



## Economia Circular: Valorização de resíduo e otimização de processo de recurtume e tingimento

ANA CATARINA MACIEIRA MARQUES

novembro de 2018

# **Economia Circular: Valorização de resíduo e otimização de processo de recurtume e tingimento**

Ana Catarina Macieira Marques

novembro 2018

Orientação: Professor Doutor António Alfredo Crispim

Coorientação: Engenheira Ângela Queirós

Engenheira Fátima Tavares



*Ao meu avô Narciso, com todo o meu carinho.*



## Agradecimentos

A tese de mestrado é uma longa jornada desafiadora, com muitas incertezas, alegrias e percalços pelo caminho. E a minha, não teria sido possível realizar sem o apoio e contributo de várias pessoas, às quais gostaria de expressar a minha gratidão e apreço.

Em primeiro lugar, ao **Professor Doutor António Alfredo Crispim**, para quem não há agradecimentos que cheguem. Estou grata pela preciosa ajuda na definição do objeto de estudo, pela incansável orientação, opiniões e sugestões. Também quero agradecer, a oportunidade que me deu de apresentar este trabalho numa conferência internacional na Grécia. A liberdade de ação que me permitiu, foi decisiva para que este trabalho contribuísse para o meu desenvolvimento pessoal e profissional.

Às minhas colegas do laboratório do Centro de Inovação em Engenharia e Tecnologia Industrial, **Engenheira Ângela Queirós**, **Engenheira Fátima Leão** e **Engenheira Vânia Silva**, pelos conhecimentos que me transmitiram, pela forma amiga e generosa com que sempre me incentivaram e ajudaram, e pelo estímulo após cada conversa, que me faziam “carregar baterias”, nunca esquecerei os bons momentos que partilhamos.

À minha **MÃE** e às minhas irmãs, **Sofia** e **Rita**, por serem o meu porto seguro, por me amarem incondicionalmente e manterem, durante esta jornada, uma rede de afetos à minha volta. Pelo apoio e compreensão inestimáveis, pelos diversos sacrifícios suportados e pelo constante encorajamento a fim de conquistar os meus sonhos.

Ao meu **Pedro**, pelo amor e alegria com que preenche a minha vida.

A todos, a minha eterna gratidão.



## Resumo

O setor de curtumes enfrenta atualmente grandes desafios uma vez que, a crescente conscientização ambiental tem assumido uma preponderância especial no seu desenvolvimento. A inovação, com a introdução de conceitos como a economia circular, torna-se numa premissa obrigatória na procura de um posicionamento estratégico no complexo e mutante mercado global.

O presente trabalho assenta os seus principais objetivos nestes conceitos: promover a qualidade do couro e a sustentabilidade do processo de recurtume e tingimento.

Primeiramente, foi estudado o aumento da resistência à radiação UV e ao calor do couro através do uso de protetor solar de base fenólica durante o processo de tingimento. Avaliou-se a quantidade e o tempo de atuação ótima do protetor solar em *crust* tingido com dois corantes diferentes. Constatou-se que, houve um aumento, de pelo menos, um nível na solidez à luz com o uso de 2% de protetor no *crust* tingido com Cinza Solanil R e de 6% no *crust* tingido com Rouge Sellasolide RTN.

Da mesma forma, com vista à minimização do aparecimento de rugas e vincos no couro, recorreu-se ao uso da biotecnologia. Duas enzimas, NewPro ABG e NewPro AX, foram utilizadas no processo de engorduramento de *wet-blue*, avaliando-se também a quantidade e o tempo de atuação ótima. Através dos resultados obtidos, verificou-se que a enzima NewPro ABG não surtiu qualquer efeito, contrariamente à enzima NewPro AX. Nestes ensaios, detetou-se a diminuição do aparecimento de rugas e a uniformização do tingimento com a utilização de apenas 0,2% de enzima NewProAX em duas horas de atuação. Estes resultados são similares aos obtidos pela empresa Curtumes Aveneda em peles inteiras.

Apesar destes estudos serem ainda um empreendimento pioneiro, carecendo de investigação mais pormenorizada, é um ponto de partida, sendo evidente o potencial uso do protetor solar e das enzimas na melhoria da qualidade do couro.

A outra abordagem realizada neste trabalho, teve por base o conceito de economia circular, no qual resíduos podem ser utilizados como matérias-primas nos próprios processos da indústria ou para outras indústrias.

A partir de um resíduo de gordura animal produziram-se óleos com diferentes graus de sulfatação que, foram posteriormente empregues na fase de tingimento em *crust* e também na fase de recurtume e engorduramento em *wet-blue*.

Ainda que estes óleos tenham diminuído a resistência da pele à radiação UV, interferindo com a boa performance do protetor solar no *crust*, revelaram resultados

bastante satisfatórios nos testes físico-mecânicos e ensaios de colorimetria na etapa de engorduramento em *wet-blue*.

As amostras apresentaram valores superiores aos de referência e características importantes como a firmeza de flor e o toque, destacando-se, de entre os três óleos, o fortemente sulfatado.

Reconheceu-se assim, a aplicabilidade destes produtos no processo de recurtume, engorduramento e tingimento. A solução para o alcance de uma indústria sustentável baseia-se no conceito de “resíduos zero”, que visa o reaproveitamento de resíduos como a gordura animal, e o uso de produtos “bio”, como os antioxidantes do protetor solar e enzimas.

**Palavras-chave:** Economia circular, Qualidade, Ambiente, Óleos Sulfatados, Resíduo, Protetor Solar, Enzimas, *Crust*, *Wet-Blue*.

## Abstract

The tannery sector is currently facing great challenges as the growing environmental awareness has assumed a special preponderance in its development. Innovation, with the introduction of concepts such as circular economy, becomes a mandatory premise in the search for a strategic positioning in the complex and changing global market. The present work is based on this main objectives: to promote the quality of leather and the sustainability of the retanning and dyeing process.

Firstly, it was studied the increase of resistance to UV radiation and heat through the use of phenolic-based sunscreen. The amount and the time of optimal performance in dyed crust were evaluated with two different dyes. It was found that there was an increase of at least one level in the light fastness with the use of 2% of protector in the gray crust and of 6% in the red crust.

Likewise, in order to minimize the appearance of wrinkles and creases in leather, we used biotechnology. Two enzymes, NewPro ABG and NewPro AX, were used in the wet-blue retanning process. The optimal amount and time of performance were also evaluated. Through the results obtained, it was found that the enzyme NewPro ABG did not have any effect, contrary to the enzyme NewPro AX. The results were surprising, since the decrease in the appearance of wrinkles and the uniformization of the dyeing were detected with the use of only 0.2% of enzyme in two hours of performance. These results are similar to those obtained by the company Curtumes Aveneda in whole skins.

Although these studies are still a pioneering venture, lacking a more detailed study, they evidence the potential use of sunscreen and enzymes in improving the quality of leather.

The other approach carried out in this work was based on the concept of circular economy, in which waste can be used as raw materials in industry processes or for other industries.

From an animal fat residue, oils with different degrees of sulfation were produced which were subsequently employed in crust in the dyeing phase and also in wet-blue in the retanning and fatliquoring phase.

Although these oils have reduced the skin's resistance to UV radiation, interfering with the sunscreen, which had good results tested in the crust, have also revealed quite satisfactory results in the physical-mechanical tests and colorimetric tests in wet-blue.

The samples presented higher values than those of reference and important characteristics such as flower firmness and touch, among the three oils, the strongly sulfated stands out.

It was thus recognized the applicability of these products in the retanning and greasing process. The solution for achieving a sustainable industry is based on the concept of "zero residues", which aims to reuse waste such as animal fat, and the use of "bio" products, such as sunscreen antioxidants and enzymes.

**Keywords:** Circular Economy, Quality, Environment, Sulphated Oils, Residue, Sunscreen, Enzymes, Crust, Wet-Blue.

## Índice

Agradecimentos .....	v
Resumo.....	vii
Abstract.....	ix
Índice de tabelas .....	xiii
Índice de Figuras.....	xv
Lista de abreviaturas .....	xix
1. Introdução .....	1
1.1 Objetivos da tese .....	1
1.2 Estrutura do relatório.....	2
2. Estado da Arte .....	3
2.1 A Indústria de curtumes nacional .....	3
2.2 Estado atual da tecnologia – O processo de curtume.....	4
2.3 Aumento de resistência do couro à radiação UV e à temperatura .....	8
2.4 Valorização de resíduo, engorduramento do couro .....	9
2.5 Minimização de rugas e uniformização do tingimento .....	15
3. Trabalho Experimental .....	17
3.1 Solidez à luz.....	17
3.2 Valorização da gordura animal.....	21
3.3 Minimização de rugas e uniformização do tingimento .....	27
4. Resultados E Discussão .....	31
4.1 Estudo da Solidez à luz.....	31
4.2 Valorização da gordura animal.....	36
4.3 Minimização de rugas e uniformização do tingimento .....	47
5. Conclusões e sugestões para trabalhos futuros .....	55
6. Bibliografia .....	59
Anexos .....	63



## Índice de tabelas

Tabela 2.1- Valores de referência dos testes físicos-mecânicos [25] .....	14
Tabela 2.2- Valores da massa de gordura, ácido sulfúrico e de soda cáustica para a produção de quatro óleos sulfatados. ....	23
Tabela 3.1- Ensaios efetuados no estudo de resistência do couro à radiação UV, variando o tempo de atuação do protetor, bem como, a quantidade utilizada.....	19
Tabela 4.1- Caracterização do resíduo de gordura animal de bovino. ....	37
Tabela 4.2- Quantidade de ácidos gordos presentes no resíduo de gordura animal obtido através de cromatografia gasosa.....	38
Tabela 4.3- Peles em <i>wet-blue</i> , antes e depois do processo de recurtume e engorduramento em que se utilizou diferentes quantidade de enzima NewPro AX para minimizar as rugas.....	49
Tabela 4.4- Peles em <i>wet-blue</i> , antes e depois do processo de recurtume e engorduramento em que se utilizou diferentes quantidade de enzima NewPro ABG para minimizar as rugas.....	50
Tabela 4.5- Peles em <i>wet-blue</i> , antes e depois do processo de recurtume e engorduramento em que se o tempo de atuação da enzima NewPro AX para minimizar as rugas.....	51
Tabela 4.6- Peles em <i>wet-blue</i> , antes e depois do processo de recurtume e engorduramento em que se o tempo de atuação da enzima NewPro ABG para minimizar as rugas.....	52



## Índice de Figuras

Figura 2.1- Representação esquemática da fase de Ribeira.....	5
Figura 2.2- Representação esquemática da fase do Curtume. ....	6
Figura 2.3- Representação esquemática da fase do Pós-Curtume e Acabamentos.....	7
Figura 2.4- Ilustração das consequências sofridas pelo couro aquando da exposição excessiva à radiação solar [15].....	8
Figura 2.5- Modelo esquemático do processo de engorduramento e parâmetros influenciáveis. Adaptado de Science of Leather.[21].....	10
Figura 2.6- Esquema do processo Salting-Out [22].....	11
Figura 2.7- Forma e dimensão de três provetes possíveis para a determinação da resistência à tração e a percentagem de alongamento segundo IUP6. [23].....	13
Figura 2.8- Lastómetro: Secção transversal da cabeça de fixação com uma amostra em posição de ensaio e submetida a uma leve distensão. Referencia IUP9. [23].....	13
Figura 2.9- Representação do espaço de cor CIELab. Adaptado [30].....	14
Figura 2.10- Representação dos constituintes da derme, colagénio, fibroblastos e elastina [36]. ....	16
Figura 3.1- Crust produzido a partir de pele de bovino.....	17
Figura 3.2- Protetor solar UV <i>Aquisorb AF20PS</i> , utilizado para o aumento da resistência à radiação solar do couro .....	17
Figura 3.3 -Processo I- Processo de tingimento da pele em crust com adição de protetor UV com base fenólica. ....	18
Figura 3.4- Processo II- Processo de adição do protetor UV com base fenólica após a etapa de tingimento da pele em crust. ....	19
Figura 3.5- Equipamento utilizado na medição da solidez à luz [40]. ....	20
Figura 3.6- Resíduo de gordura animal, a temperatura ambiente (a) e à temperatura de 53°C (b). ....	21

Figura 3.7-Processo esquemático das etapas do processo de sulfatação e o aspeto característico da gordura animal em cada uma das etapas. ....	23
Figura 3.8- Wet-blue produzido a partir de pele de bovino. ....	24
Figura 3.9- Equipamento utilizado em escala laboratorial para o tratamento das peles, designado de fulões. (Mathis) .....	25
Figura 3.10- Processo padrão de recurtume, tingimento e engorduramento em wet-blue. ....	26
Figura 3.11- Pele em wet-Blue com irregularidade e rugas.....	27
Figura 3.12- Escala qualitativa utilizada para classificação de rugas em peles Wet-Blue. ....	28
Figura 3.13- Processo padrão de recurtume, tingimento e engorduramento em wet-blue com introdução das enzimas New Pro AX ou ABG.....	29
Figura 4.1- Crust cinzento e rouge com diferentes concentrações de protetor solar Protetor solar UV <i>Aquisorb AF20PS</i> adicionado segundo o processo I. ....	31
Figura 4.2- Técnica do corte atravessado realizado durante o Processo I de tingimento, no lado esquerdo observa-se a técnica aplicada a crust cinzento e no lado direito aplicado a crust rouge.....	32
Figura 4.3- Análise da solidez à luz em crust cinzento e rouge com adição de protetor UV <i>Aquisorb AF20PS</i> em diferentes concentrações, pelo Processo I.....	33
Figura 4.4- Solidez à luz exibida pelo crust cinzento com o uso de 3% e 6% de <i>Aquisorb AF20PS</i> , adicionado conforme o processo II, variando-se o tempo de atuação do protetor, 30 minutos e 60 minutos.....	34
Figura 4.5- Solidez à luz exibida pelo crust cinzento com o uso de 3% e 6% de <i>Aquisorb AF20PS</i> , adicionado conforme o processo II, variando-se o tempo de atuação do protetor, 30 minutos e 60 minutos.....	35
Figura 4.6- Técnica do corte atravessado realizado durante o Processo II de tingimento, no lado esquerdo observa-se a técnica aplicada a crust cinzento e no lado direito aplicado a crust rouge.....	36

Figura 4.7- Biodiesel obtido da gordura animal, para quantificação de ácidos gordos por cromatografia gasosa. ....	38
Figura 4.8- Esquema ilustrativo da obtenção de quatro gorduras sulfatadas a partir de resíduo de gordura animal, à esquerda são apresentadas as quantidades de reagentes utilizadas em cada uma das gorduras e à direita o aspeto final após a etapa de Salting-out.....	39
Figura 4.9- Solidez à luz de crust cinzento pelo processo I. Para este ensaio foi utilizado durante o processo de tingimento 3% de protetor solar <i>Aquisorb AF20PS</i> e avaliada a influência de três gorduras com diferentes graus de sulfatação.....	41
Figura 4.10- Solidez à luz de crust cinzento pelo processo II. Para este ensaio foi utilizado durante o processo de tingimento 3% de protetor solar <i>Aquisorb AF20PS</i> e avaliada a influência de três gorduras com diferentes graus de sulfatação.....	41
Figura 4.11- Carga média de rotura da pele engordurada com óleos em diferentes graus de sulfatação. ....	43
Figura 4.12- Alongamento na rotura de flor em peles engorduradas com óleos em diferentes graus de sulfatação. ....	44
Figura 4.13- Alongamento na rotura de flor em peles engorduradas com óleos em diferentes graus de sulfatação.....	45
Figura 4.14- Ensaio colorimétrico, avaliação da luminosidade ( $L^*$ ) das amostras de wet-blue engorduradas com óleos em diferentes graus de sulfatação. Valores de $L^*$ positivos indicam cor clara e negativos indicam cor escura. ....	46
Figura 4.15- Ensaio colorimétrico, avaliação do parâmetro colorimétrico $a^*$ das amostras de wet-blue engorduradas com óleos em diferentes graus de sulfatação. Valores de $a^*$ positivos indicam cor vermelha negativos indicam cor verde.....	46
Figura 4.16- Ensaio colorimétrico, avaliação do parâmetro colorimétrico $b^*$ das amostras de wet-blue engorduradas com óleos em diferentes graus de sulfatação. Valores de $b^*$ positivos indicam cor amarela negativos indicam cor azul. ....	47



## Lista de abreviaturas

a – Coordenada de cor (sistema CIELab)

b – Coordenada de cor (Sistema CIELab)

C – Concentração (mol/L)

CIETI – Centro de Inovação em Engenharia e Tecnologia Industrial

CTIC – Centro Tecnológico das Indústrias do Couro

H – Teor de humidade (%)

I.A. – Índice de Acidez (mgNaOH/g amostra)

I.S – Índice de saponificação

L – Luminosidade (sistema CIELaB)

m – Massa (g)

R.H – Rebaixamento da pele (mm)

t – Tempo (h)

T – Temperatura (°C)

V – Volume (mL)

x – Matéria Seca (%)

$\Delta$  – Delta- Significa variação/diferença



## **1. Introdução**

Nos últimos anos, tem existido uma crescente consciencialização da necessidade de implementar medidas preventivas e corretivas em todos os ramos da atividade industrial de forma a diminuir os problemas ambientais e energéticos [1].

A eficiência na gestão de materiais tem vantagens ao nível da redução de custos e da proteção ambiental, por via da otimização do consumo. A solução para a prossecução de uma indústria sustentável assenta nos conceitos de economia circular e “resíduos zero”, que visam a reutilização e aproveitamento de subprodutos levando a que a produção possa ser feita em circuito fechado [2].

O aproveitamento dos subprodutos pela própria indústria ou como matéria-prima para outras indústrias apresenta como principais vantagens a redução de custos com a aquisição de matérias e a eliminação da acumulação de resíduos poluentes. Para potenciar esta solução é necessário desenvolver projetos de investigação que permitam identificar possíveis simbioses industriais que assegurem o aproveitamento de subprodutos e resíduos por indústrias [3].

Na indústria de curtumes existe, atualmente, uma crescente procura pelo desenvolvimento de estratégias económicas, tecnológicas e ambientais com o objetivo não só de otimizar o processo de produção de couro obtendo-se um produto final de melhor qualidade, mas também de promover uma nova abordagem à gestão dos resíduos enquanto recursos [4].

Assim sendo, entendeu-se realizar este trabalho “Economia Circular: Valorização de resíduo e otimização de processo de recurtume e tingimento” no âmbito da unidade curricular Dissertação/Estágio do Mestrado de Engenharia Química – Ramo de Energia.

### **1.1 Objetivos da tese**

A presente dissertação tem dois grandes objetivos, o primeiro objetivo debruça-se na otimização do processo de produção do couro durante a etapa de tingimento, de forma a obter um produto final de melhor qualidade. Uma das importantes características que se pretende é a resistência à influência da luz e do calor. Para prevenir os danos causados pela radiação estudar-se-á um aditivo funcional aplicado na superfície do couro durante o seu processamento. O uso de um protetor solar que seja possível de ser utilizado de forma simples e fácil, económico e acessível para consumo [5]. Outra das características inerentes à boa qualidade do couro prende-se com a obtenção de uma superfície regular sem o aparecimento de rugas no produto

final. O uso de enzimas é uma possível abordagem para atenuar as irregularidades facilitando o estiramento e alisamento das peles [6].

