

DEPARTAMENTO DE ENGENHARIA QUÍMICA

# **ESTUDO DA ESTABILIDADE TÉRMICA DA PELE**

MÓNICA ROSAS DA SILVA

Mestrado em Engenharia Química

Ramo Optimização Energética na Indústria Química

Novembro 2008



INSTITUTO SUPERIOR DE ENGENHARIA DO PORTO  
DEPARTAMENTO DE ENGENHARIA QUÍMICA  
MESTRADO EM ENGENHARIA QUÍMICA  
RAMO OPTIMIZAÇÃO ENERGÉTICA NA INDÚSTRIA QUÍMICA

# **ESTUDO DA ESTABILIDADE TÉRMICA DA PELE**

MÓNICA ROSAS DA SILVA

Dissertação apresentada ao Instituto Superior de Engenharia do  
Porto para obtenção do grau de Mestre em Engenharia Química

Dissertação realizada sob orientação de:

Orientadora: Professora Doutora Valentina Fernandes Domingues (ISEP)

Co-orientador: Professor Doutor António Alfredo Crispim Ribeiro (ISEP)

Novembro 2008

Porto

É autorizada a reprodução integral desta dissertação, apenas para efeitos de investigação, mediante declaração escrita do interessado, que a tal se compromete.

Assinatura do autor: \_\_\_\_\_

Instituto Superior de Engenharia do Porto, 27 de Novembro de 2008



"O mundo é um lugar perigoso de se viver, não por causa daqueles que fazem o mal, mas sim por causa daqueles que observam e deixam o mal acontecer".

*Albert Einstein*

## **AGRADECIMENTOS**

Aqui deixo o meu agradecimento àqueles sem os quais esta tese de mestrado não teria sido possível.

À Prof. Dra. Valentina Domingues, pela sua orientação, pelo modo estimulante e rigoroso, com ideias pertinentes para o desenvolvimento do trabalho, pelo constante incentivo que me foi dando e pela paciência nos momentos nos quais me faltaram forças. A minha gratidão e admiração serão eternas.

Ao Prof. Dr. António Crispim, que na sua co-orientação teve um papel determinante na adequação prática da tese, pela contagiante paixão e enorme conhecimento da indústria dos curtumes. Um estímulo à dedicação, investigação e descoberta.

À Prof. Dra. Teresa Oliva-Teles pelo apoio e incentivos constantes.

À Prof. Dra. Cristina Delerue-Matos pela compreensão e apoio.

Pelo auxílio permanente, pela amizade, deixo um grato reconhecimento ao Eng. Tomás Albergaria e à Eng. Isabel Serra, cada passo que dei estiveram sempre comigo.

Um agradecimento especial ao meu namorado que foi motivação e força desde o início. Foi fundamental, pela paciência, pela ajuda incondicional e constante, sem me deixar perder o alento.

Aos meus pais, pela compreensão e motivação que me deixa ainda mais satisfeita neste momento ao partilhar uma alegria que também é deles.

Sou muito grata a todos que me acompanharam e contribuíram para a concretização desta tese.

## RESUMO

As preocupações ambientais associadas à indústria dos curtumes centram-se no curtume com crómio, uma das etapas mais poluentes de todo o processo. Actualmente, 80 a 90% das peles, em todo o mundo, são curtidas com crómio (*wet blue*), é do interesse de todos a busca por um processo isento de crómio, de forma a obter um couro mais ecológico, o *wet white*.

A pele é formada por uma rede complexa de fibras de colagénio que são estabilizadas através da formação de *cross-links* inter e intramoleculares, que lhe confere as propriedades físicas. Quando aquecidas em água essas fibras encolhem, devido ao processo de desnaturação, a temperatura à qual ocorre é designada por temperatura de encolhimento (Ts). O curtume vai criar ligações que conferem maior estabilidade às fibras elevando a sua Ts. Uma das vantagens do crómio como agente de curtume é a elevada estabilidade hidrotérmica que confere ao couro, obtendo Ts superior a 100°C.

Foram desenvolvidos processos com diferentes agentes de curtume, de forma a encontrar alternativas ao crómio. Efectuaram-se ensaios de curtume mineral, com crómio, zircónio e silicatos; curtume vegetal, com extracto de mimosa, quebracho e genipina; curtume sintético, com tanino sintético, resina acrílica e gluteraldeído; e finalmente curtumes mistos, combinando processos dos curtumes anteriores.

Foi avaliada a estabilidade hidrotérmica das peles processadas pelos métodos desenvolvidos pela determinação das Ts (norma ISO 3380 e banho termostatzado). Usou-se a calorimetria diferencial de varrimento (DSC), de forma a determinar a variação de entalpia associada à desnaturação do colagénio.

Para um estudo mais detalhado foi realizada a análise dos espectros FTIR-ATR permitindo identificar alterações na estrutura da pele, quer na sequência do processo de curtume, quer após o encolhimento da pele.

Os resultados obtidos que permitem propor processos alternativos ao crómio, com elevadas Ts e menos poluentes, um dos quais já com implementação na indústria.

## ABSTRACT

The environmental concerns generated by the tanning industry focuses on chrome tanning, one of the most polluting parts of the process. Currently, 80 to 90% of the hides worldwide are tanned using chrome (wet-blue). The effort to produce chrome-free leather, a *wet white*, in order to obtain a more ecological leather is increasing.

The fibrous structure of hide is formed by a complex matrix of collagen fibers that stabilizes through inter- and intra-molecular cross-links, which gives them physical properties. Shrinkage temperature (Ts), or denaturation, is one aspect of hydrothermal stability that is the response of leather to heat in the presence of water. Tanning process gives fiber higher stability which results on an increasing of the leather Ts. One of the advantages of chrome tanned leather is the high shrinkage temperature, typically above 100°C.

Other tanning agents were used to develop new ways of finding alternative chromium-free leather processes. Mineral tanning agents, as chromium, zirconium and silicates; vegetal tanning agents, as genipin, mimosa and quebracho; syntans, acrylic resin, gluteraldehyde and also different combinations of the previous agents were used.

The hydrothermal stability of the leather samples was evaluated by measuring the Ts (through ISO 3380 and water bath) and by differential scanning calorimetric (DSC) measurements, allowing the study of enthalpy changes, which are associated with the denaturation of collagen.

For a more detailed study a FTIR-ATR spectra analysis were performed to verify changes in the hide structure, resulting from tanning processes as well as of denaturation process.

The results of this work showed that other tanning agents, with lower environmental impact, can be effective at increasing the thermal stability of leather. One of the developed processes is already being implemented in the industry.

# INDICE

<b>1. INTRODUÇÃO</b>	<b>1</b>
<b>1.1 OBJECTIVOS</b>	<b>1</b>
<b>1.2 O COURO</b>	<b>2</b>
1.1.1 Dados Históricos	2
1.1.2 A natureza e propriedades do Couro	4
1.1.3 A Indústria do Couro	9
<b>1.3 O CURTUME</b>	<b>22</b>
1.2.1 O curtume mineral	22
1.3.1.1 O crómio	23
1.3.1.2 O zircónio	25
1.3.1.3 Os silicatos	27
1.3.2 O curtume vegetal	28
1.3.2.1 Extracto de mimosa e extracto de quebracho	29
1.3.2.2 Genipina	31
1.3.3 O curtume sintético	33
1.3.3.1 Tanino sintético	34
1.3.3.2 Gluteraldeído	35
<b>1.4 ESTABILIDADE TÉRMICA DA PELE</b>	<b>37</b>
1.4.1 Métodos de avaliação da estabilidade térmica da pele	38
1.4.2 Método de Análise da pele ao nível dos grupos funcionais	41
<b>2. PARTE EXPERIMENTAL</b>	<b>47</b>
<b>2.1. REAGENTES</b>	<b>47</b>
<b>2.2. AMOSTRAS</b>	<b>48</b>
<b>2.3. EQUIPAMENTO</b>	<b>48</b>
<b>2.4. PROCEDIMENTO</b>	<b>49</b>
2.4.1. Preparação das Amostras	49
2.4.2. Ensaio de Curtume	50
2.4.2.1 Mineral	52
2.4.2.2 Vegetal	55
2.4.2.3 Sintético	59

2.4.2.4 Misto	60
2.4.3. Determinação da temperatura de encolhimento	62
2.4.3.1 Ensaio realizado de acordo com a ISO 3380	62
2.4.3.2 Ensaio realizado com Banho Termostatizado	63
2.4.4. Determinação da variação de entalpia de desnaturação	63
2.4.5. Determinação da Humidade da pele por Termogravimetria	64
2.4.6. Análise das Alterações químicas da pele ao nível dos grupos funcionais por Espectroscopia de infravermelho com transformada de fourier	65
<b>3. RESULTADOS E DISCUSSÃO</b>	<b>67</b>
<b>3.1. ESTABILIDADE TÉRMICA</b>	<b>67</b>
3.1.1 – Temperatura de Encolhimento	67
3.1.2 – Variação da entalpia de desnaturação	74
3.1.2.1 – Optimização das condições de análise entálpica	74
3.1.2.2 – Análise comparativa dos processos de curtume simples	78
3.1.2.3 – Análise comparativa dos processos de curtume Mistos	80
3.1.2.4 – Ensaio inter-laboratoriais	81
<b>3.2. ANÁLISE COMPARATIVA DA PELE POR ESPECTROSCOPIA DE INFRAVERMELHO COM TRANSFORMADA DE FOURIER</b>	<b>82</b>
<b>4. CONCLUSÕES E SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS</b>	<b>91</b>
<b>4.1. CONCLUSÕES</b>	<b>91</b>
<b>4.2. SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS</b>	<b>92</b>
<b>5. BIBLIOGRAFIA</b>	<b>93</b>

## ÍNDICE DE FIGURAS

Figura 1 - Homem primitivo (extraído de [1]).....	2
Figura 2 - Secção transversal de uma pele (extraído de [6]).....	5
Figura 3 – Estrutura fundamental de uma cadeia peptídica (extraído de [10]) .....	6
Figura 4 – Tripla hélice do colagénio presente na estrutura fibrilar da pele.....	8
Figura 5 – Elementos da estrutura fibrilar da pele, fotomicroscopia SEM mag x850 (extraído de [4]) .....	8
Figura 6 – Esquema do fluxo produtivo associado à indústria do couro (adaptado de [11]) .....	9
Figura 7 – Esquema do processo de curtume industrial.....	10
Figura 8 – Fotografias de baterias de fulões para o processamento das peles na fase de Ribeira (extraídas de [12]) .....	12
Figura 9 – Processo de rebaixamento com pormenor da verificação da espessura (extraído de [14]) .....	18
Figura 10 – Resíduos sólidos resultantes do rebaixamento da pele (extraído de [12])..	18
Figura 11 – Máquina estiradora para secagem dos couros, abertura por estiramento e secagem por pressão entre feltros (extraído de [14]).....	20
Figura 12 – Processo de secagem: a) por vácuo, b) secador aéreo (extraído de [14])..	20
Figura 13 – Processo de amaciamento por acção mecânica (extraído de [14]) .....	21
Figura 14 – a) pintura e brilho; b) prensa rotativa para estampagem e acetinamento; c) gravação (extraído de [14]).....	21
Figura 15 - Ligação do complexo de crómio com as cadeias de colagénio (extraído de [9]) .....	24
Figura 16 – Modelo dos tipos de ligação ( <i>cross-link</i> ) no colagénio curtido com crómio (extraído de [4]) .....	24
Figura 17 – Estrutura tetramérica do complexo do zircónio (IV), a) a 3D (extraído de [19]) e b) a 2D (extraído de [18]).....	26
Figura 18 – Esquema geral de um anel flavonóide .....	29
Figura 19 – Monómeros de: a) mimosa (R = H ou R = OH), b) quebracho.....	30
Figura 20 - Modelo de ligação de hidrogénio entre polifenóis vegetais e o colagénio ...	30
Figura 21 – Estrutura molecular da genipina; a) a 3D, b) a 2D [extraído de [28]] .....	31
Figura 22 – Mecanismo de reacção de cross-link da genipina (extraído de [32]) .....	32
Figura 23 – A síntese de “Nerodol” dos <i>syntans</i> (extraído de [18]).....	34
Figura 24 - A síntese de “Novolac” dos <i>syntans</i> (extraído de [18]).....	35
Figura 25 – As reacções de curtume com glutraldeído (extraído de [18]).....	36

Figura 26 – A reactividade do gluteraldeído (extraído de [18]) .....	36
Figura 27 – Processo de desnaturação do colagénio (extraído de [39]) .....	37
Figura 28 – Curva genérica de DSC para um composto polimérico (extraído de [45]) ..	40
Figura 29 – Representação esquemática da secção transversal de um equipamento de DSC (extraído de [45]) .....	40
Figura 30 – Representação esquemática das vibrações moleculares (extraído de [47])	42
Figura 32 - Representação esquemática da propagação da radiação no ATR (extraído de [2]).....	43
Figura 32 – Imagem da amostra pressionada sobre o cristal do ATR .....	43
Figura 33 – Estrutura de um aminoácido, a unidade básica da proteína (extraído de [48]) .....	44
Figura 34 – Formação de um dipeptídeo pela união de dois aminoácidos através de uma ligação amida (extraído de [48]) .....	44
Figura 35 – Ligações de hidrogénio entre a amida e a água .....	44
Figura 36 – Estrutura secundária da proteína formada pelas ligações de hidrogénio entre os grupos amida. ....	45
Figura 37 – Estruturas primária, secundária, terciária e quaternária das proteínas (extraído de [49]).....	45
Figura 38 - Vibrações responsáveis pelas bandas da Amida I e II no espectro FTI-ATR. ....	46
Figura 39 – Espectro FTIR com pormenor das bandas referentes às Amidas I e II de uma proteína (extraído de [48]). .....	46
Figura 40 – Pele de bovino: a) em tripa; b) piquelada .....	48
Figura 41 – Pó de pele piquelada.....	50
Figura 42 - Moinho de lâminas para obtenção de pó de pele .....	50
Figura 43 – Ensaio de curtume preliminares: a) banho termostaticado com agitação, b) matrizes durante o ensaio.....	51
Figura 44 - Fulões de bancada.....	51
Figura 45 – Corte da pele piquelada. ....	52
Figura 46 – Banho termostaticado para determinação da temperatura de encolhimento .....	63
Figura 47 – Cadinhos de alumínio.....	63
Figura 48 – Equipamento modular de DSC: a) monitor; b) prensa; c) processador; d) forno e e) balança analítica .....	64
Figura 49 - Espectrofotómetro de infravermelho com reflexão total atenuada (FTIR-ATR). ....	65

Figura 50 – Amostras de pele usadas na determinação da temperatura de encolhimento: a) pele piquelada antes de depois da Ts; b) pele curtida com crómio antes de depois da Ts .....	68
Figura 51 – Pele curtida com crómio, imagem do corte transversal da pele.....	70
Figura 52 – Superfície “crespada” da pele curtida com silicatos 10% .....	71
Figura 53 - Pele curtida com genipina, a) pele piquelada (ensaio Genipina_01), b) pele em tripa (ensaio Genipina_06).....	72
Figura 54 – Estudo comparativo da variação de entalpia usando amostras em pedaços de pele e em pó de pele, em meio húmido e em meio seco, em amostras de crómio a 7%. .....	75
Figura 55 – Variação da percentagem de humidade da amostra de pó de pele, crómio 7%, com do tempo .....	76
Figura 56 – Variação da entalpia da amostra de pó de pele, crómio 7%, com o tempo.	76
Figura 57 – Estudo da variação da humidade em diferentes amostras com o tempo: a) Amostras secas ao ar, b) amostras secas no exsiccador .....	77
Figura 58 – Variação da entalpia com o tempo em diferentes amostras de couro: a) seca ao ar, b) seca no exsiccador.....	78
Figura 59 – Pó de pele curtido com alguns agentes de curtume utilizados neste trabalho .....	79
Figura 60 – Variação da entalpia e desvios padrão relativos obtidos para crómio, zircónio, silicatos_05, mimosa, quebracho, genipina_01, gluteraldeído, resina acrílica e tanino sintético, em pó de pele, e genipina_06, em cortes de pele, para n = 3. ....	79
Figura 61 – Variação da entalpia e desvios padrão relativos obtidos para os ensaios de curtume mistos realizados, para n=2. ....	80
Figura 62 – Termograma da pele curtida com diferentes agentes de curtume.....	81
Figura 63 - Espectro FTIR-ATR da pele piquelada (vermelho) e <i>wet blue</i> (azul).....	84
Figura 64 - Espectro FTIR-ATR da pele piquelada (vermelho) e curtida com genipina (azul) .....	86
Figura 65 - Espectro FTIR-ATR da pele piquelada (vermelho) e pele em tripa (azul)....	86
Figura 66 - Espectro FTIR-ATR da pele em tripa (vermelho) e pele em tripa curtida com genipina (verde).....	87
Figura 67 - Espectro FTIR-ATR da pele piquelada (azul) e pele piquelada após Ts (vermelho) .....	88
Figura 68 - Espectro FTIR-ATR do <i>wet blue</i> (azul) e do <i>wet blue</i> após Ts (vermelho) ..	88
Figura 69 - Espectro FTIR-ATR da pele curtida com genipina (vermelho) e da genipina após Ts (azul).....	89

## ÍNDICE DE TABELAS

Tabela 1 – Composição da pele de bovino (adaptado de J.P. Sharphouse [6]).....	6
Tabela 2 – Aminoácidos presentes na pele (extraído de [10]).....	7
Tabela 3 – Descrição esquemática do processo de curtume com crómio e zircónio utilizando pele piquelada.....	53
Tabela 4 – Descrição esquemática dos ensaios preliminares com silicatos em pele piquelada .....	54
Tabela 5 – Descrição esquemática do processo de curtume vegetal em pele piquelada .....	56
Tabela 6 - Descrição esquemática do processo de curtume com genipina partindo da pele em tripa .....	58
Tabela 7 - Descrição esquemática dos processos de curtume sintético.....	59
Tabela 8 - Descrição esquemática dos processos de curtumes mistos.....	61
Tabela 9- Resultados referentes à temperatura de encolhimento da pele determinada no CTIC, pela norma ISO 3380 e no CIETI, usando o banho termostatzado.....	69
Tabela 10 – Estudo comparativo da utilização de pedaços de pele e pó de pele na determinação da variação entálpica em amostras de crómio a 7%.....	75
Tabela 11 – Valores de variação entálpica e temperaturas referentes aos picos dos termogramas apresentados .....	82
Tabela 12 – Números de onda característicos para os grupos funcionais em estudo [56] .....	83
Tabela 13 – Números de onda ( $\text{cm}^{-1}$ ) referentes aos espectros das diferentes amostras de pele estudadas.....	85

# 1. INTRODUÇÃO

## 1.1 OBJECTIVOS

Na última década tem sido prestada uma atenção crescente às questões de natureza ambiental relacionadas com a actividade produtiva. A ecologia, a toxicologia e a protecção da saúde são temas cada vez mais presentes em todos os ramos de actividade industrial, e o sector dos curtumes não é excepção, tendo-se registado uma evolução visível neste domínio.

Uma análise do processo produtivo dos couros permite concluir que é problemático ao nível das descargas para o ambiente, em particular no que diz respeito a efluentes líquidos e resíduos sólidos. As elevadas quantidades de resíduos geradas e a sua composição dificultam a sua eliminação.

Da toxicidade do crómio resultam impactos negativos tanto numa perspectiva de saúde humana como numa perspectiva de risco ambiental. Apesar do uso de sais de crómio (III) apresentar menos riscos que o crómio (VI), cuja carcinogenicidade está provada, existe o risco de oxidação do crómio (III) a crómio (VI) no meio ambiente.

Actualmente cerca de 80-90% do couro produzido ao nível mundial utiliza o crómio como agente de curtume [3]. As razões que justificam este facto são várias: a qualidade do couro no que diz respeito à elevada estabilidade hidrotérmica ( $T_s > 100^\circ\text{C}$ ) [4]; o *wet blue* permite a preparação de inúmeros tipos de couro; o *wet blue* é facilmente comercializado em todo o mundo; as tecnologias de produção existentes estão projectadas para processar peles curtidas com crómio; os mercados de produtos auxiliares estão vocacionados para este tipo de curtume.

No entanto da toxicidade do crómio resultam impactos negativos quer numa perspectiva de saúde humana (risco ambiental) quer dos ecossistemas (risco ecológico). Apesar do uso de sais de crómio (III) apresentar menos riscos que o crómio (VI), cuja carcinogenicidade está comprovada, o risco de oxidação do crómio (III) a (VI) existe.

Com este trabalho pretende-se:

- Desenvolver alternativas ao processo de curtume com crómio;
- Avaliar a estabilidade térmica dos processos propostos;
- Correlacionar os processos de curtume propostos com as possíveis alterações dos grupos funcionais da pele por espectroscopia FTIR-ATR.

## 1.2 O COURO

### 1.1.1 DADOS HISTÓRICOS

A história da indústria de curtumes, onde quer que esta se encontre localizada, está e estará sempre ligada à história da humanidade. Não é possível falarmos de peles sem que nos ocorra imediatamente a imagem do homem primitivo vestido com peles, que utilizava para o seu agasalho.

Há muitos milhares de anos o homem primitivo começou a produzir o couro. Foi uma das primeiras indústrias de manufaturação. O homem primitivo caçava animais para se alimentar. Deles, removia as suas peles e usava-as para construir abrigos, peças de vestuário ou calçado. Escavações em locais do Período Paleolítico encontraram ferramentas feitas de osso que serviriam para cortar peles assim como para removerem pêlos do animal.



**Figura 1** - Homem primitivo (extraído de [1])

As peles eram escolhidas para roupa, em especial quando se tratavam de animais de maior porte cujas peles eram maiores, mais fortes e mais quentes [5].

No entanto, estas peles tinham três grandes defeitos:

- Eram húmidas;

- Quando em ambientes húmidos e, em especial, quentes começavam a putreficar. Para parar a putrefacção as peles eram minuciosamente secas. Peles secas ao sol eram ainda usadas pelos homens primitivos para a cobertura de cabanas;
- Peles secas perdem a flexibilidade e suavidade, ficam duras e quebradiças, tornam-se inadequadas para o uso em vestuário [6].

Contudo a rápida putrefacção das peles tornava-as inutilizáveis, tornou-se necessário o desenvolvimento de um método de preservação eficaz. O primeiro método consistia em esticar as peles no chão para que, á medida que fossem secando, pudessem ser impregnadas com as gorduras dos próprios animais. No entanto este método era muito limitado, quer na preservação, quer na sua acção de suavizar e tornar mais maleável a própria pele. O homem primitivo descobriu também que o fumo das fogueiras que fazia com madeira, conservava as peles assim como colocá-las numa solução de água contendo cascas, folhas e ramos de determinadas árvores. Parece provável que o homem terá aprendido a tratar as peles com folhas e vegetação ao reparar que, as peles dos animais mortos na floresta húmida que ficavam cobertos de folhas que caíam das árvores permaneciam mais macias e mais duráveis.

Muito mais tarde foi descoberto o uso de terra contendo sais de alúmen como agente de curtume para a produção de couro macio. Os couros obtidos com alúmen poderiam ser tingidos com corantes que surgem naturalmente em várias plantas [7].

Os primeiros couros foram obtidos pela imersão dos mesmos numa solução de matéria orgânica fermentada na qual se encontravam bactérias em crescimento que actuavam nos couros causando a perda dos pêlos ou lãs sem no entanto causar danos na pele. Seguidamente o pêlo que ainda restava, bem como restos de gordura ou carne eram retirados utilizando-se para isso pedras arredondadas ou raspadores de madeira. O curtume, a conversão de pele em couro, era feito através da raspagem da pele crua com cascas de madeira e colocados em poços ou cubas numa solução de tanino. Mais algumas adições de casca de madeira eram feitas de tempos a tempos até a solução de tanino penetrar totalmente na estrutura da pele, o que poderia levar cerca de dois anos a acontecer, no caso de serem couros com uma grossura considerável. O couro era então pendurado, durante vários dias, em espaços abertos a secar. Numa fase de acabamento o couro era então raspado até se encontrar com uma espessura regular, tingido com a cor desejada, passava por um tratamento que incluía óleos e lubrificantes, secagem e o tratamento final da superfície do couro era feito com ceras e proteínas

como sangue ou albumina presente na clara de ovo para resultar num tratamento atractivo da superfície do couro.

Na Idade Média as peles eram usadas para todo o tipo de finalidades como: calçado, roupas, sacos, caixas, garrafas, artigos de equitação (como selas), para forrar de assentos de cadeiras e sofás, capas de livros e fins militares. Era também usado para decorar assentos, carruagens e até mesmo paredes. Inúmeros artigos em pele foram recuperados do famoso navio, Mary Rose pertencente à família Tudor, que afundou em 1545.

A maioria das peles era curtida com cascas de carvalho, no entanto para peles que se pretendiam mais macias, uma vez que a sua finalidade era o vestuário ou calçado, utilizava-se alúmen, óleo ou uma combinação destes dois materiais. Com a descoberta e introdução de químicos básicos como a cal e o ácido sulfúrico, os curtidores foram gradualmente abandonando os métodos tradicionais e a produção de pele, para além de ser feita em série, passou a ser baseada em tratamentos químicos.

Com o crescimento da industrialização nos séculos XVIII e XIX criou-se uma procura de novos tipos de peles, como por exemplo, as correias de couro que faziam parte das máquinas introduzidas na indústria, especialmente nos teares da indústria têxtil, para as máquinas de lavar ou mesmo para revestimento e acabamentos em mobílias.

No final do século XIX, com a invenção do motor de combustão interna, a modernização das vias de comunicação, novas aplicações para os derivados do petróleo, a procura por calçado mais leve e confortável com uma aparência moderna, e a subida generalizada da qualidade de vida criou uma procura por uma pele mais leve, mais macia e mais colorida. A tradicional pele curtida com madeiras era demasiado dura e pouco maleável para estes padrões de procura. Então o uso de sais de crómio foi adoptado e o curtume à base de crómio tornou-se a alternativa que se procurava para satisfazer a procura desejada pela indústria do calçado e da moda. Este método permite produzir uma pele mais leve, mais macia e mais colorida reflectindo assim um modo de vida [7].

### *1.1.2 A NATUREZA E PROPRIEDADES DO COURO*

O homem e os seus antepassados exploraram as propriedades únicas da pele e do couro durante milénios e quase todas as culturas desenvolveram técnicas especiais

---

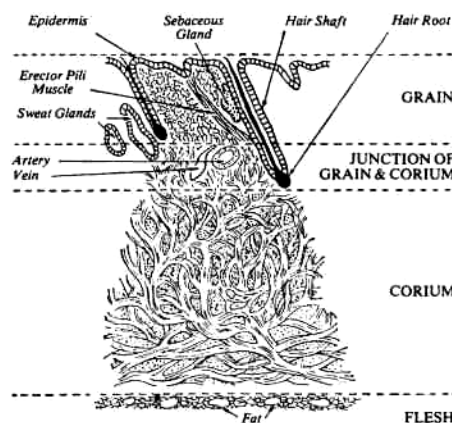
para utilizar este material, muito disponível, nas mais variadas aplicações. De facto, curtir tem sido descrito como o primeiro trabalho de manufactura do homem. Mas quais são as características que fazem os produtos derivados deste material tão especiais?

Para começar, a pele é um produto plano, com uma área por peça que pode variar entre alguns centímetros a vários metros quadrados, dependendo claro, do animal considerado. Até ao desenvolvimento da indústria têxtil a pele era o único material disponível nestes tamanhos. Depois há a complexa estrutura física da pele e dos materiais que se fazem com a mesma. Outras estruturas estão também presentes como cabelos, raízes dos cabelos, músculos, veias, e células gordas mas é a estrutura entrelaçada, a três dimensões, que predomina e dá aos produtos derivados da pele as suas qualidades físicas únicas.

Estas propriedades incluem a flexibilidade, a sua resistência a torções, tensões, em particular a resistência a choques, a rasgões, perfurações e à abrasão, a maioria é de baixa densidade, boa resistência ao calor e à transferência de vapor de água. É também um material moldável, com resistência ao vento e à água e que permite ser esticado ou comprimido sem alterar o seu aspecto [8].

De toda a produção mundial de couros, aproximadamente 99% procede de peles de mamíferos. A pele exerce sempre as mesmas funções num animal vivo que são: proteger os tecidos internos, proteger o animal de agentes externos e regular a temperatura corporal. Devido a isso, a estrutura histológica apresentada é praticamente a mesma na maioria dos casos.

Do ponto de vista de processamento para fins de obtenção de couro, distinguem-se as camadas cutâneas apresentadas na Figura 2, na qual estão representadas as três camadas formadoras da pele: epiderme, derme e hipoderme.



**Figura 2** - Secção transversal de uma pele (extraído de [6])

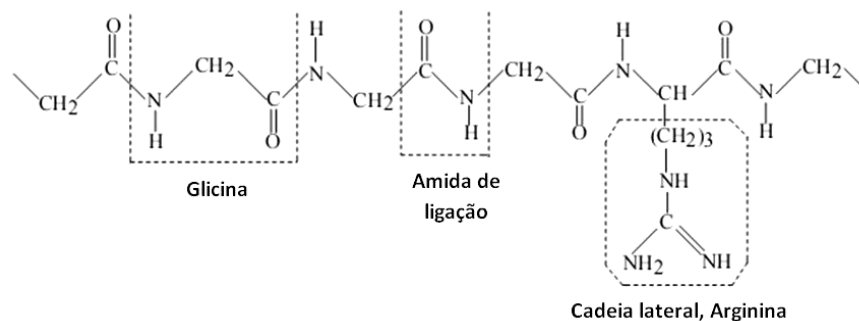
A camada denominada epiderme e o pêlo são eliminados no princípio dos processos de ribeira, por aplicação de produtos químicos e de enzimas. Os tecidos subcutâneos são eliminados mecanicamente juntamente com os eventuais restos de carne e gordura. No caso da produção do couro interessa somente a camada denominada derme. Na derme podem-se distinguir duas camadas denominadas: papilar e reticular. A primeira encontra-se mais próxima da epiderme, é constituída na parte superior por um conjunto de fibras bastante fino e denso denominado “flor”. A camada reticular situa-se abaixo da anterior e é composta por um conjunto de fibras mais espaçadas e grossas nas quais o colagénio é o maior constituinte [9].

Os principais componentes da pele são apresentados na Tabela 1.

