto	Temp <sup>a</sup> (°C)	Tempo (min)	Quantidade		Controlo
Lavar	300	Agua	40		180	mL	
				10			pH =
Despejar banho							
Neutralizar	200	Agua	35		120	mL	
	1	Formiato de sódio			0,6	g	
	1	Bicarbonato de sódio			0,6	g	
				60			pH = +/- 6,0
Despejar banho							
Lavar	300	Agua	40		180	mL	
				10			
Despejar banho							
Recurtir	50	Agua	40		30	mL	
	6	Fortan A40 (1:4 a 40°C)			3,6	g	
	1	Coripol DX1202 (1:4a 60°C)			0,6	g	
				15			
	3	Extracto Mimosa			1,8	g	
	3	Fortan DC			1,8	g	
	3	Fortan VOC			1,8	g	
	4	Corante castanho mel			2,4	g	
				45			
Fixar	150	Agua	60		90,0	mL	
	0,5	Acido fórmico			0,3	g	
				30			pH =
Despejar banho							
Engordurar	200	Agua	60		120,0	mL	
	2	Coripol DX1202			1,2	g	
	2	Indinol GO			1,2	g	
	4	Indinol T			2,4	g	
	2	Óleo SI40			1,2	g	
	2	Coripol BZN			1,2	g	
		Emulsionar c/ água quente (1:4 a 80°C)					
				45			
Fixar	0,5	Acido fórmico			0,3	g	
				15			
Despejar banho							
Lavar	300	Agua	ambiente		180,0	mL	
				10			

60,45

3,95

6,42

6,42

4,42

3,31

Tabela D.25- Novo ensaio de curtume padrão para a pele com espessura 1,2 mm

Wet-blue Nacional R.H. a 1,2 mm					Data: 12-10-2010	
Identificação do ensaio: P2					Massa (gramas): 60	
Operação	%	Produto	Temp <sup>a</sup> (°C)	Tempo (min)	Quantidade	Controlo
Lavar	300	Agua	40		180 mL	
				10		pH =
Despejar banho						
Neutralizar	200	Agua	35		120 mL	
	1	Formiato de sódio			0,6 g	
	1	Bicarbonato de sódio			0,6 g	
				60		pH = +/- 6,0
Despejar banho						
Lavar	300	Agua	40		180 mL	
				10		
Despejar banho						
Recurtir	50	Agua	40		30 mL	
	6	Fortan A40 (1:4 a 40°C)			3,6 g	
	1	Coripol DX1202 (1:4a 60°C)			0,6 g	
				15		
	3	Extracto Mimosa			1,8 g	
	3	Fortan DC			1,8 g	
	3	Fortan VOC			1,8 g	
	4	Corante castanho mel			2,4 g	
				45		
Fixar	150	Agua	60		90,0 mL	
	0,5	Acido fórmico			0,30 g	
				30		pH =
Despejar banho						
Engordurar	200	Agua	60		120,0 mL	
	2	Coripol DX1202			1,2 g	
	2	Indinol GO			1,2 g	
	4	Indinol T			2,4 g	
	2	Indinol LFV			1,2 g	
	2	Coripol BZN			1,2 g	
		Emulsionar c/ água quente (1:4 a 80°C)				
				45		
Fixar	0,5	Acido fórmico			0,3 g	
				15		
Despejar banho						
Lavar	300	Agua	ambiente		180,0 mL	
				10		

Tabela D.26- Ensaio de curtume no qual se retirou o Fortan A40 para a pele com espessura 1,2 mm