O segundo objetivo compreende o estudo de um resíduo proveniente da empresa Luís Leal e Filhos como possível matéria-prima na indústria do couro. O resíduo em questão é uma gordura animal, passível de ser utilizada na etapa de engorduramento como lubrificante conferindo maciez entre outras propriedades ao couro.

## **1.2 Estrutura do relatório**

O estado da arte nesta dissertação estará dividido em quatro subcapítulos que permitem uma melhor compreensão do trabalho a ser desenvolvido.

No primeiro subcapítulo, apresenta-se um breve enquadramento acerca da indústria de curtumes a nível nacional e as etapas do seu processamento. No segundo subcapítulo descreve-se as potencialidades do uso de protetor solar com base polifenólica na etapa de tingimento do couro, apresentando, de forma abrangente, as modificações desejáveis que contrariam os danos causados pela radiação UV. O terceiro subcapítulo consiste numa introdução mais aprofundada acerca da etapa de engorduramento e da utilização de um resíduo de gordura animal como *fatliquor* de couro. E por fim, no quarto subcapítulo, numa revisão bibliográfica acerca do processo de atenuação do aparecimento de irregularidades na superfície do couro através do uso de enzimas. Será descrito como este processo se desenvolve, os objetivos que se pretendem alcançar e as limitações existentes.

Seguidamente, será descrita a metodologia utilizada para o estudo dos diferentes objetivos e no quarto capítulo estão expostos os resultados obtidos e a respetiva análise e discussão.

As conclusões retiradas e a importância do presente trabalho encontram-se no quinto capítulo, bem como algumas sugestões para trabalhos futuros com o intuito de preencher algumas lacunas e responder a questões que este trabalho, por ventura, não conseguiu responder.

Em suma, a dissertação focará o desenvolvimento de investigação na otimização do processo de curtume para a obtenção de um couro de melhor qualidade (este deverá ser resistente à radiação UV e apresentar uma superfície lisa e regular) e passará também pela aplicação do conceito de economia circular e indústria sustentável através da valorização de um resíduo proveniente da indústria de processamento de carne.

## 2. Estado da Arte

### 2.1 A Indústria de curtumes nacional

A indústria dos curtumes é das mais antigas do país, a sua história tem cerca de 230 anos na região de Lisboa e Vale do Tejo, sendo o primeiro alvará para curtimenta na vila de Alcanena datado de 1786. Devido ao clima e geografia, é nesta região que existem mais unidades de curtumes no país encontrando-se cerca de 85% do número total de empresas do sector [7]. As restantes estão dispersas pela cidade do Porto, Guimarães e Seia. No entanto, os curtumes nasceram verdadeiramente enquanto indústria em Portugal em meados do século XIX em resultado do advento da revolução industrial, nascida na Inglaterra, e que progressivamente se foi estendendo ao resto da Europa. A manufatura artesanal vai dando lugar à mecanização, multiplicando o rendimento do trabalho e aumentando a produção global [8].

Atualmente, Portugal exporta cerca de 150 milhões de euros de pele em malas, carteiras e cintos, sendo o sector do calçado responsável, em 2015, por um volume de negócio de 1,865 mil milhões de euros em exportações. Em 2016, a produção da indústria do calçado atingiu a venda de 82 milhões de pares, sendo que destes quase 80% são em couro [9].

Deste modo, a indústria dos curtumes está vocacionada particularmente para a transformação de peles de bovino adultos para a indústria de calçado e a restante produção abrange o fabrico de peles para mobiliário, indústria automóvel, vestuário, solas, marroquinaria entre outros. No entanto, apesar destes valores aparentemente animadores, Portugal enfrenta uma grande dificuldade neste sector. A crise do mercado consumidor e também a concorrência dos produtos oriundos de Espanha e Itália tem provocado um decréscimo acentuado no crescimento da indústria. Tem-se constatado também a importação de peles para Portugal de países ditos menos desenvolvidos (Brasil, Índia e Paquistão), pelo facto de a mão-de-obra ser mais barata e de os encargos a nível social e ambiental não serem tão rígidos [7].

Por conseguinte, assiste-se nos dias de hoje, a uma procura incessante para reverter esta situação. Portugal dedica-se intensamente à reformulação da atividade apostando na otimização do processo, na qualidade do produto e no alcance de uma indústria sustentável. O foco de investigações e pesquisas incidem na transformação e acabamento das peles previamente curtidas em fase de *wet-blue* e *crust* para que no final se obtenha um produto com qualidade capaz de satisfazer as necessidades do mercado nacional e internacional [9].

## 2.2 Estado atual da tecnologia – O processo de curtume

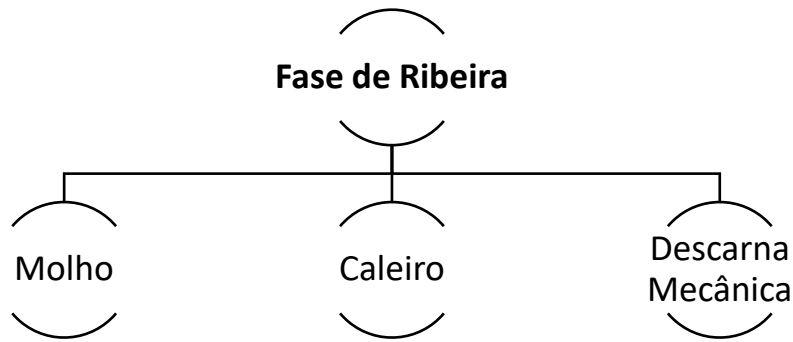
Na indústria de curtumes é produzido couro através da pele de animais, matéria-prima natural e renovável essencialmente gerada como subproduto da indústria da carne. O curtume de peles é um processo complexo que visa transformar um produto natural de forma a torná-lo imputrescível e conferir-lhe propriedades apropriadas, como sejam a resistência, maciez e textura, para utilização fabril de produtos de uso comum [10].

A pele é submetida a um processo de tratamento de forma a poder ser utilizada. O processamento envolve diferentes etapas e operações, iniciando-se com a esfolia (remoção da pele do animal). Após ser retirada, a pele é submetida a processos de conservação com sal (cloreto de sódio) até ao seu processamento, método de conservação simples e barato. Precisamente pelo facto das peles se encontrarem na forma salgada, quando são rececionadas, designam-se *wet-salted*. O processo em si divide-se, essencialmente em três fases: Ribeira, Curtume e Pós Curtume e Acabamentos.

- Fase de Ribeira:

A primeira fase designa-se de Ribeira, nesta fase a pele é submetida a vários processos físico-químicos, molho e caleiro, e também a operações mecânicas, com o intuito de preparar a pele para o curtume (figura 2.1). É necessário primeiramente, restabelecer o estado de hidratação da pele dissolvendo o sal da *wet-salted*. Esta primeira etapa designa-se de **etapa do molho** e é possível acelerar-se este processo através da utilização de agentes molhantes, emulsionantes ou enzimas, é também responsável por remover sujidades, como sangue, fezes e insetos.

De seguida, procede-se à **etapa de caleiro** que corresponde à remoção do pêlo. Para se realizar a depilação é necessário promover o relaxamento da estrutura fibrosa utilizando-se para isso, cal e sulfureto de sódio. Na etapa seguinte, **descarna mecânica**, pretende-se remover as gorduras aderentes à pele e do tecido subcutâneo e também as partes que não são aproveitáveis através da utilização de um rolo de lâminas. Esta fase tem como objetivo regularizar a estrutura da pele de forma a facilitar a penetração dos produtos nos processos posteriores [11].



**Figura 2.1-** Representação esquemática da fase de Ribeira.

- Fase do Curtume:

Após a fase da ribeira, seguem-se quatro etapas fundamentais que constituem a fase do curtume (figura 2.2). Esta, tem como objetivo promover a estabilidade térmica e a resistência à putrefação. A **desencalagem**, primeira etapa, elimina do interior da pele a cal e outros produtos alcalinos através de sucessivas lavagens e químicos (sulfato de amónio e bissulfito de sódio) [12]. A pele é neutralizada até a um pH, cerca de 8,0, adequado para a etapa seguinte, a purga. A **purga** é um tratamento que tem por base a utilização de enzimas, com o fim de relaxar a estrutura da pele, eliminando também restos de gordura, epiderme e pêlo.

Na etapa da **piquelagem** pretende-se evitar a imobilização precoce por precipitação do agente curtiente que irá ser adicionado na etapa seguinte. Para tal, utilizam-se banhos com cloreto de sódio também contendo ácido fórmico e sulfúrico [13]. Gera-se assim, as condições físico-químicas essenciais para uma difusão eficiente do agente curtiente.

A etapa central de todo o processo de curtimento ocorre, quando um agente, normalmente sulfato básico de crómio, é adicionado e ocorre reação com o colagénio da pele fixando-se na forma de complexo – **etapa do curtume**. Este processo realiza-se durante várias horas em fulões onde, após a penetração do sulfato básico de crómio, são adicionados agentes basificantes, como é o caso do óxido de magnésio, de forma a ajustar o pH para valores de 3,6 a 4,2 maximizando-se o rendimento de fixação do sal de crómio e prevenindo a precipitação do crómio como hidróxido [11].

Existem agentes curtientes alternativos ao crómio, podendo-se utilizar agentes provenientes de outros minerais ou cuja base seja gluteraldeídos ou taninos sintéticos. No fim da etapa de curtume, as peles curtidas com crómio designam-se de *wet-blue* denominação adquirida devido à tonalidade azul que apresentam ou *wet-white* quando outros agentes minerais são utilizados [14].

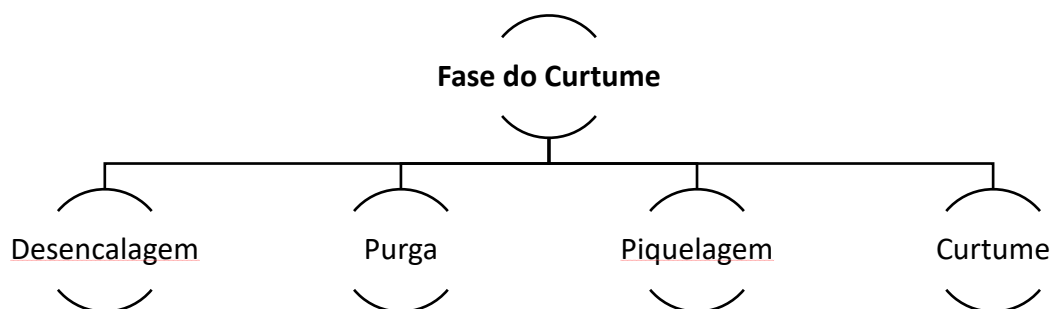


Figura 2.2- Representação esquemática da fase do Curtume.

- Fase de Pós-curtume e Acabamentos:

Antes de se obter o couro como produto final, este tem ainda que passar pela fase de pós-curtume e acabamentos. As peles são submetidas a um conjunto sequencial de processos que permitem a sua diferenciação revelando as várias opções possíveis de escolha para o fim comercial da pele obtida (figura 2.3).

A pele *wet-blue* é submetida a operações mecânicas de forma a ajustar a espessura para a pretendida através das etapas de divisão e rebaixamento. Na **divisão**, tal como o próprio nome sugere, é retirada a camada inferior da pele. No **rebaixamento**, recorrendo-se a um sistema de lâminas helicoidais, faz-se um acerto na espessura da pele por desbaste da parte interior (carnaz). Seguidamente, ocorre a **neutralização**, é necessário eliminar-se o ácido livre contido na pele e ajustar o valor do pH para que seja possível proceder-se às etapas posteriores [14].

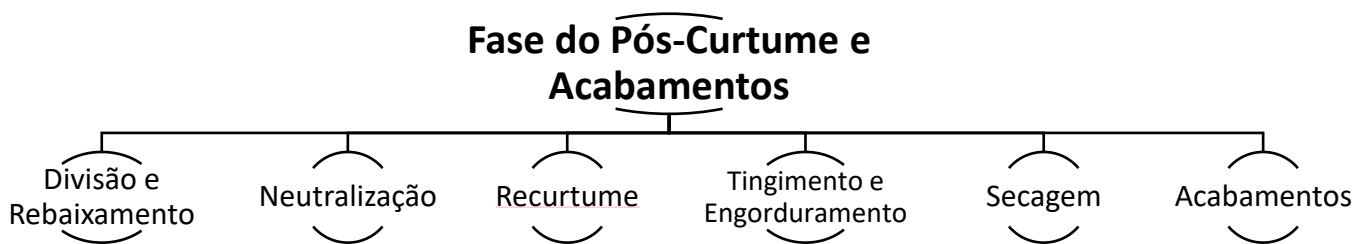
Na etapa de **recurtume** utilizam-se alguns produtos químicos como sais minerais, resinas acrílicas, extratos vegetais entre outros, para a compactação da estrutura fibrosa e também para conferir ao couro a textura e outras propriedades pretendidas em função do produto final que se deseja obter [11].

Na etapa de **tingimento**, utiliza-se corantes apropriados de modo a penetrar na pele para que não haja coloração apenas na superfície, mas também ao longo da espessura da pele. No caso de *wet-blue* utilizam-se corantes ácidos ou diretos. A etapa de **engorduramento**, é uma etapa importante com o fim de manter as fibras separadas e lubrificadas para que possam deslizar com facilidade umas nas outras e assim conferir maciez ao couro. O engorduramento permite também alterar características de

impermeabilidade à água, resistência à tração e à rutura. As gorduras utilizadas nesta etapa podem ser de base animal, vegetal ou sintética.

Após estes processos em meio aquoso, procede-se à secagem das peles. As peles são espremidas e estiradas num processo mecânico, etapa que se designa por **escorrimento e alisamento**. Na **secagem** a humidade é reduzida através do uso de uma estufa, secagem por vazio ou ao ambiente e atenuam-se também as rugas e irregularidades que o couro apresenta. Nesta fase resulta uma pele quase acabada que se denomina de *crust*. As etapas que se seguem, como é o caso do **abrandamento**, **aparação** e, quando aplicável, **lixagem** destinam-se a promover o amaciamento da pele, eliminar defeitos ainda existentes e a conferir à pele, as condições adequadas para o acabamento final [13].

Para o couro se apresentar na versão de produto final é essencial conferir determinadas características à pele como cor superficial, maciez, brilho entre outras numa etapa de acabamento, que compreende como operações mais importantes o tingimento, a prensagem e o batimento em fulão quando aplicável [11]. Por fim, a pele no seu estado final é classificada e medida para posterior comercialização.



**Figura 2.3-** Representação esquemática da fase do Pós-Curtume e Acabamentos.

### 2.3 Aumento de resistência do couro à radiação UV e à temperatura

Como já foi referido anteriormente, o couro é utilizado como matéria-prima por diversas indústrias para o fabrico de calçados e artefactos, vestuário, móveis e automobilística.

No entanto, as sucessivas exposições do couro à radiação ultravioleta (UV) e consequentemente a elevadas temperaturas fomenta a foto-degradação causando “estalamento”, perda de aparência lustrosa, perda de cor, desbotamento, oxidação e amarelamento do couro (Figura 2.4).



**Figura 2.4-** Ilustração das consequências sofridas pelo couro aquando da exposição excessiva à radiação solar [15].

Numerosos métodos e técnicas têm vindo a ser desenvolvidos para garantir a proteção de produtos de couro do estrago causado pela radiação UV. As formas físicas utilizadas comumente nas instalações de venda de couro e em automóveis, como é o caso de persianas, toldos, lonas e refletores, não são suficientes para atender aos exigentes requerimentos da indústria [16]. Não obstante, este defeito do couro derivado da exposição solar excessiva pode ser minimizado pela tecnologia de processo de curtimento e de acabamento do couro.

Uma das possíveis alternativas que se encontra atualmente em voga é o uso de protetores solares. A função do protetor é baseada na capacidade de absorver, refletir e dispersar os raios solares para além da sua utilização simples e economicamente viável e acessível.

Todas as fórmulas utilizadas no fabrico de um protetor solar têm em comum uma combinação de três categorias amplas de químicos: uma mistura ortodoxa de ingredientes, um encadernador e um inibidor de radiação.

Diversos estudos realizados com compostos polifenólicos em protetores solares têm-se revelado biologicamente relevantes na superação das consequências deletérias da radiação. O principal papel da utilização de polifenóis é a forte propriedade antioxidante que neutraliza os radicais livres impedindo que se inicie uma reação em cadeia, resultando na formação de peróxidos e produtos da sua posterior degradação.

Para além disso, melhora a estabilidade da estrutura tripla helicoidal das moléculas de colagénio, o principal constituinte do couro [17].

A degradação do tingimento pela ação da luz ocorre com o fornecimento de energia à pele, energia que faz com que as moléculas dos produtos químicos que a pele contém passem de um estado estacionário ou estável a um estado excitado ou instável. A partir deste estado excitado surgem reações fotoquímicas que provocam a destruição das moléculas.

Os antioxidantes naturais, como os polifenóis, são encontrados em muitos recursos como frutas, vegetais e recursos biológicos relevantes e, até mesmo, nos resíduos causados pelo consumo destes alimentos. Devido à sua origem natural e baixa toxicidade, os compostos fenólicos são uma ferramenta promissora na eliminação das causas e efeitos do envelhecimento e desgaste da pele [17].

Assim sendo, o presente estudo focou-se na melhoria da solidez à luz do couro recorrendo-se a um protetor solar de base fenólica que será adicionado durante o processo, na fase de tingimento.

#### **2.4 Valorização de resíduo, engorduramento do couro**

Posteriormente à etapa de tingimento, são usadas gorduras que se incorporam na estrutura do couro, influenciando as suas propriedades. No entanto, estas gorduras podem ser adicionadas também durante o tingimento quando a pele ainda tem a denominação de *wet-blue*.

É do senso comum que a etapa de engorduramento no processamento de curtimenta seja das mais importantes porque confere maciez ao couro. No entanto, esta é apenas a função secundária. A principal função desta etapa é prevenir a restrição da estrutura fibrosa durante a secagem do couro. Quando o couro é seco, a água que se encontra no meio interfibrilar é removida provocando a junção das fibras umas nas outras e, conseqüentemente, levando à existência de interações. Num caso extremo, estas reações tornam-se fortes (reações de Maillard) e para a obtenção de um couro de qualidade é necessário evitar que isto ocorra [18].