**Tabela 1** – Composição da pele de bovino (adaptado de J.P. Sharphouse [6])

Água	64%		Proteínas estruturais	Elastina	0,3%
Proteínas	33%		Proteínas não-estruturais	Queratina	2%
Gorduras	2%			Colagénio	29%
Sais Minerais	0,5%		Albumina, Globulina	1%	
Outras substâncias	0,5%		Mucoides	0,7%	

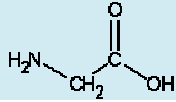
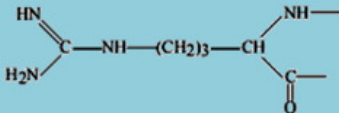
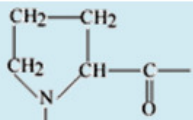
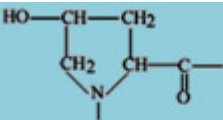
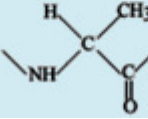
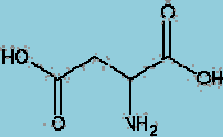
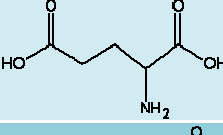
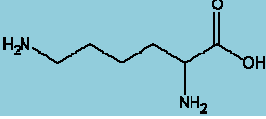
De entre as proteínas, a principal é o colagénio, cuja estrutura é composta por três cadeias polipeptídicas em forma helicoidal, que consistem de aminoácidos unidos em espirais peptídicas (Figura 3). A hipoderme é constituída por tecido adiposo, conectivo, vasos sanguíneos nervos e músculos. Esta camada é eliminada no princípio do processamento, nas operações de pré-descarne e posterior descarne, antes da etapa de curtume.



**Figura 3** – Estrutura fundamental de uma cadeia peptídica (extraído de [10])

Os principais aminoácidos presentes na pele estão apresentados na Tabela 2

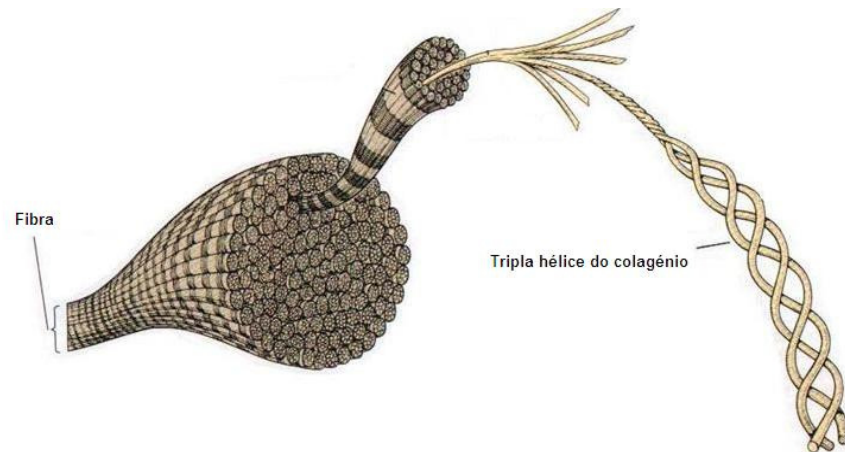
**Tabela 2** – Aminoácidos presentes na pele (extraído de [10])

Aminoácido	Estrutura	Azoto total [10] (%)	Resíduos de aminoácidos [4](%)
Glicina		26,8	
Arganina		15,3	
Prolina		9,0	
Hidroxiprolina		8,0	
Alanina		8,0	
Ácido aspártico			4,4
Ácido glutâmico			7,2
Lisina			2,8

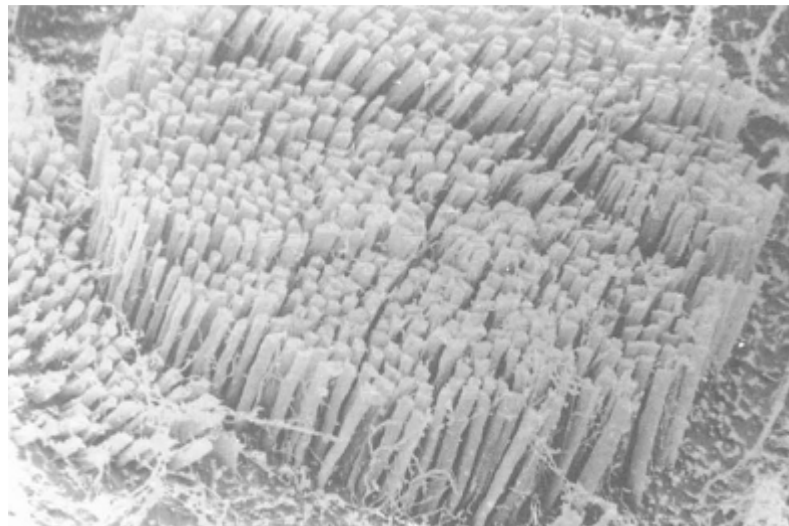
O colagénio é caracterizado pelo seu teor elevado em: glicina (Gly), um resíduo de glicina em cada três (-Gly-X-Y-); prolina (Pro) que surge frequentemente após a glicina (-Gly-Pro-Y-); e hidroxiprolina (Hypro), que aparece, normalmente, após a prolina na sequência (-Gly-Pro-Hypro-Gly-) [4].

A presença da prolina na sequência causa a torção da cadeia, dando forma à hélice. A presença da glicina a cada três resíduos de aminoácidos possibilita a torção conjunta de três  $\alpha$  hélices, formando a tripla hélice do colagénio (Figura 4). A presença da hidroxiprolina fornece um forte poder de estabilização através das ligações de hidrogénio [4].

Fisicamente, a pele consiste num entrelaçado de fibras de colagénio, que se dividem em pequenas fibrilas (Figura 4 e Figura 5). O curtume tem como objectivo separar estas fibras, remover a matéria indesejável da estrutura e estabilizar e preservar a mesma, mantendo as suas propriedades mais úteis.



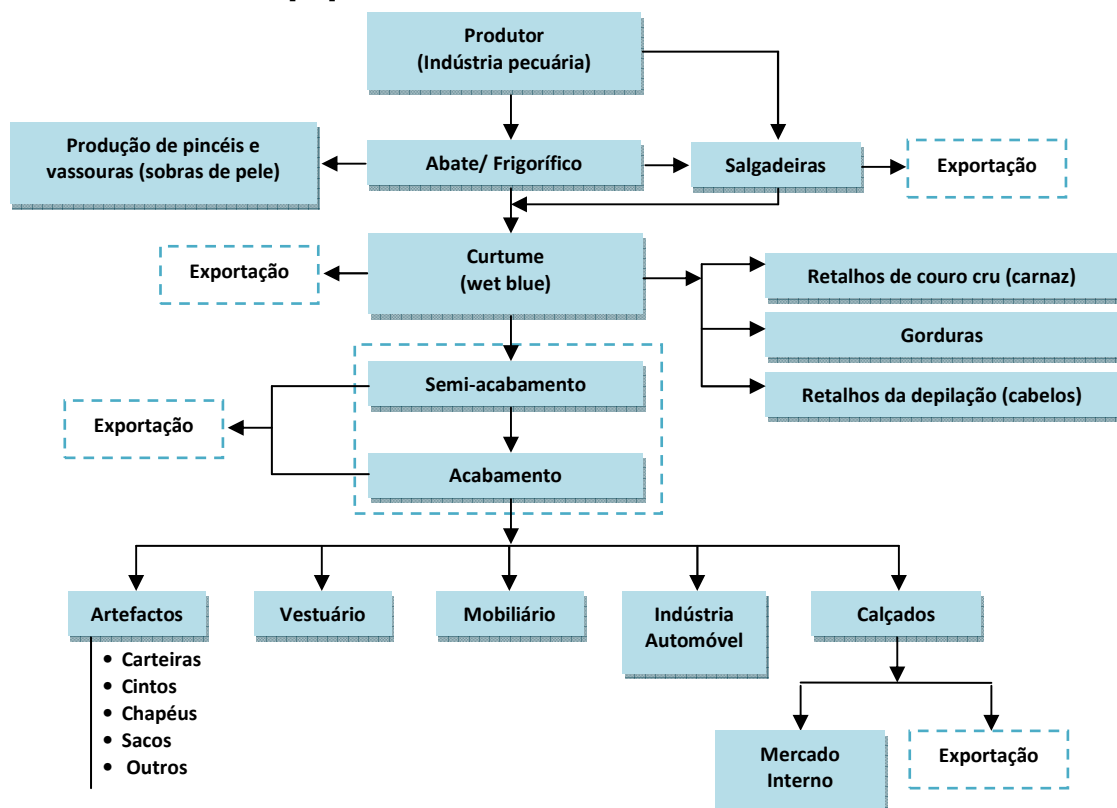
**Figura 4** – Tripla hélice do colagénio presente na estrutura fibrilar da pele



**Figura 5** – Elementos da estrutura fibrilar da pele, fotomicroscopia SEM mag x850 (extraído de [4])

### 1.1.3 A INDÚSTRIA DO COURO

A indústria do couro possui a peculiaridade de ter o seu desempenho intimamente ligado ao desempenho de indústrias situadas a montante (como a pecuária) e a jusante (indústrias que utilizam o couro como matéria prima, por exemplo, a indústria do calçado) da cadeia produtiva. Deve destacar-se a importância de outras indústrias e serviços que actuam marginalmente na cadeia produtiva do couro, como fabricantes de máquinas e equipamentos, indústrias químicas que fabricam produtos utilizados no processamento do couro [11].



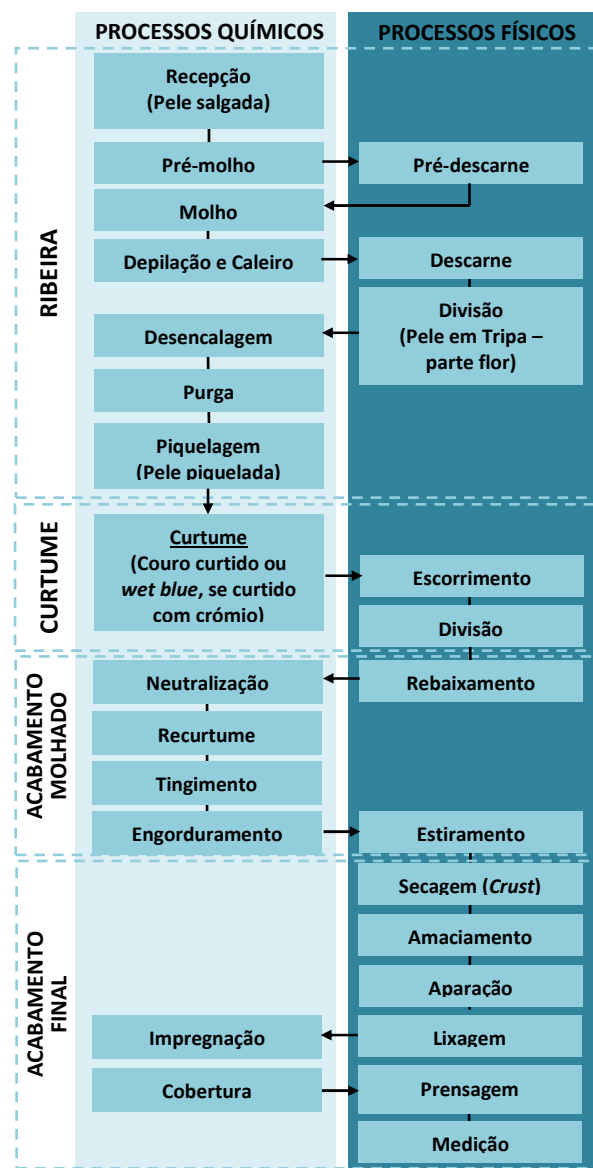
**Figura 6** – Esquema do fluxo produtivo associado à indústria do couro (adaptado de [11])

Na configuração mais comum do fluxo produtivo, o couro salgado é fornecido pelos frigoríficos aos curtumes, que podem processá-lo total (couros acabados) ou parcialmente (“*wet blue*” ou semi-acabados – “*crust*”). Os curtumes, por sua vez, abastecem as empresas nacionais - tendo destaque a indústria de artigos de couro e, sobretudo, a de calçados – assim como o mercado externo.

A pele bovina necessita de uma série de cuidados no seu processamento dado que é um produto perecível devido à sua composição (água, proteínas, gorduras, sais minerais, entre outras substâncias). São determinantes da qualidade do produto final do

couro, as condições de criação do animal abatido, por exemplo, o clima, a vegetação, a idade do animal, a condição de confinamento, entre outros factores que influenciam a formação e manutenção da pele do animal [11]. Na maioria dos casos, mais de 50% da massa final consiste em proteína original da pele [9].

Os processos de fabrico utilizados no sector de curtumes são constituídos por uma série de operações sequenciais que se colocam a montante e a jusante do curtume propriamente dito, e que visam, respectivamente, preparar a pele para o curtume e conferir-lhe as características finais após o mesmo. Embora haja variações na sequência e no tipo de operações usadas consoante o produto pretendido, a “espinha dorsal” dos processos não difere muito da apresentada na Figura 7.



**Figura 7** – Esquema do processo de curtume industrial

As peles frescas são habitualmente recebidas na forma salgada, que é o método mais simples e barato de conservação no período compreendido entre a sua obtenção nos matadouros e o seu processamento [3]. As peles salgadas apresentam boa resistência aos microrganismos, mas o sal provoca a desidratação das peles, eliminando água e parte das proteínas solúveis [12]. Alguns fornecedores de peles usam também insecticidas e/ou biocidas como auxiliares de conservação. Embora sendo menos comum, as peles podem também ser recebidas frescas, secas ou então conservadas pelo frio [3].

A transformação da pele em bruto até ao produto acabado, o “couro”, envolve um conjunto de operações manuais e mecânicas, e de processos químicos e físicos, que se dividem em três fases essenciais, podendo as empresas que operam no sector realizá-las todas ou apenas actuar em algumas delas.

- **Fase da Ribeira**: Esta macro-etapa tem por finalidade a limpeza e a eliminação de diferentes partes e substâncias das peles interferentes, bem como preparar a matriz de fibras de colagénio (estrutura proteica a ser mantida), para reagir adequadamente com os produtos químicos das etapas seguintes. Constituem esta fase operações de natureza química (por via húmida) e operações de natureza física. Destacam-se o molho, o caleiro e o descarne. Dá-se finalmente a preparação para o curtume por desencalagem, seguida da purga e piquelagem. As operações por via húmida da fase da Ribeira processam-se habitualmente em séries de tambores rotativos (os fulões) (Figura 8), com tempos de permanência elevados (por vezes muitas horas de operação). É uma fase muito consumidora de água (tipicamente 18 a 35 m<sup>3</sup> por tonelada de pele salgada)[9].
  - **Pré-molho**: Nesta etapa as peles recebidas salgadas são colocadas no interior de um fulão apenas com água, a fim de retirar parte das sujidades, do sal e sofrer uma primeira re-hidratação. O pré-molho faz-se sempre que se procede a uma pré-descarna. Nesta etapa do processo é possível notar que as características da matéria-prima começam a ser alteradas. A hidratação progressiva é iniciada e a remoção do sal é bastante evidente.



**Figura 8** – Fotografias de baterias de fulões para o processamento das peles na fase de Ribeira (extraídas de [12])

- **Pré-descarne:** A etapa de pré-descarne é realizada mecanicamente pelo emprego de uma máquina de descarnar e tem por objectivo a eliminação dos materiais em excesso no carnaz<sup>1</sup>, como tecido adiposo, e resto de tecido muscular do animal. Algumas vantagens de realizar o pré-descarne estão associadas à padronização dos processos de ribeira, melhoria na penetração de produtos químicos e a valorização dos subprodutos, sebo e proteína, da hipoderme que podem ser usados na obtenção de óleos de engorduramento ou em ração animal. As vantagens da realização de um pré-descarne são tantas que existe a discussão sobre a real necessidade da realização de um descarne após os procedimentos de depilação e caleiro. Na realidade, uma limpeza mais efectiva, com a remoção completa da hipoderme, é facilitada quando as peles se encontram inchadas pela acção dos álcalis do caleiro. Portanto, no caso da necessidade de um carnaz totalmente limpo deve optar-se por esse segundo procedimento [9] .
- **Molho:** O molho ou reverdecimento tem por objectivo o restabelecimento da humidade existente na pele na vida do animal. Ao mesmo tempo, esta etapa elimina o sangue, as sujidades, fezes, o sal de conservação e a albumina solúvel. O processo é realizado em fulões ou tanques de molho e deve ser escolhido de acordo com as características das peles ou conforme o tipo de conservação. Os produtos químicos usados nesta fase são: bactericidas, enzimas e tensoactivos.

<sup>1</sup> Carnaz é a face da pele do lado da carne.

A importância do molho para o processo reside, de forma geral, no facto da água funcionar como veículo na maioria das operações posteriores, conduzindo os diferentes produtos químicos em solução ao contacto com as fibras de colagénio permitindo que as reacções químicas ocorram. Caso a operação seja mal efectuada, a pele, na sua totalidade ou em determinadas zonas, não estará em condições de reagir adequadamente, o que pode acarretar problemas do tipo: flor quebradiça, zonas rígidas e couro algo duro.

- **Depilação e caleiro:** destinam-se à destruição, através do emprego de produtos químicos, do pêlo e da epiderme da pele e ao inchamento da estrutura fibrilar. Simultaneamente ocorre um afrouxamento da trama de fibras de colagénio e a saponificação parcial das gorduras naturais. A intensidade e a extensão das reacções dependem do tipo de couro e do processo de calagem, de forma que o mesmo deve ser ajustado de maneira a permitir a realização de todas as reacções de interesse na intensidade adequada. A espessura da pele caleirada possui praticamente o dobro da espessura da pele no estado salgado.

O método mais difundido para a realização destes processos é conhecido como sistema cal-sulfureto no qual é empregado sulfureto de sódio para destruir os pêlos e a epiderme. Para que haja um inchamento, intumescimento da pele e desdobramento das fibras é empregado o óxido de cálcio (Cal) que em água é convertido em hidróxido como fonte de álcali, elevando o pH do meio. A indicação deste agente de caleiro baseia-se na baixa solubilidade do mesmo evitando-se concentrações muito elevadas de hidroxilos no meio de reacção.

Apesar da toxicidade do sulfureto, é o principal agente de depilação usado. A utilização de determinadas aminas como agentes auxiliares, em substituição parcial do sulfureto ou como tamponantes do sistema, reduzindo o efeito de inchamento, traz como benefícios imediatos a redução do conteúdo de sulfuretos nos banhos residuais com uma consequente diminuição na carga poluente do caleiro, além de conferir melhor abertura às fibras.

É possível a diminuição dos sulfuretos pelo uso de processos enzimáticos. A depilação enzimática usa enzimas que são, geralmente, proteolíticas e catalisam a quebra das cadeias proteicas, juntamente com

pequenas quantidades de sulfureto e cal. A mistura é colocada do lado do carnoz, conduzindo à queda do pêlo por quebras selectivas das substâncias presentes no folículo piloso, mantendo, assim, os pêlos intactos [13].

- **Descarne e divisão:** o descarne é a operação mecânica que retira da pele do animal o tecido subcutâneo remanescente da etapa prévia de pré-descarne. Os componentes do tecido subcutâneo, ou hipoderme, que são tecidos muscular e adiposo, nervos e vasos sanguíneos, constituem uma verdadeira barreira à penetração dos produtos químicos usados nas etapas seguintes retardando os processos de curtimento quando não removidos correctamente.

A operação de descarne, quando realizada após a etapa de caleiro, conta com uma série de vantagens. Tais vantagens estão, na maioria, associadas à condição de inchamento em que as peles se encontram, permitindo um melhor controlo do processo em função da maquinaria usada. Porém, existem algumas desvantagens tais como a condição de superfície escorregadia, grande aumento de peso, maior risco de danos à flor e risco de ocorrência de flancos vazios devido à sobrecarga da flor por produtos resultantes da depilação.

A divisão tem por finalidade o corte das peles ou couros em duas camadas paralelas à superfície externa de maneira a racionalizar a utilização desta matéria-prima tão valiosa. A camada externa ou superior, que continha os pêlos do animal, é denominada flor, enquanto a camada inferior é conhecida como raspa. Esta operação constitui-se numa das mais importantes etapas dos procedimentos de ribeira, uma vez que, apresenta uma série de vantagens ao processamento futuro das peles. Entre as principais vantagens da divisão após o caleiro estão, a maior rapidez no curtimento em função da melhor penetração dos reagentes, melhor rendimento em área (melhor abertura da estrutura), versatilidade quando ao uso da flor e da raspa que podem ser processadas independentemente, menor incidência de rugas, maior suavidade da flor e tingimento mais homogéneo

- **Desencalagem:** tem por finalidade a remoção de substâncias alcalinas, tanto as depositadas como as quimicamente combinadas, nas peles

submetidas aos processos de depilação e caleiro. Na pele em tripa a cal encontra-se em diversas formas: combinada por ligação iónica com os grupos carboxílicos do colagénio, em solução ou suspensão nos líquidos presentes nos espaços interfibrilares, depositada sobre as fibras e em forma de sabões de cálcio formados pela saponificação das gorduras no processo de depilação [9].

O processo de desencalagem é iniciado com uma lavagem, na qual é eliminada parte da cal não combinada e as impurezas resultantes da degradação do sistema epidérmico nas etapas anteriores.

De seguida é realizada a desencalagem propriamente dita, na qual são aplicados produtos químicos que reagem com a cal, originando produtos de alta solubilidade, que são facilmente removidos por lavagem. Dessa forma, o inchamento decorrente das etapas anteriores é revertido. Outra finalidade desta etapa é ajustar o pH do meio em valores mais baixos do que os empregados na etapa de caleiro (pH 12 – 12,5), de maneira a criar condições favoráveis para a actuação das enzimas na purga, próxima etapa do processo.

Neste processo são utilizados, normalmente, ésteres ou ácidos orgânicos ou inorgânicos fracos em combinação com sais de amónio. Outros métodos fazem uso de dióxido de carbono, cuja vantagem reside na diminuição da quantidade de produtos amoniacaais.

- **Purga:** tem como principal objectivo a eliminação das proteínas presentes na pele que não têm função estrutural, bem como raízes de pêlo remanescentes, materiais queratinosos degradados e submeter os materiais a uma digestão a fim de limpar a estrutura fibrosa e melhorar a textura do couro.

O processo é realizado com enzimas pancreáticas e bacterianas para garantir que as peles estejam idealmente constituídas apenas por proteína de colagénio. Para assegurar que as enzimas tenham máxima actividade, o pH deve estar compreendido entre 8 e 8,5. Outros factores que podem ter influência sobre esta etapa são: concentração das enzimas, temperatura, trabalho mecânico e tempo de processo.

Enzimas são catalisadores de natureza biológica que possuem a característica de acelerar reacções específicas sobre determinado substrato. As proteases ou enzimas proteolíticas são as mais importantes

para o processo de purga, uma vez que as mesmas apresentam a característica de hidrolisar ligações peptídicas. Estas enzimas podem ser de origem animal (por exemplo, do pâncreas bovino), bacteriana ou fúngicas [13]. Enzimas capazes de degradar gorduras naturais, geralmente presentes nos processos tradicionais de purga, são denominadas lipases.

- **Piquelagem:** consiste na preparação das fibras de colagénio para uma fácil penetração dos agentes de curtume. Outros efeitos podem ser observados no decorrer desta etapa, tais como: finalização da desengalagem, desidratação das peles e interrupção da actividade enzimática da purga.

Esta etapa tem como principal objectivo reduzir o pH a valores de 2,8 a 3,5 e, ao mesmo tempo, evitar a tendência ao inchamento ácido. Para tal, são usadas soluções de cloreto de sódio e ácido sulfúrico. Além desses agentes, é possível a utilização de ácido clorídrico, ácido bórico, ácido fórmico e outros ácidos fracos como ácido acético ou láctico.

A acidificação da pele neste ponto é importante para evitar que a proteína retire da própria solução de crómio os ácidos necessários para realizar o curtume. No caso em que os sais de crómio têm basicidade muito elevada, a sua adstringência é alta, o que conduziria a um curtume superficial e a consequente dificuldade na difusão do agente de curtume até às camadas mais internas da pele.

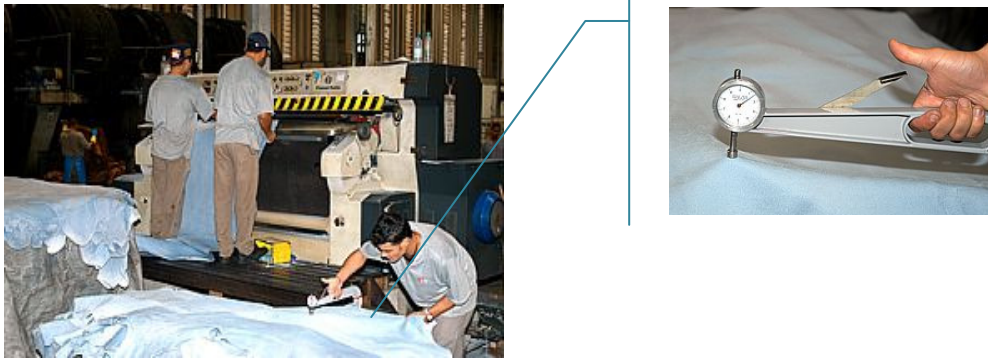
A acidificação da pele pode originar um inchamento do colagénio, através da assimilação de água, e consequente intumescimento. A inibição do inchamento ácido é conseguida pelo uso de uma solução de cloreto de sódio (denominada salmoura) de concentração próxima de 6%. As alternativas mais indicadas para a sua substituição são o cloreto de potássio e o sulfato de sódio [9].

- **Fase do curtume:** esta fase consiste na transformação das peles, pré-tratadas na ribeira, em materiais estáveis e imputrescíveis, ou seja, a transformação das peles em couros, conferindo à pele estabilidade térmica, resistência e outras propriedades específicas de cada caso. Pode ser classificado em três tipos principais: mineral, vegetal e sintético. Normalmente, é realizado em fulões e no mesmo banho da piquelagem. A operação de piquelagem, anteriormente

referida e que precede o curtume, é por vezes classificada nesta fase, dada a sua estreita ligação.

Esta etapa processual é apresentada no capítulo seguinte de forma mais pormenorizada, bem como a descrição de cada agente de curtume estudado neste trabalho.

- **Fase de Acabamento:** o acabamento pode ser subdividido em acabamento molhado e acabamento final. O acabamento molhado visa complementar o curtume principal da etapa anterior, conferindo a base de algumas propriedades físicas e mecânicas desejáveis aos couros, como cor básica, resistência à tracção, impermeabilidade, maciez, flexibilidade, toque e elasticidade. As etapas que compreendem o acabamento molhado são: neutralização, recurtume, tingimento e engorduramento. O acabamento final é um conjunto de etapas que confere ao couro o aspecto definitivo, e compreende três operações principais: acabamento, prensagem e medição.
  - **Rebaixamento:** visa dar ao couro a espessura adequada e uniformidade em toda a sua extensão. Esta etapa é realizada num equipamento especial, onde um cilindro de navalhas dispostas de forma helicoidal é posto em contacto com o couro pelo lado do carnoz e ajusta a espessura de acordo com as exigências de cada artigo a ser produzido (Figura 9). Para que este processo decorra sem problemas é necessário que a pele possua uma elevada estabilidade térmica, que lhe permita resistir à subida de temperatura que advém da fricção das navalhas na pele. Caso contrário, ocorre a desnaturação da pele.  
Devido a diferenças estruturais na pele, para que seja obtida uma espessura final homogénea os flancos devem ser rebaixados com maior espessura que o *crupon*, também chamado lombo ou dorso, é a parte mais nobre, onde existe a melhor textura das fibras. O rebaixamento é caracterizado pela produção de grande quantidade de resíduos sólidos que, no caso do *wet blue*, contêm grande teor de crómio e humidade (Figura 10).



**Figura 9** – Processo de rebaixamento com pormenor da verificação da espessura (extraído de [14])



**Figura 10** – Resíduos sólidos resultantes do rebaixamento da pele (extraído de [12])

- **Neutralização:** tem por objectivo a remoção dos ácidos livres presentes nos couros de curtume mineral, ou formados durante o seu armazenamento. Para tanto são empregues auxiliares suaves, de forma a não haver danos à fibra do couro. Em geral, o valor do pH após a neutralização situa-se entre 4,6 e 5,2. A escolha dos agentes de neutralização, bem como o pH final é realizado em função do tipo de couro a ser produzido. Neutralizações intensas são necessárias para a produção de couros macios, enquanto para couros mais firmes, a neutralização é efectuada apenas até uma certa profundidade [9].
- **Recurtume:** tem como finalidade a definição de algumas das características físico-mecânicas dos couros, tais como maciez, enchimento e certas características da flor como toque, tamanho de poro e lixabilidade.

Uma das formas de eliminar certos defeitos da flor é o lixamento, porém, para que este procedimento seja adoptado, o couro deve ter estabilidade

térmica, de forma a não ocorrer encolhimento das fibras pelo aquecimento por fricção das mesmas. Pela acção de agentes de recurtume, é possível que a elasticidade da camada flor seja diminuída permitindo que a mesma possa ser lixada.

Neste processo aplicam-se agentes de recurtume orgânicos: resinas acrílicas, resinas de estireno, resinas vinílicas. Junto com os anteriores também são aplicados taninos vegetais, sais de zircónio e alumínio, assim como extractos vegetais em combinação com agentes de curtume orgânico-sintéticos [9].

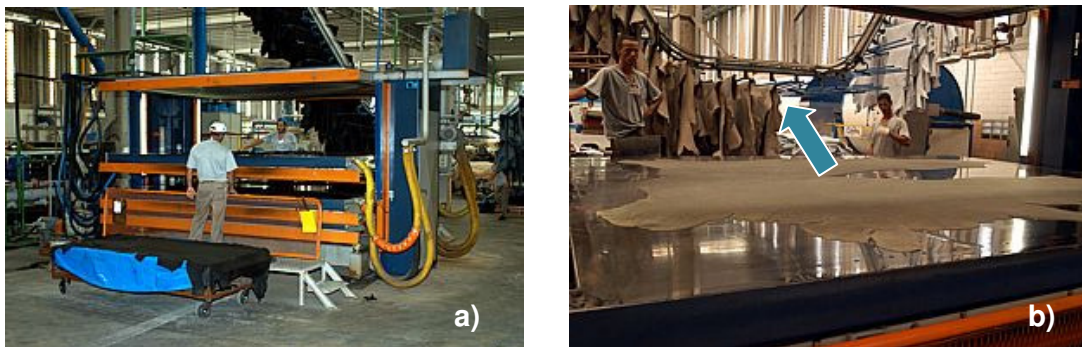
- **Tingimento:** o tingimento dos couros compreende um conjunto de operações cujo objectivo é conferir uma determinada coloração à pele curtida, tanto seja exclusivamente na superfície, como em toda a sua espessura. Este processo pode ser realizado de diversas formas, sendo a mais comum a aplicação de corantes sintéticos de carácter iónico, no entanto, a afinidade dos mesmos com o couro dependerá, em grande parte, do tipo de curtimento e dos eventuais tratamentos a que o couro foi submetido após o curtimento e antes do tingimento [9].
  