Wet-blue Nacional R.H. a 1,2 mm					Data: 12-10-2010		
Identificação do ensaio: FA40					Massa (gramas): 60		
Operação	%	Produto	Temp <sup>a</sup> (°C)	Tempo (min)	Quantidade		Controlo
Lavar	300	Agua	40		180	mL	
				10			pH =
Despejar banho							
Neutralizar	200	Agua	35		120	mL	
	1	Formiato de sódio			0,6	g	
	1	Bicarbonato de sódio			0,6	g	
				60			pH = +/- 6,0
Despejar banho							
Lavar	300	Agua	40		180	mL	
				10			
Despejar banho							
Recurtir	50	Agua	40		30	mL	
	1	Coripol DX1202 (1:4a 60°C)			0,6	g	
				15			
	3	Extracto Mimosa			1,8	g	
	3	Fortan DC			1,8	g	
	3	Fortan VOC			1,8	g	
	4	Corante castanho mel			2,4	g	
				45			
Fixar	150	Agua	60		90,0	mL	
	0,5	Acido fórmico			0,30	g	
				30			pH =
Despejar banho							
Engordurar	200	Agua	60		120,0	mL	
	2	Coripol DX1202			1,2	g	
	2	Indinol GO			1,2	g	
	4	Indinol T			2,4	g	
	2	Indinol LFV			1,2	g	
	2	Coripol BZN			1,2	g	
		Emulsionar c/ água quente (1:4 a 80°C)					
				45			
Fixar	0,5	Acido fórmico			0,3	g	
				15			
Despejar banho							
Lavar	300	Agua	ambiente		180,0	mL	
				10			

Tabela D.27- Ensaio de curtume no qual se retirou o Fortan DC para a pele com espessura 1,2 mm

Wet-blue Nacional R.H. a 1,2 mm					Data: 12-10-2010		
Identificação do ensaio: FDC					Massa (gramas): 60		
Operação	%	Produto	Temp <sup>a</sup> (°C)	Tempo (min)	Quantidade		Controlo
Lavar	300	Agua	40		180	mL	
				10			pH =
Despejar banho							
Neutralizar	200	Agua	35		120	mL	
	1	Formiato de sódio			0,6	g	
	1	Bicarbonato de sódio			0,6	g	
				60			pH = +/- 6,0
Despejar banho							
Lavar	300	Agua	40		180	mL	
				10			
Despejar banho							
Recurtir	50	Agua	40		30	mL	
	6	Fortan A40 (1:4 a 40°C)			3,6	g	
	1	Coripol DX1202 (1:4a 60°C)			0,6	g	
				15			
	3	Extracto Mimosa			1,8	g	
	3	Fortan VOC			1,8	g	
	4	Corante castanho mel			2,4	g	
				45			
Fixar	150	Agua	60		90,0	mL	
	0,5	Acido fórmico			0,30	g	
				30			pH =
Despejar banho							
Engordurar	200	Agua	60		120,0	mL	
	2	Coripol DX1202			1,2	g	
	2	Indinol GO			1,2	g	
	4	Indinol T			2,4	g	
	2	Indinol LFV			1,2	g	
	2	Coripol BZN			1,2	g	
		Emulsionar c/ água quente (1:4 a 80°C)					
				45			
Fixar	0,5	Acido fórmico			0,3	g	
				15			
Despejar banho							
Lavar	300	Agua	ambiente		180,0	mL	
				10			

Tabela D.28- Ensaio de curtume no qual se utilizou o HP na pele com espessura 1,2 mm