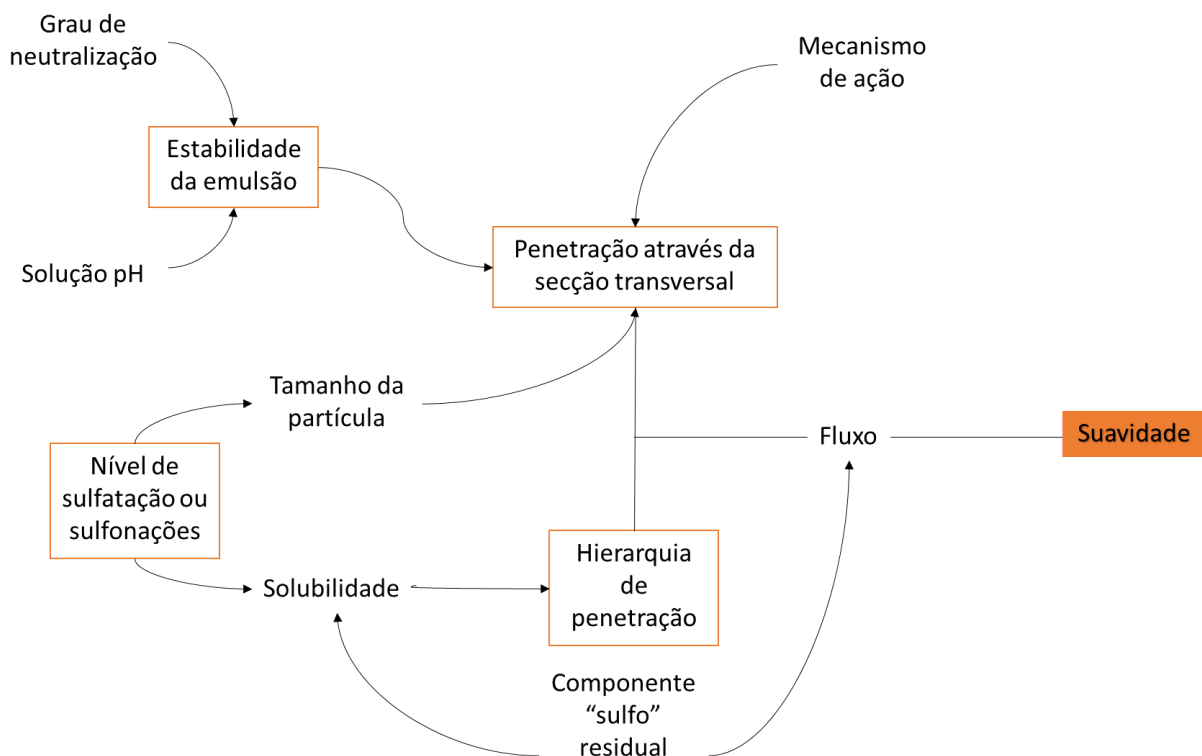
O propósito do engorduramento, é então satisfazer este critério proporcionando uma superfície em óleo. Para isso a indústria do couro utiliza óleos sulfatados ou sulfitados, cuja base é, em geral, de origem animal ou vegetal. Os óleos podem ser também sintéticos constituídos por parafinas cloradas, sulfoclorados, óleos minerais e oleofinas [19].

Para que o óleo penetre em toda a espessura do couro, é importante que este permaneça emulsionado, disperso em gotas microscópicas de tamanho e estabilidade

tais que não haja a separação prematura do óleo, o que dificultaria a sua penetração e daria apenas um toque gorduroso à superfície. Existem vários parâmetros importantes a ter em atenção durante a etapa de engorduramento [20].

- A carga do couro, a realização de uma boa neutralização, irá afetar a eficiência do engorduramento;
- A boa penetração irá depender da estabilidade das emulsões;
- A distribuição do tamanho das partículas na emulsão é variável e irá influenciar a estabilidade e a penetração;
- Os óleos sulfonados (com sulfitos) são mais estáveis que os óleos sulfatados (com sulfato);
- A maciez depende da razão entre a fração emulsificada e a fração de óleo neutralizada;
- A maciez é também dependente da viscosidade e da tensão interfacial dos óleos;
- A combinação dos óleos de origens diferentes e itens relacionados às formas de aplicação irão também afetar as propriedades obtidas no couro.

O mecanismo de engorduramento e as interações de cada parâmetro podem ser sumariadas como na figura seguinte:



**Figura 2.5-** Modelo esquemático do processo de engorduramento e parâmetros influenciáveis. Adaptado de Science of Leather.[21]

E tudo isto tem influência nas propriedades organoléticas e físicas do couro, como a maciez, a firmeza da flor, o tingimento (emulsões mais estáveis proporcionam

tingimentos mais uniformes), a absorção de água, a resistência mecânica, a biodegradabilidade, a toxicidade e também o comportamento em relação à luz e ao calor. Este último aspecto, é deveras importante para o objetivo deste estudo, pois a maioria dos agentes de engorduramento são muito sensíveis e amarelecem quando sujeitos à luz e ao calor, podendo anular o bom desempenho que se espera obter com o uso do protetor solar de base fenólica na fase de tingimento [21].

Como a gordura animal não pode ser utilizada tal e qual é necessário sulfatá-la. Para o processo de sulfatação, o óleo deve ser insaturado, com um valor mínimo de índice de iodo de 70: o valor de iodo é definido como o número de gramas de iodo absorvido por 100 gramas de óleo ou gordura.

A preparação de óleos sulfatados pode ser resumida em três passos simples:

- 1- A preparação: O ácido sulfúrico é adicionado lentamente à gordura num reator agitado. A temperatura da reação exotérmica deve ser controlada, caso contrário, o óleo pode carbonizar, causando escurecimento e os triglicerídeos podem ser hidrolisados libertando ácidos gordos livres.
- 2- O *Brine wash*: O excesso de ácidos gordos livres é removido por lavagem parcial do óleo sulfatado com salmoura, que também promove o fenómeno de *Salting-Out*. Este acontecimento, por vezes referenciado na sua designação em português como *relargagem*, é um processo pelo qual substâncias solúveis em água são excluídas na fase aquosa pela adição de sais. O resultado pode ser uma precipitação, isto é, formação de uma fase sólida, ou a separação de uma segunda fase líquida, geralmente constituída de um ou mais compostos orgânicos. O fundamento deste efeito consiste no aumento da força iónica da fase aquosa, que acarreta a diminuição da solubilidade de inúmeros compostos covalentes ou iónicos (figura 2.6).

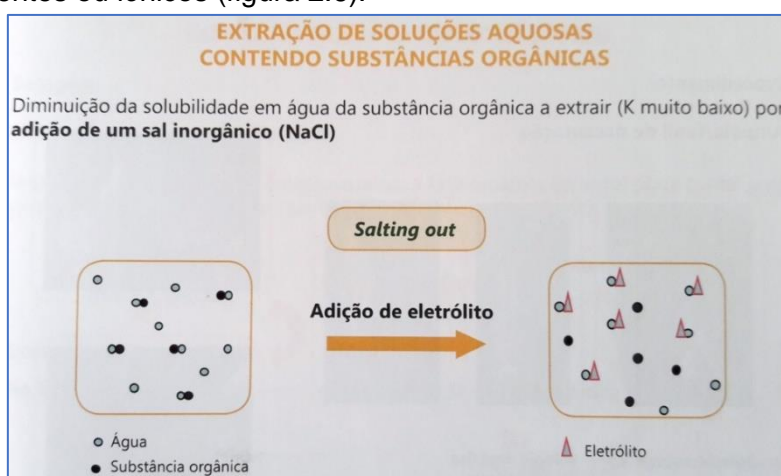


Figura 2.6- Esquema do processo Salting-Out [22].

- 3- A neutralização: Grupos de ácidos livres e ligados são neutralizados com álcalis e o ácido sulfúrico livre é convertido em sais.

O SO<sub>3</sub> combinado pode variar de 2%, considerado de baixo nível, a 3-5%, considerado de nível médio, a 6-8%, considerado alto nível: a gordura, portanto, pode ser designada de suave, moderada e fortemente sulfatada. Os óleos suavemente sulfatados apresentam baixa estabilidade da emulsão ao craqueamento por ácidos ou sais metálicos, sendo normalmente, utilizados para lubrificar as superfícies mais externas do couro de curtimenta vegetal. Os óleos moderadamente sulfatados apresentam maior estabilidade de emulsão e, portanto, um ótimo potencial de penetração. Estes, são utilizados em superfícies neutralizadas de couro curtido com crómio. Por último, os óleos fortemente sulfatados, são usados para uma penetração completa, utilizados essencialmente em couro curtido com crómio com destino à indústria do calçado e vestuário [22].

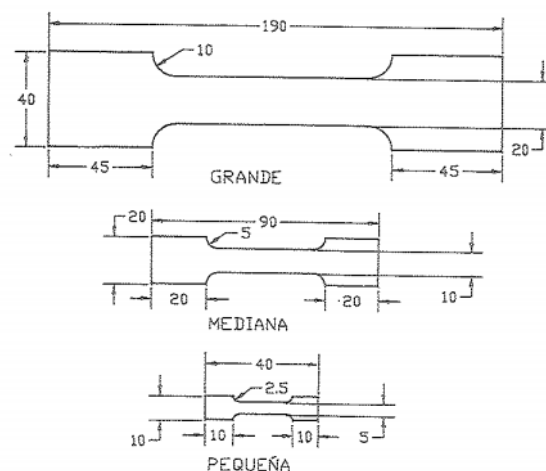
Posto isto, no presente trabalho as gorduras sulfatadas foram utilizadas no engorduramento da pele em *crust* com protetor solar de base fenólica, com o intuito de se analisar a interferência da gordura animal na solidez à luz do couro. Seguidamente, foi testado também o seu uso no engorduramento de peles *wet-blue*, tendo-se averiguado as propriedades físicas e mecânicas destas.

#### Testes físico-mecânicos

A resistência à tração é uma propriedade mecânica importante neste estudo e foi utilizada para analisar o comportamento do *wet-blue* cujo engorduramento foi feito com as gorduras sulfatadas.

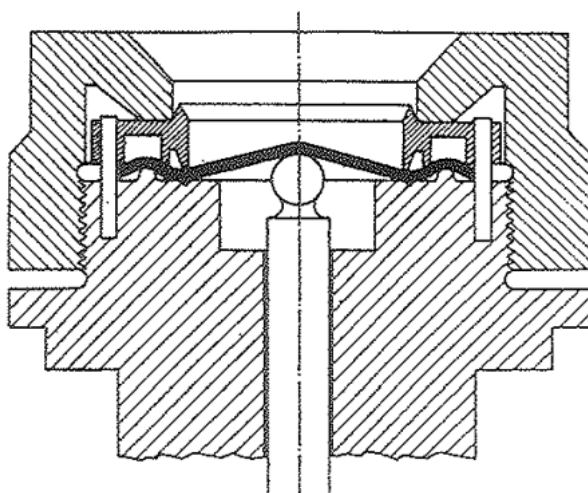
Para determinar a resistência à tração, procedeu-se segundo o método de Baumann no qual um provete, como demonstrado na figura 2.7, é fixado entre as pinças de um dinamómetro. Estas pinças separam-se a uma velocidade constante enquanto a força exercida sobre o provete é medida com uma célula de carga do instrumento. A tensão aplicada provoca a deformação imediata, que se irá alongar continuamente na direção em que é exercida a força até ao ponto de rotura. A determinação da resistência à tração é um dos ensaios mais comuns no estudo do couro, especialmente em laboratórios de investigação e desenvolvimento. Pode ser determinada no sentido longitudinal e transversal, no entanto há que ter em conta que as forças que atuam sobre o couro na sua aplicação normal produzem trações em diversas direções e não somente numa [23].

A propriedade do couro de ceder facilmente a pequenas forças, mas apresentar grande resistência diante de forças elevadas é uma das principais razões que explicam o porquê de a comodidade do calçado de couro ser superior ao de materiais sintéticos.



**Figura 2.7-** Forma e dimensão de três provetes possíveis para a determinação da resistência à tração e a percentagem de alongamento segundo IUP6. [23]

Foi também testada a resistência da flor (camada externa do couro) à extensão. O couro é sujeito a deformações bruscas que levam a uma mudança da forma plana para a forma espacial, como é o caso do uso de couro no calçado. Esta transformação provoca uma forte tensão na flor, uma vez que a superfície deve alargar-se mais que o resto da pele para se adaptar à nova situação sem quebra nem rachamento [24]. O equipamento utilizado para este estudo é o Lastómetro, como ilustrado na figura 2.8, onde o provete se encontra preso a um anel com a parte da flor para fora, este anel movimenta-se a uma velocidade constante na direção de uma bola esférica de aço imóvel. Com a deformação, o couro adquire uma forma parecida com um cone, e a flor encontra-se em crescente tensão até à rotura. É anotado o valor da força exercida e a



**Figura 2.8-** Lastómetro: Secção transversal da cabeça de fixação com uma amostra em posição de ensaio e submetida a uma leve distensão. Referência IUP9. [23]

distância em milímetros entre a posição inicial e a ocupada naquele momento. As diretrizes de qualidade especificam um mínimo de 7mm para a distensão. Na tabela 2.1 estão enunciados os valores aceites nos testes físico-mecânicos como referência da qualidade da pele para aplicação em calçado. Os valores são referentes ao rebaixamento de 1,8mm a que a pele é sujeita. Diferentes valores de rebaixamento terão valores de referência diferentes [24].

**Tabela 2.1-** Valores de referência dos testes físicos-mecânicos [25]

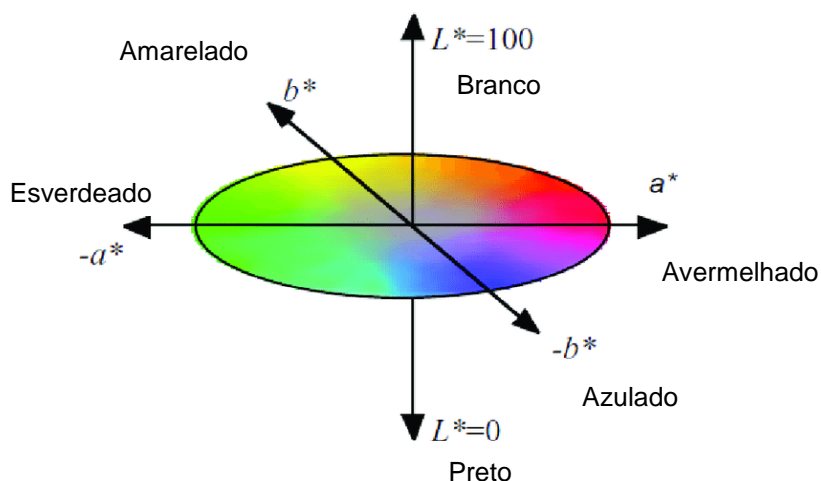
Alongamento da flor na rotura (mm)	Carga de rotura da flor (N)	Resistência ao Rasgo Carga média de rotura (N)
7	200	120

### Testes de colorimetria

A perceção das cores é diferente para cada individuo e houve necessidade de a avaliar e expressar objetivamente. A indústria das tintas, impressão, alimentos, plásticos, têxtil e de curtumes utilizam a designação de cor CIELab para identificar os atributos da cor além, das inconsistências ou desvios de uma cor padrão [26].

A linguagem universal expressa as cores em coordenadas  $L^*$   $a^*$   $b^*$  atribuindo números em termos de luminosidade, saturação e tonalidade. Estas escalas foram criadas após a teoria de cores opostas, na qual é defendido que as cores não podem ser verdes e vermelhas ao mesmo tempo, ou amarelas e azuis ao mesmo tempo. Assim, o  $L^*$  indica a luminosidade e o  $a^*$  e  $b^*$ , são coordenadas cromáticas (figura 2.9) [27].

Os colorímetros medem a luz refletida em faixas específicas e quantifica os dados espectrais obtendo-se as coordenadas  $L^*a^*b^*$  em termos numéricos. As diferenças de cor são definidas pela comparação numérica entre a amostra e um padrão, desta forma os deltas  $\Delta L^*$   $\Delta a^*$   $\Delta b^*$  podem tomar valores negativos [28]-[29].



**Figura 2.9-** Representação do espaço de cor CIELab. Adaptado [30].

- O  $\Delta L^*$  representa a diferença entre o claro e o escuro, número positivo mais claro e negativo mais escuro.
- O  $\Delta a^*$  representa a escala vermelho e verde, número positivo corresponde à zona do vermelho e negativo à zona do verde
- O  $\Delta b^*$  representa a escala amarelo e azul, número positivo corresponde à zona do amarelo e negativo à zona do azul.

## 2.5 Minimização de rugas e uniformização do tingimento

Na indústria do couro a qualidade é fundamental para a cadeia produtiva. Alguns estudos apontam que a má qualidade do couro tem origem no tratamento inadequado do animal no campo. Certos fatores, como as condições de abate dos animais, as marcas de cercas de arame farpado e de parasitas, e o transporte inadequado são os responsáveis por quase 60% dos defeitos do couro bovino [31].

Dentro das características indesejáveis no couro como produto acabado, destacam-se as rugas e vincos. Estes defeitos são exibidos precocemente na pele do animal pela exposição prolongada à radiação solar e, principalmente, pelo stress sofrido aquando do abate. As rugas e vincos são predominantes em regiões específicas da pele, nomeadamente, nos ombros e flancos do animal, representando uma perda substancial do lucro e um desperdício de capacidade e recursos de processamento. Além disso, este defeito é acentuado após a etapa de tingimento, como a pele não se apresenta com uma superfície regular o corante não se distribui uniformemente. Para além destes defeitos prejudicarem a “flor do couro”, reduzindo a qualidade extrínseca, interferem negativamente na qualidade intrínseca, reduzindo a resistência à tração e ao rasgamento [32]-[33]. Couros com defeitos em grandes extensões da “flor” não podem ser utilizados na fabricação de estofamentos, assim como couros com defeitos que atinjam as fibras de colagénio não podem ser utilizados para a fabricação de calçados ou itens de selaria, pois dependem da boa resistência à tração.

De forma geral, algumas possibilidades de desenvolvimento tecnológico e de incentivos monetários para entidades produtoras de gado têm vindo a ser sugeridas com o intuito de se promover a qualidade da matéria-prima “do campo até ao curtume”.

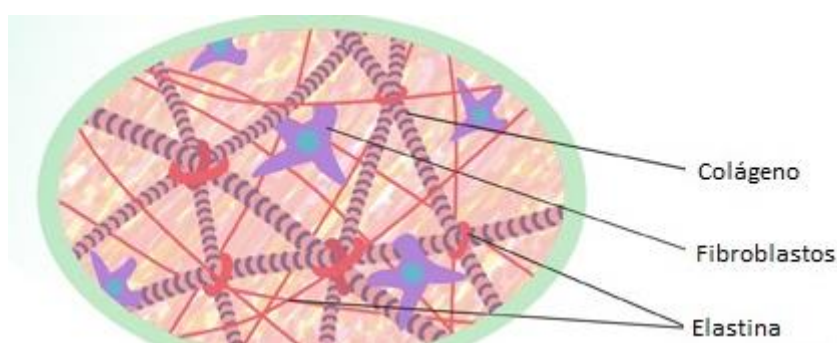
Na indústria, a biotecnologia tem sido base para estudos preliminares na minimização do aparecimento de rugas e na uniformização do tingimento [34].

As enzimas podem ser utilizadas em quase todas as fases do processo, com exceção talvez, da fase de curtume. Atualmente, os métodos biológicos são utilizados com relativo sucesso no molho (limpeza e re-hidratação), no caleiro (remoção do pêlo), na purga (remoção de proteínas indesejáveis, relaxamento da estrutura da pele, e

remoção de gordura) [35]. No entanto, o uso de enzimas para a minimização de rugas é ainda um empreendimento pioneiro.