- **Engorduramento** - constitui uma das etapas mais importantes e críticas de todo o processo de produção de couros. Com a finalidade de conferir maciez e flexibilidade ao couro, realiza-se a operação de engorduramento, incorporando produtos lubrificantes durante o processo de acabamento molhado. Neste processo são utilizadas gorduras e resina acrílica modificada, com a função de lubrificação, permitindo que as fibras mineralizadas deslizem entre si, conferindo-lhes o aumento das resistências ao rasgamento e elasticidade. Além disso, evita que as fibras se aglomerem durante os processos de secagem, o que levaria à produção de couros duros e ao dobrá-los levariam à ruptura da flor.
  
- **Escorrimento e Alisamento** - As peles são espremidas e, simultaneamente, alisadas (estiradas) numa máquina apropriada reduzindo-se assim a sua humidade e atenuando-se as rugas e outras irregularidades (Figura 11).



**Figura 11** – Máquina estiradora para secagem dos couros, abertura por estiramento e secagem por pressão entre feltros (extraído de [14]).

- **Secagem** - Redução da humidade da pele através da secagem por vazio, ao ambiente, em estufa, etc. Esta operação é extremamente importante e varia muito com o tipo de curtume.

No caso de couro para calçado, curtido com crómio, a secagem é feita em duas fases: primeiramente, no secador por vácuo a 70°C, durante 2 a 5 minutos, e então em secador aéreo, onde a secagem é realizada à temperatura ambiente, garantido um melhor toque à pele (Figura 12). Nesta fase a pele é normalmente designada por pele no estado “*crust*”.



**Figura 12** – Processo de secagem: a) por vácuo, b) secador aéreo (extraído de [14])

- **Amaciamento** – Consiste num batimento mecânico da pele para a tornar macia (Figura 13).



**Figura 13** – Processo de amaciamento por acção mecânica (extraído de [14])

- **Lixagem** - Acção mecânica de uma lixa apropriada, aplicada sobre o carnaz ou sobre a flor, para conferir um aspecto característico do artigo em causa ou preparar a pele para aplicações de acabamento posteriores.
- **Prensagem** - Aplicação de pressão em prensa aquecida, de pratos ou contínua, para conseguir certos efeitos superficiais do couro como brilho, tacto, gravação. A aplicação das composições de acabamento pode ser efectuada de várias formas conforme o artigo em causa e o objectivo pretendido: pulverização à pistola, cortina, através de rolos. Na Figura 14 apresentam-se algumas prensas para acabamento do couro.



**Figura 14** – a) pintura e brilho; b) prensa rotativa para estampagem e acetinamento; c) gravação (extraído de [14])

- **Medição:** por fim, a pele é classificada de acordo com o tipo de defeitos e então medida ou pesada (caso da sola); por vezes, para melhorar a selecção e o aspecto do couro acabado, faz-se uma aparação pontual da qual resultam aparas acabadas.

### 1.3 O CURTUME

Na indústria de curtumes produz-se couro (pele curtida e acabada) a partir de peles de animais, que são uma matéria-prima natural e renovável, essencialmente gerada como um subproduto da indústria da carne. Pode-se afirmar, em aproximação, que virtualmente todas as peles de animais produzidas nos matadouros são convertidas em couro. Assim e nesta perspectiva, a indústria de curtumes presta à sociedade o serviço importante de dar destino a um produto que de outra forma constituiria um resíduo. Por outro lado, é também sabido que esta actividade industrial gera potencialmente emissões para o ambiente extremamente variadas e particularmente incómodas ou mesmo perigosas. Assim, as empresas do sector viram-se forçadas a investir em sistemas de tratamento e gestão das suas emissões, o que lhes originou aumentos substanciais nos custos de produção, que se reflectem no preço do produto final e consequentemente na diminuição da sua competitividade [3].

O processo de curtume pode ser classificado em três tipos principais: mineral, vegetal e sintético. Entre os diferentes agentes de curtume existentes, os sais de crómio são de muita importância devido à estabilidade conferida e às características de qualidade muito adequadas às necessidades actuais. Em contrapartida, geram efluentes agressivos ao meio ambiente e por isso é necessário que se faça um rigoroso e contínuo acompanhamento do processo, bem como estudos de optimização, inclusivamente a substituição por um agente de curtume, a fim de garantir suas vantagens e minimizar os possíveis impactos ambientais [9].

#### *1.2.1 O CURTUME MINERAL*

Através de uma revisão da Tabela Periódica surgem muitos elementos à partida, passíveis de serem utilizados na produção de couro. Mas, se os critérios práticos de eficácia, disponibilidade, toxicidade e custo forem aplicados, a referência para qualquer comparação é o crómio (III), que atinge facilmente uma temperatura de encolhimento (Ts) superior aos 100°C, apresenta disponibilidade, resultante das grandes reservas existentes na África do Sul, é relativamente barato mas os efeitos relativos ao impacte

ambiental e riscos para a saúde apresentam-se como aspectos negativos na utilização deste mineral.

No terceiro período da Tabela Periódica surgem elementos de elevado interesse prático, entre os quais o alumínio (III), já testado com resultados satisfatórios, os silicatos e os polifosfatos, que possuem funções auxiliares no curtume. Nos elementos de transição surgem o titânio, o zircónio, o crómio e o ferro, todos com aplicabilidade no processo.

Os agentes de curtume mineral actuam de forma diferente dos taninos vegetais e sintéticos. Nos curtumes minerais, o tamanho molecular dos agentes é, inicialmente, muito menor causando um enchimento do couro significativamente inferior, isto é, possuem uma maior capacidade de penetração nas fibras. A principal característica dos agentes de curtume é a sua capacidade de se ligar de modo a formar complexos que crescem o suficiente para construir pontes entre as moléculas da proteína adjacentes, conferindo à estrutura um maior grau de estabilidade. A importância e predominância do crómio decorrem da sua capacidade para formar estes grandes complexos [15].

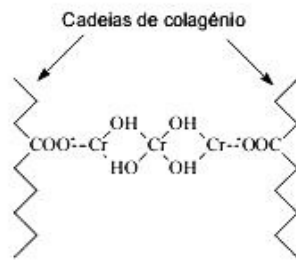
#### *1.3.1.1 O CRÓMIO*

O crómio é conhecido como sendo o melhor estabilizador do colagénio, através das características únicas do seu ião metálico. Muitos oligómeros hidrolíticos do crómio (III) estão envolvidos no processo de estabilização do colagénio da pele de forma a evitar a degradação por acção de microorganismos ou por acção termo-mecânica. A estabilização da pele pelo crómio (III) é conseguida pela formação de ligações transversais coordenadas do ião metálico com a proteína, formando complexos com os grupos carboxílicos, como ácidos aspártico e glutâmico, presentes no colagénio [16].

O processo de curtimento, após a piquelagem, pode ser dividido em duas etapas: a difusão e a fixação do agente de curtume. Ambas as etapas estão intimamente ligadas à basicidade do sal de crómio utilizado. A basicidade dos compostos que contêm crómio, destinados ao curtimento de peles, está relacionada com o número de hidroxilos ligados/coordenados com o átomo de crómio e, portanto, com a sua reactividade.

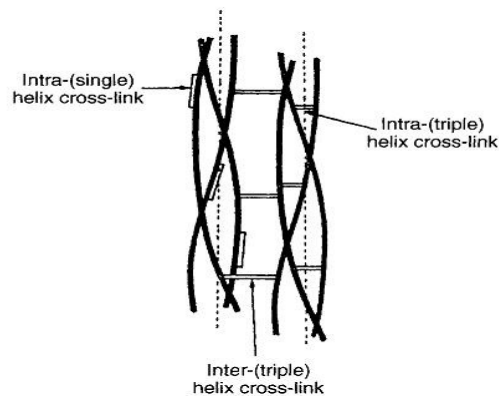
De maneira geral, pode-se dizer que o aumento da basicidade do sal diminui a difusão do mesmo, porém, aumenta a fixação à proteína. Este efeito é produzido em função da alta reactividade do agente de curtume frente às fibras, quando o sal é de alta basicidade o mesmo tende a fixar-se às fibras de camadas externas da pele formando uma espécie de barreira que dificulta a difusão para as camadas mais internas. Na

Figura 15 é apresentada a interação entre o agente de curtume sulfato básico de crómio com as fibras de colagénio.



**Figura 15** - Ligação do complexo de crómio com as cadeias de colagénio (extraído de [9])

As ligações que podem ocorrer com a cadeia de colagénio são três, como ilustra a Figura 16, a “intra single helix”, a “intra triple helix” e a “inter triple helix”. Designando-se o seu conjunto por “*cross-link*”.



**Figura 16** – Modelo dos tipos de ligação (*cross-link*) no colagénio curtido com crómio (extraído de [4])

Os sais de crómio geralmente usados no curtimento, quando em solução aquosa, apresentam pH entre 2,5 e 3,5. As peles piqueladas ao entrarem no banho de curtume apresentam pH entre 2 e 3, de tal forma a reacção entre a proteína e o crómio é atenuada. Esta condição permite que os complexos de crómio possam penetrar na matriz do colagénio sem que haja deposição sobre a superfície.

A difusão do agente de curtume depende, em parte, do estado de intumescimento das fibras. Neste ponto é importante citar que a limpeza do material a ser curtido é imprescindível, confirmando a necessidade da descarna após a etapa de caleiro e da purga proteolítica.

Após a penetração completa, ou atravessamento, o pH é gradualmente elevado pela adição de produtos alcalinos, como por exemplo, o bicarbonato de sódio. Com a basificação do composto durante o curtimento, tem-se a reacção do complexo de crómio com proteína, na qual o crómio se liga directamente ao grupo carboxílico do colagénio [9], como referido anteriormente.

Covington *et al* [17] estudou a reacção com uma gama alargada de sais de crómio (III) com diferentes basicidades, verificando que a coordenação estérica média dos sais de crómio ligados ao colagénio depende do valor final de pH, mais do que da basicidade do composto inicial.

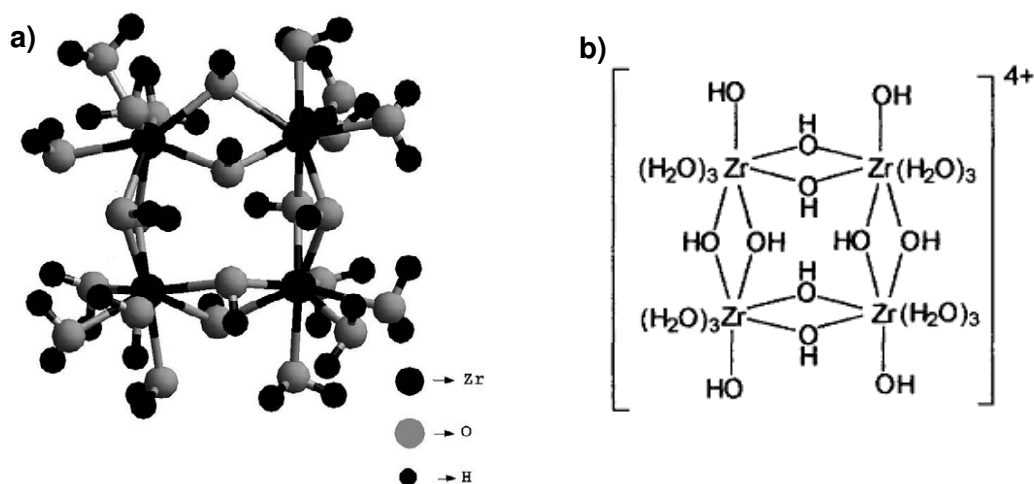
A temperatura de trabalho nesta etapa deve situar-se entre 35 a 40° C a fim de melhorar a absorção dos sais de crómio. Convém salientar também que este parâmetro influencia directamente o esgotamento do banho, e por consequência o aproveitamento do agente de curtume [9].

A eficácia na fixação do crómio aumenta com a subida da temperatura e do pH; quanto maior o teor de crómio no couro, mais elevada será a sua temperatura de encolhimento. Mas a imposição industrial requer a maior  $T_s$  para a mínima quantidade de crómio a usar, e o couro curtido a crómio é muito aplicado, em parte, devido à reduzida quantidade de crómio necessária para atingir a estabilidade pretendida [18].

A pele curtida com crómio é chamada de *wet blue* nesta etapa do processo pelo aspecto físico da mesma, húmido e azul. A coloração azul resulta dos complexos de crómio (III) formados na reacção com a proteína da pele [18].

#### 1.3.1.2 O ZIRCÓNIO

Segundo Covington [18] os efeitos do curtume com zircónio no que diz respeito à temperatura de encolhimento ultrapassam os obtidos com o alumínio, 97 e 90°C, respectivamente, mas não chegam aos valores obtidos com o crómio. Os sais de zircónio (IV) são caracterizados pela grande afinidade com o oxigénio, da qual resulta uma estrutura tetramérica, Figura 17. A unidade básica da estrutura são quatro iões de zircónio distribuídos nos quatro vértices de um quadrado, ligados por pontes diol, acima e abaixo do plano do quadrado.



**Figura 17** – Estrutura tetramérica do complexo do zircónio (IV), a) a 3D (extraído de [19]) e b) a 2D (extraído de [18])

Por hidrólise ou basificação, as unidades tetraméricas podem polimerizar, formando mais pontes diol ou sulfato. Desta forma, o zircónio pode ser catiónico, neutro ou aniónico. Assim, o curtume pode envolver todas as cadeias laterais polares do colagénio, sejam grupos carboxilos, amina ou hidroxilos. As ligações com o hidrogénio *via* grupos hidroxilo no zircónio (IV) são uma característica importante na reacção de curtume; conjuntamente com o efeito de preenchimento pelas moléculas de grandes dimensões, o efeito global é de alguma forma similar ao efeito do curtume com polifenóis vegetais, por isso o curtume com zircónio tem vindo a ser referido como o equivalente inorgânico ao curtume vegetal [18].

O zircónio não é usado, frequentemente, como agente de curtume isolado, em parte, devido à diferença na eficácia no que diz respeito à Ts, a acidez dos seus sais e vulnerabilidade à hidrólise, obrigam a um uso de concentrações altas e a um pH inferior a 1. Portanto, corre-se o risco de um inchamento osmótico da pele. A sua principal aplicação encontra-se no recurtume, para preencher e reafirmar o grão ou para produzir camurça [18].

No sentido de melhorar o desempenho do curtume com zircónio, foram realizados estudos da aplicação de quelatos reactivos. Os reagentes orgânicos podem criar ligações covalentes com o colagénio sob ligeiras condições, fornecendo posteriormente pontos de ligação com os agentes metálicos, como o sulfato de zircónio, para o qual se obtiveram valores de Ts de 93 e 100°C, sem e com o quelato reactivo, respectivamente [20].

As limitações apresentadas são referentes ao uso de sais de zircónio, mas outros sais foram estudados. Fathima *et al.* [19] os efeitos das complexos formados com oxalato de zircónio e oxiclureto de zircónio, obtendo para o segundo uma estabilização do colagénio. O oxiclureto de zircónio permite uma temperatura de encolhimento de 95°C, usando ácido cítrico como ligante, com aumento da estabilidade hidrotérmica do couro [21].

### 1.3.1.3 Os SILICATOS

Segundo Covington [18] os silicatos podem ser utilizados como auxiliares no processo de curtume.

Dentro do sector dos curtumes, grande parte dos problemas ambientais relativos aos efluentes podem ser contornados com as técnicas disponíveis actualmente. No entanto, no que diz respeito aos resíduos sólidos, este problema torna-se mais complicado. Entre estes sólidos encontram-se os resultantes da depilação, que sendo ricos em proteínas, estão muitas vezes contaminados com outros componentes usados no processo. De forma a contornar este problema, foi desenvolvido um processo onde as peles desenciladas são tratadas com uma solução contendo silicatos, designada por *wasserglass*<sup>2</sup>, e isso possibilita o corte dos pêlos. Os pêlos obtidos contêm apenas baixos níveis de silicatos que, não apresentando toxicidade, permitem as mais variadas aplicações [22].

Os silicatos neutralizados podem ser também usados na cura das peles para preservação em substituição do sal, sendo inferior a quantidade necessária de silicatos para o mesmo efeito obtido com o sal. A desidratação das peles é maior do que com o sal. A re-hidratação das peles pode ser realizada sem quaisquer problemas adicionais. A qualidade do couro não é afectada pelo tipo de agente usado na cura das peles. Os efluentes resultantes do molho das peles curadas com silicatos, não só não apresentam impacto ambiental como também quando usados na rega de plantas conduzem a um crescimento superior ao obtido quando usada água pura [23].

O metasilicato de sódio pode ser usado na indústria dos curtumes como auxiliar na abertura das fibras. O pH de uma solução aquosa de 1% de metasilicato de sódio é de 13 e o valor de pH óptimo para o inchamento da matriz da pele de bovino é 12, por isso,

---

<sup>2</sup> *Wasserglass* é uma solução aquosa alcalina contendo cerca de 50% de silicatos.

o metasilicato de sódio pode ser usado para criar pressão osmótica sobre os feixes de fibras provocando a sua abertura. É também possível que a sílica presente na solução aquosa possa interagir com a pele promovendo leves efeitos de curtume durante o processo de abertura das fibras. Este facto pode levar a uma melhoria nas características físicas finais do couro [24].

A abertura das fibras é realizada com o objectivo de remover as proteínas não-colagénicas e tornar a matriz da pele mais flexível, de forma a facilitar a penetração e difusão dos produtos usados nas etapas seguintes do processo. Neste aspecto os resultados obtidos com cal ou com metasilicato de sódio são aproximadamente iguais, no entanto a quantidade de crómio presente é ligeiramente superior com o metasilicato de sódio. Isto poderá ser devido a uma ligeira melhoria no grau de abertura das fibras e à presença de silicatos em toda a secção transversal, o que reforça a captação de crómio na matriz da pele [24].

De facto, a utilização dos silicatos no processo como agente de curtume isolado, surge muito recentemente, com a aplicação da nano tecnologia. Para a introdução do nano-SiO<sub>2</sub> no couro é necessário o uso de um polímero ou óleo modificado como suporte na dispersão. Um estudo do mecanismo de ligação colagénio-SiO<sub>2</sub> mostra que o nano-SiO<sub>2</sub> produzido por hidrólise de nano-percursores, por um lado reage com os grupos -C=N- da arginina, histidina do colagénio, e por outro lado, o grupo Si-OH do nano-SiO<sub>2</sub> reage com os grupos hidroxil da proteína. Ambos contribuem para uma elevada estabilidade hidrotérmica do couro, com temperaturas de encolhimento até os 95,4°C [25].

Apesar das propriedades mecânicas do couro obtido com nano-SiO<sub>2</sub> serem inferiores ao couro curtido com crómio, outras propriedades como o rendimento, o grão, a suavidade, o enchimento e a capacidade de ser lavável apresentam-se superiores ao uso do crómio [26]. Por outro lado, o couro curtido com nano-SiO<sub>2</sub> tem a vantagem de não requerer o processo de piquelagem, portanto, o tempo, o custo e o impacto ambiental associado ao uso dos sais e ácidos da piquelagem são evitados [25].

### *1.3.2 O CURTUME VEGETAL*

Muitos materiais vegetais contêm polifenóis que podem ser usados no curtume. Para ser eficaz, a massa molecular deverá estar entre os 500 e os 3000, designam-se por taninos, as fracções de massa molecular inferiores são referidas como não-taninos e as espécies de maior massa molecular são as “gommas”. Os produtos de curtume podem

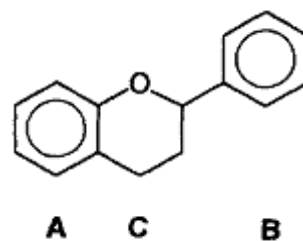
ser partes das plantas em pó ou extractos aquosos das mesmas, as propriedades que conferem ao couro são tão variadas quanto as muitas fontes das quais podem ser obtidas. Os taninos são classificados como: hidrolisáveis ou taninos de pirogalol, subclassificados como galotaninos (por exemplo o Galotanino Chinês ou ácido tânico, tara) ou elagitaninos (por exemplo castanheiro, carvalho) e taninos condensados ou de catecol (por exemplo a mimosa, o quebracho).

O método tradicional para curtir com taninos vegetais é em tanques, onde a lenta penetração das moléculas reactivas pode ocorrer durante um longo período de tempo, de tal forma que, inicialmente, o couro era marcado com o texto “nos tanques durante um ano e um dia”, como garantia de qualidade. Hoje em dia este período foi reduzido a algumas semanas [18].

O curtume vegetal é actualmente utilizado para produção de solas e de alguns tipos especiais de couro, bem como em combinação com os outros tipos de curtimento. Devido ao seu alto custo, os taninos são utilizados o máximo possível - na maioria das vezes, faz-se apenas a reposição de solução para o lote de peles seguinte, para compensar a parte absorvida pelas peles do lote anterior. Com o aumento do uso de materiais sintéticos na fabricação de solas, o curtume vegetal de couro para este fim diminuiu significativamente [12].

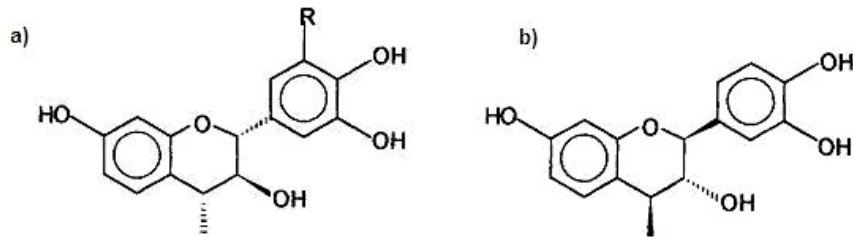
#### 1.3.2.1 EXTRACTO DE MIMOSA E EXTRACTO DE QUEBRACHO

Os extractos de mimosa e quebracho são ambos taninos condensados, têm por base um sistema de anel flavonóide (Figura 18). O anel A contém, geralmente, os grupos hidroxi fenólicos e a presença do anel C torna ambos reactivos na formação de ligações carbono-carbono; o anel B não apresenta a mesma reactividade, contém, usualmente o grupo catecol, dando origem ao nome alternativo que identifica este grupo de taninos.



**Figura 18** – Esquema geral de um anel flavonóide

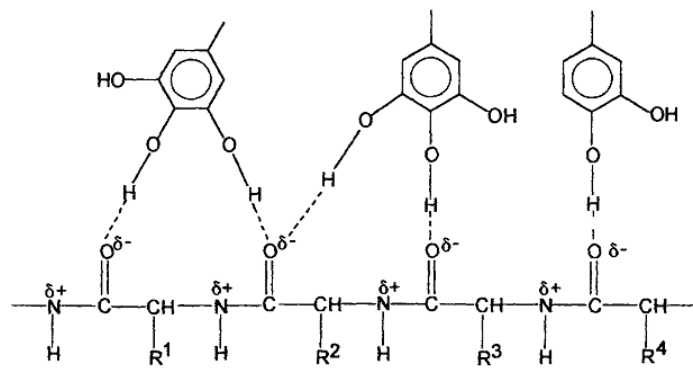
Os monómeros dos extractos de mimosa e quebracho estão apresentados na Figura 19.



**Figura 19** – Monómeros de: a) mimosa (R = H ou R = OH), b) quebracho

Os taninos condensados são capazes de elevar a Ts do colagénio a 80-85°C.

Os taninos vegetais reagem com o colagénio inicialmente *via* pontes de hidrogénio, como mostra o modelo da Figura 20. Este tipo de interacção é inferido por estudos da reacção com poliamidas. Também é sabido que os polifenóis se fixam nas cadeias laterais de aminas por ligações electrostáticas com o carboxilato ou por ligações de hidrogénio com os grupos dos ácidos carboxílicos (dependendo do pH).



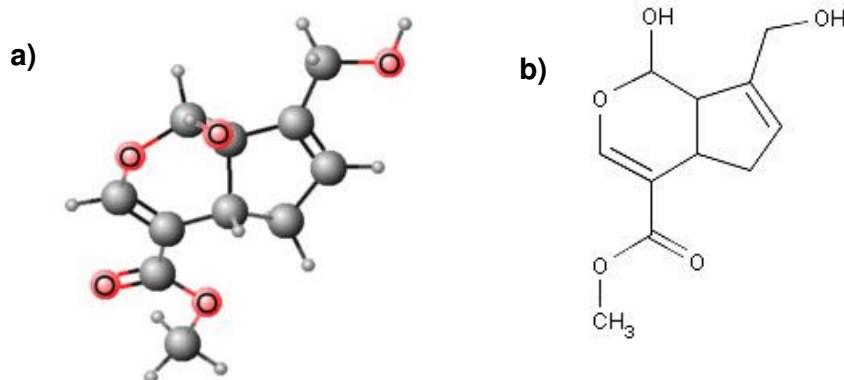
**Figura 20** - Modelo de ligação de hidrogénio entre polifenóis vegetais e o colagénio

O curtume vegetal moderno, especialmente para produção de sola de couro, continua a ser realizado em tanques e com procedimentos que mantêm alguns dos elementos tradicionais. Por exemplo, a elevada afinidade dos polifenóis para as proteínas significa que o processo de curtume deve iniciar-se em poços com licor de baixa concentração e devem ser movidos para poços com licores progressivamente mais concentrados em taninos. O uso de extractos de plantas, em vez de partes da mesma, permitem a obtenção de soluções com concentrações muito elevadas e por aquecimento dos tanques, todo o processo pode demorar apenas algumas semanas. O processo pode ter lugar em fulões, no entanto é necessário tornar a pele menos reactiva, de forma a permitir a completa penetração dos taninos. Um dos métodos mais recentes consiste no précurtume com polifosfato, que possibilita o encurtamento do processo de curtume vegetal para apenas alguns dias [18].

Recentemente, Tambi *et al.* [27] estudaram a utilização de taninos modificados através da polimerização da mimosa com um agente de ligação transversal, este processo é muito próximo do aplicado na produção de taninos sintéticos.

### 1.3.2.2 GENIPINA

Recentemente, um novo agente de *cross-link*, tem chamado a atenção da indústria dos biomateriais, a genipina, Figura 21. A partir do fruto da *Gardenia jasminoides Ellis*, cujo principal componente é o iridóide glicosídeo geniposide, pode obter-se a genipina.



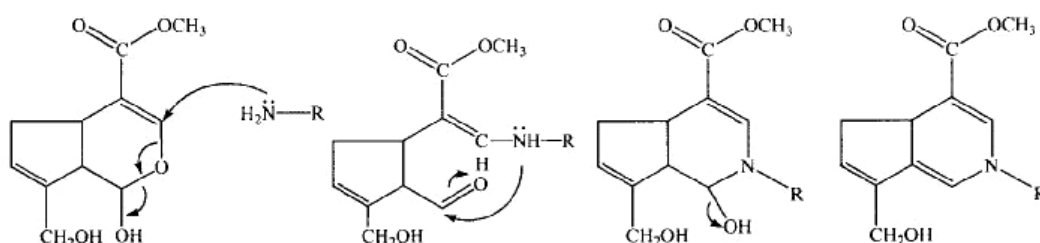
**Figura 21** – Estrutura molecular da genipina; a) a 3D, b) a 2D [extraído de [28]]

Os compostos iridóides, são uma classe de produtos naturais amplamente presente nas plantas, são a fonte de pigmentos amarelos tradicionalmente usados no Este da Ásia para corantes têxteis, bem como pigmentos azuis usados na indústria alimentar, principalmente na Coreia e Japão. A genipina só por si é incolor, há desenvolvimento de cor em presença de aminoácidos [28].

Em 1987, Fijikawa *et al.* [29] publicou um estudo referindo que a genipina seria um novo tipo de agente de *cross-link* de origem natural com muitas potenciais aplicações. Em 1998, Sung *et al.* [30] publicou resultados atestando a viabilidade do uso da genipina como um fixador para tecidos biológicos. Este mesmo grupo de investigação deu a conhecer que a genipina tem 10000 vezes menos citotóxicidade que o gluteraldeído (agente de curtume alternativo ao crómio). Desde então, a genipina tem-se mostrado um excelente agente de ligação transversal para biopolímeros, tal como a gelatina e o quitosano [31-34].

As propriedades fixadoras e de ligação transversal da genipina, aliado à uma baixa toxicidade aguda, LD<sub>50</sub> de 382 mg/Kg em ratos, torna-a um alvo potencialmente atractivo para a indústria química. A comprovação das características curtientes dos compostos iridóides poderá originar a obtenção de novos agentes de curtume potencialmente renováveis e naturalmente abundantes [35].

O meio ácido não favorece as reacções entre a genipina e as cadeias laterais das aminas primárias das proteínas [35]. O mecanismo emergente dos estudos das interacções entre a genipina e a gelatina em meio neutro é uma reacção em duas etapas. Uma reacção inicial rápida, entre o grupo de aminas primário da gelatina e o terceiro carbono da genipina, para formar um aduto heterocíclico, seguido de uma abertura do anel da genipina para formar um grupo aldeído que é depois atacado pelo grupo de aminas secundário com a ocorrência de dimerização durante a segunda etapa, possivelmente uma reacção com um radical livre (Figura 22). Numa investigação sobre a estrutura dos hidrogéis formados por reacção da genipina com a gelatina, Liang *et al.* [36] concluíram que a genipina forma ligações de cadeia curta (intramolecular) e ligações de cadeia longa (intermolecular) com a gelatina. Esta característica será, particularmente válida na aplicação da genipina nos curtumes.



**Figura 22** – Mecanismo de reacção de cross-link da genipina (extraído de [32])

Melhorias na estabilidade térmica de uma pele, pó de pele, ou até mesmo do colagénio são frequentemente citadas como evidência da eficácia de curtimento do processo. O efeito da genipina na estabilidade térmica do pó de pele bovina foi estudado com o objectivo de sugerir a possibilidade de usar os compostos iridóides como potenciais agentes de curtume para a indústria do couro; foram obtidas as temperaturas de encolhimento de 80°C e de 85°C, para pó de pele curtido, respectivamente com 5% de genipina e com 20 % de glutaraldeído [35].