Wet-blue Nacional R.H. a 1,2 mm					Data: 12-10-2010	
Identificação do ensaio: HP40				Massa (gramas): 60		
Operação	%	Produto	Temp <sup>a</sup> (°C)	Tempo (min)	Quantidade	Controlo
Lavar	300	Agua	40		180 mL	
				10		pH =
Despejar banho						
Neutralizar	200	Agua	35		120 mL	
	1	Formiato de sódio			0,6 g	
	1	Bicarbonato de sódio			0,6 g	
				60		pH = +/- 6,0
Despejar banho						
Lavar	300	Agua	40		180 mL	
				10		
Despejar banho						
Recurtir	50	Agua	40		30 mL	
	6	HP (1:4 a 40°C)			3,6 g	
	1	Coripol DX1202 (1:4a 60°C)			0,6 g	
				15		
	3	Extracto Mimosa			1,8 g	
	3	Fortan DC			1,8 g	
	3	Fortan VOC			1,8 g	
	4	Corante castanho mel			2,4 g	
				45		
Fixar	150	Agua	60		90,0 mL	
	0,5	Acido fórmico			0,30 g	
				30		pH =
Despejar banho						
Engordurar	200	Agua	60		120,0 mL	
	2	Coripol DX1202			1,2 g	
	2	Indinol GO			1,2 g	
	4	Indinol T			2,4 g	
	2	Indinol LFV			1,2 g	
	2	Coripol BZN			1,2 g	
		Emulsionar c/ água quente (1:4 a 80°C)				
				45		
Fixar	0,5	Acido fórmico			0,3 g	
				15		
Despejar banho						
Lavar	300	Agua	ambiente		180,0 mL	
				10		

Tabela D.29- Novo ensaio de curtume padrão para a pele com espessura 1,8 mm

Wet-blue Nacional R.H. a 1,8 mm					Data: 14-10-2010	
Identificação do ensaio:				PF		Massa (gramas): 80
Operação	%	Produto	Temp <sup>a</sup> (°C)	Tempo (min)	Quantidade	Controlo
Lavar	300	Agua	40		240 mL	
				10		pH =
Despejar banho						
Neutralizar	200	Agua	35		160 mL	
	1	Formiato de sódio			0,8 g	
	0,5	Bicarbonato de sódio			0,4 g	
				60		pH = +/- 5,0
Despejar banho						
Lavar	300	Agua	40		240 mL	
				10		
Despejar banho						
Recurtir	50	Agua	40		40,0 mL	
	3	Fortan A40 (1:4 a 40°C)			2,4 g	
				15		
	4	Extracto Mimosa			3,2 g	
	3	Fortan DC			2,4 g	
	2	Fortan VOC			1,6 g	
	2	Corante castanho			1,6 g	
				45		
Fixar	150	Agua	60		120,0 mL	
	0,5	Acido fórmico			0,4 g	
				30		pH =
Despejar banho						
Engordurar	200	Agua	60		160,0 mL	
	1,5	Coripol DX1202			1,2 g	
	1,5	Indinol GO			1,2 g	
	4	Indinol T			3,2 g	
	1	Indinol BE			0,8 g	
		Emulsionar c/ água quente (1:4 a 80°C)				
				45		
Fixar	0,5	Acido fórmico			0,40 g	
				15		pH =
Despejar banho						
Lavar	300	Agua	ambiente		240,0 mL	
				10		

Tabela D.30- Ensaio de curtume no qual se utilizou o *filler A* na pele com espessura 1,8 mm

Wet-blue Nacional R.H. a 1,8 mm					Data: 14-10-2010	
Identificação do ensaio: FA				Massa (gramas): 80		
Operação	%	Produto	Temp <sup>a</sup> (°C)	Tempo (min)	Quantidade	Controlo
Lavar	300	Agua	40		240 mL	
				10		pH =
Despejar banho						
Neutralizar	200	Agua	35		160 mL	
	1	Formiato de sódio			0,8 g	
	0,5	Bicarbonato de sódio			0,4 g	
				60		pH = +/- 5,0
Despejar banho						
Lavar	300	Agua	40		240 mL	
				10		
Despejar banho						
Recurtir	50	Agua	40		40,0 mL	
	3	Fortan A40 (1:4 a 40°C)			2,4 g	
				15		
	3	Extracto Mimosa			2,4 g	
	1	Fortan DC			0,8 g	
	1	Fortan VOC			0,8 g	
	2	Corante castanho			1,6 g	
				45		
Fixar	150	Agua	60		120,0 mL	
	0,5	Acido fórmico			0,4 g	
				30		pH =
Despejar banho						
Engordurar	200	Agua	60		160,0 mL	
	3%	Filler A			2,4	
				20		
	1,5	Coripol DX1202			1,2 g	
	1,5	Indinol GO			1,2 g	
	4	Indinol T			3,2 g	
	1	Indinol BE			0,8 g	
		Emulsionar c/ água quente (1:4 a 80°C)				
				45		
Fixar	0,5	Acido fórmico			0,40 g	
				15		pH =
Despejar banho						
Lavar	300	Agua	ambiente		240,0 mL	
				10		