As enzimas são estáveis e biodegradáveis e, como todas as proteínas, feitas de cadeias de aminoácidos ligados quimicamente entre si. Essas ligações dão a cada enzima uma estrutura única, que determina a sua função. Para este estudo foram utilizadas as enzimas NewPro ABG e NewPro AX.

A enzima NewPro ABG é uma serino-protease, assim chamada por possuir um resíduo de serina central na sua composição que hidrolisa ligações peptídicas internas.



**Figura 2.10-** Representação dos constituintes da derme, colagénio, fibroblastos e elastina [36].

A enzima NewPro AX é uma elastase que degrada a principal proteína não colagénica presente na derme, a elastina (figura 2.10).

Alguns estudos defendem que esta proteína, responsável pela elasticidade da pele, é importante para a qualidade do couro como produto final [37]. Por oposição, há quem defenda que a elastina não é “curtida” pelo sulfato de crómio básico e que a sua remoção permite o relaxamento da pele de forma a que se estenda com maior facilidade após estiramento [38]-[39]. Esta permitirá o aumento da área da pele e, conseqüentemente, o disfarce de rugas e vincos. Assim sendo, o estudo do papel desta proteína no processo de curtume é um assunto de particular interesse, uma vez que ainda não existe consenso sobre o efeito da elastina na minimização das rugas.

O objetivo deste estudo pretende delinear os impactos da remoção da elastina e de outras proteínas na minimização do aparecimento de rugas e na uniformização do tingimento.

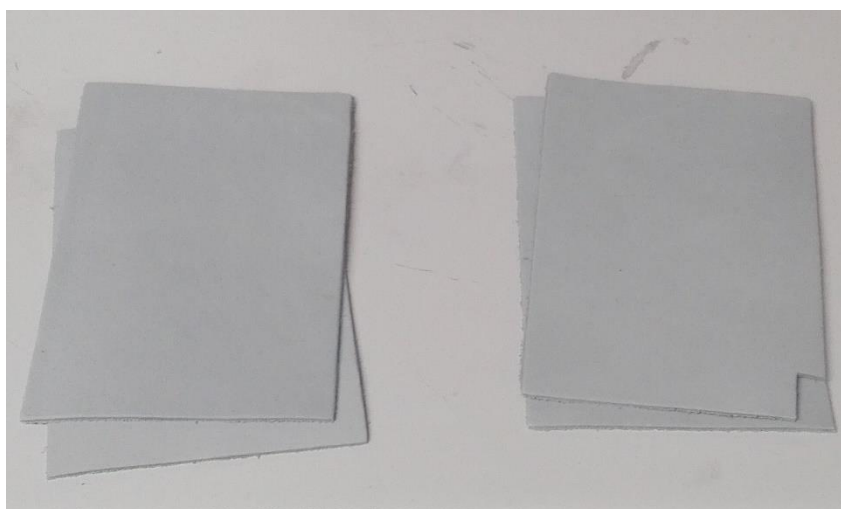
### 3. Trabalho Experimental

Neste capítulo descreve-se a metodologia experimental utilizada em cada um dos estudos efetuados descrevendo os ensaios realizados e o princípio base.

#### 3.1 Solidez à luz

Neste subcapítulo estão descritos os ensaios realizados para a aplicação do protetor de base fenólica no couro, com o objetivo de aumentar a resistência à radiação UV.

Os ensaios foram realizados com pele em fase de *crust*, sem defeitos nem rugas, fornecida pela Curtumes Aveneda. As peles foram divididas em pequenos retângulos com cerca de 40g e com espessura de 1,8mm, figura 3.1.



**Figura 3.1-** Crust produzido a partir de pele de bovino.

Os ensaios foram realizados com dois corantes diferentes, Rouge Sellasolide RTN, um corante avermelhado, e Cinza Solanil R, fornecidos pela empresa Curtumes



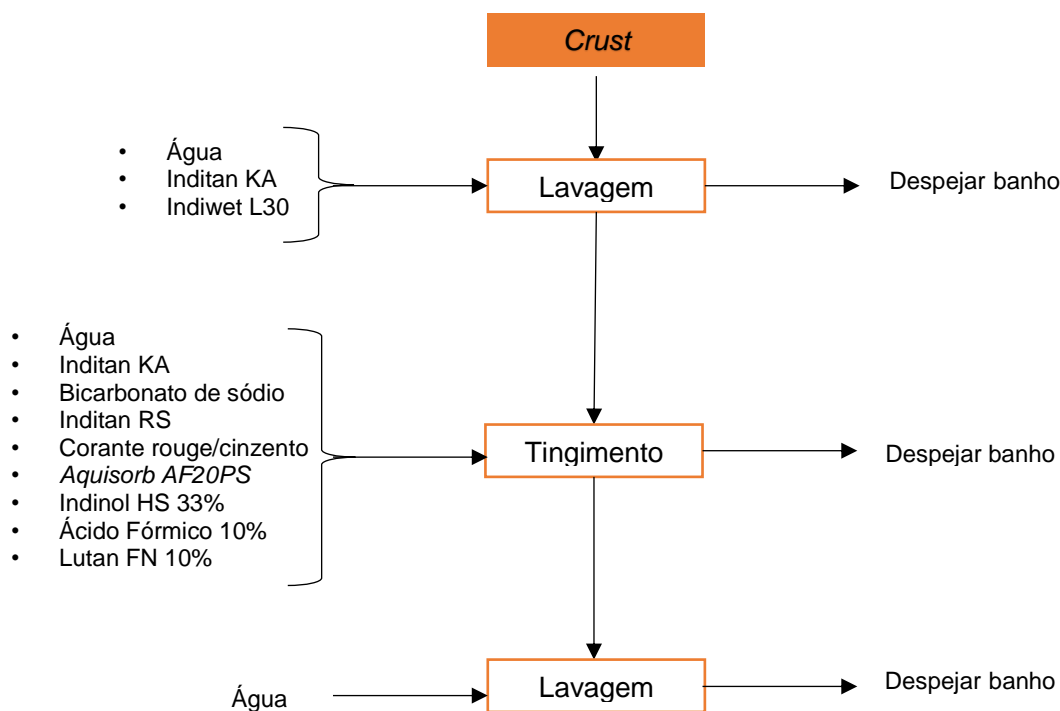
**Figura 3.2-** Protetor solar UV *Aquisorb AF20PS*, utilizado para o aumento da resistência à radiação solar do couro

Avenida. Ao longo da tese estes corantes serão denominados apenas por corante cinzento e rouge. O protetor UV de base fenólica, *Aquisorb AF20PS*, foi fornecido pela empresa Aquitex. Este protetor apresenta-se líquido com uma cor esbranquiçada e é miscível em água, figura 3.2.

### Ensaio de tingimento com protetor UV- Processo I

No fluxograma 3.3 representado a seguir, descreve-se o processo de tingimento com a introdução do protetor UV, este processo foi nomeado como Processo I. A quantidade de protetor utilizada variou 1%, 2%, 4% e 6% em relação ao peso do *crust* utilizado. Adicionalmente, foi realizado um ensaio padrão mantendo-se o mesmo procedimento, mas ocultando-se a adição do protetor, este processo é similar ao da indústria de curtumes atual.

As quantidades de reagentes, o tempo de reação nos fulões e também as temperaturas utilizadas em cada um dos ensaios estão descritas no Anexo D.1.



**Figura 3.3** -Processo I- Processo de tingimento da pele em crust com adição de protetor UV com base fenólica.

### Ensaio de tingimento com protetor UV- Processo II

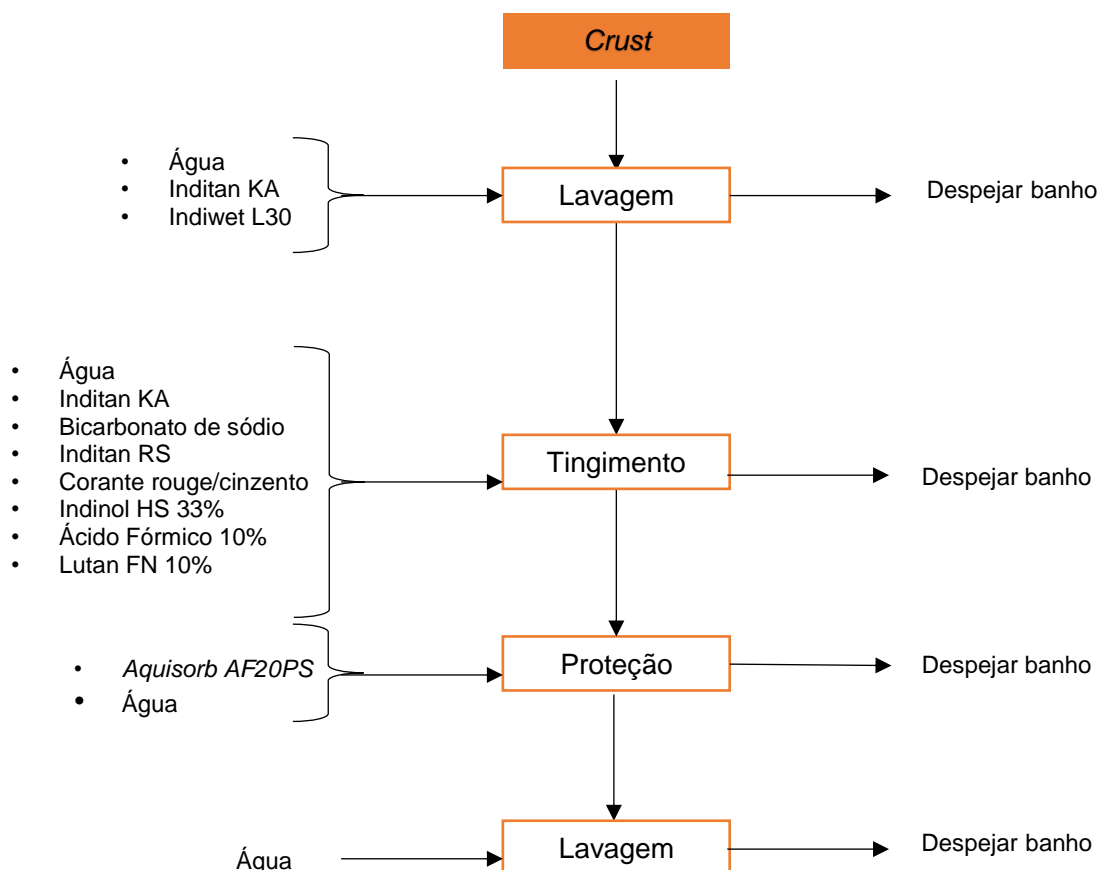
Com intuito de otimizar o processo de tingimento, variou-se o momento de introdução do protetor relativamente ao procedimento anterior como descrito no fluxograma 3.4.

Além disso, neste mesmo ensaio, foi estudado o tempo de atuação do protetor em função da quantidade utilizada, como descrito na tabela 3.1.

A percentagem de protetor foi escolhida em função dos resultados obtidos no processo I, dito de outro modo, foi selecionada a menor e a maior quantidade de protetor que no processo anterior já havia apresentado resultados satisfatórios (Anexo D.2).

**Tabela 3.1-** Ensaio efetuados no estudo de resistência do couro à radiação UV, variando o tempo de atuação do protetor, bem como, a quantidade utilizada.

Ensaio	Tempo de atuação do protetor UV (minutos)	Quantidade de protetor usada (%)
1	30	3
2	60	3
3	30	6
4	60	6



**Figura 3.4-** Processo II- Processo de adição do protetor UV com base fenólica após a etapa de tingimento da pele em crust.

### Estudo da solidez à luz

A análise da solidez à luz foi realizada pelo Centro Tecnológico das Indústrias do Couro (CTIC) em Alcanena. Não foi necessário nenhum condicionamento especial para

o transporte e armazenamento das amostras antes das análises de resistência à luz. No entanto, as peles não se devem encontrar muito secas nem muito húmidas. Assim sendo, as amostras foram condicionadas a uma temperatura de 23°C e 50% humidade relativa (HR) de acordo com a IULTCS/IUP 1 e IUP3:2012 sendo a correspondente à ISO 2419:2012.

A solidez à luz do couro foi determinada de acordo com o método IF 402 “*Determination of the solidity of the color of the leather with Xenon lamp*” (Figura 3.5).

Na prática, a medição é realizada expondo a amostra de couro à lâmpada de Xenon sob condições ajustadas de humidade e temperatura. A luz que atingiu o couro foi filtrada para eliminar a radiação UV com um comprimento de onda de 310 nm. A solidez é avaliada comparando o branqueamento sofrido pela cor do couro com o branqueamento, que sob as mesmas condições de teste, experimentou tecidos de lã azul que serviram de referência.

Os resultados do teste de solidez à luz são expressos por uma nota de solidez indicando a magnitude de descoloração sofrida. A ISO 105-B02 descreve uma escala de azuis para avaliar a cor adquirida pelos materiais de couro e o teste de resistência à luz. A escala de azuis utilizada é graduada de 1 a 8, correspondendo o valor 1 ao menor grau de solidez e o valor 8 ao maior grau de solidez à luz.



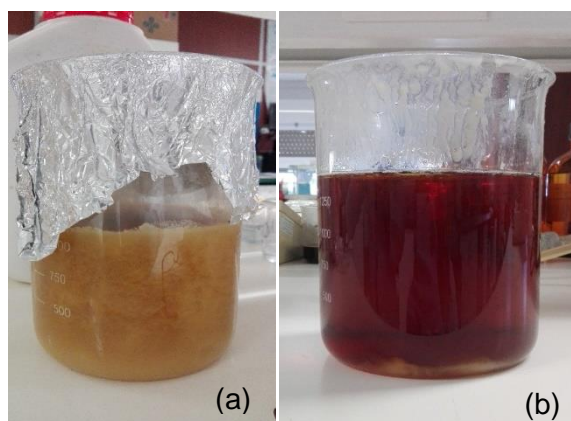
**Figura 1-** Equipamento utilizado na medição da solidez à luz [40].

### 3.2 Valorização da gordura animal

Neste subcapítulo estão descritos os ensaios realizados com o resíduo de gordura animal de forma a estudar-se a sua possível utilização como insumo no processo de curtume.

A gordura animal, fornecida pela empresa Luís Leal & Filhos, foi caracterizada no que diz respeito ao índice de acidez, matéria seca, índice de saponificação e insaponificação, número de iodo, índice de ésteres e percentagem de ácidos gordos. Estes procedimentos foram efetuados segundo o *Standard Methods of Examination of Water and Wastewater* [41] seguindo as normas portuguesas ISO (ver anexo A).

Na figura 3.6 (a) é possível observar o aspeto da gordura animal à temperatura ambiente. Esta apresentava-se como uma pasta não homogénea, de cor bege, sólida, insolúvel em água e com um cheiro característico das gorduras animais. Após ter estado na estufa, cerca de 20h à temperatura de 53°C, a gordura apresentava-se líquida de cor castanha e com algumas impurezas, como se pode observar pela figura 3.6 (b).



**Figura 3.6-** Resíduo de gordura animal, a temperatura ambiente (a) e à temperatura de 53°C (b).

Uma vez avaliado o índice de acidez da matéria-prima, procedeu-se à esterificação da gordura e posteriormente à transesterificação alcalina, de forma a quantificar a percentagem de ácidos gordos totais presentes na gordura. Foi utilizado um procedimento interno, do Centro de Inovação em Engenharia e Tecnologia Industrial, que consiste em:

- 1- Adicionar a 50g de gordura animal 20% de metanol e 1% de  $H_2SO_4$ , agitando vigorosamente durante 1 min.
- 2- Deixar a reagir num agitador orbital durante 2h a uma temperatura de 65°C, 95 rpm.

- 3- Colocar a mistura numa ampola de decantação cerca de 15 min até à separação de fases. Retirar a gordura e lavá-la posteriormente com água quente.
- 4- Medir o I.A. da gordura, caso não tenha baixado o suficiente voltar a repetir o processo.
- 5- Após se obter um I.A baixo, adicionar à gordura, numa *hotte*, 20% de metanol e 1% metóxido de sódio, agitar vigorosamente e de seguida deixar a reagir num agitador em orbital a 65°C a 95rpm durante 2h.
- 6- Colocar a mistura numa ampola de decantação cerca de 15 minutos até à separação de fases. Retirar a glicerina (fase mais densa) e armazenar.
- 7- Lavar o biodiesel contido na ampola com 30 mL de água quente.
- 8- Adicionar ao biodiesel cerca de 1g de óxido de magnésio (MgO), agitar durante cerca de 2 minutos de filtra-se a suspensão a vácuo.
- 9- Armazenar o biodiesel.

É de salientar que durante o processo houve necessidade de manter a amostra aquecida, através da utilização de um termoventilador, uma vez que, esta amostra solidifica à temperatura ambiente.

Após conversão da matéria-prima em biodiesel foi possível determinar a quantidade de ésteres na amostra.

É expectável que a maioria dos triglicerídeos da gordura se convertam, por transesterificação alcalina, em ésteres metílicos. Estes são determinados recorrendo a cromatografia gasosa seguindo a norma EN 14103 (2003).

#### Produção de óleos sulfatados

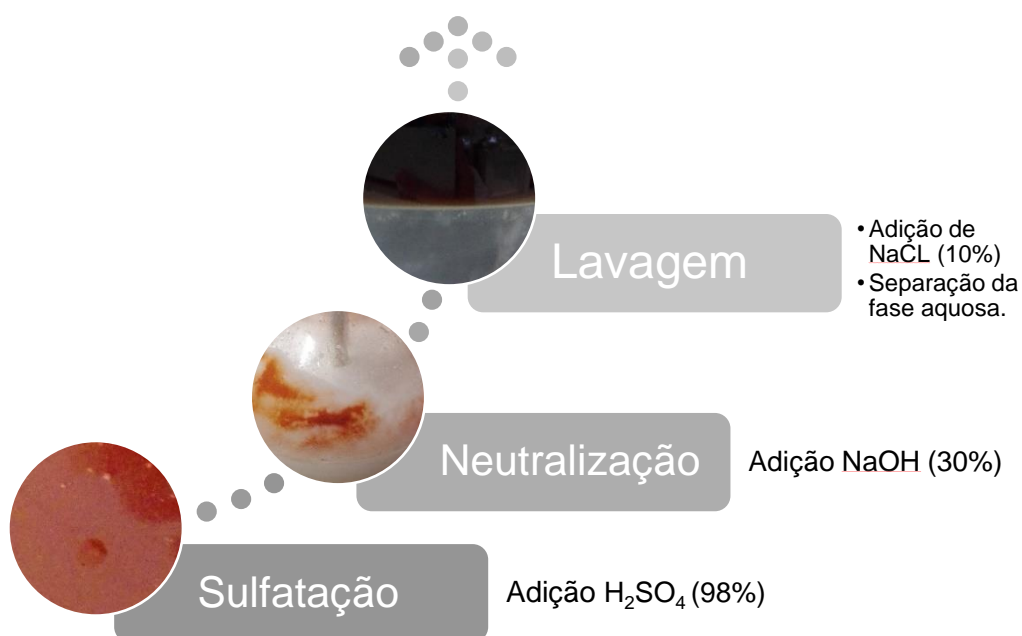
Os óleos sulfatados foram produzidos a partir da gordura animal num reator agitado à temperatura ambiente. O processo consistiu na adição de ácido sulfúrico durante aproximadamente 30 minutos, permanecendo durante 5 horas no reator em agitação. A reação é exotérmica e, por isso, quando necessário procedeu-se ao arrefecimento de forma a manter a temperatura sempre abaixo dos 50°C. Posteriormente, adicionou-se cloreto de sódio de forma a promover o fenómeno de *Salting-out*, em que, pelo aumento da força iónica, as substâncias solúveis em água são excluídas da fase aquosa.