A cor azul-violeta escuro do pó de pele curtido com genipina é resultante da sua interacção com uma amina primária. Em estudos anteriores sobre a genipina, foi referida a sua capacidade de produzir uma coloração azul escura na pele. O

aparecimento espontâneo desta cor, quase preta, que ocorre quando a genipina está em contacto com o grupo de aminoácidos primário, tem uma exigência positiva de oxigénio. Os pigmentos azuis resultantes da interacção da genipina com aminoácidos mantêm-se estáveis após 10h expostos à luz e a temperaturas entre os 60 °C e os 90°C, numa gama de pH entre os 5.0 e os 9.0 [35].

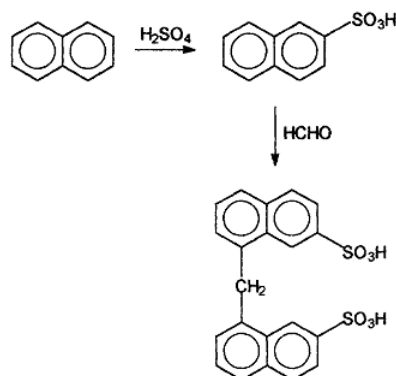
Até hoje não foi publicado nenhum estudo referente à aplicação deste agente em pele, quer à escala piloto ou industrialmente, apenas são referenciados estudos relativamente ao seu comportamento em pó de pele.

### 1.3.3 O CURTUME SINTÉTICO

No curtimento sintético, são usados agentes de curtume, vulgarmente denominados de *syntans*, que são em geral orgânicos (resinas, taninos sintéticos, por exemplo), e proporcionam um curtimento mais uniforme e aumentando a penetração de outros agentes, como os taninos vegetais e de outros produtos. Isto propicia, por exemplo, um melhor tingimento posterior. São, geralmente, mais caros, relativamente aos outros agentes e são mais usados como auxiliares de curtume, pois, apesar de produzir um couro estável, raramente lhe confere o enchimento e maleabilidade desejáveis de um genuíno curtume vegetal [15].

Esta classe de agentes de curtume foi introduzida no início deste século, com o intuito de auxiliar o curtume vegetal, o vasto leque de reactividades disponíveis significa que poderão servir para as mais variadas funções. Eles podem funcionar como auxiliares, quer no curtume, quer no recurtume, ou mesmo noutra etapa do processo ou podem actuar como agentes de curtume.

Os *syntans* auxiliares são frequentemente baseados em naftaleno e são sintetizados pelo método de “Nerodol”, isto é, o material base é sulfonado podendo depois ser polimerizado pelo formaldeído (Figura 23).



**Figura 23** – A síntese de “Nerodol” dos *syntans* (extraído de [18])

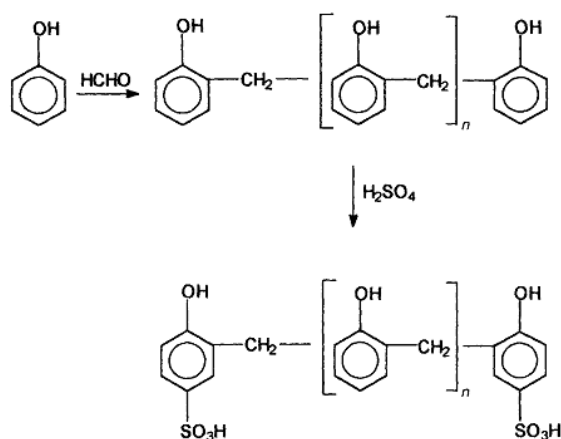
A presença de grupos sulfonados significa que estes compostos podem interagir fortemente com as cadeias laterais de aminas do colagénio a um pH inferior a 6, desta forma:  $\text{Colagénio-NH}_3^+ \text{ --- } ^-\text{O}_3\text{S-Syntan}$ .

Assim, os locais reactivos para os taninos vegetais à superfície da pele podem ser bloqueados, promovendo a sua penetração através da secção transversal da pele, como referido anteriormente. Ao mesmo tempo, eles servem para solubilizar precipitados agregados dos taninos condensados, reduzindo, assim, a reacção à superfície da pele. Do mesmo modo, eles podem favorecer a dispersão dos corantes (já na fase de acabamento) e reduzir a reactividade da pele com os mesmos conduzindo a um tingimento mais uniforme.

Uma outra função destes reagentes simples é a acção como auxiliares ácidos na piquelagem para evitar o inchamento da pele a um pH muito baixo. Os *syntans* auxiliares são caracterizados pelo seu fraco poder de curtume. Alguns podem ter propriedades curtientes, devido ao seu conteúdo hidróxi fenólico, que provém do material de base [18].

### 1.3.3.1 TANINO SINTÉTICO

Aumentando o poder de curtume dos *syntans*, os agentes podem substituir, por exemplo, os taninos vegetais. Estes *syntans* podem ser usados sozinhos pois possuem propriedades de curtume comparáveis aos polifenóis das plantas. No entanto, não há uma clara distinção entre estes e os usados no recurtume, a diferença baseia-se no grau de efeitos produzido. Este *syntans* são sintetizados pelo método de “Novolac”, isto é, os materiais de base são polimerizados com formaldeído e o produto é parcialmente sulfonado (Figura 24).



**Figura 24** - A síntese de “Novolac” dos *syntans* (extraído de [18])

Os materiais de base podem ser simples ou relativamente complexos, e adicionalmente, os grupos de ligação podem ser os mais diversos, como o dimetil metileno, éter, ureia. Estes dependem menos do grupo sulfonado para a sua reactividade.

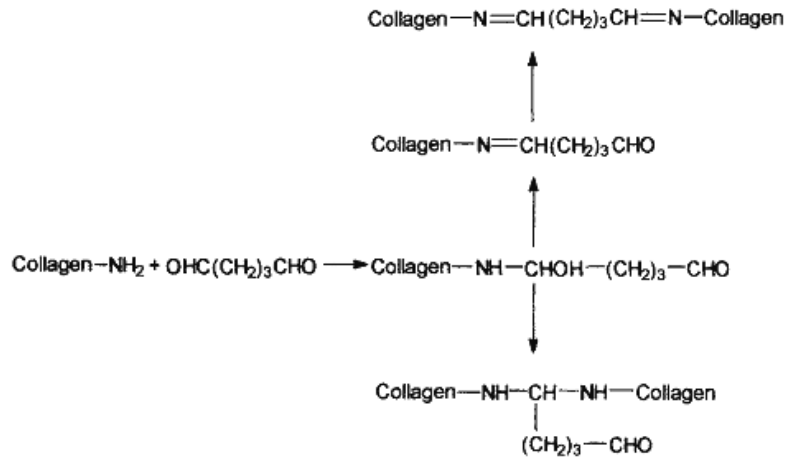
Estes *syntans* variam no efeito que criam no couro, mas podem conferir-lhe propriedades similares às dos taninos vegetais, inclusivamente no aumento da Ts até 80-85°C. Eles continuam a ser usados na preparação do couro para o curtume vegetal, são de uso comum na produção de *wet white*<sup>3</sup> [18].

### 1.3.3.2 GLUTERALDEÍDO

Os aldeídos são excelentes agentes de *cross-link* aumentando a resistência à degradação pela colagenase e também pelo aumento na estabilidade térmica do colagéneo. Este efeito de *cross-link* é o objectivo principal no processo de curtume. Tradicionalmente, os aldeídos têm sido usados na indústria dos curtumes para estabilizar a pele. Mas também são usados noutras áreas como a biomedicina, pois mostram-se úteis no *cross-link* para efeitos de estudo das proteínas, células, entre outros [37].

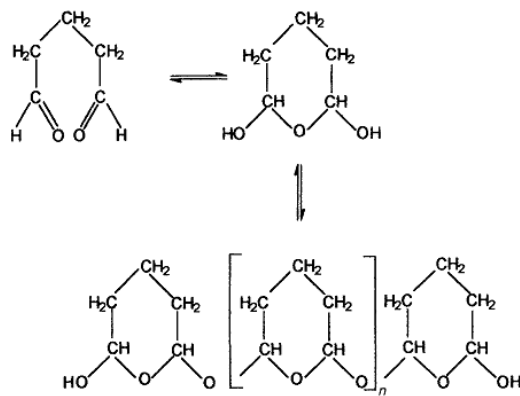
Entre os muitos aldeídos mono- e multi-funcionais que podem ser usados no curtume, apenas o gluteraldeído e seus derivados encontraram aplicação comercial. As reacções do gluteraldeído são apresentadas na Figura 25.

<sup>3</sup> *wet white*, é o couro denominado ecológico, produzido sem uso de metais.



**Figura 25** – As reacções de curtume com glutaraldeído (extraído de [18])

As opções de ligação são mais amplas do que nos aldeídos simples, mas o resultado é o mesmo, um máximo de temperatura de encolhimento de 85°C. Da mesma forma que o formaldeído reage em solução, o glutaraldeído também é polimerizado (Figura 26). Os grupos terminais hidroxí do polímero são activos e capazes de reagir com grupos amina. O polímero, ele próprio, pode interagir com as ligações peptídicas do colagénio por pontes de hidrogénio através dos oxigénios alicíclicos, dando ao couro o seu carácter esponjoso e hidrofílico [18].



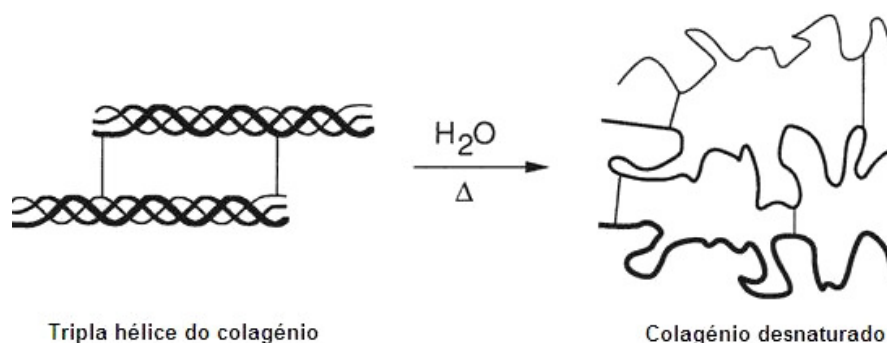
**Figura 26** – A reactividade do glutaraldeído (extraído de [18])

O glutaraldeído tem estado sob vigilância atendendo às implicações na segurança e saúde, mas tem servido de base na produção de *wet white*, usado em processos de curtume combinado com outros agentes.

## 1.4 ESTABILIDADE TÉRMICA DA PELE

A natureza química do colagénio permite-lhe reagir com uma grande variedade de agentes, podendo resultar na sua conversão em couro, das alterações na sua aparência e propriedades durante este processo, uma das mais importantes é o aumento da estabilidade hidrotérmica. Esta pode ser medida por observação do ponto a partir do qual uma determinada amostra encolhe, quando mantida em água e aquecida, assim se obtém, convencionalmente o valor da temperatura de encolhimento,  $T_s$ . É necessário especificar as condições, pois o encolhimento é um processo cinético e, pode ser estudado termodinamicamente [18].

O encolhimento das fibras é uma manifestação macroscópica da desnaturação do colagénio [38]. Esta é definida como a transição da estrutura da tripla hélice para uma forma aleatória no entrelaçado das fibras, localizada nos espaços entre os *cross-links*, Figura 27.



**Figura 27** – Processo de desnaturação do colagénio (extraído de [39])

Quando as fibras de colagénio são submetidas ao calor de desnaturação, as ligações de hidrogénio são quebradas e as cadeias peptídicas tendem a adquirir um grau de desordem que pode ser medido por calorimetria como uma alteração na entropia dada pela variação da entalpia ( $\Delta H$ ) do processo [40].

As diferenças de entalpia resultam de reacções com diferentes comportamentos térmicos: a ruptura das pontes de hidrogénio intra e intercadeias (processo endotérmico), a ruptura das ligações hidrofóbicas entre as cadeias (processo exotérmico), a formação de novas ligações hidrofóbicas após a desnaturação (processo endotérmico) [38].

A temperatura de desnaturação (ou encolhimento) é influenciada por diferentes factores, que se podem classificar como biológicos e não-biológicos. Os primeiros estão relacionados com a natureza da espécie animal, as condições em que cresce, o ambiente, a idade do animal e a localização da pele em análise em relação ao corpo do animal. Os factores não-biológicos incluem a natureza do meio de aquecimento, forças iónicas presentes, sais, tipo de curtume e a idade do couro.

A hidratação do material influencia o valor da temperatura de desnaturação. Quanto menor a hidratação, maior a temperatura obtida [38]. Komanowsky explica este fenómeno pelo facto de, durante a secagem, o calor de estabilização é reforçado pela formação de forças intra e intermoleculares e ligação iónicas entre grupos ácido e base [41].

O processo de encolhimento é tradicionalmente medido em meio aquoso, ou seja, na presença de um excesso de água. Por outro lado, a subida e descida do pH afastando-se do ponto isoeléctrico do colagénio vai causar o inchamento da pele, consequentemente aumenta a distância entre os pontos reactivos, alterando a força das ligações, e promovendo uma redução na temperatura de encolhimento.

A estabilidade hidrotérmica do colagénio pode ser usada na avaliação das modificações que ocorrem durante a etapa de ribeira e de curtume. No entanto, a determinação da temperatura de encolhimento,  $T_s$ , obtida por aquecimento da amostra de couro em água é mais usada nas indústrias de curtume para acompanhar o grau de curtume da pele [38].

#### *1.4.1 MÉTODOS DE AVALIAÇÃO DA ESTABILIDADE TÉRMICA DA PELE*

A estabilidade hidrotérmica do colagénio da pele pode ser medida por diferentes métodos, como referido anteriormente, pela temperatura de encolhimento e pela variação de entalpia.

A temperatura de encolhimento consiste na reacção do couro ao aquecimento na presença de água. Há um processo normalizado para esta determinação, a ISO 3380.

O processo típico, usado na indústria de curtume, consiste na colocação de uma amostra de couro em água em ebulição à pressão normal por um período de cerca de 3

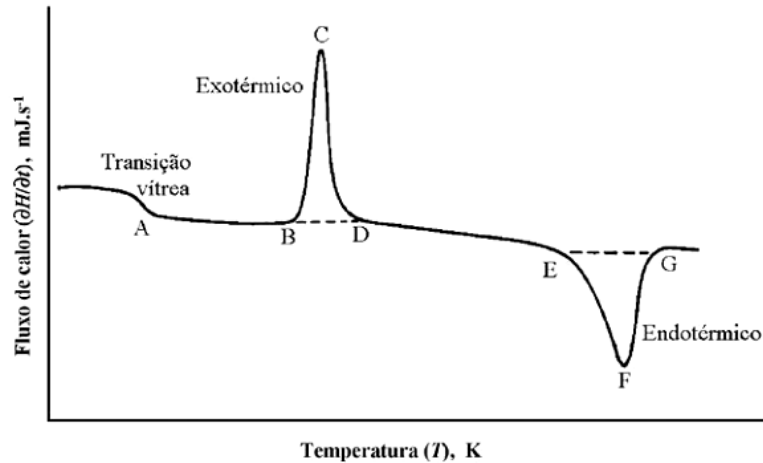
minutos, e o resultado é classificado como apto ou não apto, sendo que o apto apresenta uma temperatura acima dos 100°C [18].

Para a mesma determinação, Larsen *et al.* [42] usa o método visual à micro-escala através de uma mesa aquecida, e outros autores publicaram métodos usando automatismos que indicam a temperatura de encolhimento associada à diminuição da área da amostra mergulhada em água e sujeita a um aquecimento gradual [43, 44].

Relativamente à avaliação da diferença de entalpia durante o processo de encolhimento, a calorimetria diferencial de varrimento (DSC) fornece valores numéricos, não só referentes à entalpia real (calorimétrica) do processo térmico em estudo, como também a entalpia efectiva do mesmo processo [40].

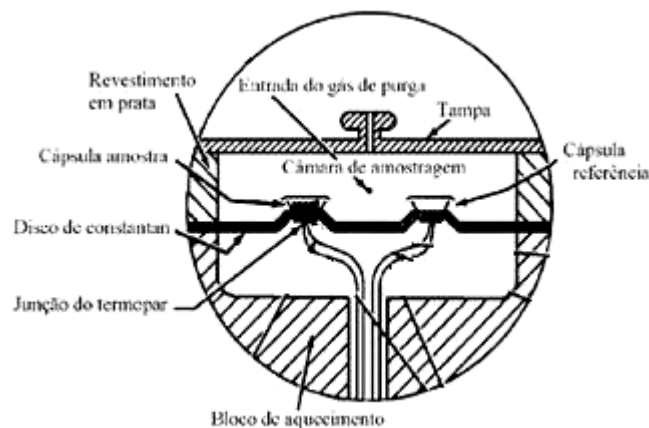
A calorimetria diferencial de varrimento é uma técnica de análise térmica que regista o fluxo de energia calorífica associado a transições nos materiais em função da temperatura. É um método de variação entálpica, no qual a diferença no fornecimento de energia calorífica entre uma substância e um material de referência é medida em função da temperatura, quando ambas são submetidas a um mesmo programa de aquecimento ou arrefecimento, rigorosamente controlado.

Estas medidas fornecem dados qualitativos e quantitativos em processos endotérmicos (absorção de energia calorífica) e exotérmicos (libertação de energia calorífica), permitindo obter informações referentes a alterações de propriedades físicas e/ou químicas como, por exemplo, estabilidade térmica, temperatura de fusão e transição vítrea, grau de pureza, entre outras. A Figura 28 representa uma curva típica de DSC de uma amostra polimérica. A interpretação dos dados contidos nesta curva leva à identificação de diferentes regiões da mesma. Assim, o pico BCD representa um pico exotérmico, situação em que a temperatura da amostra aumenta relativamente à da referência. E está associado ao decréscimo da entalpia de uma fase ou de um sistema químico. O segmento EFG, ilustra um pico endotérmico que pode corresponder a transições de fase, reacções de decomposição, correspondendo a uma absorção de energia calorífica [45].



**Figura 28** – Curva genérica de DSC para um composto polimérico (extraído de [45])

Na Figura 29 encontra-se representado um corte transversal de um calorímetro diferencial de varrimento do tipo de fluxo de energia calorífica. Existe um conjunto de termopares que se encontram ligados sob cada uma das plataformas onde se colocam a amostra e a referência. Um segundo conjunto de termopares mede a temperatura do bloco de aquecimento, no referido caso formados pela junção do disco de condutibilidade térmica elevada e um disco que cobre a parte inferior de cada uma das plataformas. O facto de a temperatura do bloco de aquecimento ser controlada por um sistema independente, permite programar a velocidade de aquecimento de forma variada, tornando possível a realização de ensaios isotérmicos.



**Figura 29** – Representação esquemática da secção transversal de um equipamento de DSC (extraído de [45])

Quando o bloco de aquecimento é aquecido ou arrefecido, a uma velocidade programada, as temperaturas da amostra e referência aumentam, ou diminuem, uniformemente. Durante uma transformação a amostra liberta ou absorve energia calorífica o que provoca alterações do fluxo de energia calorífica através do disco e, conseqüentemente, variações na diferença de temperatura ente a amostra e a referência permitindo a estimativa da entalpia associada a essa transformação.

#### *1.4.2 MÉTODO DE ANÁLISE DA PELE AO NÍVEL DOS GRUPOS FUNCIONAIS*

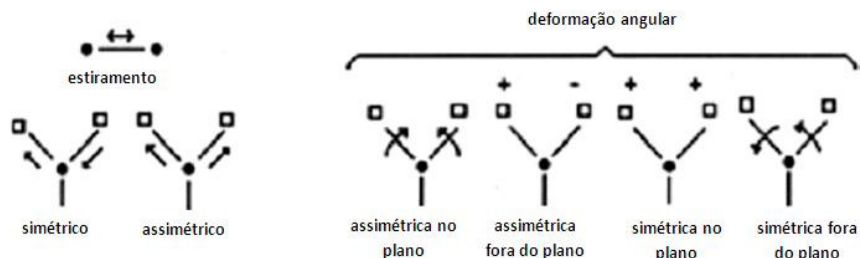
Durante o curtume a estrutura e as propriedades da pele sofrem alterações devido aos processos físicos e químicos aos quais é sujeita. A espectroscopia de infravermelho tem sido usada no estudo do couro, inicialmente com o objectivo principal de investigar a estrutura do colagénio, mas outras aplicações têm vindo a ser publicadas [46].

A espectroscopia estuda a interacção da radiação electromagnética com a matéria, sendo um dos seus principais objectivos o estudo dos níveis de energia de átomos ou moléculas. Normalmente, as transições electrónicas são situadas na região do ultravioleta ou visível, as vibracionais na região do infravermelho e as rotacionais na região de microondas e, em casos particulares, também na região do infravermelho longínquo.

A condição para que ocorra absorção da radiação infravermelha é que haja variação do momento de dipolo eléctrico da molécula como consequência de seu movimento vibracional ou rotacional (o momento de dipolo é determinado pela magnitude da diferença de carga e a distância entre dois centros de carga). O campo eléctrico da radiação incidente interage com a molécula, originando os espectros. De outra forma, pode dizer-se que o espectro de absorção no infravermelho tem origem quando a radiação electromagnética incidente tem uma componente com frequência correspondente a uma transição entre dois níveis vibracionais. A vibração dos átomos no interior de uma molécula apresenta energia coerente com a região do espectro electromagnético correspondente ao infravermelho (100 a 10000cm<sup>-1</sup>).

As vibrações moleculares podem ser classificadas em deformação axial (ou estiramento) e deformação angular e podem ser simétricas ou assimétricas. As

vibrações angulares podem ser classificadas como no plano ou fora do plano. Os diferentes tipos de vibração são apresentados na Figura 30, [47].

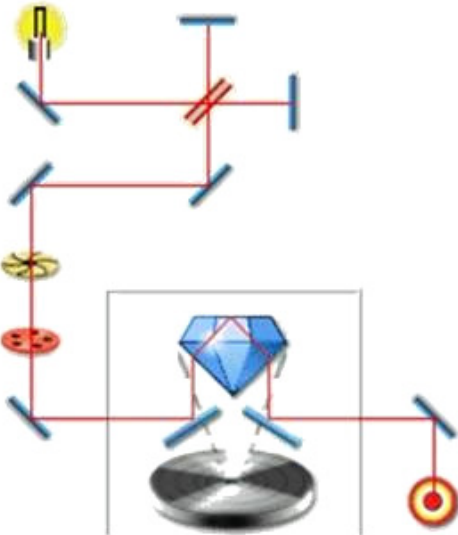


**Figura 30** – Representação esquemática das vibrações moleculares (extraído de [47])

A combinação da espectroscopia de infravermelho com as propriedades da reflexão da radiação permitiu dar um grande passo na análise de superfícies de materiais. Os princípios da espectroscopia por reflectância total atenuada (ATR) baseiam-se no conceito originado pela espectroscopia de reflexão interna, pelo facto da propagação da radiação num meio óptico mais denso (crystal de ATR), sofrer uma reflexão total interna na interface de um meio adjacente com densidade óptica inferior (amostra).

No ponto de reflexão o feixe actua como se penetrasse a uma pequena profundidade na amostra. A radiação de penetração é chamada onda evanescente<sup>4</sup>. Se a amostra absorve a um dado comprimento de onda, há uma atenuação do feixe a comprimentos de onda correspondentes às bandas de absorção no infravermelho, originando o espectro [47].

<sup>4</sup> Derivada do Latim: *evanescere* – “que tende a desaparecer ou a morrer como o vapor”



**Figura 32** - Representação esquemática da propagação da radiação no ATR (extraído de [2])

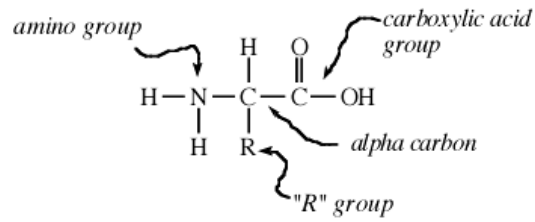


**Figura 32** – Imagem da amostra pressionada sobre o cristal do ATR

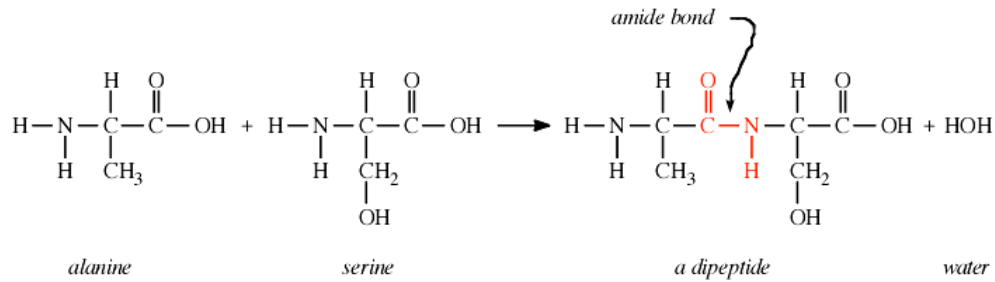
A espectroscopia FTIR-ATR poderá fornecer informação acerca de determinados materiais nomeadamente quanto à estrutura secundária das proteínas.

Antes de descrever a informação estrutural que a espectroscopia FTIR-ATR fornece, é necessário conhecer a estrutura base das proteínas. As proteínas são polímeros biológicos lineares constituídas por monómeros unitários que são aminoácidos (Figura 33). São usados vinte aminoácidos diferentes nas proteínas, cada um distingue-se pela identificação do grupo radical "R". Os aminoácidos são unidos formando um polímero pela ligação do grupo amino de um com o grupo ácido carboxílico de outro, formando uma ligação amida (Figura 34). Esta ligação é chamada ligação peptídica.

As proteínas distinguem-se umas das outras através do número de aminoácidos que contêm e pela identificação da ordem de sequência dos mesmos. Nas proteínas ambos são geneticamente determinados. Poucas cadeias polipeptídicas são considerados proteínas, para tal têm que ser capazes de formar uma estrutura tridimensional bem definida.

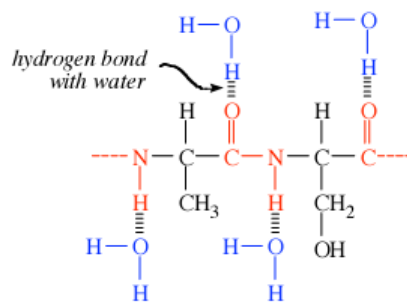


**Figura 33** – Estrutura de um aminoácido, a unidade básica da proteína (extraído de [48])

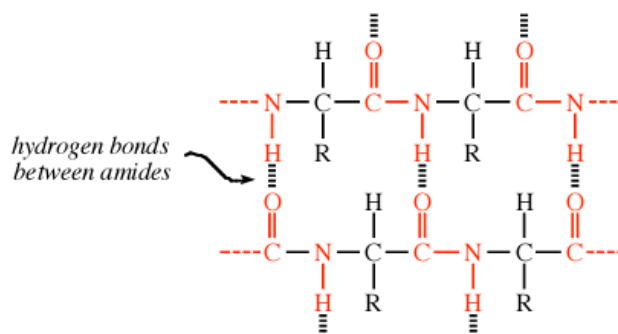


**Figura 34** – Formação de um dipeptídeo pela união de dois aminoácidos através de uma ligação amida (extraído de [48])

Na formação tridimensional a proteína apresenta três níveis estruturais: *o primário, secundário e terciário*. A sequência de aminoácidos geneticamente determinada é a *estrutura primária*. As amidas são hidrofílicas, formando ligações de hidrogénio com a água (Figura 35). As amidas de ligação tendem, também, a formar ligações de hidrogénio entre elas próprias, dando origem ao nível intermédio da estrutura da proteína, a *estrutura secundária* (Figura 36) [48].

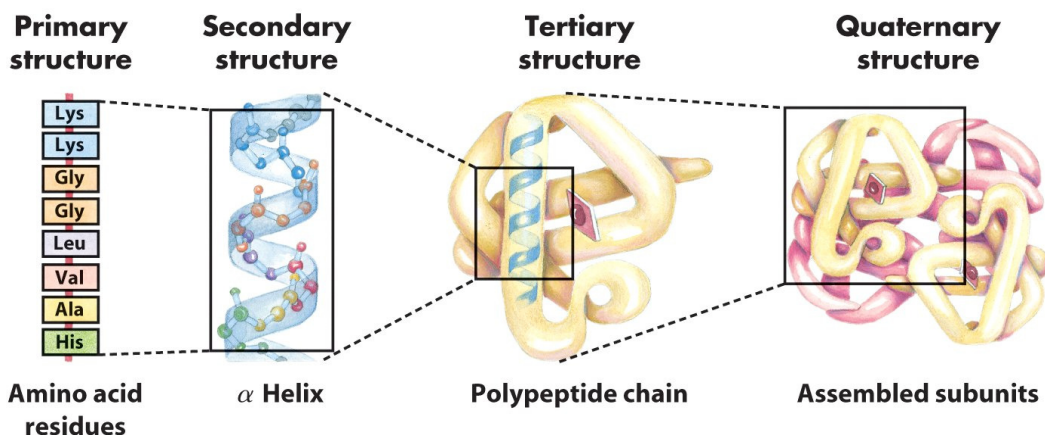


**Figura 35** – Ligações de hidrogénio entre a amida e a água



**Figura 36** – Estrutura secundária da proteína formada pelas ligações de hidrogênio entre os grupos amida.

A *estrutura terciária* surge quando vários elementos da estrutura secundária se unem num bloco para formar uma estrutura tridimensional bem definida (Figura 37). A estrutura terciária é definida pelas coordenadas espaciais de todos os seus átomos, unidos pelas interações entre as cadeias laterais. Estas interações são fracas, conduzindo a uma “desnaturação” da proteína por aquecimento ou por exposição a determinados agentes químicos.

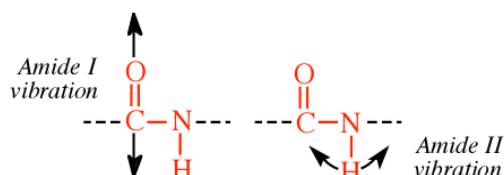


**Figura 37** – Estruturas primária, secundária, terciária e quaternária das proteínas (extraído de [49])

Informações sobre estas estruturas podem ser obtidas analisando os espectros fornecidos por espectroscopia FTIR-ATR.