Tabela D.31- Ensaio de curtume no qual se utilizou o *filler* B na pele com espessura 1,8 mm

Wet-blue Nacional R.H. a 1,8 mm					Data: 14-10-2010	
Identificação do ensaio: FB				Massa (gramas): 80		
Operação	%	Produto	Temp <sup>a</sup> (°C)	Tempo (min)	Quantidade	Controlo
Lavar	300	Água	40		240 mL	
				10		pH =
Despejar banho						
Neutralizar	200	Água	35		160 mL	
	1	Formiato de sódio			0,8 g	
	0,5	Bicarbonato de sódio			0,4 g	
				60		pH = +/- 5,0
Despejar banho						
Lavar	300	Água	40		240 mL	
				10		
Despejar banho						
Recurtir	50	Água	40		40,0 mL	
	3	Fortan A40 (1:4 a 40°C)			2,4 g	
				15		
	3	Extracto Mimosa			2,4 g	
	1	Fortan DC			0,8 g	
	1	Fortan VOC			0,8 g	
	2	Corante castanho			1,6 g	
				45		
Fixar	150	Água	60		120,0 mL	
	0,5	Acido fórmico			0,4 g	
				30		pH =
Despejar banho						
Engordurar	200	Água	60		160,0 mL	
	3%	Filler B			2,4	
				20		
	1,5	Coripol DX1202			1,2 g	
	1,5	Indinol GO			1,2 g	
	4	Indinol T			3,2 g	
	1	Indinol BE			0,8 g	
		Emulsionar c/ água quente (1:4 a 80°C)				
				45		
Fixar	0,5	Acido fórmico			0,40 g	
				15		pH =
Despejar banho						
Lavar	300	Água	ambiente		240,0 mL	
				10		

Tabela D.32- Ensaio de curtume no qual se utilizou o *filler C* na pele com espessura 1,8 mm

Wet-blue Nacional R.H. a 1,8 mm					Data: 14-10-2010	
Identificação do ensaio: FC				Massa (gramas): 80		
Operação	%	Produto	Temp <sup>a</sup> (°C)	Tempo (min)	Quantidade	Controlo
Lavar	300	Agua	40		240 mL	
				10		pH =
Despejar banho						
Neutralizar	200	Agua	35		160 mL	
	1	Formiato de sódio			0,8 g	
	0,5	Bicarbonato de sódio			0,4 g	
				60		pH = +/- 5,0
Despejar banho						
Lavar	300	Agua	40		240 mL	
				10		
Despejar banho						
Recurtir	50	Agua	40		40,0 mL	
	3	Fortan A40 (1:4 a 40°C)			2,4 g	
				15		
	3	Extracto Mimosa			2,4 g	
	1	Fortan DC			0,8 g	
	1	Fortan VOC			0,8 g	
	2	Corante castanho			1,6 g	
				45		
Fixar	150	Agua	60		120,0 mL	
	0,5	Acido fórmico			0,4 g	
				30		pH =
Despejar banho						
Engordurar	200	Agua	60		160,0 mL	
	3%	<i>Filler C</i>			2,4	
				20		
	1,5	Coripol DX1202			1,2 g	
	1,5	Indinol GO			1,2 g	
	4	Indinol T			3,2 g	
	1	Indinol BE			0,8 g	
		Emulsionar c/ água quente (1:4 a 80°C)				
				45		
Fixar	0,5	Acido fórmico			0,40 g	
				15		pH =
Despejar banho						
Lavar	300	Agua	ambiente		240,0 mL	
				10		