Como os compostos sulfatados são instáveis à hidrólise ácida, foi também realizada uma neutralização para manter o alto rendimento da sulfatação. O resultado final consistiu na formação de duas fases em que a fase orgânica corresponde ao óleo sulfatado (anexo C).

Na figura 3.7 está descrito, de forma esquemática, o processo de sulfatação utilizado.

Foram produzidos quatro óleos sulfatados (G1, G2, G3 e G4) a partir da gordura animal com diferentes graus de sulfatação através da variação da quantidade de ácido sulfúrico. A quantidade de NaOH a 30% foi adicionada até que o pH atingisse valores entre 5.5 e 7, ver tabela 3.2.

Para verificar o nível de sulfatação de cada um dos óleos foi calculado, posteriormente, a percentagem de SO<sub>3</sub> combinado, cujo processo está descrito no Anexo A.5.



**Figura 3.7-** Processo esquemático das etapas do processo de sulfatação e o aspeto característico da gordura animal em cada uma das etapas.

**Tabela 1.2-** Valores da massa de gordura, ácido sulfúrico e de soda cáustica para a produção de quatro óleos sulfatados.

Óleos	Massa de Gordura (g)	Massa de H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> (g)	Massa de NaOH (g)
G1	225,0	63,0	78
G2	225,0	51,9	81
G3	225,0	40,5	79
G4	225,1	29,3	80

### Ensaio de tingimento em *crust* com *protector solar*

Os diferentes óleos sulfatados foram utilizados no processo de tingimento do couro com a adição do protetor solar de base fenólica. Este ensaio teve o intuito de perceber a influência que a gordura animal sulfatada teria na *performance* do protetor solar.

Assim, no Processo I e II descrito no capítulo anterior, ao invés da adição de Indinol HS adicionou-se uma mistura de gordura animal sulfatada e Indinol HS em partes iguais. Posteriormente, foi realizada a análise da solidez à luz nestas amostras de couro em *crust* (anexo D.3).

### Ensaio de engorduramento em *wet-blue*

O *wet-blue* utilizado nos ensaios foi fornecido pela empresa Curtumes Aveneda, tendo sido produzido a partir de pele de bovino (Figura 3.8). Os ensaios de recurtume, tingimento e engorduramento foram realizados com o propósito de estudar as características mecânicas e físicas do couro após a implementação dos óleos sulfatados G1, G2 e G3 no processo. No tingimento do *wet-blue* foi utilizado o corante cinzento.



**Figura 3.8-** Wet-blue produzido a partir de pele de bovino.

As peles foram divididas em pequenos retângulos com peso total de 87g tendo cerca de 2,20mm de espessura. A adição dos reagentes nas diferentes etapas do processo foi proporcional ao peso das peles utilizadas, como descrito no Anexo D.5. O ensaio foi realizado à escala laboratorial, utilizando-se fulões que permitem a homogeneização e a penetração dos produtos químicos nas peles (Figura 3.9).

No final de cada etapa do processo, mediu-se o pH do banho.



**Figura 3.9-** Equipamento utilizado em escala laboratorial para o tratamento das peles, designado de fulões. (Mathis)

O fluxograma apresentado na figura 3.10, exibe de forma sucinta as diferentes etapas de recurtume, tingimento e engorduramento. O engorduramento do couro é feito com uma mistura de quatro gorduras diferentes, uma gordura natural (Indinol BE), uma gordura sintética sulfatada (Indinol HS), uma gordura sulfitada (Indinol EAF) e uma lecitina (Indinol LOX). Após o procedimento padrão, realizou-se os ensaios com o uso dos óleos sulfatados em substituição da gordura sintética Indinol HS.

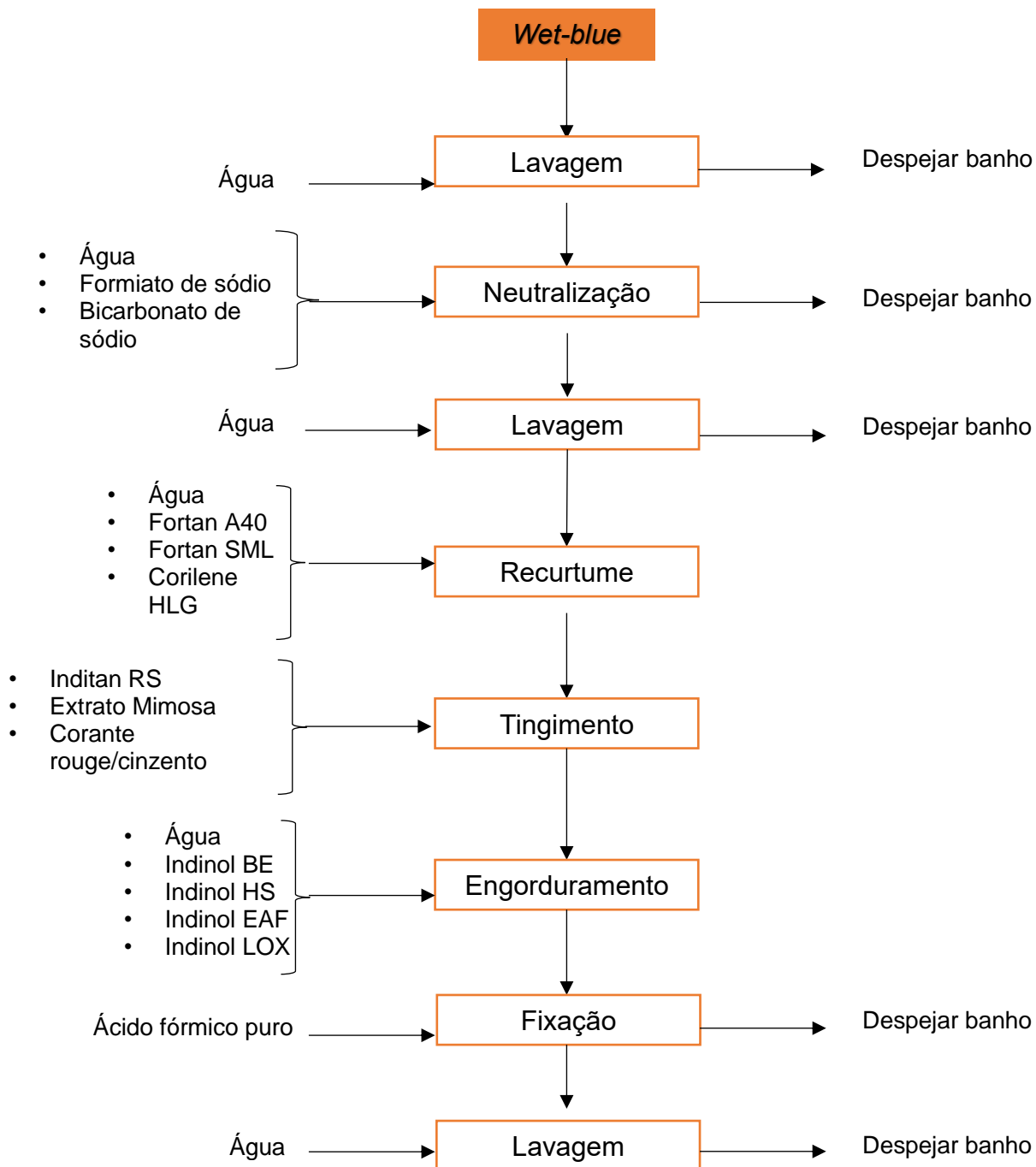
### Ensaio físico-mecânico

Os ensaios físico-mecânicos foram realizados no CTIC- Centro Tecnológico das Indústrias do Couro. Pelo método de Baumann, segundo a norma ISO 3377-2:2016, determinou-se os valores da carga de rotura no sentido longitudinal e transversal e a carga de rotura média com o uso de um dinamómetro. Testou-se 6 provetes, 3 em cada sentido, com uma espessura média de 1,65mm. A resistência da flor à extensão foi determinada pelo método do Lastómetro, segundo a norma ISO 3379:2015, utilizando-se 6 provetes com uma espessura média de 1,65mm.

### Ensaio de Colorimetria

Estudou-se também os parâmetros colorimétricos de forma a obter-se uma medida objetiva da cor determinando-se a luminosidade e a cor no eixo vermelho/verde e amarelo/azul comparativamente a um padrão.

Antes da concretização destes ensaios, o couro foi previamente climatizado durante 48 horas sob temperatura de 23°C e humidade relativa de 50±2%, segundo a norma ISP 2419:2012 (23°C/50HR) - IULTCS/IUP 1 e IUP3: 2012 (23°C/50HR).



**Figura 3.10-** Processo padrão de recurtume, tingimento e engorduramento em wet-blue.

### 3.3 Minimização de rugas e uniformização do tingimento

Os ensaios descritos no presente subcapítulo tiveram como objetivo a minimização de rugas em *wet-blue* e a obtenção de uma melhor uniformização do tingimento. A empresa Curtumes Aveneda forneceu as peles com defeitos e irregularidades que foram utilizadas nestes ensaios. Estas peles tinham 1,7mm de espessura e foram recortadas em tiras retangulares, que pesavam cerca de 100g, de forma a facilitar o lixamento após o processo (Figura 3.11).



**Figura 2-** Pele em wet-Blue com irregularidade e rugas.

Foram utilizadas duas enzimas diferentes fornecidas pela empresa NewEnzymes, a enzima NewPro ABG e NewPro AX.

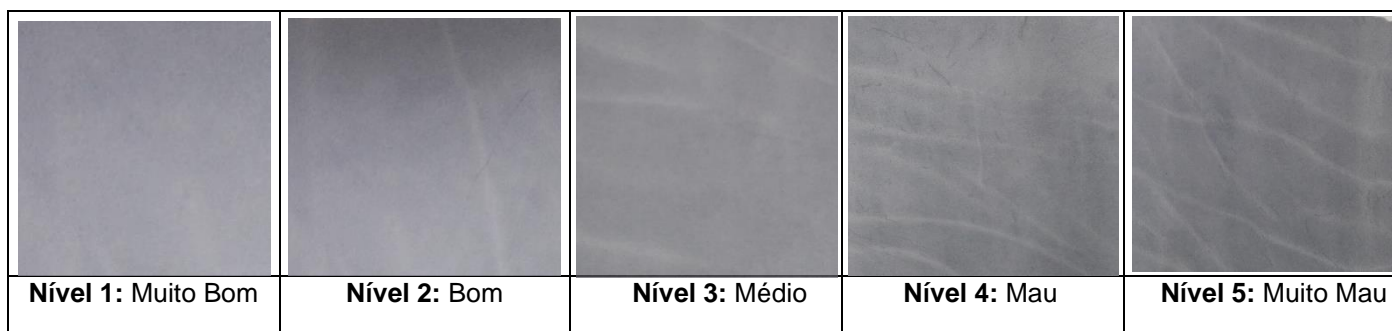
O fluxograma que se apresenta na figura 3.13 descreve de forma sucinta o processo de engorduramento das peles com a introdução das enzimas. Estas foram utilizadas em separado com o intuito de se comparar o efeito que cada uma produzia nas irregularidades da pele.

Numa primeira fase, fez-se variar a quantidade de enzima a ser utilizada 0,1%, 0,2% e 0,5% e posteriormente o tempo de atuação das enzimas, durante 1h, 2h, 3h e durante toda a noite.

As quantidades, a temperatura e os tempos de atuação de cada reagente utilizado estão descritas no Anexo D.6 e D.7.

De forma a tornar a análise das peles mais objetiva foi criada uma escala de 1 a 5 que permite classificar as peles quanto à quantidade e pronunciamento de rugas e vincos. Seguindo a classificação qualitativa que se apresenta na figura 3.12, o valor 1 corresponde a poucas rugas e o valor 5 a muitas rugas.

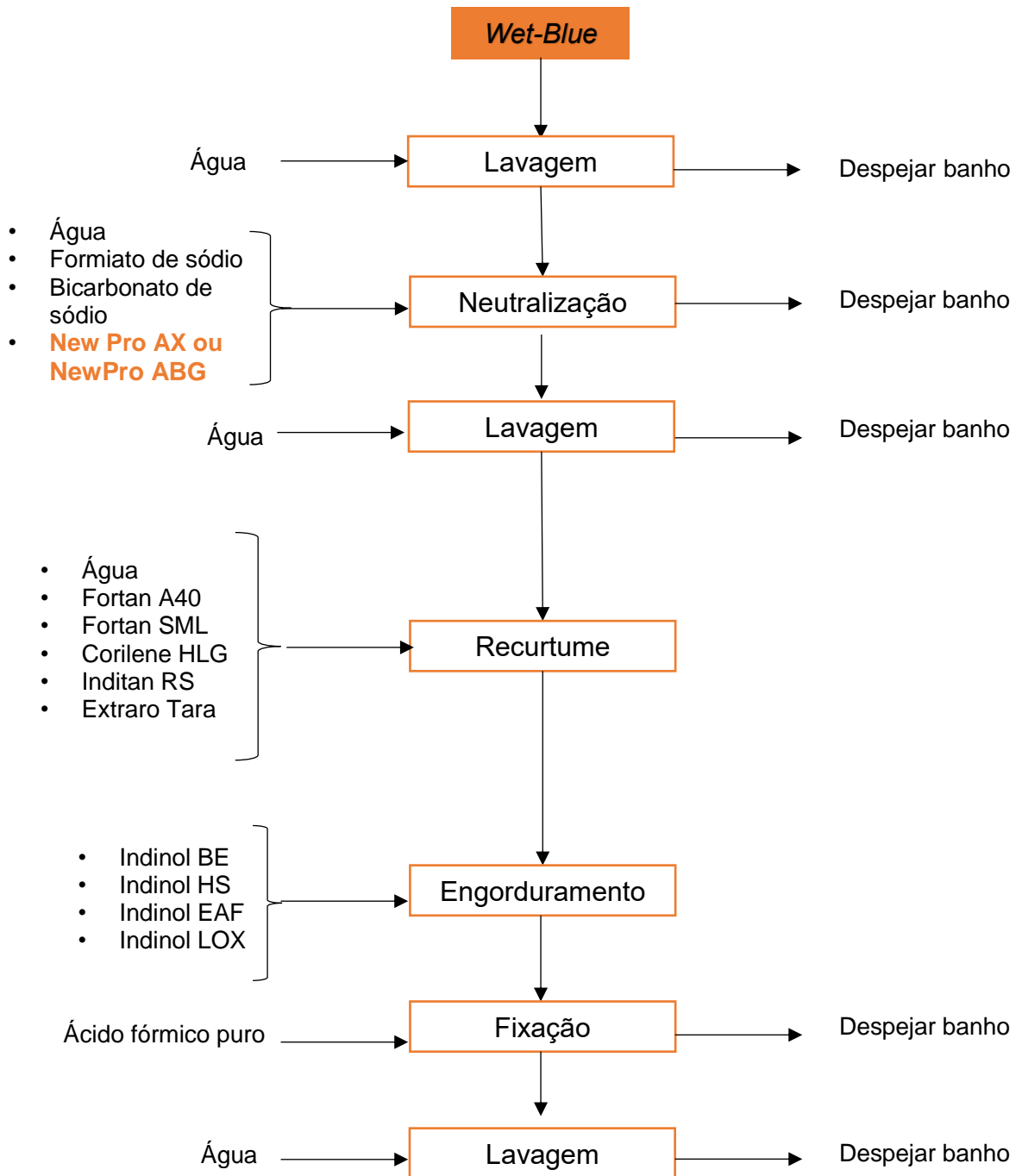
As peles foram fotografadas e classificadas antes e depois dos procedimentos.



**Figura 3.12-** Escala qualitativa utilizada para classificação de rugas em peles Wet-Blue.

Paralelamente, foi realizado o mesmo ensaio na empresa Curtumes Aveneda com peles inteiras. Utilizou-se cinco peles para cada enzima. O processo consistiu na divisão das peles ao meio, sendo que, metade foi sujeita ao tratamento enzimático e a outra metade não. No final do processo, fez-se a comparação entre as meias-peles.

As peles foram, posteriormente, tingidas e analisou-se a uniformização do tingimento.



**Figura 3.13-** Processo padrão de recurtume, tingimento e engorduramento em wet-blue com introdução das enzimas New Pro AX ou ABG.



## 4. Resultados E Discussão

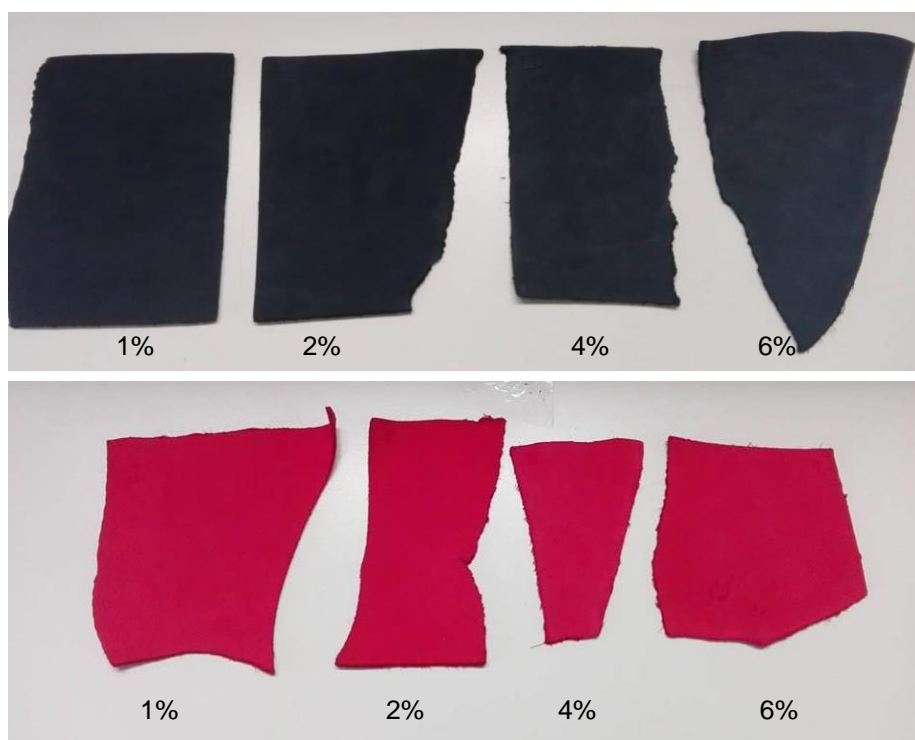
Neste capítulo apresentam-se os vários ensaios realizados e discutem-se os resultados obtidos face ao objetivo definido para cada estudo.