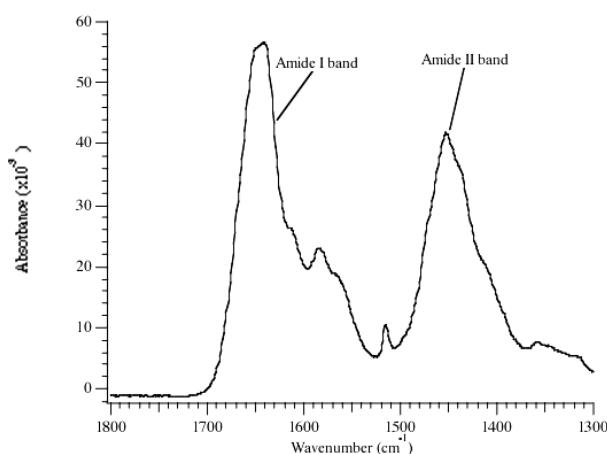
As bandas características detectadas nos espectros de infravermelho das proteínas e polipéptidos incluem os grupos Amida I (primária) e Amida II (secundária). Estes grupos têm origem nas ligações amida que unem os aminoácidos nas cadeias peptídicas. A absorção associada à banda referente à Amida I, leva à vibração de

alongamento da ligação C=O da amida, a absorção associada à Amida II leva à vibração de dobra da ligação N—H (Figura 38). Como ambas as ligações, C=O e N—H, estão envolvidas nas ligações de hidrogénio que se encontram entre os diferentes elementos da estrutura secundária, a localização das bandas referentes à Amida I e à Amida II é sensível ao conteúdo da estrutura secundária da proteína. Estudos de proteínas de estruturas conhecidas têm sido usados para correlacionar a forma da banda da Amida I com a estrutura secundária [50, 51].



**Figura 38** - Vibrações responsáveis pelas bandas da Amida I e II no espectro FTI-ATR.

A banda da Amida II, embora sensível ao conteúdo da estrutura secundária, não é tão boa na quantificação da estrutura secundária das proteínas. Uma das dificuldades na análise da banda da Amida I refere-se às alterações que ocorrem nessa banda, que se apresentam muito pequenas quando comparadas com a largura intrínseca da banda. Em vez de uma série de picos bem definidos para cada tipo de estrutura secundária, é observado um pico largo irregular (Figura 39), mas que permite a perfeita identificação de cada um dos grupos funcionais.



**Figura 39** — Espectro FTIR com pormenor das bandas referentes às Amidas I e II de uma proteína (extraído de [48]).

## 2. PARTE EXPERIMENTAL

A parte experimental deste estudo englobou: i) a realização de ensaios de curtume à escala piloto; ii) avaliação das temperaturas de contracção das amostras de pele curtidas com diferentes agentes taninos usando dois métodos, a norma ISO 3380, realizado no CTIC (Centro Tecnológico da Indústria dos Curtumes) e o banho termostaticado, realizado no CIETI (Centro de Inovação em Engenharia e Tecnologia Industrial); iii) estudo da variação da entalpia de desnaturação das mesmas por DSC; iv) estudo da influência da humidade por TG; v) análise das variações químicas da pele ao nível dos grupos funcionais por ATR-FTIR.

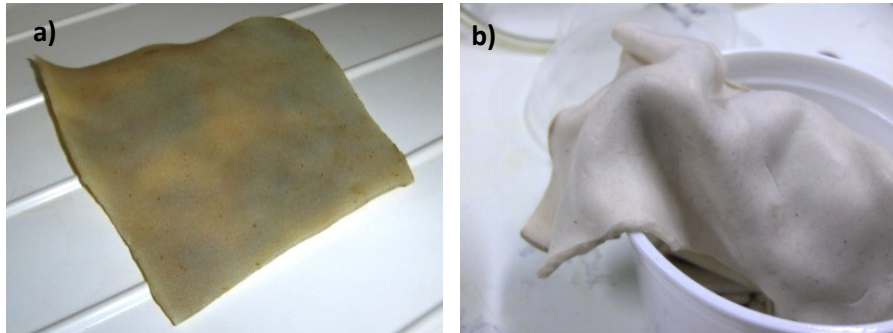
### 2.1. REAGENTES

Os agentes de curtume usados foram: Cromosal B – sulfato de crómio com 25% de  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  e 33% de basicidade (Bayer), Lutan DZ – zircónio (BASF), metasilicato de sódio nona hidratado 98% (Sigma), Drasil GL – gluteraldeído (Cognis), extracto de Genipina (Wako Chemicals GmbH), extracto de mimosa e extracto de quebracho (ambos da Seta), resina acrílica (desenvolvida pela Indinor), Inditan VOC - tanino sintético (desenvolvido pela Indinor).

Na realização dos ensaios de curtume foram utilizados outros reagentes auxiliares: uma solução de salmoura (6<sup>º</sup>Be) preparada com cloreto de sódio comercial, o Plenatol HBE (Cromogénia Units SA) como agente basificante no curtume com crómio, Tanigan RFS (BAYER) agente auxiliar nos curtumes vegetais. O ajuste de pH foi efectuado usando soluções, com diferentes concentrações a partir dos seguintes reagentes, de ácido sulfúrico 95-97% (Riedel-de Haën), ácido fórmico 98-100% (Merck) para acidificar ou carbonato de sódio (Pronalab) e óxido de magnésio (Riedel-de Haën) para aumentar o pH. Na pele em tripa usou-se sulfato de amónio (Merck), bissulfito de sódio (Vaz Pereira, S.A.) e Decaltal R (BASF) para a desencalagem; a enzima Basozym 1000 (BASF) foi usada para a purga da pele e uma solução de SDS (duodecil sulfato de sódio) 0,1M (Merck) foi utilizada na optimização do processo de curtume com genipina.

## 2.2. AMOSTRAS

Para a realização deste estudo foi usada pele de bovino em tripa e piquelada (Figura 40) para proceder aos ensaios de curtume com os diferentes agentes. As peles foram fornecidas por duas empresas, a NEIC – Nova Empresa Industrial de Curtumes, S.A e Curtumes Aveneda Lda.



**Figura 40** – Pele de bovino: a) em tripa; b) piquelada

## 2.3. EQUIPAMENTO

O pó de pele foi obtido em laboratório usando um moinho *Fritsch Pulverisette 15*. As reacções com o pó de pele foram realizadas num banho termostatzado, *SBS30*, com controlo de temperatura e agitação constante para garantir perfeita homogeneização ao longo do processo. O pH foi controlado usando um medidor de pH *Gilson GLP22*. Para realizar os ensaios de curtume à escala piloto foram usados fulões *Mathis CH-8155*. Os teores de humidade foram determinados por análise termogravimétrica usando uma termobalança *Mettler TG 50* com processador *Mettler TC10A*.

Na preparação das amostras foi usada uma bomba de vácuo *Dinko D-95* para remoção da humidade superficial e um banho de ultra-sons *Fungilab* na optimização do processo de curtume com genipina.

A temperatura de encolhimento da pele foi determinada por imersão num banho de água com temperatura controlada por um termóstato *Selecta Tectron 3743100*.

A análise da estabilização térmica da pele foi realizada num calorímetro *Mettler DSC 20* com processador *Mettler TC10A*, usando cápsulas de alumínio. Foi realizada a

calibração do equipamento relativamente à temperatura e ao fluxo de calor com os padrões de Índio (In), Chumbo (Pb) e Zinco (Zn).

Foram realizados ensaios inter-laboratoriais nos quais foi usado o calorímetro *Netzsch* DSC 204 equipado com um controlador TASC 414/3A. O estudo das variações químicas da pele ao nível dos grupos funcionais foi efectuado com um espectrofotómetro de infravermelho *Thermo Nicolet 6700 FT-IR* com reflexão total atenuada (ATR) *Thermo Smart Orbit* e usando como sistema de tratamento de dados o programa Orbit.

## 2.4. PROCEDIMENTO

Neste capítulo serão descritos os procedimentos relativos à preparação das amostras, aos ensaios de curtume realizados com diferentes agentes, à determinação da temperatura de encolhimento, à análise da estabilização térmica da pele por DSC, aos ensaios para determinação da humidade das amostras e à análise das alterações químicas da pele.

### 2.4.1. PREPARAÇÃO DAS AMOSTRAS

Para os ensaios de temperatura de encolhimento realizados no Centro de Investigação em Engenharia e Tecnologia Industrial no Departamento de Química do Instituto Superior de Engenharia do Porto (CIETI), usaram-se pedaços de pele molhados cortados com uma área aproximada de 8 cm<sup>2</sup>. Para o CTIC foram enviados pedaços de pele, também molhados, com uma área aproximada de 50 cm<sup>2</sup>.

No que diz respeito aos ensaios de estabilidade térmica realizados no DSC, as amostras variaram em relação a dois parâmetros: i) o meio e ii) tipo de amostra.

- i. Quanto ao meio, foram preparadas amostras em meio húmido, para tal colocaram-se de molho em água durante 24 horas, após as quais foram filtradas em vácuo, para remoção da água superficial, e logo analisadas. As amostras analisadas em meio seco, foram sujeitas às mesmas 24 horas de molho, filtração por vácuo e secagem durante pelo menos 5 dias, ao ar e num exsiccador.

- ii. No que diz respeito ao tipo de amostra, foram usados cortes de pele, e pó de pele, (Figura 41) obtido laboratorialmente usando um moinho de lâminas ( $\varnothing = 1,0 \text{ mm}$ ), (Figura 42) partindo de pele piquelada, seca ao ar.



**Figura 41** – Pó de pele piquelada



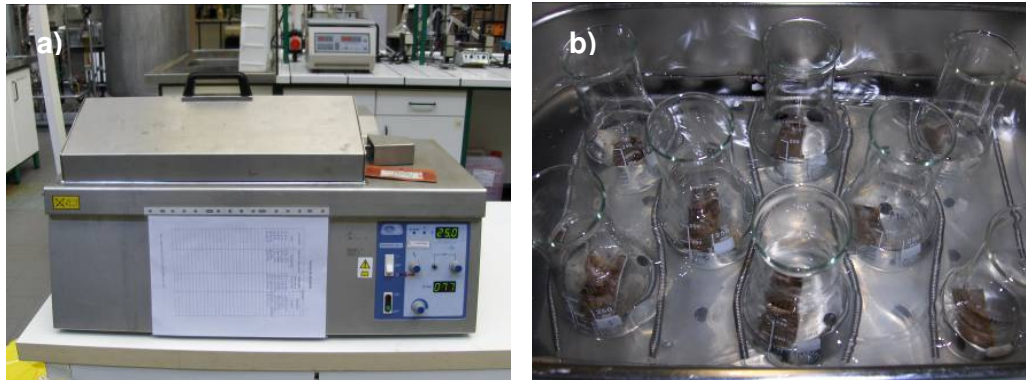
**Figura 42** - Moinho de lâminas para obtenção de pó de pele

#### *2.4.2. ENSAIOS DE CURTUME*

Foram realizados ensaios de curtume partindo de pele piquelada usando agentes de curtume alternativos ao crômio, usado como referência.

Numa primeira fase de trabalho os ensaios foram realizados em matrizes colocados num banho termostatizado com agitação (Figura 43), usando pedaços de pele piquelada com cerca de 10 g e posteriormente pó de pele com aproximadamente 3 g. Numa segunda fase usaram-se fulões de bancada (Figura 44), que permitem o uso de uma

maior quantidade de pele (80 – 100 g), reproduzindo à escala piloto o processo industrial.



**Figura 43** – Ensaio de curtume preliminares: a) banho termostático com agitação, b) matrizes durante o ensaio.



**Figura 44** - Fulões de bancada

Os ensaios de curtume realizados dividem-se em quatro grupos: mineral (crómio e silicatos), vegetal (extracto de quebracho, mimosa e genipina), sintético (gluteraldeído, resina acrílica e tanino sintético) e mistos.

De acordo com o tipo de ensaio, banho termostático (pó de pele) ou em fulões (pedaços de pele), pesaram-se diferentes quantidades de pele piquelada, 10 g, 3 g e 100 g, respectivamente.

Descrevem-se de seguida os diferentes processos, no que diz respeito a reagentes usados, quantidades, tempos de reacção, variações de temperatura e pH.

No final de todos os ensaios as amostras obtidas foram lavadas com água fria, e na pele curtida foram determinadas a temperatura de encolhimento e variação entálpica associadas à estabilidade térmica das mesmas.

#### 2.4.2.1 MINERAL

Para os ensaios de curtume mineral foram usados crómio (ensaio de referência), zircónio e silicatos como agentes de curtume.

Os ensaios tiveram início na pesagem da pele piquelada à qual foi adicionada uma percentagem do seu peso de Salmoura (6<sup>º</sup>Be).

No processo com crómio segue-se um ajuste do pH a cerca de 2,8 com ácido sulfúrico (1:10). Este ajuste deve ser confirmado efectuando um teste com indicador verde de bromocresol num corte de pele. Na Figura 45 ilustra-se o teste efectuado no qual a coloração amarela em toda a espessura da pele permite verificar a homogeneidade do pH da pele.



**Figura 45** – Corte da pele piquelada.

Depois de confirmado o ajuste de pH foi adicionado crómio, 7% da massa de pele piquelada usada, que a 30°C foi colocada em agitação durante 120 min. Após o tempo de reacção, adicionou-se 0,7% de Plenatol HBE, que vai conferir à pele uma subida no pH, durante 240 min a 35°C, seguidos de outros 240 min a 40°C.

Para o curtume com zircónio foi feito o ajuste de pH inicial a 1,5 com ácido sulfúrico 1:10, após o qual foram adicionados 3% de zircónio, que reagiu durante 24 horas à temperatura de 35°C. No final das quais se realizou um segundo ajuste de pH a valores entre os 4,0 e os 4,5 com adição de pequenas quantidades de óxido de magnésio, após este ajuste manteve-se a agitação durante 240 minutos à mesma temperatura.

Na Tabela 3 apresenta-se a descrição esquemática e sequencial dos processos de curtume mineral.

**Tabela 3** – Descrição esquemática do processo de curtume com crómio e zircónio utilizando pele piquelada

Processo/Reagentes	Percentagem (%) <sup>(1)</sup>	Duração (min)	Temperatura (°C)	Observações
<b>Crómio</b>				
Pele piquelada				
Salmoura (6°Be)	500			
Adição de ácido Sulfúrico (1:10)				Até pH~2.8
Crómio	7	120	30	
Plenatol HBE	0.7	240	35	
		240	40	pH~4
<b>Zircónio</b>				
Pele piquelada				
Salmoura (6°Be)	500			
Adição de ácido Sulfúrico (1:10)				Até pH~1,5
Zircónio	3	1440	35	
Adição de óxido de magnésio				4,0< pH< 4,5
		240	35	

<sup>(1)</sup> Percentagem referente à massa de pele a curtir

Para definir o processo usando os silicatos como agente de curtume alternativo realizaram-se ensaios preliminares fazendo variar a quantidade de silicatos, assim como a preparação da solução de silicatos a usar, Tabela 4.

O procedimento utilizado para os ensaios preliminares com silicatos consistiu na preparação prévia de uma solução ácida de silicatos, ajuste de pH a 3, seguida da adição da pele piquelada e na subida do pH a 4. No sentido de otimizar o método foram testadas diferentes soluções ácidas de silicatos.

Nas duas primeiras soluções, (indicadas na Tabela 4 como Silicatos\_01 e Silicatos\_02) foi adicionado metasilicato de sódio à solução de salmoura (com razões  $m_{\text{silicato}}:m_{\text{pele}}$ , 6 e 10%, seguido de um ajuste de pH com uma solução de ácido sulfúrico 1:10. Na terceira (Silicatos\_03), preparou-se uma solução aquosa de metasilicato de sódio 10% procedendo ao ajuste de pH com uma solução de ácido cítrico.

Na quarta (Silicatos\_04), preparou-se uma solução aquosa de metasilicato de sódio procedendo ao ajuste de pH com uma solução de ácido sulfúrico 1:10.

Na quinta (Silicatos\_05) o banho de salmoura colocado inicialmente foi despejado e adicionada a mesma quantidade de uma solução ácida de silicatos, preparada previamente, com 6% de silicatos e ácido sulfúrico. Esta solução reage a 35°C durante 240 min, após os quais foi realizado o ajuste de pH a valores entre os 4,0 e os 4,5, gradualmente, com carbonato de sódio, em pequenas quantidades. Após o ajuste do pH a reacção decorreu durante um período de 24 horas.

**Tabela 4** – Descrição esquemática dos ensaios preliminares com silicatos em pele piquelada

Processo/Reagentes	Percentagem (%) <sup>(1)</sup>	Duração (min)	Temperatura (°C)	Observações
<b>Silicatos_01</b>				
Salmoura (6°Be)	500			
Metasilicato de sódio	6			pH~12
Adição de ácido sulfúrico (1:10)				até pH=3
Colocar a pele piquelada		240	25 a 30	
Adição de carbonato de sódio		480	35	até pH~4
<b>Silicatos_02</b>				
Salmoura (6°Be)	500			
Metasilicato de sódio	10			pH~12
Adição de ácido sulfúrico (1:10)				até pH=3
Colocar a pele piquelada		240	25 a 30	

Adição de carbonato de sódio	480	35	até pH~4
<b>Silicatos _03</b>			
Solução aquosa de silicatos (6%)	500		
Adição de ácido cítrico			até pH=3
Colocar a pele piquelada	240	25 a 30	
Adição de carbonato de sódio	480	40	até pH~4
<b>Silicatos _04</b>			
Solução aquosa de silicatos (10%)	500		
Adição de ácido sulfúrico (1:10)			até pH=3
Colocar a pele piquelada	240	25 a 30	
Adição de carbonato de sódio	480	40	até pH~4
<b>Silicatos _05</b>			
Pele piquelada			
Salmoura (6°Be)	200	15	
Despejar banho			
Solução ácida de silicatos 6% <sup>(1)</sup>	200	240	35
Adição de carbonato de sódio	1	1440	35 4,0< pH< 4,5

<sup>(1)</sup> Percentagem referente à massa de pele a curtir

Partindo do ensaio com melhor resultado foram realizados ensaios para otimizar a quantidade de Silicatos a usar, o tempo de reacção e o pH óptimo do processo.

#### 2.4.2.2 VEGETAL

No que diz respeito a agentes de curtume vegetal, foram realizados ensaios com extracto de Mimosa, Quebracho e Genipina. Na Tabela 5 apresenta-se a descrição esquemática dos processos de curtume vegetal.

O procedimento utilizado para os ensaios com extracto de Mimosa e Quebracho preliminares com silicatos consistiu na pesagem da pele piquelada, adição de salmoura, ajuste de pH a 5 com carbonato de sódio, adição de 8% de Tanigan RFS mantendo em agitação a 30°C durante 240 minutos. Os extractos vegetais de mimosa e quebracho foram adicionados de forma gradual, do primeiro adicionaram-se 10% mantendo 120 minutos de agitação a 35°C seguidos de 15% com 720 minutos de agitação à mesma temperatura, para o segundo extracto adicionaram-se 10% com agitação durante 240 minutos a 35°C seguidos de 10% com 900 minutos de agitação à mesma temperatura. No final efectuou-se um ajuste do pH a 4 com ácido fórmico 1:10.

No processo com a genipina foram realizados dois ensaios fazendo variar o pH inicial, no ensaio Genipina\_01 foi realizado com base nas condições apresentadas por Ding *et al.* sendo o pH inicial foi ajustado a 7,5 com carbonato de sódio, adicionaram-se de seguida 5% de genipina mantendo a agitação durante 24 horas, durante as quais se realizou um ajuste contínuo do pH, de forma a manter o seu valor próximo dos 7,5. No ensaio Genipina\_02, o pH inicial manteve-se a 3,0, o valor do pH da pele piquelada, adicionaram-se de seguida 5% de genipina mantendo a agitação durante 24 horas, e procedeu-se da mesma forma ajustando o pH até ao final a 7,5.

**Tabela 5** – Descrição esquemática do processo de curtume vegetal em pele piquelada

Processo/Reagentes	Percentagem (%) <sup>(1)</sup>	Duração (min)	Temperatura (°C)	Observações
<b>Mimosa</b>				
Pele piquelada				
Salmoura (6°Be)	500			
Carbonato de sódio				até pH 5
Tanigan RFS	8	240	30	
Extracto de Mimosa	10	120	35	
Extracto de Mimosa	15	720	35	
Ácido Fórmico		240	40	até pH 4

**Quebracho**

Pele piquelada

Salmoura (6 <sup>º</sup> Be)	500			
Carbonato de sódio				até pH 5
Tanigan RFS	8	240	30	
Extracto de Quebracho	10	240	35	
Extracto de Quebracho	10	900	35	
Ácido Fórmico		240	40	até pH 4

**Genipina\_01**

Pele piquelada

Salmoura (6 <sup>º</sup> Be)	500			
Carbonato de sódio				até pH 7,5
Genipina	5	1440	35	
Carbonato de sódio			35	Ajuste contínuo do pH a 7,5

**Genipina\_02**

Pele piquelada

Salmoura (6 <sup>º</sup> Be)	500			pH ~ 3
Genipina	5	1440	35	
Carbonato de sódio			35	Ajuste contínuo do pH a 7,5

<sup>(1)</sup> Percentagem referente à massa de pele a curtir

Para otimizar o processo de curtume com Genipina realizaram-se ensaios com pele em tripa, segundo o processo descrito na Tabela 6. Pesou-se a pele em tripa, lavou-se com água durante duas vezes 10 minutos. Seguiu-se a desencalagem da pele com sulfato de amónio, bissulfito de sódio e Decaltal R durante 30 minutos a 32°C, e um ajuste do pH a 7,5 com ácido fórmico 1:10, agitando mais 30 minutos. A purga da pele foi realizada com uma enzima, Basozym 1000, durante 30 minutos a 34°C, procedendo à lavagem da pele no final.

Após a desencalagem, purga e lavagem a pele encontra-se a um pH próximo dos 7,5, ideal para a reacção com a genipina. Procedeu-se ao curtume por adição da genipina, 5% no ensaio identificado como Genipina\_03 e 6% no ensaio identificado como Genipina\_04 e reacção durante 24 horas a 35°C com ajuste contínuo do pH de forma a manter um valor constante próximo dos 7,5. No final a pele curtida foi lavada com água fria. No ensaio Genipina\_05 no banho de curtume aos 500% de água foi adicionado SDS 0,1M, o restante processo foi o mesmo, com 5% de genipina.

No início do processo de curtume, (Genipina\_06), adicionou-se a genipina e a mistura pele/salmoura/genipina foi colocada no banho de ultra-sons. A sonificação foi realizada durante 15 minutos, à temperatura ambiente, no final dos quais o processo continuou igual ao descrito anteriormente e apresentado na tabela seguinte.

**Tabela 6** - Descrição esquemática do processo de curtume com genipina partindo da pele em tripa

<i>Processo/Reagentes</i>	<i>Percentagem (%)<sup>(1)</sup></i>	<i>Duração (min)</i>	<i>Temperatura (°C)</i>	<i>Observações</i>
<b>Genipina (de _03 a _06)</b>				
Pele em tripa				
<i>Lavagem</i>				
Água	300	10	32	
Água	300	10	32	
Despejar o banho				
<i>Desencalagem</i>				
Água	100			
Sulfato de amónio	2		32	
Bissulfito de sódio	0,5			
Decaltal R	1	30		
Ácido fórmico (1:50)	0,2	30		até pH = 7,5
<i>Purga</i>				
<i>Basozyn 1000</i>	0,5	30	34	
Despejar o banho				
<i>Lavagem</i>				
Água	300		30	
<i>Curtume</i>				
Água	500	1440	35	manter pH 7,5
Genipina	5			

<sup>(1)</sup> Percentagem referente à massa de pele a curtir

### 2.4.2.3 SINTÉTICO

Para os ensaios de curtume sintético foram usados gluteraldeído, uma resina acrílica ácida e um tanino sintético como agentes de curtume.

Na Tabela 7 apresentam-se os processos de curtume sintético. Em todos os ensaios procedeu-se à pesagem da pele e adição da salmoura. No ensaio com gluteraldeído este foi adicionado sem ajuste do pH (este encontra-se próximo do pH 3), após 480 minutos de reacção a 35°C foi realizado o ajuste do pH a 4,5 com carbonato de sódio. No final do ajuste a agitação mantém-se por mais 120 minutos à mesma temperatura.

Para a resina acrílica ácida, foi feito um ajuste do pH entre 2,5 a 2,8 com ácido sulfúrico 1:10, após o qual se adicionou a resina mantendo em agitação durante 24 horas a 35°C no final dos quais se procedeu ao ajuste do pH a 4,5 com carbonato de sódio e agitação durante mais 480 minutos à mesma temperatura.

Foram efectuados ensaios preliminares onde se fizeram variar as quantidades de resina acrílica.

No ensaio referente ao tanino sintético foi realizado um ajuste do pH inicial a um valor entre os 4,0 e os 4,5 com óxido de magnésio. Após o ajuste foi adicionado o tanino e manteve-se a agitação durante 24 horas a 35°C no final das quais a pele foi lavada com água fria.

**Tabela 7** - Descrição esquemática dos processos de curtume sintético

Processo/Reagentes	Percentagem (%) <sup>(1)</sup>	Duração (min)	Temperatura (°C)	Observações
<b>Gluteraldeído</b>				
Pele piquelada				
Salmoura (6°Be)	500			
Gluteraldeído	6	480	35	
Adição de carbonato de sódio		120	35	Até pH 4,5
<b>Resina acrílica</b>				
Pele piquelada				
Salmoura (6°Be)	500			
Adição de ácido sulfúrico (1:10)			30	Até pH 2,5 a 2,8

Resina acrílica	8	1440	35	
Adição de carbonato de sódio		480	35	Até pH 4,5
<b>Tanino sintético</b>				
Pele piquelada				
Salmoura (6°Be)	500			
Adição de óxido de magnésio			30	Até pH 4,0 a 4,5
Tanino sintético	10	1440	35	

<sup>(1)</sup> Percentagem referente à massa de pele a curtir

#### 2.4.2.4 MISTO

Os processos de curtume misto foram realizados conjugando procedimentos dos curtumes simples. Na Tabela 8 apresentam-se os curtumes mistos realizados e a sua identificação. Em todos os ensaios procedeu-se à pesagem da pele e adição da salmoura.

No primeiro ensaio o curtume misto foi realizado com zircónio e resina acrílica ácida, procedeu-se, inicialmente ao ajuste de pH a 2 com ácido sulfúrico 1:10. Adicionaram-se 2% de zircónio, reagiu durante 30 minutos e de seguida mais 3% durante 60 minutos, à temperatura de 35°C. Adicionaram-se 2% de resina acrílica que reagiram durante 120 minutos, no final dos quais foi feito o ajuste de pH a 4 com carbonato de sódio e, finalmente, com agitação durante 24 horas.

O segundo ensaio foi igual ao anterior, no entanto, o ajuste final de pH foi realizado a 4,5 para adicionar o tanino sintético 10%, que reagiu durante mais 480 minutos à mesma temperatura.

No terceiro ensaio dos curtumes mistos à pele e salmoura foram adicionados 3% de glutraldeído, reagiram 60 minutos e adicionaram-se mais 3% que reagiram durante 240 minutos, a 35°C. Foi feito o ajuste de pH a 4 com carbonato de sódio, permaneceu em agitação durante 24 horas, no final das quais foi adicionado o tanino sintético (10%), agitando durante mais 480 minutos.

No quarto ensaio após o ajuste do pH a 2,0 com ácido sulfúrico 1:10, o banho foi despejado, adicionou-se a solução ácida de silicatos a 6%, manteve-se em agitação durante 240 minutos a 35°C, no final dos quais se adicionaram 2% de resina acrílica ácida, que reagiram durante 120 minutos, após os quais se procedeu ao ajuste de pH a

4,5 com carbonato de cálcio. Permaneceu em agitação durante 24 horas e no final adicionou-se o tanino sintético, 10%, agitando mais 480 minutos à mesma temperatura.

O quinto ensaio foi exactamente igual ao quarto substituindo apenas a resina acrílica por 4% de gluteraldeído com 180 minutos de reacção à mesma temperatura.

**Tabela 8** - Descrição esquemática dos processos de curtumes mistos

Processo/Reagentes	Percentagem (%) <sup>(1)</sup>	Duração (min)	Temperatura (°C)	Observações
<b>Zircónio/Resina acrílica ácida</b>				
Pele piquelada				
Salmoura (6°Be)	200			
Ácido Sulfúrico (1:10)		15	amb	Até pH~2
Zircónio	2	30	35	
Zircónio	3	60	35	
Resina acrílica	2	120	35	
Carbonato de sódio				Até pH~4
		1440	35	
<b>Zircónio/Resina acrílica ácida/Tanino sintético</b>				
Pele piquelada				
Salmoura (6°Be)	200			
Ácido Sulfúrico (1:10)		15	amb	Até pH~2
Zircónio	2	30	35	
Zircónio	3	60	35	
Resina acrílica	2	120	35	
Carbonato de sódio				Até pH~4,5
		1440	35	
Tanino sintético	10	480	35	
<b>Gluteraldeído/Tanino sintético</b>				
Pele piquelada				
Salmoura (6°Be)	200			
Gluteraldeído	3	60	35	
Gluteraldeído	3	240	35	
Carbonato de sódio				Até pH~4,5
		1440	35	
Tanino sintético	10	480	35	
<b>Silicatos/Resina acrílica ácida/Tanino sintético</b>				

Pele piquelada				
Salmoura (6°Be)	200			
Ácido Sulfúrico (1:10)		15	amb	Até pH~2
Despejar o banho				
Solução ácida de silicatos (6%)	200	240	35	
Resina acrílica	2	120	35	
Carbonato de sódio				Até pH~4,5
		1440	35	
Tanino sintético	10	480	35	

#### Silicatos/Glutaraldeído/Tanino sintético

Pele piquelada				
Salmoura (6°Be)	200			
Ácido Sulfúrico (1:10)		15	amb	Até pH~2
Despejar o banho				
Solução ácida de silicatos (6%)	200	240	35	
Glutaraldeído	4	180	35	
Carbonato de sódio				Até pH~4,5
		1440	35	
Tanino sintético	10	480	35	

<sup>(1)</sup> Percentagem referente à massa de pele a curtir

### 2.4.3. DETERMINAÇÃO DA TEMPERATURA DE ENCOLHIMENTO

Uma fibra isolada ou um pedaço de couro encolhe a certa temperatura de acordo com a sua estabilidade hidrotérmica. Esta temperatura de encolhimento,  $T_s$ , pode ser medida por diferentes métodos, para este estudo usaram-se dois métodos realizados em laboratórios diferentes. Nos laboratórios do Centro Tecnológico das Indústrias do Couro (CTIC) e no CIETI.

#### 2.4.3.1 ENSAIOS REALIZADOS DE ACORDO COM A ISO 3380

Nos laboratórios do CTIC a temperatura de encolhimento foi determinada de acordo com a norma ISO 3380:2005. A norma especifica um método para determinação da temperatura de encolhimento até os 100°C.

### 2.4.3.2 ENSAIOS REALIZADOS COM BANHO TERMOSTATIZADO

O segundo método consistiu em determinar a temperatura de encolhimento por imersão total da amostra de couro num banho termostaticado, Figura 46.

As temperaturas de contracção foram determinadas por imersão num banho de água com temperatura controlada. Foram cortadas amostras com cerca de 8 cm<sup>2</sup>, e mergulhadas em água por um período de cerca de 3 minutos a temperatura controlada. As temperaturas estudadas variaram entre os 30°C e os 95°C em intervalos de 5°C cada.



**Figura 46** – Banho termostaticado para determinação da temperatura de encolhimento

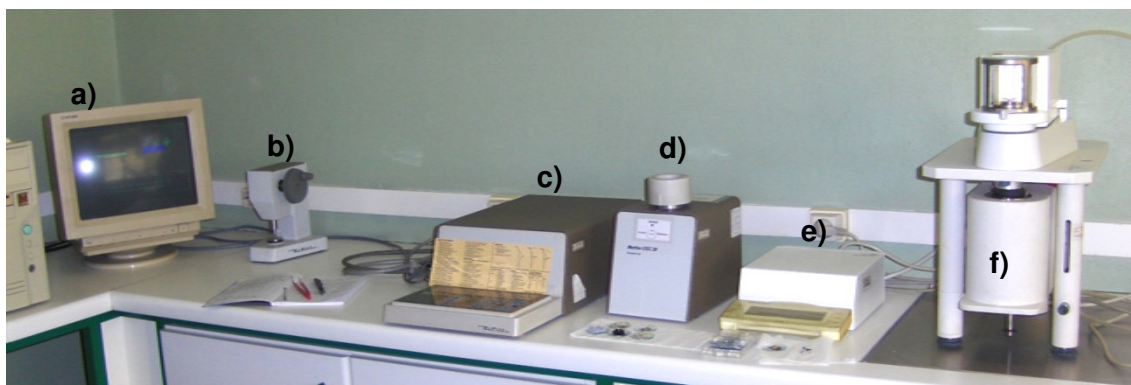
### 2.4.4. DETERMINAÇÃO DA VARIAÇÃO DE ENTALPIA DE DESNATURAÇÃO

Para a análise da estabilização térmica da pele é cortada uma pequena porção de pele e colocada no cadinho de alumínio (Figura 47), pesou-se a amostra (~3,0mg) e o cadinho fechado na prensa (Figura 48b)). Antes de colocar o cadinho no forno do DSC, é feito um furo com um alfinete no cadinho. No painel de controlo do DSC (Figura 48c)), é introduzida a informação da massa da amostra e o programa de temperatura.



**Figura 47** – Cadinhos de alumínio

As análises foram realizadas em atmosfera ambiente, com uma velocidade de aquecimento de 10°C/min, de 35 aos 175°C. Os valores de entalpia foram obtidos considerando uma linha de base horizontal, partindo da temperatura mais alta.



**Figura 48** – Equipamento modular de DSC: a) monitor; b) prensa; c) processador; d) forno e e) balança analítica

Foram realizadas análises térmicas usando pó de pele num equipamento diferente, um DSC 2200 NETZSCH, em atmosfera de azoto, com um fluxo de calor de 5°C/min, de 25 a 175°C. Os valores de entalpia foram obtidos considerando uma linha de base horizontal, partindo da temperatura mais alta. A temperatura e fluxo de calor foram calibrados com os padrões de Bismuto (Bi), Índio (In), Nitrato de potássio ( $\text{KNO}_3$ ), Estanho (Sn) e Zinco (Zn).

#### *2.4.5. DETERMINAÇÃO DA HUMIDADE DA PELE POR TERMOGRAVIMETRIA*

A humidade da pele foi determinada por TG (termogravimetria), na qual a massa da amostra foi medida em função da temperatura usando uma termobalança (Figura 48f) que pesa continuamente a amostra durante o programa de temperatura.

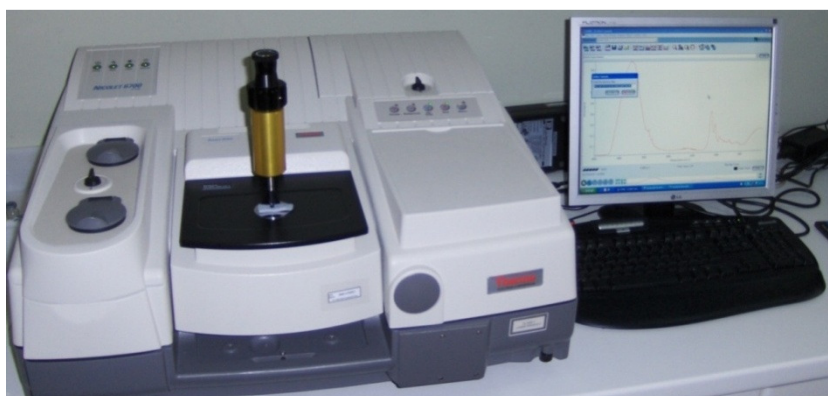
Foi pesada, para uma cápsula de alumina, uma massa inicial de amostra (~12 mg), após 24 horas de molho e posterior filtração por vácuo. A amostra foi submetida a uma programação controlada de temperatura entre os 40 e os 140°C, à velocidade de aquecimento de 10°C/min.

A humidade foi determinada pela percentagem de massa perdida no patamar entre os 40 e os 110°C.

#### *2.4.6. ANÁLISE DAS ALTERAÇÕES QUÍMICAS DA PELE AO NÍVEL DOS GRUPOS FUNCIONAIS POR ESPECTROSCOPIA DE INFRAVERMELHO COM TRANSFORMADA DE FOURIER*

O estudo das alterações químicas estruturais durante o processo de desnaturação e associado à utilização de diferentes agentes de curtume foi realizado usando a espectroscopia de infravermelho com transformada de fourier e reflexão total atenuada (FTIR-ATR), Figura 49 .

As análises foram realizadas em pedaços de pele guardada em meio húmido. Foram traçados os espectros numa gama entre os 400 e os 2000  $\text{cm}^{-1}$ .



**Figura 49** - Espectrofotómetro de infravermelho com reflexão total atenuada (FTIR-ATR).







### 3. RESULTADOS E DISCUSSÃO

Neste capítulo pretende-se apresentar o tratamento dos resultados obtidos, nomeadamente, a avaliação da estabilidade térmica da pele por análise das temperaturas de contracção e pelas variações de entalpia obtidas por DSC e a identificação das alterações químicas da pele após encolhimento utilizando ATR-FTIR. Foi estudada e desenvolvida a metodologia de preparação da amostra para a análise por DSC, no que diz respeito ao tipo de amostragem e à humidade da amostra, determinada por análise termogravimétrica. Por último, de forma a complementar a análise do processo, foi realizado um estudo das alterações químicas da pele por análise comparativa dos espectros obtidos.

#### 3.1. ESTABILIDADE TÉRMICA

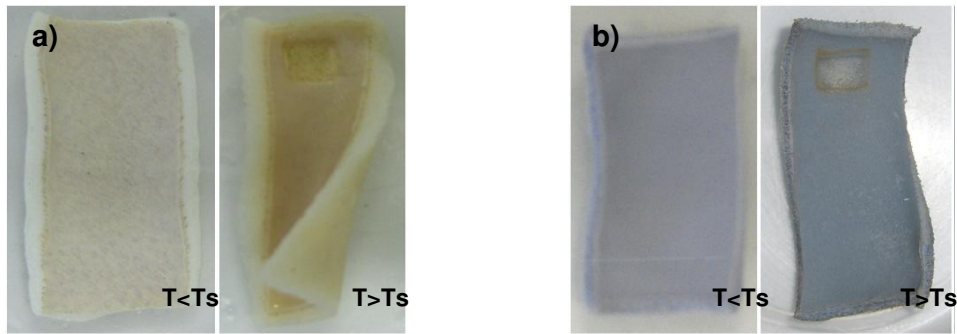
A estabilidade térmica do colagénio pode ser medida por diferentes métodos: observação directa em microscópio de mesa aquecida, testes de tensão isométrica onde a amostra é contida e a tensão interna resultante é medida, determinação da temperatura de encolhimento por aquecimento do couro na presença de água, e DSC.

##### 3.1.1 – TEMPERATURA DE ENCOLHIMENTO

A correlação entre a diminuição da área por retracção da pele com o tempo de imersão em água quente é um método vulgarmente usado para avaliar a estabilidade hidrotérmica do couro.

Dos ensaios realizados no CTIC, de acordo com a norma ISO 3380, resultaram os valores das temperaturas de encolhimento para os ensaios realizados com os diferentes agentes de curtume.

Dos ensaios realizados no CIETI resultaram intervalos de 5°C onde se verifica uma diminuição em 5% da área do pedaço de couro a testar, dentro dos quais se encontra a temperatura de encolhimento. Na Figura 50 são apresentadas as amostras de pele piquelada e pele curtida com crómio antes e depois do encolhimento.



**Figura 50** – Amostras de pele usadas na determinação da temperatura de encolhimento: a) pele piquelada antes de depois da  $T_s$ ; b) pele curtida com crómio antes de depois da  $T_s$

Na Tabela 9 estão apresentados os resultados referentes às temperaturas de encolhimento obtidas nos ensaios realizados no CTIC e no CIETI.

Os resultados encontram-se divididos em 4 grupos, o curtume mineral, vegetal, sintético e misto. É também apresentado um valor para a temperatura de encolhimento da pele piquelada. Os ensaios realizados com silicatos e com genipina apresentam múltiplas amostras resultantes dos ensaios preliminares efectuados de forma a otimizar o processo de curtume.

**Tabela 9-** Resultados referentes à temperatura de encolhimento da pele determinada no CTIC, pela norma ISO 3380 e no CIETI, usando o banho termostatzado.

Ensaio	Descrição	T <sub>s</sub> (°C)	
		CTIC	CIETI
<b>Pele Piquelada</b>		<b>40</b>	<b>40-45</b>
<b>Curtume Mineral</b>			
<b>Crómio 7%</b>		<b>92</b>	<b>90-95</b>
<b>Zircónio 3%</b>		<b>61</b>	-
<b>Silicatos_01</b>	Pele piquelada, 6% metasilicato de sódio sólido, ác. sulfúrico até pH~3	<b>52</b>	<b>50-55</b>
<b>Silicatos_02</b>	Pele piquelada, 10% metasilicato de sódio sólido, ác. sulfúrico até pH~3	<b>52</b>	-
<b>Silicatos_03</b>	Solução aquosa de silicatos a 6%, ác. cítrico até pH~3, pele piquelada	<b>55</b>	-
<b>Silicatos_04</b>	Solução aquosa de silicatos a 10%, ác. sulfúrico até pH~3, pele piquelada	<b>54</b>	-
<b>Silicatos_05</b>	Pele piquelada, solução ácida de silicatos 6%	<b>62</b>	<b>60-65</b>
<b>Curtume Vegetal</b>			
<b>Mimosa 25%</b>		<b>77</b>	<b>75-80</b>
<b>Quebracho 20%</b>		<b>73</b>	<b>70-75</b>
<b>Genipina_01</b>	Pele piquelada, pH <sub>inicial</sub> ~7,5, 5% de genipina, pH <sub>final</sub> ~7,5	<b>59</b>	<b>70-75</b>
<b>Genipina_02</b>	Pele piquelada, pH <sub>inicial</sub> ~3, 5% de genipina, pH <sub>final</sub> ~7,5	<b>56</b>	<b>60-65</b>
<b>Genipina_03</b>	Pele em tripa, 5% de genipina	<b>78</b>	<b>80-85</b>
<b>Genipina_04</b>	Pele em tripa, 6% de genipina	<b>79</b>	<b>80-85</b>
<b>Genipina_05</b>	Pele em tripa, SDS 0,1M, 5% de genipina	<b>65</b>	<b>75-80</b>
<b>Genipina_06</b>	Pele em tripa, 5% de genipina, 15' ultra-sons	<b>80</b>	<b>85-90</b>
<b>Curtume Sintético</b>			
<b>Gluteraldeído 6%</b>		<b>73</b>	<b>70-75</b>
<b>Resina acrílica ácida 8%</b>		<b>58</b>	<b>65-70</b>
<b>Tanino Sintético 10%</b>		<b>60</b>	<b>60-65</b>
<b>Curtume Misto</b>			
<b>Zircónio 5%/Resina acrílica ácida 2%</b>		<b>61</b>	<b>60-65</b>
<b>Zircónio 5%/Resina acrílica ácida 2%/Tanino Sintético 10%</b>		<b>61</b>	<b>60-65</b>
<b>Gluteraldeído 6%/Tanino Sintético 10%</b>		<b>78</b>	<b>75-80</b>
<b>Silicatos 6%/Resina acrílica ácida 2%/Tanino Sintético 10%</b>		<b>62</b>	<b>65-70</b>
<b>Silicatos 6%/Gluteraldeído 6%/Tanino Sintético 10%</b>		<b>70</b>	<b>70-75</b>

De uma forma geral as temperaturas de encolhimento determinadas pelo CTIC estão de acordo com os resultados obtidos no CIETI.

Segundo Gustavson [52] a desnaturação da pele de ovino tem início aos 45°C. Valor este próximo do obtido para a temperatura de encolhimento das peles bovinas em estudo, 40°C e 40-45°C, no CTIC e no CIETI, respectivamente.

A pele resultante do processo de curtume de referência, o crómio (*wet blue*), apresenta uma penetração completa do agente de curtume, isto é, verifica-se uma coloração homogênea ao longo de toda a espessura da pele (Figura 51).



**Figura 51** – Pele curtida com crómio, imagem do corte transversal da pele

A temperatura de encolhimento do *wet blue* chega a valores superiores a 100°C [18], é o curtume de referência na indústria em particular na indústria do calçado dadas as exigências do processo em termos de temperatura operativa.

A temperatura de encolhimento obtida para o crómio foi a mais elevada, 92°C, não atingindo o valor referenciado (100°C), esta diferença poderá estar associada ao fraco efeito mecânico produzido nos fulões de bancada à escala piloto. Este fundamento pode ser associado a todos os restantes ensaios desenvolvidos nas mesmas condições, e assim, e de uma forma geral será de esperar que em condições com maior acção mecânica, como nos fulões industriais, melhores resultados nas temperaturas de encolhimento poderão ser obtidos.

Foram desenvolvidos novos métodos de utilização dos silicatos como agente de curtume uma vez que a pele apresentou temperaturas de encolhimento muito reduzidas, como se pode verificar nos resultados apresentados na Tabela 9. Nos ensaios com uma percentagem superior de silicatos, 10%, a pele resultante apresentou uma superfície “crespada” (Figura 52), o que poderá ser útil para algumas aplicações específicas do couro.



**Figura 52** – Superfície “crespada” da pele curtida com silicatos 10%

No que diz respeito à penetração por parte dos silicatos, não foi possível a sua observação, uma vez que a pele apresenta uma coloração semelhante à da pele piquelada, não permitindo a sua distinção. Mas, tendo como base os valores obtidos nas Ts pode assumir-se que não foi obtida uma estabilidade hidrotérmica suficiente.

Os dois primeiros ensaios realizados com silicatos, Silicatos\_01 e Silicatos\_02, foram realizados com base nos ensaios de curtume mineral, nos quais se coloca o agente de curtume na pele previamente mergulhada em salmoura. Os resultados não foram satisfatórios, obteve-se uma Ts de 52°C. Observou-se que, ao adicionar o reagente, metasilicato de sódio, ocorria uma subida brusca do pH do banho, e conseqüentemente da pele, e ocorria também uma precipitação dos silicatos em solução na solução salina. Este facto, possivelmente, dificultou a penetração do agente na pele.

Procedeu-se, então, à preparação prévia de uma solução aquosa de silicatos, seguida de acidificação, sendo a pele colocada nesta solução com pH já próximo dos 3. Usaram-se ácido cítrico e ácido sulfúrico, nos ensaios Silicatos\_03 e Silicatos\_04, respectivamente, ambos usados por Munz nos estudos realizados sobre o processo de abertura das fibras com silicatos [23]. Nestes ensaios não se usou a solução salina inicial, a salmoura, correndo o risco de um inchamento ácido da pele. Obtiveram-se para ambas pequenas subidas do valor da Ts (55°C e 54°C, respectivamente).

Realizou-se um ensaio com preparação prévia de uma solução ácida de silicatos em ácido sulfúrico. Para evitar um inchamento ácido da pele colocou-se a pele num banho de salmoura durante 15 minutos, despejou-se o banho e colocou-se a solução ácida de silicatos. Para este ensaio, Silicatos\_05, conseguiu-se uma subida da Ts aos 62°C, que sendo melhor ainda não é satisfatório.

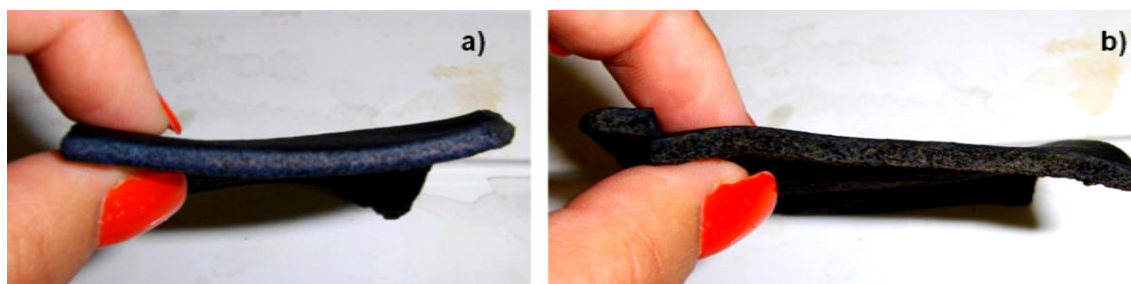
Estes resultados podem estar relacionados com a massa molecular do composto de silicatos usado, apenas foi testado o metasilicato de sódio, que de acordo com Saravanabhvan et al. [24] é usado na etapa de ribeira para promover a abertura das

fibras. Este composto pode funcionar como agente de curtume, pois a sílica favorece a criação de *cross-links*, mas para tal deverão ser testados outros compostos de sílica, que possam ter maior capacidade de difusão, como é o caso dos nano-SiO<sub>2</sub>.

A utilização da genipina como agente de curtume já foi publicada [35], em pó de pele. No ensaio Genipina\_01 reproduziu-se o procedimento publicado mas em pele. Os resultados obtidos pela ISO 3380 (59°C) e em banho termostatizado (70-75°C) não são totalmente concordantes.

A pele curtida com genipina apresenta uma cor azul escura (Figura 53). No ensaio Genipina\_01 fez-se um corte na pele e verificou-se que a cor azul não era visualizada no interior da mesma (Figura 53a)), o que demonstra que a genipina não penetrou até ao interior da pele. Tal como nos silicatos foi necessário desenvolver procedimentos alternativos para melhorar a penetração da genipina na pele.

Como a pele usada é piquelada para o curtume com crómio tem por isso um pH muito baixo (pH~3), que como se pode verificar pelos resultados obtidos no ensaio Genipina\_02, este pH inicial prejudica a penetração e reacção da genipina. Considerou-se a hipótese de utilizar à partida pele em tripa, que apresenta um pH mais elevado (pH~12), em vez da pele piquelada.



**Figura 53** - Pele curtida com genipina, a) pele piquelada (ensaio Genipina\_01), b) pele em tripa (ensaio Genipina\_06)

Na Figura 53b) verificar-se que a penetração na pele foi conseguida no ensaio realizado com pele em tripa, o pedaço de pele apresenta uma coloração homogénea ao longo de toda a secção do corte transversal. Esta dificuldade de difusão poderá estar relacionada com a reactividade da molécula da genipina e com o seu tamanho. O facto de a genipina reagir com o colagénio logo na superfície da pele impossibilita a passagem das moléculas para o interior da matriz, ficando assim o curtume incompleto. Uma forma de contornar este impedimento poderia ser o recurso aos auxiliares de curtume, tal como

se usa no caso da mimosa ou quebracho, estes poderiam tornar a pele menos reactiva, permitindo uma maior penetração por parte da genipina.

Os ensaios Genipina\_03 e Genipina\_04 foram realizados a partir de pele em tripa com 5% e 6% de genipina, respectivamente. Ambos os testes de Ts revelaram que partindo da pele em tripa obtém-se um aumento na Ts.

Realizou-se um ensaio (Genipina\_05) usando SDS no banho inicial de forma a tentar melhorar a penetração da genipina na pele fazendo uso das micelas formadas para conduzir as moléculas de genipina ao interior das fibras da pele. Considerando que o SDS forma micelas em solução aquosa em função da sua concentração, as soluções micelares têm sido utilizadas na indústria farmacêutica e na cosmética para veicular princípios activos que de outro modo era difícil [53]. As Ts obtidas mostram que, com a concentração de SDS usada (0,1M) os objectivos não foram alcançados. O efeito curtiente da genipina foi menor do que sem o SDS.

No ensaio Genipina\_06 foi usado um banho de ultra-sons com o mesmo objectivo de melhorar a penetração da genipina na pele e conseqüentemente a sua estabilidade térmica, segundo Sivakumar *et al.* [54] o uso dos ultra-sons facilita o transporte/difusão através de materiais porosos de natureza complexa tais como a pele/couro. Verificou-se uma subida na Ts, quer nos ensaios realizados pela ISO 3380 (80°C), quer pelos realizados em banho termostaticado (85-90°C). No ensaio realizado usaram-se apenas 15 minutos de sonificação, pois ocorre uma subida da temperatura do recipiente durante a sonificação. Será de esperar uma melhoria nos resultados com o aumento do tempo de sonificação, que se propõe intervalada de forma a controlar a subida de temperatura.

Dos restantes agentes testados, com a mimosa, o quebracho e o gluteraldeído obtiveram-se valores de Ts que vão de encontro à bibliografia, e são satisfatórios, sempre considerando que seriam melhores no caso de uma acção mecânica dos fulões de bancada maior.

Com resultados menos satisfatórios, a resina acrílica ácida, o tanino sintético e o zircónio, cujos processos não forma optimizados, mas que foram testados em processos mistos, com obtenção de Ts mais elevadas.

Foram realizados apenas ensaios únicos de cada curtume misto, o que deixa a possibilidade de optimizar cada um em próximos trabalhos. Dos curtumes mistos testados os que obtiveram maiores subidas de Ts foram os ensaios que envolveram o gluteraldeído. No ensaio com gluteraldeído e tanino sintético, obtiveram-se 78°C (pela

ISO 3380) e 75-80°C (pelo banho termostatizado). Este ensaio está já a ser testado à escala industrial, deste curtume misto resultou um novo *wet white*.

### 3.1.2 – VARIACÃO DA ENTALPIA DE DESNATURAÇÃO

Transições estruturais térmicas induzidas nas fibras de colagénio da pele conduzem ao encolhimento das mesmas. A estabilidade térmica do colagénio pode ser medida por DSC [40]. Este método permite estudar a variação de entalpia associada à desnaturação do colagénio, do qual a retracção é uma manifestação macroscópica.

#### 3.1.2.1 – OPTIMIZAÇÃO DAS CONDIÇÕES DE ANÁLISE ENTÁLPICA

Estudou-se a metodologia de preparação de amostra para análise calorimétrica. Foram realizados ensaios, com crómio 7%, para determinar o erro relativo nas análises realizadas em pedaços de pele e nas mesmas realizadas em pó de pele.

Após realizar os ensaios de curtume as amostras vão perdendo, naturalmente, humidade. Durante este processo verificam-se alterações no aspecto macroscópico das peles e em algumas propriedades físicas, como por exemplo, na maleabilidade, o que pode indicar alguma alteração ao nível das fibras. Estas alterações foram significativamente diferentes consoante o agente de curtume utilizado.

Na indústria dos curtumes e, em particular, na indústria do calçado, as peles são submetidas a elevadas temperaturas. Segundo Komanowsky, o grau de encolhimento durante essa etapa do processo é uma consequência da acção de forças capilares e pode ser regulada por um controlo muito cuidadoso das condições de secagem, tais como a humidade relativa, a temperatura do ar, a velocidade do ar e o tempo. Também segundo este autor a variação da entalpia ( $\Delta H$ ) da pele aumenta com a percentagem de humidade [41].

Procedeu-se, assim, ao estudo das condições de humidade das amostras a analisar por DSC e da sua influência nos valores de entalpia obtidos.

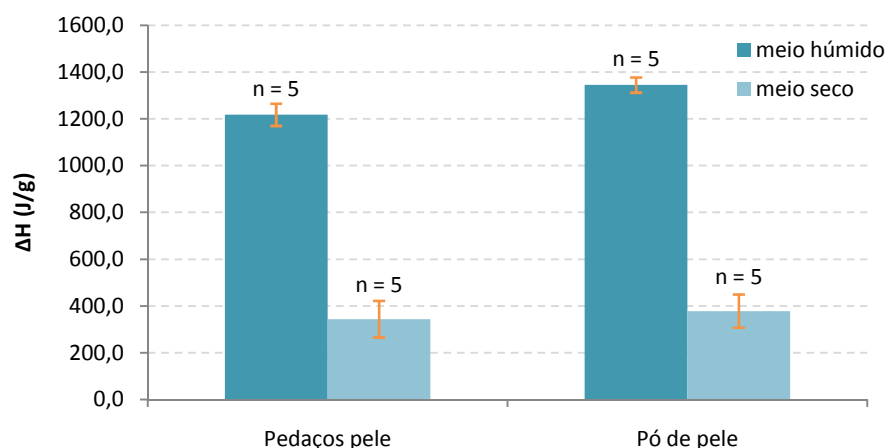
Realizaram-se ensaios em meio húmido, cujas análises foram realizadas após submeter as amostras a 24 h de molho em água, no final das quais se procedeu à filtração por vácuo das mesmas. Fizeram-se também ensaios em meio seco, em que as amostras foram deixadas a secar ao ar durante, pelo menos, 5 dias. Na Tabela 10 são

apresentados os valores de variação de entalpia médios, o desvio padrão e o erro relativo para os 5 ensaios realizados em cada condição.

**Tabela 10** – Estudo comparativo da utilização de pedaços de pele e pó de pele na determinação da variação entálpica em amostras de crómio a 7%

	Pedaços de pele		Pó de pele	
	Meio húmido	Meio seco	Meio húmido	Meio seco
$\Delta H(\text{J/g})_{\text{médio}}$	1231,4	343,4	1352,8	378,3
$\sigma$	47,34	78,33	32,74	71,50
%RSD	3,84	22,81	2,42	18,90
n	5	5	5	5

Na Figura 54 estão representados graficamente os resultados referentes às variações entálpicas obtidas nas diferentes condições.



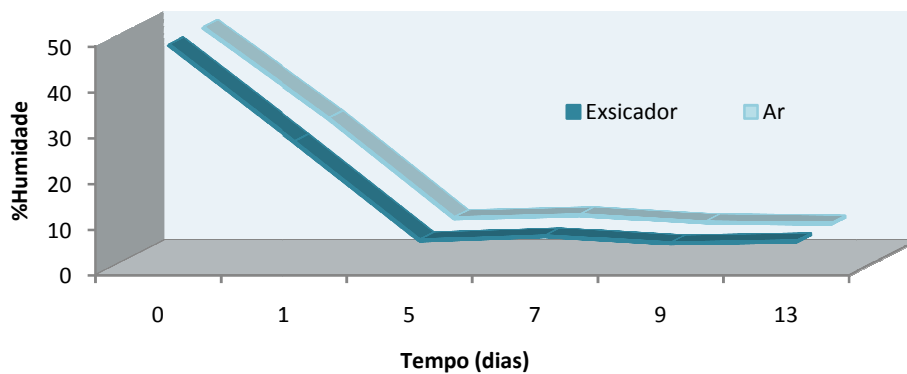
**Figura 54** – Estudo comparativo da variação de entalpia usando amostras em pedaços de pele e em pó de pele, em meio húmido e em meio seco, em amostras de crómio a 7%.

Obtiveram-se valores de entalpia mais elevados nos ensaios realizados em meio húmido, o que se deve à presença da água, e ao valor associado à entalpia de vaporização da mesma. No que diz respeito ao desvio padrão e ao erro relativo, os valores mais baixos são obtidos em meio húmido e relativamente ao tipo de amostra, são inferiores os desvios nos ensaios realizados em pó de pele. A utilização de pó de pele em estudos de estabilidade térmica da pele conduziu a resultados mais

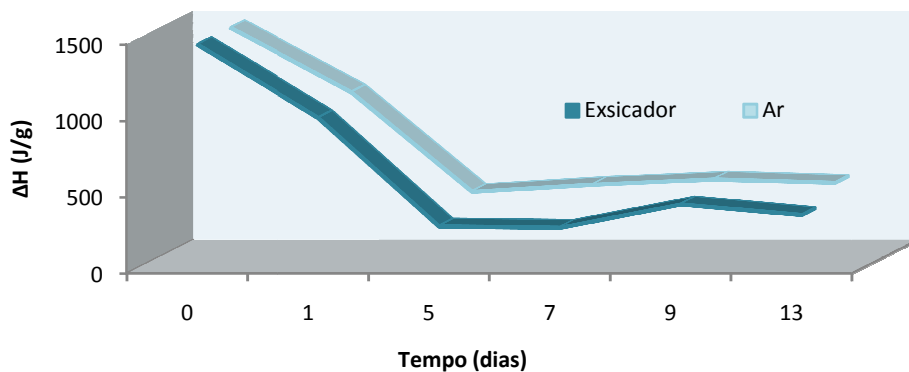
reprodutíveis do que em pedaços de pele, o que seria espectável dado o maior coeficiente de difusão os agentes de curtume no pó de pele [54].

Foi realizado o estudo da influência da humidade na variação entálpica do couro. Os ensaios foram realizados com recurso a dois métodos na secagem da amostra, parte da amostra foi colocada num exsiccador e a restante foi seca ao ar. Aquando da análise calorimétrica de cada amostra foram determinadas as percentagens de humidade das amostras, usando a termogravimetria.

Na Figura 55 apresenta-se a variação da percentagem de humidade da amostra de pó de pele curtido com crómio a 7% em função do tempo, para secagem realizada ao ar e no exsiccador. Na Figura 56 apresenta-se a variação da entalpia da mesma amostra em função do tempo, nas mesmas condições.