### 4.1 Estudo da Solidez à luz

#### Ensaio de tingimento com protetor UV- Processo I

Um dos objetivos deste ensaio consiste no estudo da solidez à luz submetendo peles em *crust* tingidas com dois corantes diferentes, cinzento e rouge, à radiação UV. O segundo objetivo compreende a análise do efeito de protetores solares antioxidantes no aumento da resistência à descoloração.

O protetor estudado foi o *Aquisorb AF20PS*, adicionado durante a etapa de tingimento antes do engorduramento, processo anteriormente denominado como Processo I. Fez-se variar a concentração de protetor de 1% a 6% (Figura 4.1), admitindo-se que uma maior quantidade de protetor para além dos 6% não seria economicamente viável a nível industrial.



**Figura 4.1-** Crusts cinzento e rouge com diferentes concentrações de protetor solar Protetor solar UV *Aquisorb AF20PS* adicionado segundo o processo I.

Durante a realização do processo de tingimento recorreu-se à Técnica de Corte de forma a averiguar a penetração do corante. Esta técnica bastante simples consiste num corte atravessado que é feito no *crust* após a adição e atuação do corante durante o tempo estipulado no processo, neste caso após 60 minutos (ver anexo D.1). Como se verifica pela figura 4.2 isso não foi conseguido, o corante terá permanecido na superfície do couro.

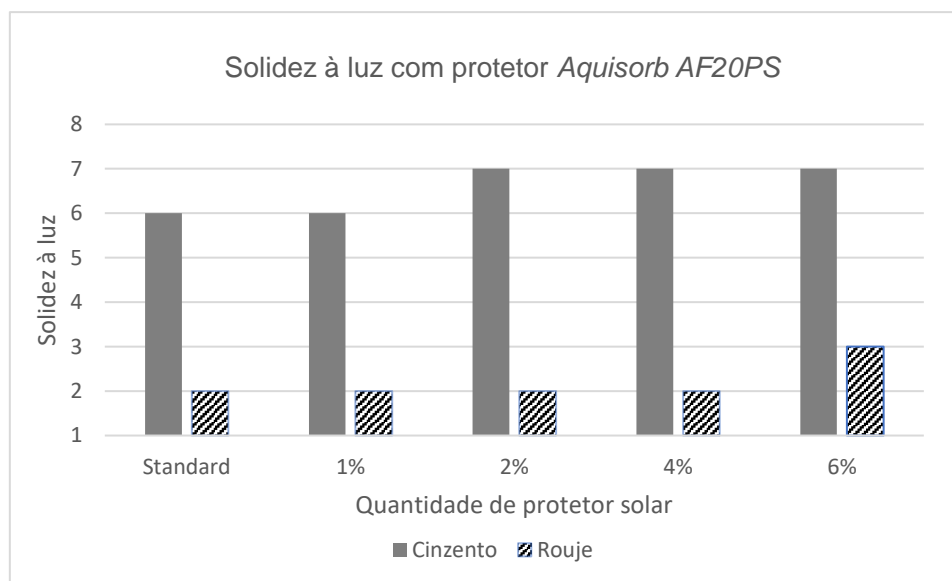


**Figura 4.2-** Técnica do corte atravessado realizado durante o Processo I de tingimento, no lado esquerdo observa-se a técnica aplicada a *crust* cinzento e no lado direito aplicado a *crust* rouge.

A penetração do corante é um fator crucial para se obter bons níveis de solidez à luz. A compatibilidade do corante usado com as peles, o pH ótimo do banho, e a concentração utilizada no processo são condições importantes a ter em conta. Todavia, os corantes utilizados foram fornecidos pela Curtumes Aveneda que os utiliza nos seus processos e o pH do banho foi controlado durante todo o processo de tingimento, encontrando-se dentro dos valores esperados (ver anexo E.1). Uma das razões plausíveis para o sucedido será a saturação do banho.

O protetor solar é adicionado no mesmo banho, com cerca de 140mL de água, que os produtos da fase de tingimento. Possivelmente, ocorreu a obstrução dos poros da pele ficando o corante e o protetor solar instalados apenas na superfície.

Os resultados obtidos após exposição das amostras à lâmpada de Xenon, encontram-se representados sob a forma de gráfico de barras na figura 4.3.



**Figura 4.3-** Análise da solidez à luz em crust cinzeno e rouge com adição de protetor UV *Aquisorb AF20PS* em diferentes concentrações, pelo Processo I.

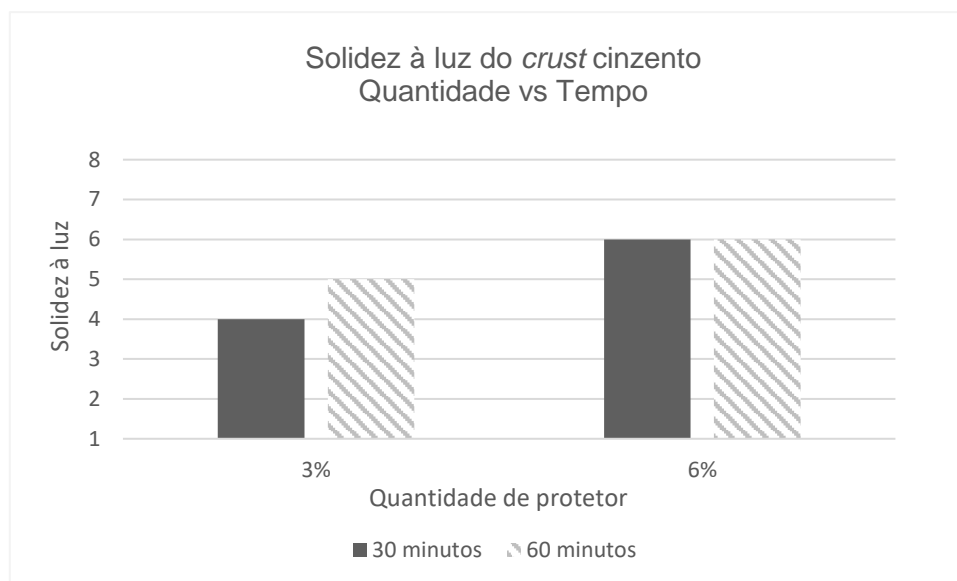
Através da figura 4.3, é possível verificar que o corante cinzeno apresenta maior solidez à luz que o corante rouge, corroborando com o facto de a degradação da cor depender também do grupo cromóforo. Neste caso, o ensaio padrão a solidez à luz do corante cinzeno é três vezes superior à do rouge, encontrando-se por si só com valor superior ao idealmente exigido pela indústria, nível 4, ao contrário do *crust* rouge.

A solidez à luz no *crust* cinzeno aumentou um nível, com o uso de apenas 2% de protetor solar, no entanto, esse aumento no *crust* rouge foi apenas observado após a adição de 6%, encontrando-se ainda abaixo do valor pretendido. Não obstante, os resultados são bastante encorajadores, pois demonstram o potencial uso de protetores solares com base polifenólica no aumento da qualidade do couro.

#### Ensaio de tingimento com protetor UV- Processo II

Com o intuito de se obter melhores resultados, efetuou-se uma alteração no processo, como referido no capítulo anterior, introduzindo-se o protetor no fim do tingimento— Processo II. O objetivo seria evitar a saturação do banho, fomentando a penetração do corante e também do protetor solar em toda a espessura do *crust*.

Neste ensaio, estudou-se a influência da quantidade e do tempo de atuação do protetor durante o processo. Os gráficos da figura 4.4 e 4.5, apresentam os resultados alcançados.

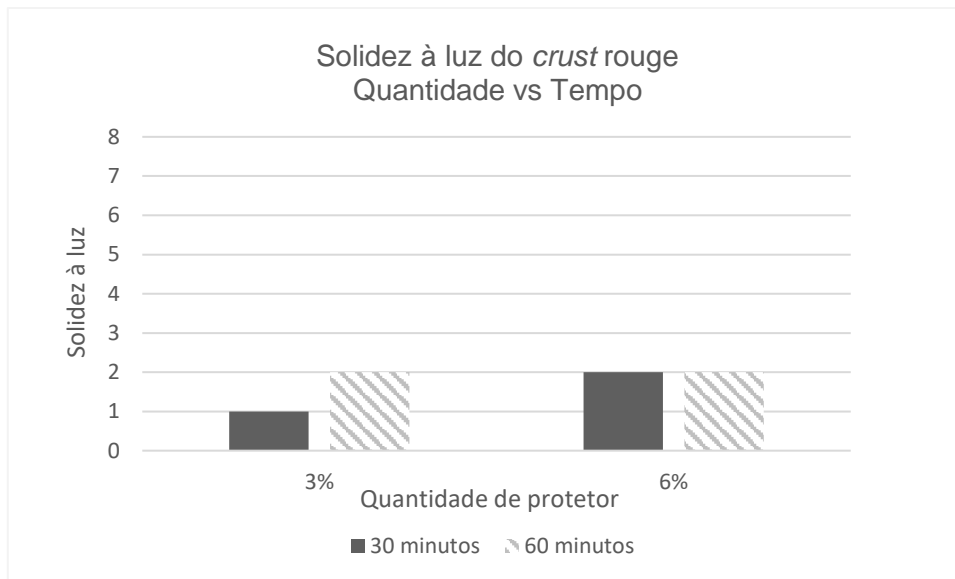


**Figura 4.4-** Solidez à luz exibida pelo crust cinzento com o uso de 3% e 6% de *Aquisorb AF20PS*, adicionado conforme o processo II, variando-se o tempo de atuação do protetor, 30 minutos e 60 minutos.

A partir da análise dos resultados obtidos é possível verificar, mais uma vez, que o uso de protetor solar tem influência no aumento da resistência do couro à descoloração. A utilização de 6% de protetor permitiu obter o nível 6 de solidez enquanto que com o uso de 3% se obteve níveis mais baixos.

O tempo de atuação apenas teve influência quando da utilização de 3% de protetor solar, havendo aumento de um nível de solidez com a atuação do protetor durante 60 minutos, comparativamente, ao tempo de 30 minutos.

Porém, o aumento do tempo de reação não surtiu qualquer efeito na utilização de 6% de protetor. Alcançou-se o nível 6 tanto com 30 minutos como com 60 minutos. Isto poderá indicar que existe um ponto máximo de solidez à luz, no qual a quantidade de protetor e o tempo de reação não têm mais influência, permanecendo constante independentemente do aumento destas duas variáveis. O mesmo pode ser verificado no ensaio no qual se utilizou o corante rouge.

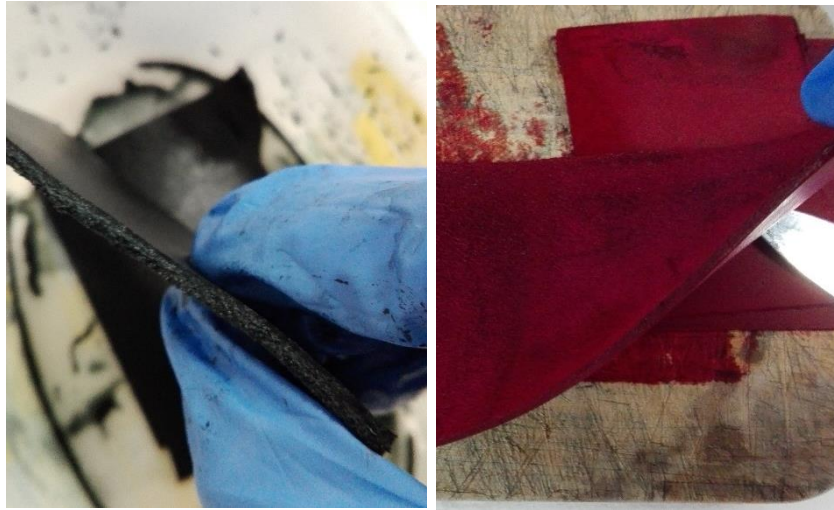


**Figura 4.5-** Solidez à luz exibida pelo crust cinzento com o uso de 3% e 6% de *Aquisorb AF20PS*, adicionado conforme o processo II, variando-se o tempo de atuação do protetor, 30 minutos e 60 minutos.

Apesar de os valores da solidez à luz no *crust rouge* serem muito inferiores quando comparados com o *crust cinzento*, é possível constatar que estes fundamentam as conclusões anteriormente descritas. No entanto, neste caso, o uso de 3% de protetor durante 60 minutos produz o mesmo efeito na solidez à luz que o uso de 6% de protetor durante 30 minutos (figura 4.5). Seria interessante o estudo da vertente económica a nível industrial para se averiguar qual das duas formas seria mais favorável, o aumento da quantidade de protetor ou o aumento do tempo.

A introdução do protetor solar no fim do processo de tingimento permitiu uma melhor penetração do corante em toda a espessura do *crust*, como se pode observar pela figura 4.6, mas o mesmo não aconteceu com o protetor solar, visto que, os resultados obtidos ficaram aquém do expectável. Estes resultados são muito inferiores quando comparados aos que se obtiveram no ensaio realizado pelo Processo I. Por conseguinte, o Processo II revelou ser menos eficiente que o Processo I.

Em ambos, o ácido fórmico e o Lutan FN (sulfato de hidróxido de alumínio) são utilizados na fase final do tingimento (ver anexo D.1 e D.2). Estes têm a importante função de fixar o corante à pele, entre outras funções. Os corantes ácidos, como é o



**Figura 4.6-** Técnica do corte atravessado realizado durante o Processo II de tingimento, no lado esquerdo observa-se a técnica aplicada a crust cinzento e no lado direito aplicado a crust rouge.

caso dos utilizados neste estudo, e o protetor solar *Aquisorb AF20PS* têm um carácter aniónico permitindo que a interação com o couro ocorra, preferencialmente, através de trocas iónicas.

No Processo I, estes foram fixados ao *crust* pelo Lutan FN que devido à sua composição química é atraído electrostaticamente pelos corantes e pelo protetor solar. Contudo, no Processo II, o protetor solar foi adicionado posteriormente à adição do Lutan FN, a fixação não foi conseguida e provavelmente parte do protetor terá sido desperdiçado aquando da lavagem final ao *crust* (ver anexo D.2).

## 4.2 Valorização da gordura animal

O principal objetivo consiste em averiguar a possibilidade de se substituir as habituais gorduras sintéticas, utilizadas no processo de curtimenta, pelas gorduras sulfatadas provenientes de resíduo de gordura animal. Assim sendo, esta gordura foi caracterizada no que diz respeito ao índice de acidez, índice de iodo, índice de saponificação e ésteres, insaponificação e percentagem de matéria seca. Os resultados estão apresentados na tabela 4.1, os procedimentos utilizados estão descritos no anexo A e os cálculos auxiliares podem ser consultados no anexo B.

**Tabela 4.1-** Caracterização do resíduo de gordura animal de bovino.

Procedimento	Norma	Objetivo	Valor
<b>Índice de Acidez</b>	NP 903:1987	É definido como o número de miligramas de KOH ou de NaOH necessários para neutralizar 1g de amostra. Pode apresentar maior ou menor teor de ácidos gordos livres dependendo do estado de conservação, processo de extração do óleo ou gordura, presença de enzimas hidrolíticas, etc.	5,98 mg NaOH/g amostra
<b>Índice de Iodo</b>	ISO 3961:1996	Está relacionado com as reações de halogenação, que parte do princípio de que cada ligação dupla presente nos ácidos gordos insaturados pode facilmente reagir com dois átomos de halogénio (cloro, bromo ou iodo), produzindo derivados transaturados. Este valor é usado como uma estimativa do grau de insaturação dos óleos e gorduras. Para que se possa proceder à sulfatação da gordura é necessário que esta seja insaturada com o número de iodo superior a 70g iodo/100g de amostra.	71,15 g iodo/ 100g amostra
<b>Índice de Saponificação e ésteres</b>	NP 940:1985	O índice de saponificação é definido como a quantidade em mg de KOH necessária para saponificar totalmente 1g de óleo ou gordura. É importante para estabelecer o grau de deterioração e estabilidade.	IS:199,28 mg KOH/g amostra IE: 193,30 mg KOH/g amostra
<b>Índice de Insaponificação</b>	NP EN ISSO 18609:2004	Matéria insaponificável inclui substâncias dissolvidas nos óleos e gorduras que não podem ser saponificadas pelo tratamento normal com soda, porém são solúveis em alguns solventes. Ocorrem normalmente numa faixa de 0,1-1%. Incluem-se neste grupo esteróis, pigmentos, tocoferóis, hidrocarbonetos e álcoois alifáticos.	0,97%
<b>Matéria seca</b>	-	Matéria seca corresponde à quantidade de sólidos que existe no óleo ou gordura. A metodologia usada é bastante simples consistindo no método gravimétrico. Este baseia-se na quantificação do peso, devido à perda de água por evaporação, que é determinada por dessecação em estufa a 105°C.	99%

Também se caracterizou a gordura animal quanto à percentagem de ácidos gordos presentes na amostra através da cromatografia gasosa, os resultados estão descritos na tabela 4.2.



**Figura 4.7-** Biodiesel obtido da gordura animal, para quantificação de ácidos gordos por cromatografia gasosa.

Para este ensaio foi necessário produzir-se biodiesel através do método descrito no capítulo anterior de forma a converter todos os triglicerídeos em esteres e glicerol (figura 4.7).

**Tabela 4.2-** Quantidade de ácidos gordos presentes no resíduo de gordura animal obtido através de cromatografia gasosa.

Ácido Gordo	Designação	%
C14:0	Ácido Mirístico	2,41%
C16:0	Ácido Palmítico	24,34%
C16:1	Ácido Palmitoleico	3,97%
C18:0	Ácido Esteárico	17,72%
C18:1	Ácido Oleico	41,98%
C18:2	Ácido Linoleico	6,81%
-	Outros	2,78%
<b>TOTAL</b>		100,00%

Os ácidos gordos são compostos orgânicos simples constituídos por carbono, hidrogénio e oxigénio. A classificação destes compostos é feita de acordo com o comprimento da cadeia carbonada, do número, da posição e da configuração das cadeias duplas. Segundo a fórmula, apresentada na primeira coluna da tabela, o primeiro número corresponde aos átomos de carbono e o segundo número às ligações duplas.