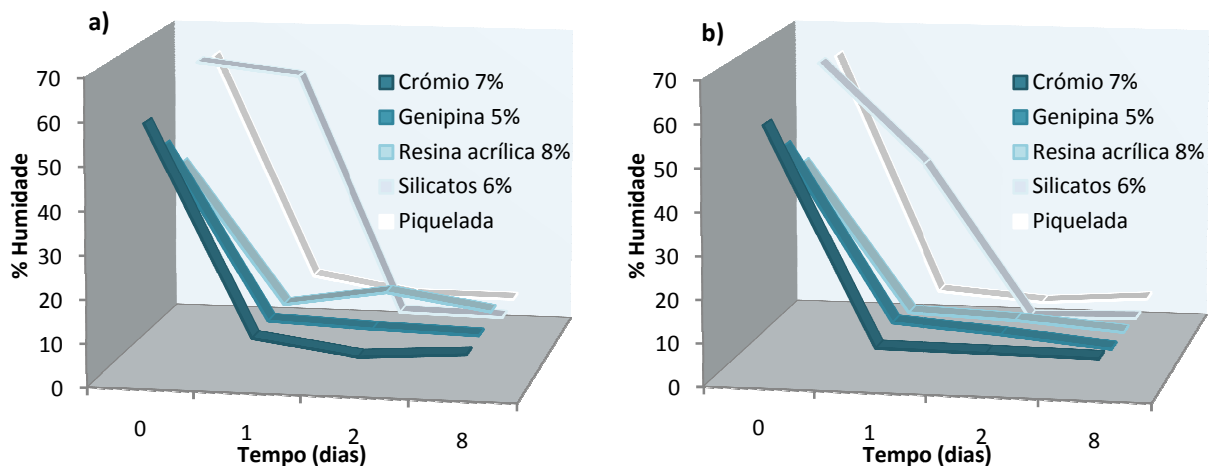
**Figura 55** – Variação da percentagem de humidade da amostra de pó de pele, crómio 7%, com do tempo



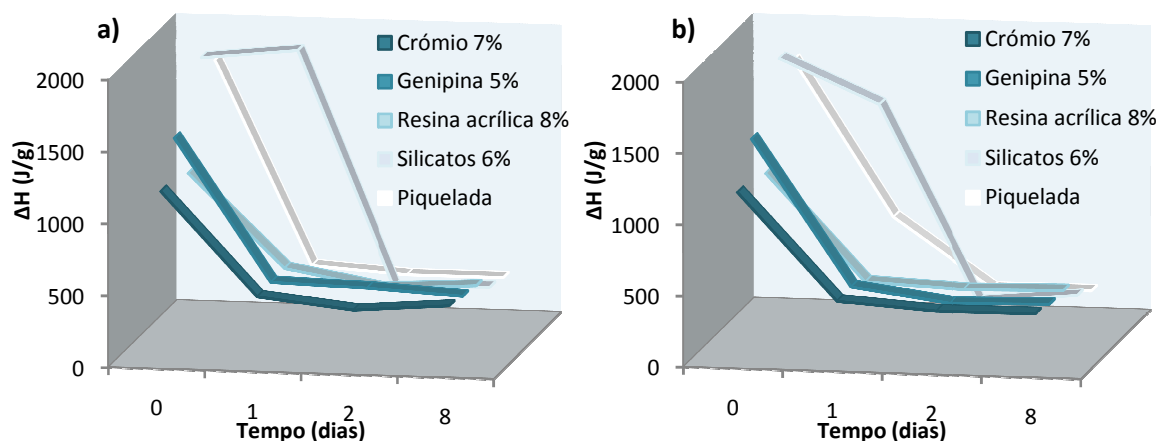
**Figura 56** – Variação da entalpia da amostra de pó de pele, crómio 7%, com o tempo.

De acordo com os resultados obtidos podemos concluir que ao final de 5 dias a percentagem de humidade atinge um equilíbrio, quer no exsiccador que ao ar. No entanto, no que diz respeito à variação de entalpia pode verificar-se que a amostra se mantém mais estável quando seca ao ar. Pode-se comprovar que a variação de entalpia no couro está realmente dependente da humidade.

Observaram-se diferenças no aspecto macroscópico das amostras no que respeita à diminuição da percentagem de humidade ao longo do tempo. Para tentar correlacionar a perda de água ao longo do tempo da pele curtida com vários agentes fez-se o mesmo estudo com outras amostras. Na Figura 57 é apresentada a variação da percentagem de humidade para as diferentes amostras de pó de pele – piquelada, crómio 7%, genipina 5%, resina acrílica 8% e silicatos 6%.



**Figura 57** – Estudo da variação da humidade em diferentes amostras com o tempo: a) Amostras secas ao ar, b) amostras secas no exsiccador



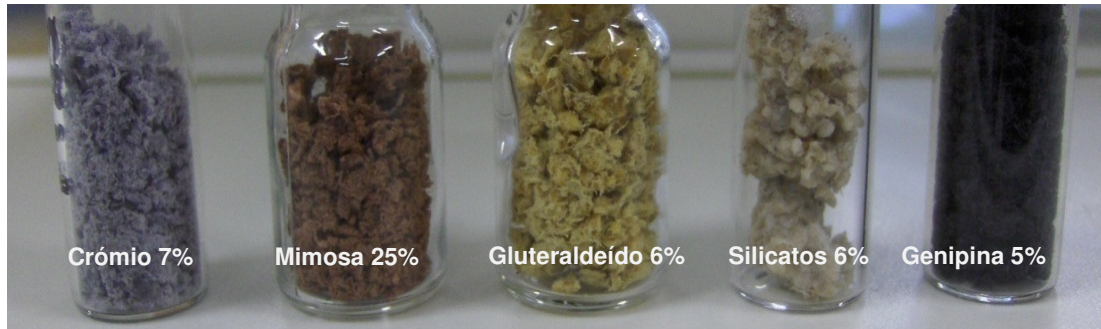
**Figura 58** – Variação da entalpia com o tempo em diferentes amostras de couro: a) seca ao ar, b) seca no exsiccador

Por análise da Figura 57 e Figura 58, pode observar-se que a perda de humidade varia consoante o tipo de amostra a analisar, no entanto, mantém-se a tendência de ao fim de, pelo menos 8 dias, atingir um equilíbrio no valor da humidade presente na amostra e também na variação de entalpia da mesma, quer na secagem ao ar quer em exsiccador.

Para reduzir o erro os ensaios seguintes foram realizados em meio húmido e em pó de pele. Efectuando as análises calorimétricas nas mesmas condições pode proceder-se a uma análise comparativa entre o efeito dos diferentes agentes de curtume a partir dos valores de variação entálpica obtidos.

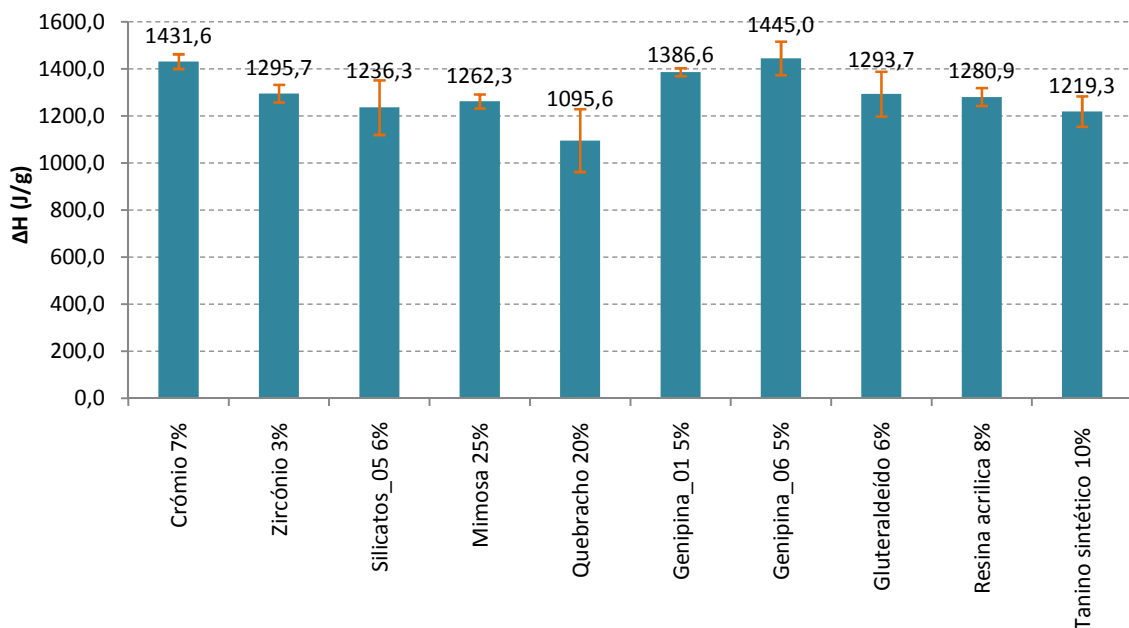
### 3.1.2.2 – ANÁLISE COMPARATIVA DOS PROCESSOS DE CURTUME SIMPLES

Dos processos de curtume com diferentes agentes de curtume, a primeira diferença evidente é o aspecto físico de cada amostra. Na Figura 59 apresenta-se a imagem referente ao aspecto de diferentes amostras de pó de pele curtido com crómio, mimosa, gluteraldeído, silicatos e genipina.



**Figura 59** – Pó de pele curtido com alguns agentes de curtume utilizados neste trabalho

Na Figura 60 apresenta-se uma representação gráfica comparativa das variações de entalpia obtidas para 3 ensaios realizados com crómio, zircónio, silicatos\_05, mimosa, quebracho, genipina\_01, gluteraldeído, resina acrílica e tanino sintético, em pó de pele, e genipina\_06, em cortes de pele, bem como os desvios padrão relativos obtidos para cada.



**Figura 60** – Variação da entalpia e desvios padrão relativos obtidos para crómio, zircónio, silicatos\_05, mimosa, quebracho, genipina\_01, gluteraldeído, resina acrílica e tanino sintético, em pó de pele, e genipina\_06, em cortes de pele, para n = 3.

Por análise da figura anterior pode concluir-se que o crómio e a genipina são os agentes de curtume que apresentam um valor de variação de entalpia mais elevado e um desvio padrão mais reduzido. No entanto, o desvio para a Genipina\_06 é superior ao obtido para a Genipina\_01 o que poderá estar associado ao facto dos ensaios na primeira

serem realizados em cortes de pele, uma vez que o processo partiu de pele em tripa, enquanto no segundo os ensaios foram realizados em pó de pele.

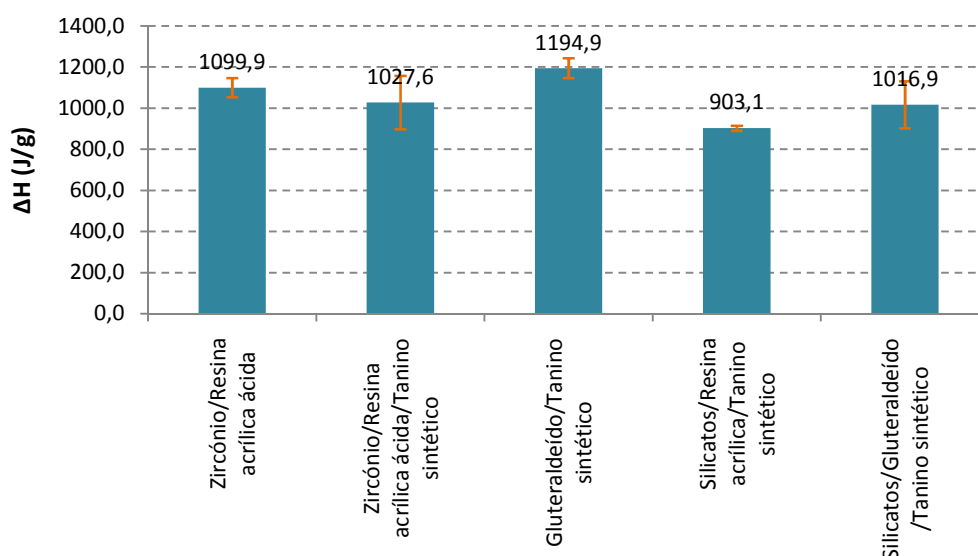
A aplicação da genipina logo em pele em tripa tem como grande vantagem a eliminação de uma etapa no processo de curtume, a piquelagem.

Os silicatos apresentam maiores desvios, estes relacionados com a humidade, estas amostras, mesmo em meio húmido, nas mesmas condições, apresentam grande variação na percentagem de humidade presente em cada amostra. Estes resultados seriam já espectáveis pelo seu aspecto macroscópico.

De uma forma geral todos os agentes testados apresentam grandes potencialidades como agentes de curtume, apenas o quebracho apresenta valores médios de variação de entalpia inferiores, e com desvios superiores.

### 3.1.2.3 – ANÁLISE COMPARATIVA DOS PROCESSOS DE CURTUME MISTOS

Na Figura 61 apresentam-se os resultados de variações de entalpia obtidos para os ensaios de curtume mistos realizados.



**Figura 61** – Variação da entalpia e desvios padrão relativos obtidos para os ensaios de curtume mistos realizados, para n=2.

Pode verificar-se que, no que diz respeito à estabilidade térmica, estes resultados estão de acordo com os resultados obtidos nos ensaios da Ts. O valor mais alto da variação

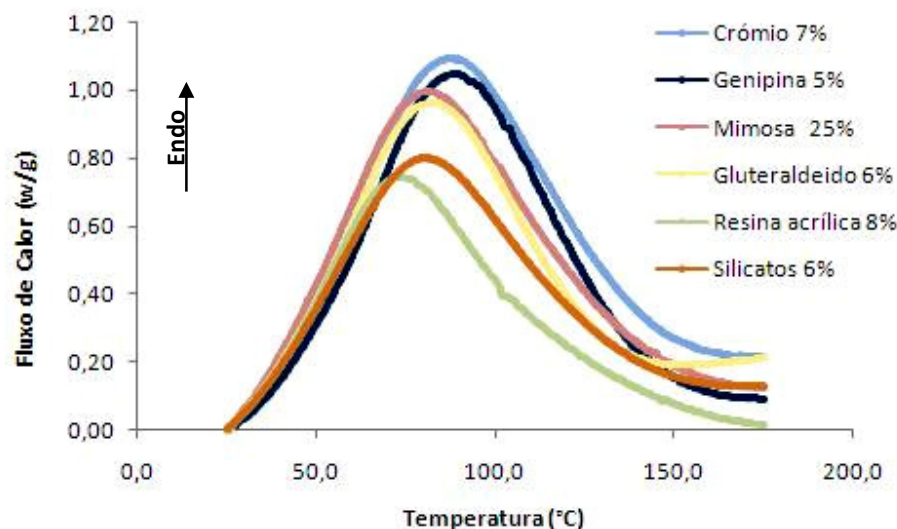
da entalpia foi obtido no ensaio com Gluteraldeído/Tanino sintético. De notar que os desvios padrão são elevados, mas as amostras aqui em análise são cortes de pele e não pó de pele.

### 3.1.2.4 – ENSAIOS INTER-LABORATORIAIS

De forma a avaliar os comportamentos observados nos ensaios descritos anteriormente solicitou-se a um laboratório externo a realização de ensaios de análise térmica do pó de pele curtido com diferentes agentes em meio seco. As análises foram realizadas em atmosfera de N<sub>2</sub> e a calibração do equipamento foi efectuada com 5 padrões, Bismuto (Bi), Índio (In), Nitrato de potássio (KNO<sub>3</sub>), Estanho (Sn) e Zinco (Zn).

Os termogramas apresentados na Figura 62 referentes à pele curtida com crómio, genipina, mimosa, gluteraldeído, resina acrílica e silicatos, mostram um processo endotérmico. Os valores referentes ao  $\Delta H$  e temperaturas dos picos encontram-se na Tabela 11. Na sobreposição dos termogramas visualiza-se claramente a intensidade decrescente dos picos: crómio, genipina, mimosa, gluteraldeído, silicatos e resina acrílica.

No entanto a pele curtida com resina acrílica apresenta valores de  $\Delta H$  mais elevados do que a pele curtida com gluteraldeído, provavelmente devido à largura do pico.



**Figura 62** – Termograma da pele curtida com diferentes agentes de curtume

**Tabela 11** – Valores de variação entálpica e temperaturas referentes aos picos dos termogramas apresentados

	$\Delta H$ (J/g)
<b>Crómio 7%</b>	336,2
<b>Genipina 5%</b>	315,6
<b>Mimosa 25%</b>	299,4
<b>Gluteraldeído 6%</b>	228,8
<b>Resina acrílica 8%</b>	264,2
<b>Sillicatos 6%</b>	227,5

Apesar dos valores obtidos de  $\Delta H$  serem diferentes dos obtidos pelo equipamento Mettler, a correlação dos valores com o agente curtiente mantém-se.

### 3.2. ANÁLISE COMPARATIVA DA PELE POR ESPECTROSCOPIA DE INFRAVERMELHO COM TRANSFORMADA DE FOURIER

Este estudo surge como um complemento das análises anteriormente realizadas. Estudaram-se as possíveis alterações químicas do couro associadas ao processo de curtume com crómio e com outros agentes e também ao processo de encolhimento das fibras.

O colagénio presente na constituição da pele, é uma proteína com uma estrutura em tripla hélice estabilizada por *cross-links* inter-moleculares covalentes e não covalentes [55]. A estabilização a longo prazo destas proteínas na pele é levada a cabo por intermédio do processo de curtume usando agentes como o crómio e outros.

Nesta fase pretende-se relacionar um determinado pico do espectro de FTIR-ATR com um componente da pele/colagénio, de modo que por alteração de determinada banda do espectro, se possa saber qual ou quais os componentes que foram modificados, após o processo de curtume e após o encolhimento.

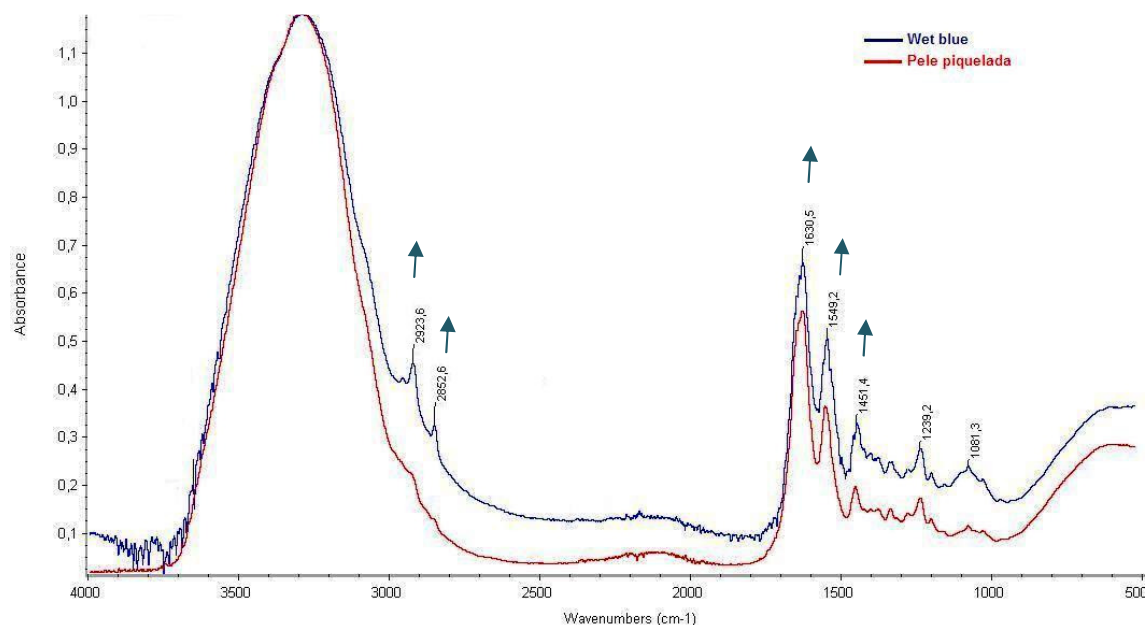
Na Tabela 12 são apresentados os grupos funcionais e os números de onda característicos de cada um, de forma a auxiliar na sua identificação nos espectros obtidos no FTIR-ATR.

**Tabela 12** – Números de onda característicos para os grupos funcionais em estudo [56]

Grupo funcional	Bandas espectrais	
	Número de onda (cm <sup>-1</sup> )	
<b>C-H alongamento</b>		
	CH <sub>3</sub>	~2962 (s) e ~2872 (s)
	CH <sub>2</sub>	~2926 (s) e ~2853 (s)
	CH	~2890 (w)
<b>C-H deformação angular</b>		
	CH <sub>3</sub>	~1450 (m) e ~1375 (m)
	CH <sub>2</sub>	~1465 (m)
	-(CH <sub>2</sub> ) <sub>n</sub> -	n=1: ~785 (w)
		n=2: ~745 (w)
	(p)	n=3: ~730 (w)
		n>3: ~720 (w)
<b>O-H alongamento</b>		
	c/ ligações de hidrogénio intermoleculares	3550-3200 (s, larga)
<b>O-H deformação angular</b>		
		1420-1330 (s) e 769-650 (w, larga)
<b>C-O alongamento</b>		
		1260-1000 (s)
<b>C=O alongamento</b>		
	Ácidos	1725-1700 (s)
	Aldeídos	1740-1720 (s)
	Amidas	1700-1630 (s)
<b>O-H alongamento (ácidos)</b>		
	Ácidos c/ ligações de H	3300-2500 (s, muito larga)
<b>O-H deformação angular (ácidos)</b>		
		950-900 (m, larga)
<b>AMINAS</b>		
<b>N-H alongamento</b>		
	Amina primária	3400-3330 (m-w) e 3330-3250 (m-w)
	Amina secundária	3500-3200 (m-w)
<b>N-H deformação angular</b>		
	Amina primária	1650-1580 (m)
	Amina secundária	1580-1490 (w)
	Amina primária e secundária	909-666 (s-m, larga)
<b>C-N alongamento</b>		
		1250-1020 (m-w)
<b>AMIDAS</b>		
<b>N-H alongamento</b>		
	Amida primária	3400-3180 (s-m)
	Amida secundária	3330-3060 (m)
<b>N-H deformação angular</b>		
	Amida primária (I)	1655-1620 (s)
	Amida secundária (II)	1570-1510 (w) e ~1350 (w)
	Amida primária e secundária	800-666 (m, larga)
<b>C-N alongamento</b>		
	Amida primária (I)	~1400 (w-m)
	Amida secundária (II)	900 -850
<b>C=O alongamento</b>		
	Amida primária	1690 -1640 (s)
	Amida secundária	1700 -1640 (m)

(w)- fraco; (m) – médio; (s) – forte; Intensidades dos picos expressas em termos quantitativos

Na Figura 63 é apresentado o espectro FTIR-ATR da pele piquelada e de *wet blue*, sendo assinalados os números de onda correspondentes às bandas mais importantes do espectro de forma a facilitar o acompanhamento da discussão seguinte.



**Figura 63** - Espectro FTIR-ATR da pele piquelada (vermelho) e *wet blue* (azul)

Uma vez que as amostras são basicamente constituídas pelos mesmos compostos, numa primeira abordagem os espectros parecem muito similares. Contudo, é possível observar que existem algumas diferenças, principalmente ao nível das intensidades relativas de determinadas bandas.

Os espectros FTIR-ATR da pele piquelada e curtida com crómio (*wet blue*) são apresentados na Figura 63. O espectro infravermelho da pele piquelada mostra uma banda correspondente a uma deformação angular da amida I ( $1630,5 \text{ cm}^{-1}$ ). A  $1631,4 \text{ cm}^{-1}$  a intensidade da banda nos sugere uma possível contribuição de uma conformação tripla helicoidal [55]. No caso do *wet blue* a intensidade desta banda aumenta. A banda correspondente à amida I é, geralmente, muito sensível a alterações na conformação, e estas variações na intensidade da banda indicam alterações conformacionais. A banda correspondente à deformação angular da amida II, nos  $1549,2 \text{ cm}^{-1}$  e da amida III, nos  $1239,2 \text{ cm}^{-1}$  também sofre um aumento no *wet blue*.

Na Tabela 13 encontram-se os picos mais intensos ou que sofreram alteração nos processos de curtume ou encolhimento em estudo.

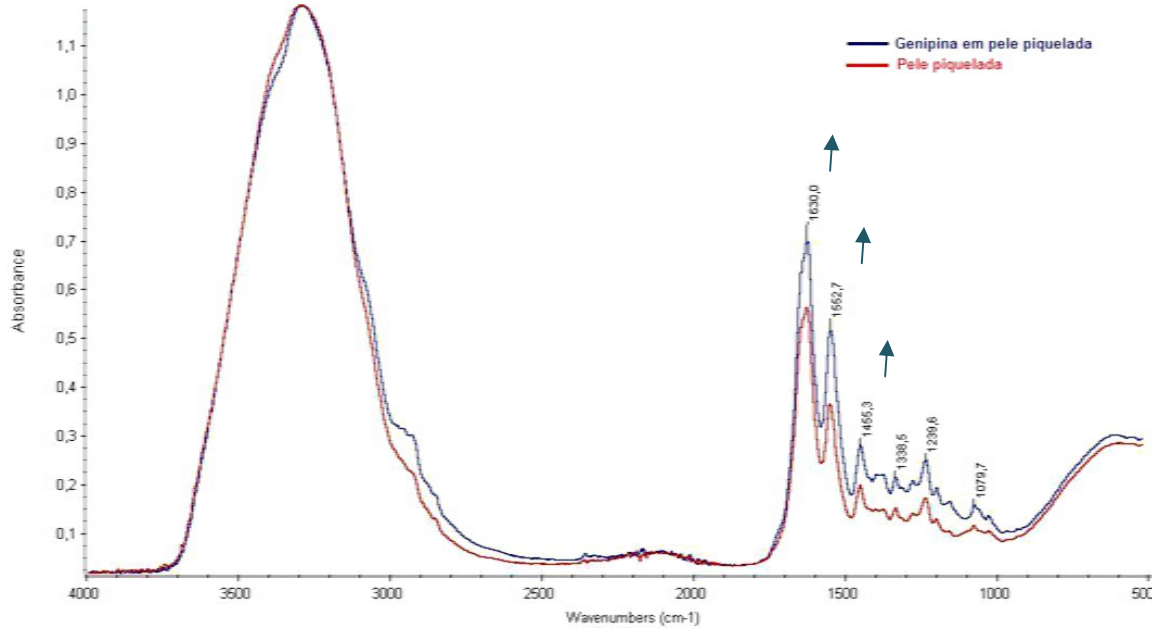
**Tabela 13** – Números de onda ( $\text{cm}^{-1}$ ) referentes aos espectros das diferentes amostras de pele estudadas

Grupos funcionais		Amostras	Peles naturais		Peles após curtume			Peles após encolhimento		
			Pele piquelada	Pele em tripa	Wet blue	Genipina (pele piquelada)	Genipina (pele em tripa)	Pele piquelada	Wet blue	Genipina (pele piquelada)
Alongamento O-H (ácidos) <sup>c)</sup>	Alongamento N-H (Amida) <sup>a);b);c)</sup>		3302,3	3313,4	3295,8	3292,6	3299,3	3283,7	3284,7	3275,9
Alongamento C-H ( $\text{CH}_3$ ) <sup>c)</sup>					2923,6			2929,0	2924,7	2928,0
Alongamento C-H ( $\text{CH}_2$ ) <sup>c)</sup>					2852,6			2859,1	2853,2	2853,8
Deformação angular N-H Amida I			1631,4	1635,7	1630,5	1630,0	1631,0	1632,1	1630,6	1634,7
Deformação angular N-H Amida II			1556,1		1549,2	1552,7	1552,3	1552,3	1549,1	1557,4
Alongamento C-N Amida II			1455,8	1410,7	1451,4	1455,3	1454,6	1456,1	1455,3	1456,0
Vibração $\text{CH}_2$ <sup>a);b)</sup>			1338,9		1335,8	1338,5		1338,1	1338,3	1338,3
Alongamento C-N (aminas)	Alongamento C-N e C-C Amida III <sup>a);b);c)</sup>		1240,2		1239,2	1239,6	1239,7	1243,1	1241,4	1241,1
			1081,4		1081,3	1079,7		1081,4	1080,5	1080,3
Alongamento C-N Amida II				872,3						

<sup>a)</sup>Com base em [55]; <sup>b)</sup>Com base em [57]; <sup>c)</sup>Com base em [58]

Para a banda correspondente ao alongamento das ligações O-H, referente aos ácidos, que surge aos  $3302,3 \text{ cm}^{-1}$ , para a pele piquelada, é visível um aumento da sua intensidade no *wet blue*. Segundo Usha *et al* e Camacho *et al* [55, 57], esta banda corresponde a alongamentos N-H da amida. Martínéz *et al.* [58] considera ambas as alterações. Estas alterações indicam algumas tensões invulgares e o enfraquecimento das ligações de hidrogénio inter-moleculares devido à torção ou alguma outra tensão estérica que esteja presente [55]. No entanto, a alta frequência da banda de amida, não pode ser usada unicamente como ferramenta de diagnóstico para a forma da tripla hélice ou torção sem estudos estruturais adicionais, como por exemplo, difracção por raio-X. O *wet blue* apresenta também um aumento nos  $2923,6 \text{ cm}^{-1}$  e nos  $2852,6 \text{ cm}^{-1}$ , referentes a alongamentos dos grupos  $\text{CH}_3$  e  $\text{CH}_2$ , respectivamente.

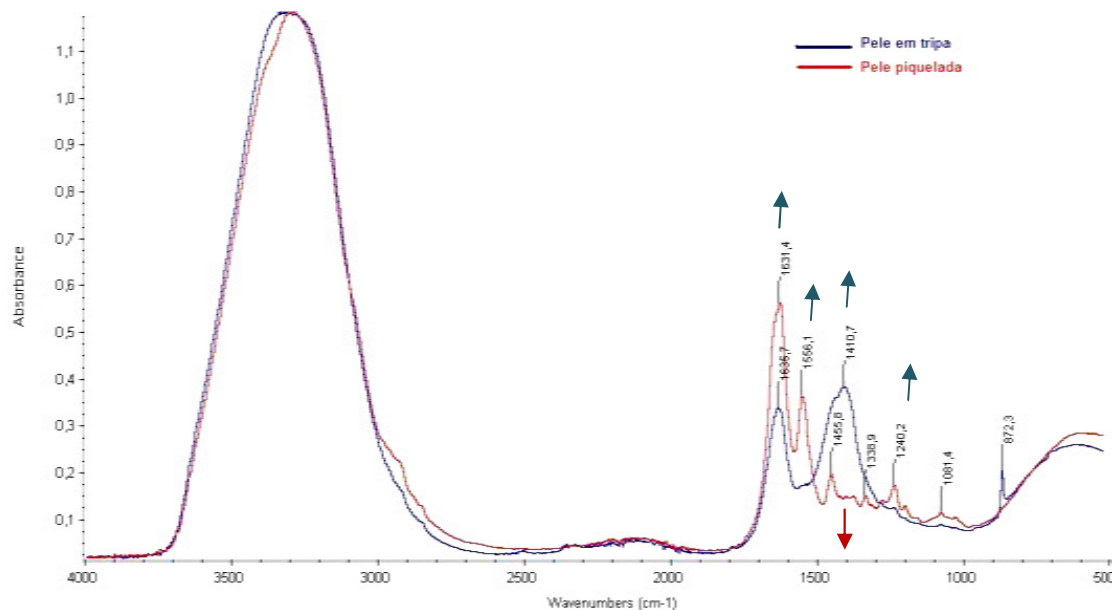
Os espectros FTIR-ATR da pele piquelada e curtida com genipina são apresentados na Figura 64. Tal como no caso anterior a intensidade da banda nos  $1630,0 \text{ cm}^{-1}$  referente à deformação angular da amida I aumenta na pele curtida com genipina, indicando também possíveis alterações conformacionais. A banda correspondente à deformação angular da amida II, nos  $1552,7 \text{ cm}^{-1}$  e da amida III, nos  $1239,6 \text{ cm}^{-1}$  também sofre um aumento na genipina.



**Figura 64** - Espectro FTIR-ATR da pele piquelada (vermelho) e curtida com genipina (azul)

A banda correspondente ao alongamento das ligações O-H e alongamentos N-H da amida, nos  $3292,6 \text{ cm}^{-1}$ , para a genipina sofre um aumento, pouco significativo. Este espectro difere sobretudo no aumento muito ténue nos picos referentes aos alongamentos  $\text{CH}_3$  e  $\text{CH}_2$ .

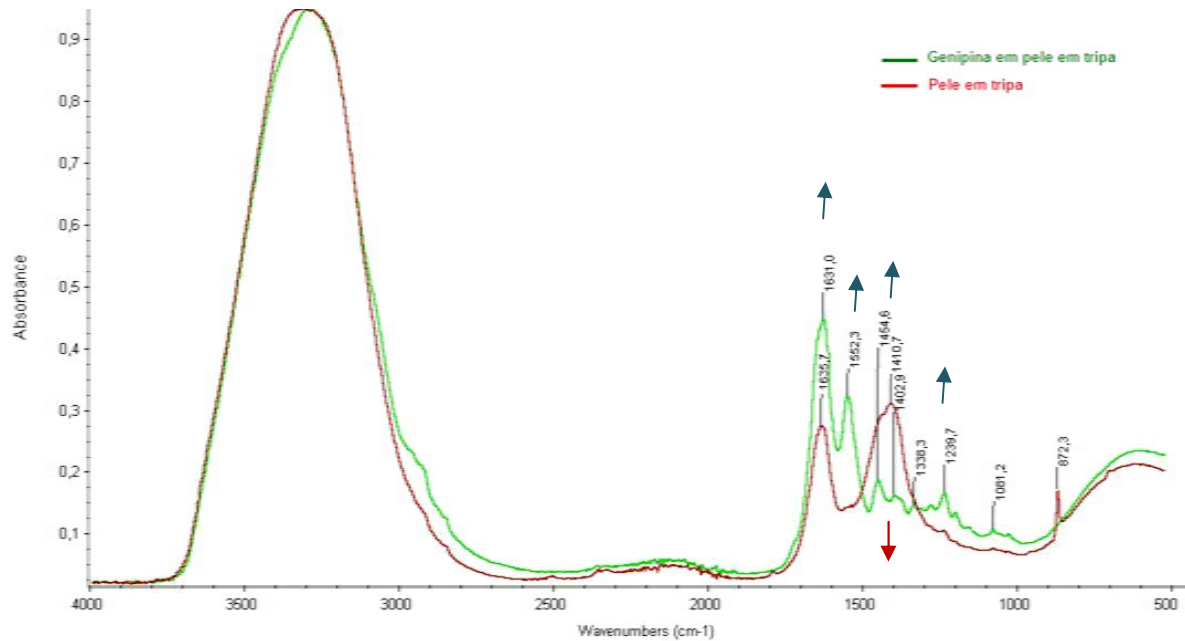
Os espectros FTIR-ATR da pele piquelada e pele em tripa são apresentados na Figura 65.



**Figura 65** - Espectro FTIR-ATR da pele piquelada (vermelho) e pele em tripa (azul)

No espectro da pele em tripa visualizam-se 2 picos médios a  $1635,7\text{cm}^{-1}$  e a  $1410,7\text{cm}^{-1}$  indicativos da amida I (deformação angular N-H) e amida II (alongamento C-N), respectivamente. Na pele piquelada há um aumento da banda a  $1631,4\text{cm}^{-1}$  com uma diminuição abrupta a  $1410\text{cm}^{-1}$ . Aos  $1240,2\text{cm}^{-1}$  há um aumento no pico correspondente à amina III.

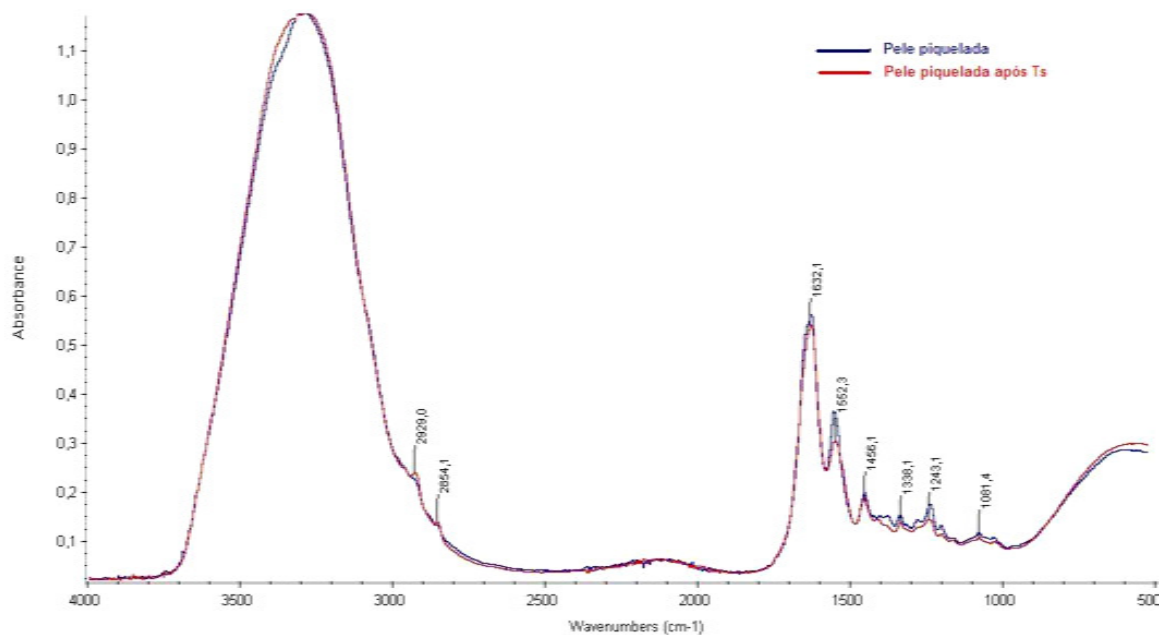
Os espectros FTIR-ATR da pele em tripa e pele em tripa curtida com genipina são apresentados na Figura 66.



**Figura 66** - Espectro FTIR-ATR da pele em tripa (vermelho) e pele em tripa curtida com genipina (verde)

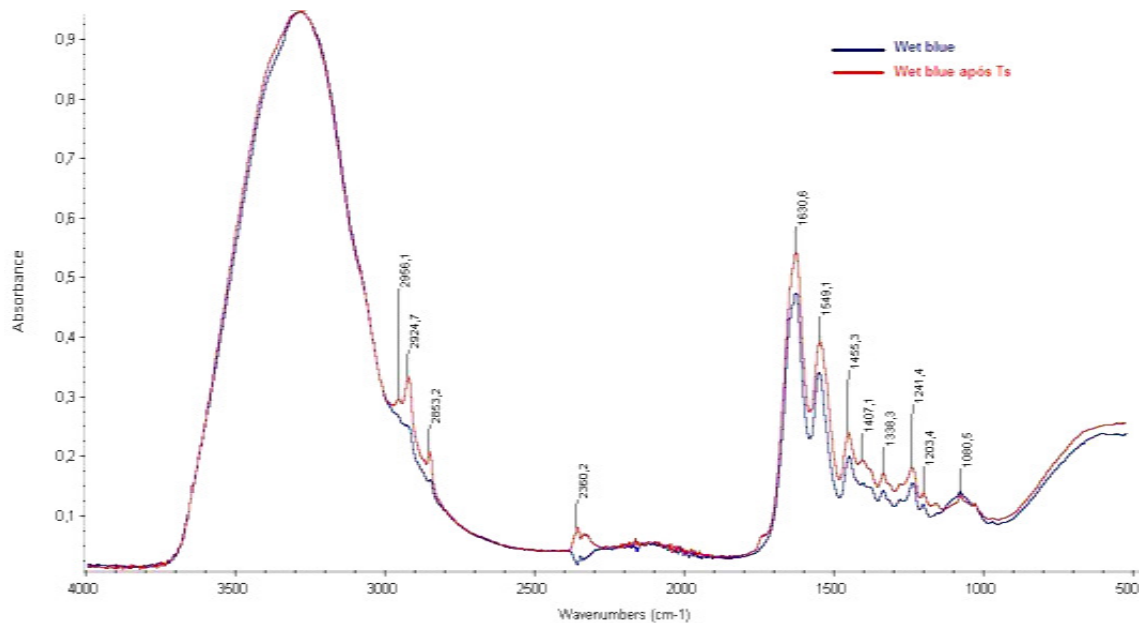
As alterações no espectro da pele em tripa para a pele em tripa curtida com genipina, assemelham-se às alterações referidas no caso anterior. No espectro da pele em tripa visualizam-se os 2 picos médios a  $1635,7\text{cm}^{-1}$  e a  $1410,7\text{cm}^{-1}$  indicativos da amida I (deformação angular N-H) e amida II (alongamento C-N), respectivamente. Na pele curtida com genipina há um aumento da banda a  $1631,0\text{cm}^{-1}$ , referente à amida I e a  $1552,3\text{cm}^{-1}$ , referente à amida II, com uma diminuição acentuada, mas no entanto menor que no caso anterior, a  $1410\text{cm}^{-1}$ . Aos  $1239,7\text{cm}^{-1}$  há um aumento no pico correspondente à amina III, mais acentuado que no caso da pele piquelada.

Os espectros FTIR-ATR apresentados nas Figura 67, Figura 68, Figura 69, mostram a pele piquelada, o *wet blue*, e a genipina, antes e depois do encolhimento.



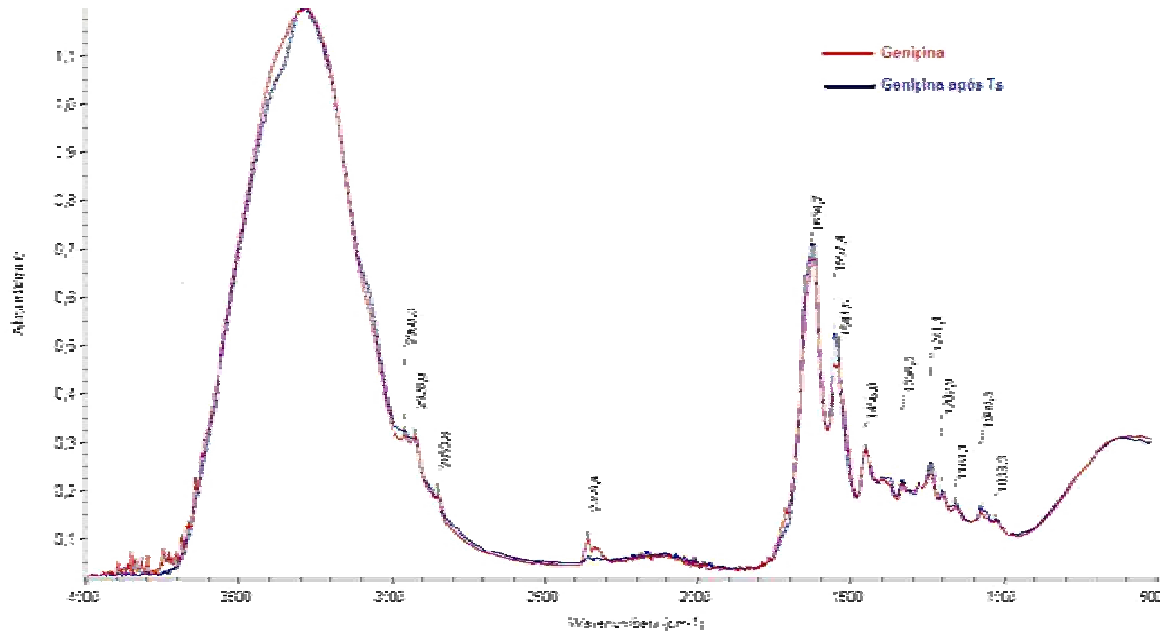
**Figura 67** - Espectro FTIR-ATR da pele piquelada (azul) e pele piquelada após Ts (vermelho)

No espectro referente à pele piquelada após Ts, há uma pequena diminuição na intensidade dos picos referentes às aminas I, II e III. Nos picos correspondentes aos alongamentos dos grupos CH<sub>3</sub> e CH<sub>2</sub> há um ligeiro aumento, a 2929,0 cm<sup>-1</sup> e 2859,1 cm<sup>-1</sup>.



**Figura 68** - Espectro FTIR-ATR do *wet blue* (azul) e do *wet blue* após Ts (vermelho)

Ao contrário do que acontece na pele piquelada, o wet blue após Ts, apresenta um aumento da intensidade de todos os picos, com maior amplitude nos picos referentes aos alongamentos do  $\text{CH}_3$  e  $\text{CH}_2$ , a  $2924,7 \text{ cm}^{-1}$  e  $2853,2 \text{ cm}^{-1}$ .



**Figura 69** - Espectro FTIR-ATR da pele curtida com genipina (vermelho) e da genipina após Ts (azul)

Tal como no wet blue, a Genipina após Ts, apresenta um aumento da intensidade de todos os picos, sendo, para a Genipina pouco significativos em todos os picos do espectro.

Todos os espectros apresentados têm em comum, com maior ou menor deslocamento, a base do espectro do colagénio, o pico a  $3330 \text{ cm}^{-1}$  (Amida, alongamento N-H), a  $1655 \text{ cm}^{-1}$  (Amida I, alongamento C=O), a  $1550 \text{ cm}^{-1}$  (Amida II, deformação angular N-H) e a  $1250 \text{ cm}^{-1}$  (Amida III, deformação C-N e C-C combinadas). Com exceção da pele em tripa, que não apresenta picos referentes a amidas II e amidas III.



## 4. CONCLUSÕES E SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS

### 4.1. CONCLUSÕES

Foi concretizado o desenvolvimento de um processo de curtume livre de crómio. No processo de curtume com genipina foi conseguida uma  $T_s > 80^\circ\text{C}$ , conferindo à pele uma estabilidade hidrotérmica que permite a sua utilização na indústria. A utilização da genipina origina efluentes menos poluentes (não é tóxico), resíduos sólidos menos perigosos com eliminação mais facilitada, além de que possibilita a eliminação de uma etapa do processo (a piquelagem) e confere uma coloração ao produto que possibilita ainda uma redução na etapa de acabamento final, sem recurso a corantes.

As vantagens da obtenção de um *wet white* em relação ao *wet blue* são várias: a sua cor branca, que possibilita a aplicação de qualquer tipo de acabamento; os resíduos produzidos são mais fáceis de eliminar pela baixa toxicidade; é um produto totalmente orgânico. Neste trabalho foi obtido um *wet white*, pela combinação de dois agentes, o gluteraldeído e o tanino sintético, o produto já apresenta aplicabilidade industrial, com interesse comercial tendo já iniciado a produção à escala piloto de couros curtidos com este processo. A utilização deste processo permitiu o rebaixamento da pele sem risco de desnaturação da pele, isto é, foi conseguida a estabilidade hidrotérmica da pele necessária.

No que diz respeito aos restantes processos alternativos apresentados, todos mostram aptidão para a sua utilização como agentes de curtume, no entanto, quer em processos simples, quer em processos mistos, é necessária a sua optimização. Todos os processos alternativos desenvolvidos podem ser propostos para aplicação em pré-curtume, ou seja, de forma a reduzir a quantidade e o impacto do curtume tradicional, além de que, permite a aplicação de qualquer curtume posterior, vegetal, sintético ou outro.

A reacção em torno do processo de curtume pode ser complexa ao nível molecular, de tal forma que não existe um modelo claro do seu efeito na estabilidade hidrotérmica. Mas pode afirmar-se que:

- (i) É possível a obtenção de pele com boas características com agentes de curtume alternativos ao crómio;
- (ii) A elevada  $T_s$  é atingida quer pelos efeitos do crómio (III), quer por outros agentes de curtume alternativos, nomeadamente, a genipina, mimosa, quebracho, gluteraldeído, silicatos, tanino sintético, bem como pela combinação de alguns agentes num único processo, os curtumes mistos;
- (iii) Pode relacionar-se a variação da entalpia com a estabilidade hidrotérmica da pele;
- (iv) Com os processos de curtume verifica-se o aumento da  $T_s$  e da entalpia, este aumento pode ser atribuído a um maior número de *cross-links* associados às ligações entre os agentes de curtume e o colagénio;
  - (v) A análise dos espectros FTIR-ATR permitem identificar alterações na estrutura da pele, quer na sequência do processo de curtume, quer após o encolhimento da pele. No entanto, esta análise não pode ser usada unicamente como ferramenta de diagnóstico para determinar a forma da tripla hélice ou torção sem estudos estruturais adicionais, como por exemplo, por difracção por raio-X;

## 4.2. SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS

- A optimização do processo de curtume com genipina:
  - usar um auxiliar, de forma a diminuir a reactividade da pele e permitir uma melhor penetração do agente na pele;
  - aumentar os tempos de sonificação;
  - estudar outras concentrações de SDS;
  - testar um curtume misto;
- A optimização do processo de curtume com silicatos usando compostos com menor peso molecular;
- Curtumes mistos alternativos;
- Recurso a técnicas como o raio-X e microscopia (SEM) para estudo mais pormenorizado das alterações da estrutura da pele.

## 5. BIBLIOGRAFIA

1. CNN. *Homo heidelbergensis and the Neanderthals*. 2008 [cited 05-11-2008]; Available from: [http://www.cnnerrors.com/res/homo\\_neanderthalensis\\_img1.jpg](http://www.cnnerrors.com/res/homo_neanderthalensis_img1.jpg).
2. SINTEF. *Fourier Transform InfraRed spectrometer (FT-IR)*. 2005 [cited 20-11-2008]; Available from: <http://www.sintef.no/Home/Materials-and-Chemistry/Synthesis-and-Properties/Polymer-Chemistry/Fourier-Transform-InfraRed-spectrometer-FT-IR/>.
3. INETI, *Guia Técnico - Sector dos curtumes*. 2000, Instituto Nacional de Engenharia e Tecnologia Industrial Lisboa. p. 110.
4. Covington, A.D., *Modern tanning chemistry*. Chemical Society Reviews, 1997. **26**(2): p. 111-126.
5. Lanning, D. *The Manufacture of Leather - part 1. Skin Deep* 1996 [cited 26-10-2008]; Available from: <http://www.hewit.com/sd1-leat.htm>.
6. J. H. Sharphouse, B.S., *Leather Technician's Handbook*. 1 ed, ed. 1. 1971, London: Leather Producers' Association. 349.
7. BLC. *All about leather*. 2002 [cited 25-10-2008]; Available from: <http://www.all-about-leather.co.uk/history.htm>.
8. Marion Kite, R.T., *Conservation of Leather and Related Materials: And Related Materials*. 2005: Butterworth-Heinemann. 340.
9. Priebe, G.P.d.S., *Análise a composição da pele/couro em função das etapas do seu processamento em curtumes*, in *Engenharia Química*. 2005, Universidade Federal do Rio Grande do Sul: Rio Grande do Sul. p. 60.
10. B. R. Mann, M.M.M., *The Chemistry of Leather Industry in Chemical Processes in New Zealand*. 1998.
11. Sebrae. *Perfil setorial - Couro*. 2005 [cited 14-11-2008]; Available from: [http://www.sebraemg.com.br/arquivos/Coopere\\_para\\_crescer/geor/SIS/EstudosSetoriais/arquivos/PERFIL%20SETORIAL%20-%20Couro.pdf](http://www.sebraemg.com.br/arquivos/Coopere_para_crescer/geor/SIS/EstudosSetoriais/arquivos/PERFIL%20SETORIAL%20-%20Couro.pdf).
12. Pacheco, J.W.F., *Curtumes*. 2005, CETESB - Companhia de Tecnologia de Saneamento Ambiental: São Paulo, Brasil. p. 77.
13. Thanikaivelan, P., et al., *Progress and recent trends in biotechnological methods for leather processing*. Trends in Biotechnology, 2004. **22**(4): p. 181-188.
14. Itaúna, C. 2008 [cited 16-11-2008]; Available from: <http://www.cil.com.br/links/processos/completo.html>.

15. McLean, W. *The Manufacture of Leather - part 3. Skin Deep* 1997 [cited 26-10-2008]; Available from: <http://www.hewit.com/sd3-lead.htm>.
16. Fathima, N.N., et al., *Effect of UV irradiation on stabilized collagen: Role of chromium(III)*. Colloids and Surfaces B-Biointerfaces, 2008. **62**(1): p. 11-16.
17. Covington\*, A.D., et al., *Extended X-ray absorption fine structure studies of the role of chromium in leather tanning*. Polyhedron, 2001. **20**(5): p. 461-466.
18. Covington, A.D., *Modern tanning chemistry*. Chemical Society Reviews, 1997: p. 15.
19. Fathima, N.N., et al., *Effect of zirconium(IV) complexes on the thermal and enzymatic stability of type I collagen*. Journal of Inorganic Biochemistry, 2003. **95**(1): p. 47-54.
20. Holmes, J.M., *Reactive chelators: Improving the performance of tanning metals*. Journal of the Society of Leather Technologists and Chemists, 1996. **80**(5): p. 133-135.
21. Sundarajan, A., et al., *Studies on tanning with zirconium oxychloride: Part I standardization of tanning process*. Journal of the American Leather Chemists Association, 2003. **98**(3): p. 101-106.
22. K. H. Munz, H.E., B. Naviglio, M. Tomaselli, G. Moog, *Fiber stabilization with wasserglass*, in *The Leather Manufacturer*. 2000. p. 11-15.
23. Munz, K.H. *Silicates for raw hide curing*. in *102nd Annual Meeting of the American-Leather-Chemists-Association*. 2007. Milwaukee, WI: Amer Leather Chemists Assn.
24. Saravanabhan, S., et al., *Sodium metasilicate based fiber opening for greener leather processing*. Environmental Science & Technology, 2008. **42**(5): p. 1731-1739.
25. Fan, H.J., et al., *Tanning characteristics and tanning mechanism of nano-sio(2)*. Journal of the Society of Leather Technologists and Chemists, 2004. **88**(4): p. 139-142.
26. Fan, H.J., et al., *Characteristics of leather tanned with nano-SIO2*. Journal of the American Leather Chemists Association, 2005. **100**(1): p. 22-28.
27. Tambi, L., et al., *Hide tanning with modified natural tannins*. Journal of Applied Polymer Science, 2008. **108**(3): p. 1797-1809.
28. Vaandering, B. *Genipin*. 2006 [cited 2008 19-02-2008]; Available from: [http://www.wou.edu/las/physci/ch350/Projects\\_2006/Vaandering/Genipin.htm](http://www.wou.edu/las/physci/ch350/Projects_2006/Vaandering/Genipin.htm).
29. Fujikawa, S., S. Nakamura, and K. Koga, *Genipin, a New Type of Protein Crosslinking Reagent from Gardenia Fruits*. Agricultural and Biological Chemistry, 1988. **52**(3): p. 869-870.
30. Huang, L.L.H., et al., *Biocompatibility study of a biological tissue fixed with a naturally occurring crosslinking reagent*. Journal of Biomedical Materials Research, 1998. **42**(4): p. 568-576.

31. Zhu, A.P., et al., *Interactions between N-succinyl-chitosan and bovine serum albumin*. Carbohydrate Polymers, 2007. **69**(2): p. 363-370.
32. Butler, M.F., Y.F. Ng, and P.D.A. Pudney, *Mechanism and kinetics of the crosslinking reaction between biopolymers containing primary amine groups and genipin*. Journal of Polymer Science Part a-Polymer Chemistry, 2003. **41**(24): p. 3941-3953.
33. Nickerson, M.T., et al., *Kinetic and mechanistic considerations in the gelation of genipin-crosslinked gelatin*. International Journal of Biological Macromolecules, 2006. **39**(4-5): p. 298-302.
34. Bigi, A., et al., *Stabilization of gelatin films by crosslinking with genipin*. Biomaterials, 2002. **23**(24): p. 4827-4832.
35. Ding, K., M.M. Taylor, and E.M. Brown, *Effect of genipin on the thermal stability of hide powder*. Journal of the American Leather Chemists Association, 2006. **101**(10): p. 362-367.
36. Liang, H.C., et al., *Crosslinking structures of gelatin hydrogels crosslinked with genipin or a water-soluble carbodiimide*. Journal of Applied Polymer Science, 2004. **91**(6): p. 4017-4026.
37. Fathima, N.N., et al., *Interaction of aldehydes with collagen: effect on thermal, enzymatic and conformational stability*. International Journal of Biological Macromolecules, 2004. **34**(4): p. 241-247.
38. Chahine, C. *Changes in hydrothermal stability of leather and parchment with deterioration: a DSC study*. in *Meeting on Methods in the Analysis of the Deterioration of Collagen Based historical Materials in Relation to Conservation and Storage*. 2000. Copenhagen, Denmark: Elsevier Science Bv.
39. Eric F. Hansen and S.N. Lee, *The Effects of Relative Humidity on Some Physical Properties of Modern Vellum: Implications for the Optimum Relative Humidity for the Display and Storage of Parchment*, D.o. collagen, Editor. 1991, The American Institute for Conservation: Los Angeles.
40. Komanowsky, M., *Thermodynamic Analysis of Thermal-Denaturation of Hide and Leather*. Journal of the American Leather Chemists Association, 1992. **87**(2): p. 52-70.
41. Komanowsky, M., *Thermal-Stability of Hide and Leather at Different Moisture Contents*. Journal of the American Leather Chemists Association, 1991. **86**(8): p. 269-280.
42. Larsen, R., M. Vest, and K. Nielsen, *Determination of Hydrothermal Stability (Shrinkage Temperature) of Historical Leather by the Micro Hot Table Technique*. Journal of the Society of Leather Technologists and Chemists, 1993. **77**(5): p. 151-156.
43. Mantysalo, E. and A. Mantysalo, *Computer Measurement of the Shrinkage Temperature of Leather Samples*. Journal of the American Leather Chemists Association, 1990. **85**(5): p. 142-149.

44. Odlyha, M., et al., *Characterisation of leather samples by non-invasive dielectric and thermomechanical techniques*. Journal of Thermal Analysis and Calorimetry, 2000. **59**(1-2): p. 587-600.
45. Maria Helena Casimiro, J.P.L., M. Helena Gil, Carlos A. Nieto de Castro, *Análise Calorimétrica aplicada a polímeros biológicos*, in *Boletim SPQ*. 2006. p. 29-35.
46. Bajza, Z., J. Posaric, and N. Sugnetic, *Application of FT-infrared spectroscopy to the study of structural changes of leather during tannery processing*. Journal of the Society of Leather Technologists and Chemists, 1997. **81**(6): p. 219-223.
47. Luz, E.R.d., *Predição de propriedades de gasolinas usando espectroscopia FTIR e regressão por mínimos quadrados parciais*, in *Química*. 2003, Pontifícia Universidade Católica do Rio de Janeiro: Rio de Janeiro. p. 109.
48. Gallegher, W. *FTIR Analysis of protein structure*. Synthesis and Characterization of a Beta-Amyloid Fibril-forming Peptides 2005 [cited 21-11-2008]; Available from: [http://www.chem.uwec.edu/Chem455\\_S05/Pages/Manuals/FTIR\\_of\\_proteins.pdf](http://www.chem.uwec.edu/Chem455_S05/Pages/Manuals/FTIR_of_proteins.pdf).
49. David L. Nelson, M.M.C., *Lehninger - Principles of Biochemistry*. 4th ed, ed. Freeman. 2005, New York.
50. Byler, D.M. and H. Susi, *Examination of the Secondary Structure of Proteins by Deconvolved Ftir Spectra*. Biopolymers, 1986. **25**(3): p. 469-487.
51. Surewicz, W.K. and H.H. Mantsch, *New Insight into Protein Secondary Structure from Resolution-Enhanced Infrared-Spectra*. Biochimica Et Biophysica Acta, 1988. **952**(2): p. 115-130.
52. Gustavson, K.H., *Hydrothermal Denaturation of Collagen*. Nature, 1960. **188**(4748): p. 419-420.
53. Domingues, V., *Estudo das interações do pindolol em soluções de dodecilsulfato de sódio. Avaliação das propriedades ácido/base e da solubilidade*. 1998, Faculdade de Farmácia da Universidade do Porto.
54. Sivakumar, V., et al., *Towards cleaner degreasing method in industries: ultrasound-assisted aqueous degreasing process in leather making*. Journal of Cleaner Production, 2009. **17**(1): p. 101-104.
55. Usha, R., et al., *Behavior of collagen films in presence of structure modifiers at solid-liquid interface*. Journal of Polymer Science Part B-Polymer Physics, 2004. **42**(21): p. 3859-3865.
56. Skoog, H., Nieman, *Principles of Instrumental Analysis*. 5th ed. 2006.
57. Camacho, N.P., et al., *FTIR microscopic imaging of collagen and proteoglycan in bovine cartilage*. Biopolymers, 2001. **62**(1): p. 1-8.
58. Velez-Pages, T. and J.M. Martin-Martinez, *Application of one-component primer to avoid the roughening of leather and increase its adhesion to polyurethane adhesive*. International Journal of Adhesion and Adhesives, 2005. **25**(4): p. 320-328.