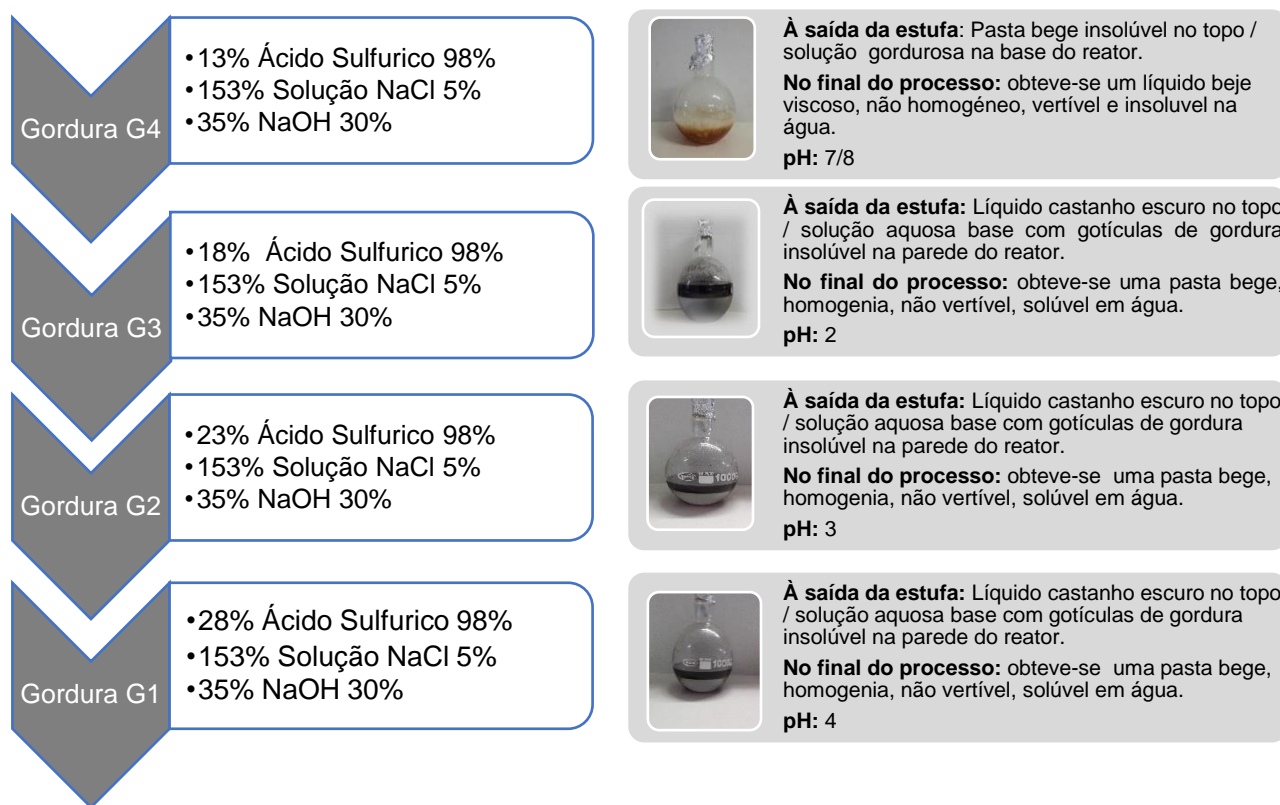
Os ácidos gordos insaturados caracterizam-se por ter uma ligação dupla, variando o número de átomos de carbono. Assim sendo, é possível constatar que o

resíduo de gordura animal é constituído maioritariamente por gorduras insaturadas, cerca de 70,48%. Este valor é concordante com o aferido através do índice de iodo, que é usado como estimativa do grau de insaturação dos óleos e gorduras.

### Produção de óleos sulfatados

O resíduo de gordura animal não pode ser utilizado tal e qual no engorduramento do couro, é necessário recorrer-se à sulfatação. Este procedimento torna as gorduras miscíveis em água, vertíveis, homogéneas, reprodutíveis e de valor acrescentado.

No esquema da figura 4.8, estão representadas à esquerda as quantidades utilizadas de cada reagente em percentagem, relativamente ao peso da toma de resíduo de gordura, e à direita a descrição do aspeto após o processo de *Salting-out*.



**Figura 4.8-** Esquema ilustrativo da obtenção de quatro gorduras sulfatadas a partir de resíduo de gordura animal, à esquerda são apresentadas as quantidades de reagentes utilizadas em cada uma das gorduras e à direita o aspeto final após a etapa de *Salting-out*.

Neste tipo de processos é usual adicionar-se uma etapa inicial antes do processo de sulfatação propriamente dito, nomeadamente, a hidrólise térmica e/ou enzimática, para a obtenção de gordura e hidrolisado proteico, e só depois fazer a caracterização da gordura. No entanto, o objetivo era dar uma resposta para um subproduto que, eventualmente, terá um baixo valor de custo e tornar a sua composição reprodutível.

Houve sempre a tentação de descomplicar os procedimentos, utilizando a colheita tal como foi apresentada para ser processada.

No entanto, os objetivos não foram totalmente conseguidos, atendendo que não se obteve gorduras vertíveis e de fácil manuseamento, para reverter esta situação foi adicionado álcool isopropílico de forma a diminuir a viscosidade.

O pH das gorduras G1, G2 e G3 teve de ser ajustado com a adição de amónia até um valor em torno de 6/7. O pH de G1 subiu para 6,5, o pH de G2 para 6 e o pH de G3 subiu para 5.

A gordura G4 não apresentou uma eficiente separação de fases e piorou a miscibilidade da gordura, a adição de ácido sulfúrico não foi suficiente para que o processo ocorresse e por esse motivo foi descartada a sua utilização na etapa de engorduramento do couro.

Posteriormente, recorreu-se à análise do SO<sub>3</sub> combinado para se avaliar o grau de sulfatação obtido nas três gorduras. O procedimento utilizado e os cálculos efetuados estão descrito no anexo A e B, respetivamente.

A gordura G1 à qual se adicionou 28% de ácido sulfúrico tem um valor de SO<sub>3</sub> combinado de 7,25% considerando-se uma gordura fortemente sulfatada, a gordura G2 com 23% de ácido sulfúrico adicionado, está moderadamente sulfatada com cerca de 5,13% de SO<sub>3</sub> combinado e a gordura G3 com apenas 18% de ácido sulfúrico adicionado encontra-se com um nível fraco de sulfatação revelando apenas conter 1,81% de SO<sub>3</sub> combinado.

#### Ensaio de tingimento em *crust* com protector solar

O tipo de gordura utilizada pode ter influência no desgaste e na diminuição da resistência à radiação UV, provocando a descoloração precoce das peles.

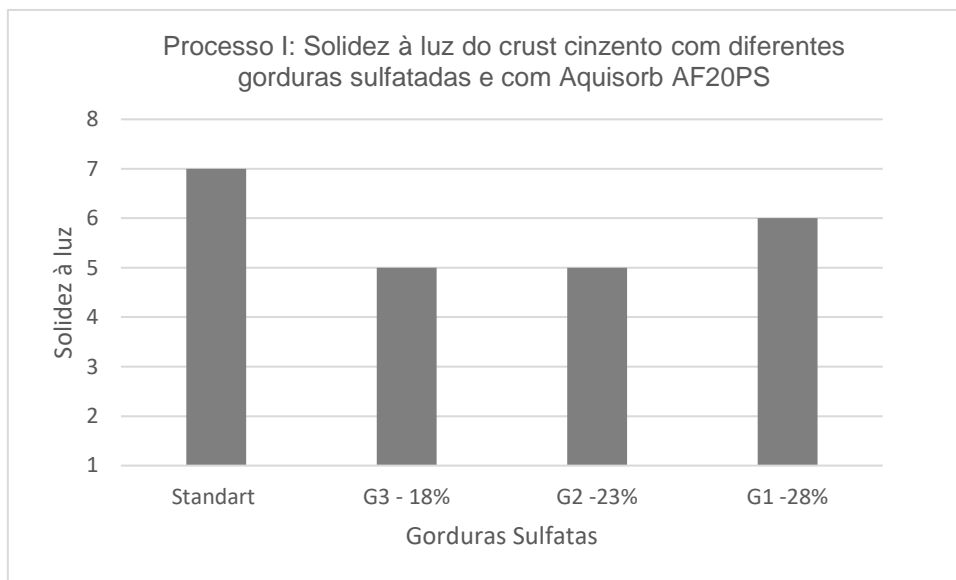
Assim sendo, as gorduras sulfatadas foram utilizadas no tingimento da pele em *crust* com o uso de protetor solar de base fenólica, analisando-se a sua interferência na *performance* do protetor.

O ensaio foi realizado em *crust* cinzento, uma vez que apresentou os melhores resultados de solidez, e com 3% de protetor solar *Aquisorb AF20PS*, quantidade na qual já se observava o efeito do protetor solar.

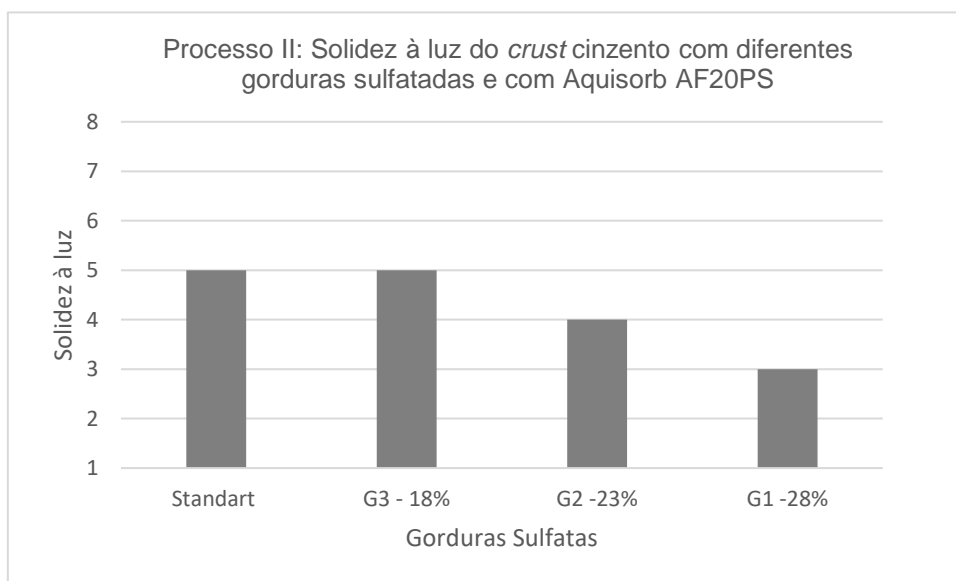
O estudo foi realizado segundo o Processo I e II e em ambos se adicionou 3% de gordura sulfatada com 3% de Indinol HS. Não houve a substituição completa uma vez que, o Indinol HS é uma gordura emulsionada que permite uma melhor penetração no *crust*, potenciando também a penetração das gorduras sulfatadas. Como, nesta fase,

apenas se pretende averiguar o efeito na solidez à luz, a mistura com Indinol HS não terá qualquer influência no resultado final.

Os valores obtidos com o processo I e II estão apresentados no gráfico 4.9 e gráfico 4.10, respetivamente.



**Figura 4.9-** Solidez à luz de crust cinzento pelo processo I. Para este ensaio foi utilizado durante o processo de tingimento 3% de protetor solar *Aquisorb AF20PS* e avaliada a influência de três gorduras com diferentes graus de sulfatação.



**Figura 4.10-** Solidez à luz de crust cinzento pelo processo II. Para este ensaio foi utilizado durante o processo de tingimento 3% de protetor solar *Aquisorb AF20PS* e avaliada a influência de três gorduras com diferentes graus de sulfatação.

Mais uma vez, é possível verificar que o Processo I apresenta melhores resultados que o Processo II. Todavia, as gorduras sulfatadas, em ambos os processos, diminuem o nível de solidez à luz do couro.

No Processo I, as três gorduras apresentam valores inferiores quando comparados com o ensaio padrão. Tendo em conta a influência negativa da utilização dos óleos sulfatados, descrito pela literatura, prever-se-ia que, conforme o aumento do grau de sulfatação e, conseqüentemente, maior estabilidade das emulsões, este penetraria melhor na pele diminuindo a resistência à radiação. Mas os resultados obtidos foram inesperados. O óleo G1 apresentou melhores resultados que os óleos G2 e G3. A causa para este acontecimento poderá advir da interação dos óleos com o protetor solar, talvez quanto maior o grau de penetração do óleo, maior a penetração do protetor solar. Esta teoria pode ser corroborada com os resultados obtidos no Processo II, no qual a gordura e o protetor são adicionados no processo em fases distintas.

A solidez à luz do *crust* no Processo II foi piorando com o aumento do grau de sulfatação.

Note-se que, o uso da gordura G3 manteve o mesmo nível nos dois processos e idêntico ao ensaio padrão no Processo II. Como o óleo G3 é suavemente sulfatado, provavelmente, não se obteve emulsões estáveis o suficiente para que houvesse penetração total do óleo na pele. Desta forma, no Processo I, bloquearia o efeito do protetor penetrado por se encontrar à superfície da pele e no Processo II impediria a posterior penetração deste.

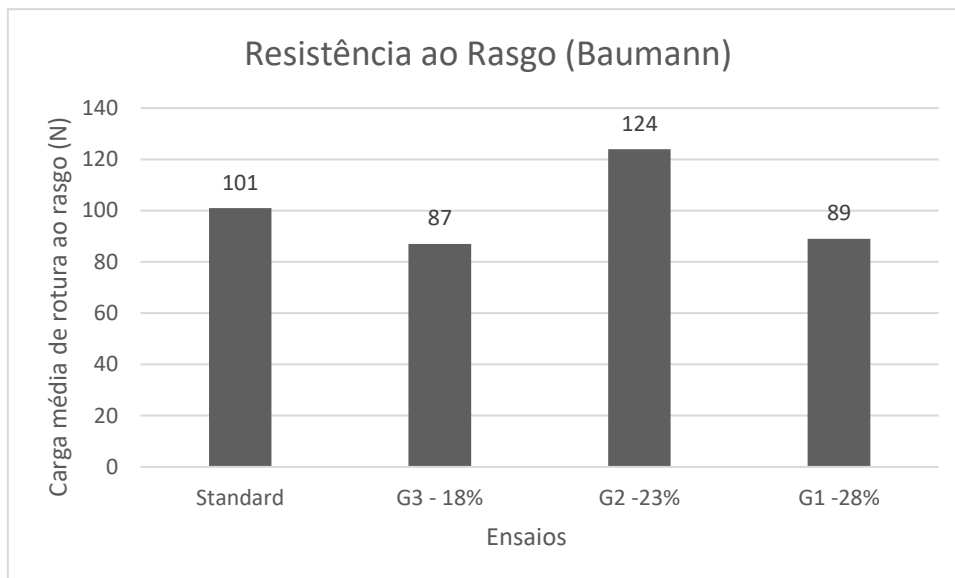
Em suma, as gorduras sulfatadas apresentaram comportamentos diferentes nos dois processos, e volta-se a frisar a importância do Lutan FN na fixação do protetor solar. Ainda assim, mais testes deveriam ser realizados para se verificar a reprodutibilidade dos resultados, nomeadamente, ensaios de solidez à luz sem o uso de protetor solar, para se perceber efetivamente o grau de influência que os óleos têm na resistência à descoloração.

### Ensaio físico-mecânicos

Apesar do resíduo de gordura animal, diminuir a resistência à radiação solar e interferir com a boa performance do protetor, esta pode favorecer outras características ao couro, em particular a resistência ao alongamento e “estalamento”. Para tal, os óleos sulfatados foram aplicados na etapa de engorduramento em *wet-blue*. No procedimento

os óleos sulfatados substituíram por completo a gordura sintética sulfatada (Indinol HS) utilizada no procedimento padrão (anexo D.5).

Um resumo dos resultados dos testes físico-mecânicos da pele, pode ser consultado no anexo E.2.



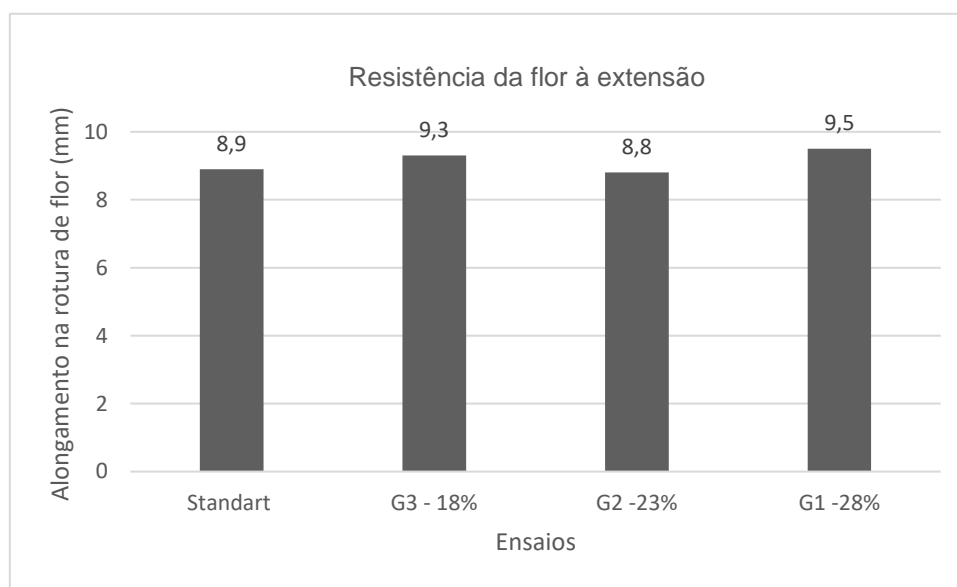
**Figura 4.11-** Carga média de rotura da pele engordurada com óleos em diferentes graus de sulfatação.

No ensaio da resistência ao alongamento (figura 4.11), a pele engordurada com o óleo moderadamente sulfatado exibe melhores resultados comparativamente ao ensaio de referência e aos restantes óleos. Este ensaio é o único que se apresenta acima do valor de referência, 120N, citado anteriormente no subcapítulo 2.4. No entanto, note-se que este valor corresponde ao obtido com 1,80 mm de rebaixamento da pele e não com 1,65 mm, como é o caso.

Os óleos, suavemente sulfatado (G3) e fortemente sulfatado (G1), apresentam valores de carga de rotura média semelhantes, ambos diminuindo a elasticidade do *wet-blue* em mais de 10%.

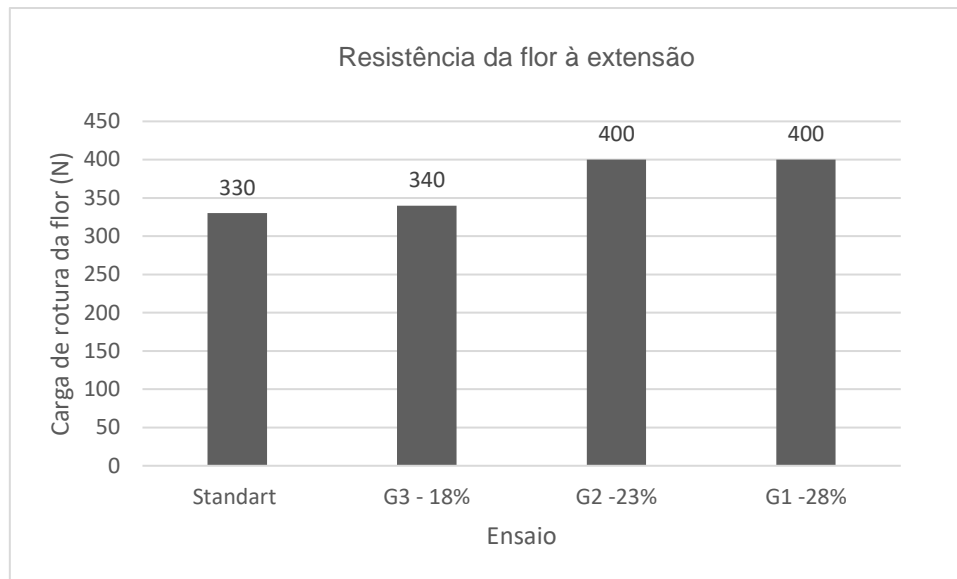
Contudo, quando se analisa a resistência da flor à extensão (gráfico 4.12), os óleos G1 e G3 apresentam valores também semelhantes entre si, mas superiores ao ensaio padrão, 9,5mm e 9,3mm, respectivamente. O óleo G2 é o que apresenta pior resultado, 8,8mm, mantendo-se próximo do valor do ensaio padrão, 8,9mm. Constate-se que os ensaios não chegam a variar 1cm entre si, dito de outro modo, apresentam um alongamento na rotura de flor similar.

Todos os ensaios realizados estão acima do valor de referência, 7mm.



**Figura 4.12-** Alongamento na rotura de flor em peles engorduradas com óleos em diferentes graus de sulfatação.

Relativamente à carga de rotura da flor, os três óleos sulfatados apresentam valores superiores ao ensaio padrão. O óleo G3 tem uma carga de rotura de 340N, enquanto que os óleos G1 e G2 têm uma carga de rotura de 400N. Os resultados estão expostos no gráfico 4.13.



**Figura 4.13-** Alongamento na rotura de flor em peles engorduradas com óleos em diferentes graus de sulfatação

Através deste estudo é possível constatar que os óleos sulfatados apresentam melhorias na resistência física e mecânica da pele. Destaca-se o óleo moderadamente sulfatado (G2) que promoveu o aumento da elasticidade da pele, aumentando a resistência ao rasgo. No ensaio da resistência ao “estalamento” destaca-se o óleo fortemente sulfatado (G1). Este, porventura, tem a capacidade de se interligar à camada externa do couro, promover a elasticidade da flor e, conseqüentemente, aumentar a força necessária para que ocorra rotura.

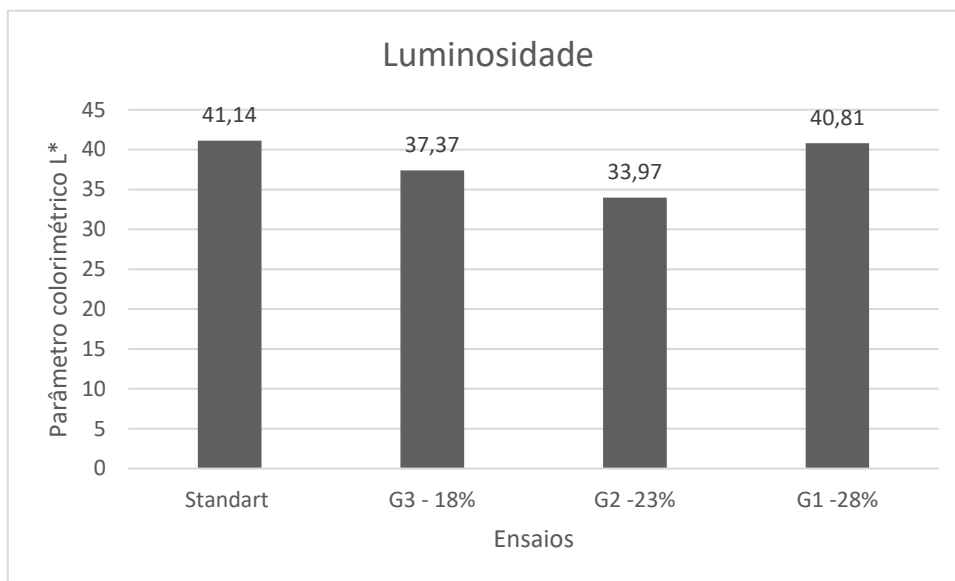
Comparando os valores obtidos com os de referência, verifica-se que todas as amostras analisadas apresentam valores acima do recomendado, pelo que são passíveis de serem comercializadas garantindo a sua qualidade como produto final.

### Ensaio de Colorimetria

Seguidamente, são apresentados os resultados dos testes de colorimetria feitos ao *wet-blue*, no espaço psicométrico CIELab. O valor apresentado em cada uma das três coordenadas, que descrevem a cor, é resultado da média de 5 medições em diferentes posições da amostra. Estes valores podem ser consultados em resumo no anexo E.3.

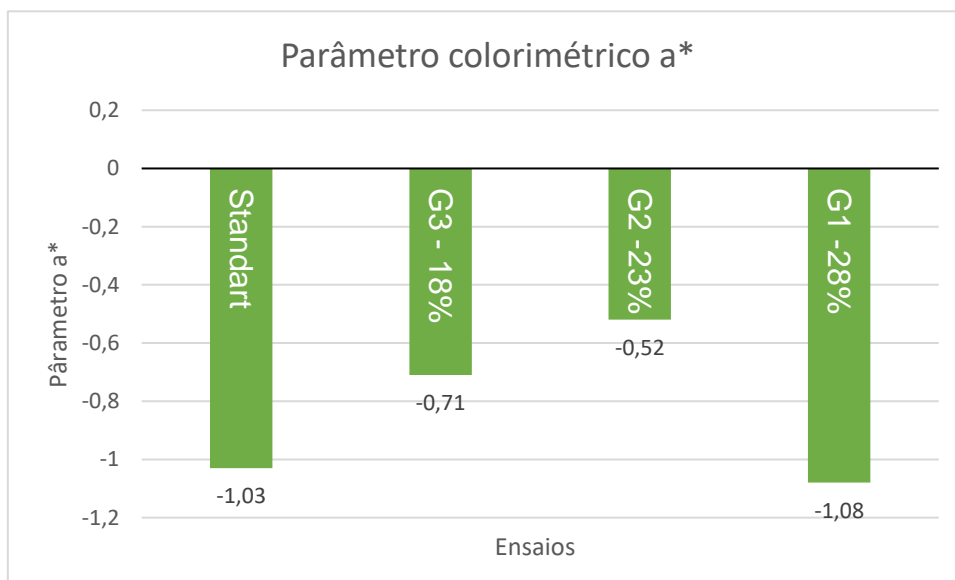
O parâmetro colorimétrico  $L^*$  representa a luminosidade, comparativamente a um padrão, em que um valor negativo indica uma cor mais escura e um valor positivo indica uma cor mais clara. Através do gráfico 4.14, é possível concluir que todos os ensaios são de cor clara (valores positivos), porém, a utilização de óleos sulfatados

escurece um pouco a pele. O óleo G1 é que se apresenta mais próximo do ensaio padrão (40,81) e o G2 mais distante (33,97).



**Figura 4.14-** Ensaio colorimétrico, avaliação da luminosidade (L\*) das amostras de wet-blue engorduradas com óleos em diferentes graus de sulfatação. Valores de L\* positivos indicam cor clara e negativos indicam cor escura.

Adicionalmente, foi estudado o parâmetro colorimétrico a\*, estando os resultados expostos no gráfico 4.15.

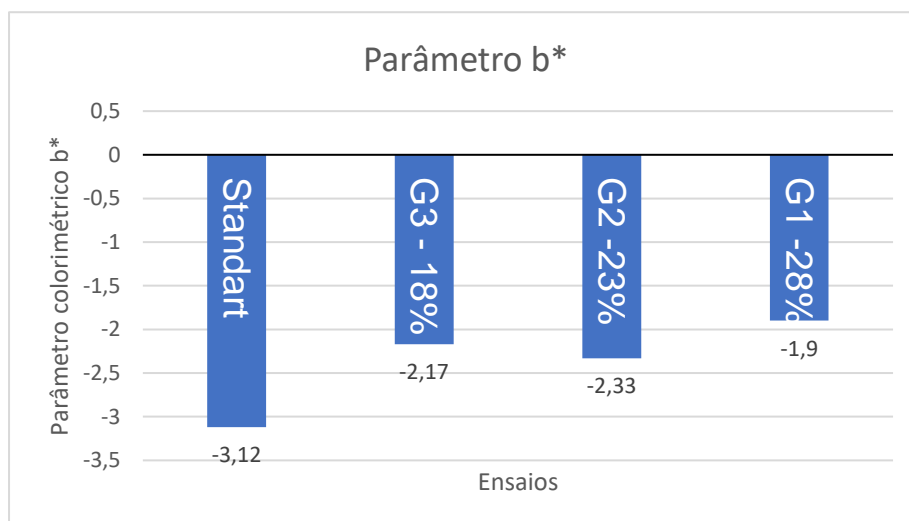


**Figura 4.15-** Ensaio colorimétrico, avaliação do parâmetro colorimétrico a\* das amostras de wet-blue engorduradas com óleos em diferentes graus de sulfatação. Valores de a\* positivos indicam cor vermelha e negativos indicam cor verde.

O parâmetro colorimétrico a\* do sistema de medição de cor CIELab, representa a cor no eixo vermelho/verde. Comparativamente a um padrão, um valor negativo indica uma cor mais verde e um valor positivo indica uma cor mais vermelha. Todas as amostras

encontram-se no eixo da cor verde e, como é possível verificar, o óleo G1 apresenta-se novamente mais perto do valor de  $a^*$  do padrão, apesar de ligeiramente superior (-1,08). O óleo G2 foi o que obteve a alteração de cor mais acentuada (-0,52).

Por último, foi estudado o parâmetro colorimétrico  $b^*$ , que representa a cor no eixo amarelo/azul. Em relação a um padrão, um valor negativo indica uma cor mais azul e um valor positivo uma cor mais amarela. A partir da análise do gráfico 4.16, é possível observar que todas as amostras se encontram no eixo da cor azul (valor negativo).



**Figura 4.16-** Ensaio colorimétrico, avaliação do parâmetro colorimétrico  $b^*$  das amostras de wet-blue engorduradas com óleos em diferentes graus de sulfatação. Valores de  $b^*$  positivos indicam cor amarela negativos indicam cor azul.

Ao contrário dos parâmetros analisados anteriormente, o óleo G1 deteve a maior variação (-1,9) em comparação com o ensaio padrão (-3,12) e a gordura G2 foi a que teve, das três gorduras, um resultado mais perto do valor do ensaio padrão (-2,33).

Em suma, os óleos sulfatados alteram ligeiramente a cor das peles, no entanto, o óleo que no geral apresenta menos variações é o óleo fortemente sulfatado G2.

### 4.3 Minimização de rugas e uniformização do tingimento

Neste subcapítulo encontram-se os resultados obtidos após a adição de enzimas no processo de recurtume e engorduramento de peles em *wet-blue*. As peles foram classificadas de 1 a 5 relativamente à quantidade de rugas que possuem e as imagens, que se apresentam ao longo deste subcapítulo, foram utilizadas para comparar as peles antes e depois do processo.









Apesar do uso da fotografia, os resultados não podem ser considerados completamente precisos devido aos fatores que seguidamente se enumeram:

1. Os diversos ensaios foram realizados em dias diferentes e a qualidade das fotografias dependeu da exposição à luz desse dia;
2. As fotografias não foram tiradas sempre na mesma posição, estando as peles expostas de forma diferente à luz;
3. Ao comparar-se a quantidade de rugas, utiliza-se a subjetividade, e esse é o ponto mais forte na inviabilização da precisão dos resultados. Contudo, estas foram avaliadas e classificadas com a ajuda de profissionais da área.

Na tabela 4.3 estão expostos os resultados e o aspeto das peles antes e depois da ação da enzima NewPro AX. As peles foram sujeitas a diferentes quantidades de enzima, 0,1%; 0,2% e 0,5% relativamente ao peso das peles.

A mudança de cor detetada no *wet-blue*, depois do processo, é explicada pela presença de corante rouge (utilizado no ensaio da solidez à luz) nos fulões, apesar de já se ter procedido às lavagens destes.

**Tabela 4.3-** Peles em *wet-blue*, antes e depois do processo de recurtume e engorduramento em que se utilizou diferentes quantidade de enzima NewPro AX para minimizar as rugas.









Características do ensaio	Antes	Nível	Depois	Nível
Ensaio Padrão		5		5
Ensaio 1 0,1% de enzima		4		4
Ensaio 2 0,2% de enzima		4		3
Ensaio 3 0,5% de enzima		3		2

Através da análise das fotografias verifica-se que houve algumas alterações no ensaio 2 e 3. Tanto no ensaio 2, em que se utilizou 0,2% de enzima, como no ensaio 3 em que se utilizou 0,5% de enzima, ocorreu a diminuição de um nível. Durante o processo de recurtume a matriz terá parcialmente aberto estabilizando e resultando num padrão mais uniforme. Assim sendo, é possível concluir que a elastase permite melhores resultados na minimização de rugas.

Seguidamente, procedeu-se ao ensaio no qual se utilizou a enzima NewPro ABG. À semelhança do anterior, fez-se variar a quantidade de enzima adicionando-se 0,1%, 0,2% e 0,5% em relação ao peso da pele (Anexo D.6).



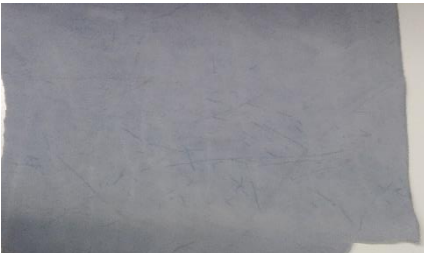




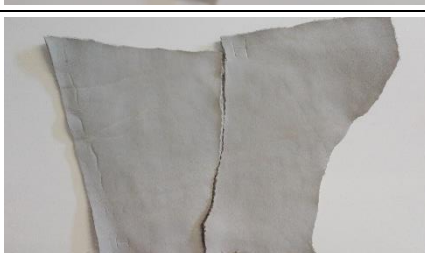
A classificação e o aspeto das peles estão apresentados na tabela que se segue.

**Tabela 4.4-** Peles em *wet-blue*, antes e depois do processo de recurtume e engorduramento em que se utilizou diferentes quantidade de enzima NewPro ABG para minimizar as rugas.

Características do ensaio	Antes	Nível	Depois	Nível
Ensaio Padrão		5		5
Ensaio 1 0,1% de enzima		5		5
Ensaio 2 0,2% de enzima		4		4
Ensaio 3 0,5% de enzima		3		3

Através das imagens obtidas pôde-se verificar que não houve alteração nas rugas, a enzima NewPro ABG não potenciou a sua minimização (Tabela 4.4). Estes resultados poderão ser explicados pelo facto de não existirem na pele *wet-blue* péptidos específicos capazes de sofrer clivagem pela ação desta enzima. Sendo, por conseguinte, a sua adição no processo de recurtume e engorduramento, inútil.


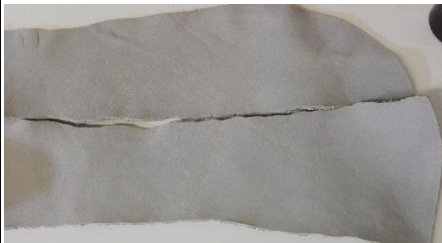




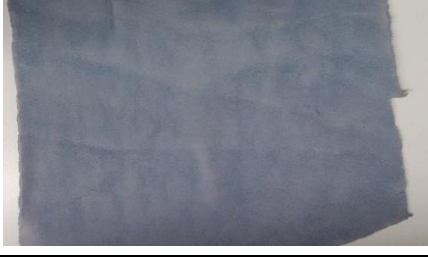

**Tabela 4.5-** Peles em *wet-blue*, antes e depois do processo de recurtume e engorduramento em que se alterou o tempo de atuação da enzima NewPro AX para minimizar as rugas.

Características do ensaio	Antes	Nível	Depois	Nível
Ensaio 1 1 hora		4		4
Ensaio 2 2 horas		3		2
Ensaio 3 3 horas		4		3
Ensaio 4 14 horas		5		4

Posteriormente, estudou-se o tempo de atuação ótimo das enzimas AX e ABG numa 1h, 2h, 3h e durante toda a noite (Anexo D.7). À semelhança do teste anterior as peles foram fotografadas e classificadas antes e depois do processo. A quantidade de enzima utilizada foi de 0,2%, dado que, com esta quantidade já se observava a minimização de rugas no ensaio com a enzima AX, por defeito, foi utilizada a mesma quantidade para enzima ABG que não apresentou melhorias com a utilização da enzima.

Na tabela 4.5, estão expostos os resultados obtidos com a utilização da enzima AX ao longo do tempo e na tabela 4.6 os resultados com a enzima ABG.

**Tabela 4.6-** Peles em *wet-blue*, antes e depois do processo de recurtume e engorduramento em que se o tempo de atuação da enzima NewPro ABG para minimizar as rugas.

Características do ensaio	Antes	Nível	Depois	Nível
Ensaio 1 1 hora		4		4
Ensaio 2 2 horas		3		3
Ensaio 3 3 horas		2		2
Ensaio 4 14 horas		5		5

Tal como aconteceu nos testes realizados anteriormente a enzima AX potenciou a minimização das rugas e vincos enquanto que a utilização da enzima ABG não surtiu efeito algum.

Através da tabela 4.6, é possível constatar-se que há diminuição da quantidade de rugas e vincos de um nível a partir das 2 horas de atuação da enzima, mantendo-se essa diferença ao longo do tempo.

Em suma, o potencial uso da enzima AX na minimização das rugas foi demonstrado nos dois testes realizados, conseguindo-se perceber as condições ótimas de utilização, quantidade de 0,2% e durante 2 horas. Relativamente à enzima ABG, esta não surte o efeito que se pretendia, uma vez que não se verificou qualquer alteração nas rugas tanto no ensaio em que se variou a quantidade como no que se variou o

tempo de reação. Estes ensaios foram também realizados pela empresa Curtumes Aveneda com peles inteiras para melhor se detetar as alterações antes e depois do processo. Os resultados foram coincidentes com os realizados no CIETI. Posteriormente, as peles foram tingidas verificando-se a cor uniforme por toda a pele tratada com a enzima AX. Normalmente as rugas, vincos e imperfeições são salientadas com o corante.



## 5. Conclusões e sugestões para trabalhos futuros

A procura de alternativas amigas do ambiente e de maior qualidade do produto final, são dois grandes objetivos às quais a indústria de curtumes tenta atender.

O presente trabalho desenvolveu-se no sentido de promover a qualidade do couro, tanto no aumento da solidez à luz como na minimização do aparecimento de rugas. Da mesma forma, procurou implementar o conceito de economia circular através da introdução do resíduo de gordura animal no processo, após tratamento químico.

Os resultados obtidos são encorajadores, a utilização de protetor solar de base fenólica promoveu o aumento da resistência da pele à radiação UV, tendo havido aumento de pelo menos um nível na solidez à luz. Constatou-se que, para o corante cinzento a utilização de apenas 2% de protetor solar foi o suficiente para se detetar a boa *performance* deste, mas nas peles tingidas com corante rouge foi necessário a adição de 6%. Apesar disso, também neste ensaio o protetor solar surtiu efeito.

A tentativa de otimizar o uso de protetor solar, introduzindo-se numa fase diferente do tingimento, não foi conseguida, embora a penetração do corante no *crust* tenha sido melhor. Este é um dos pontos que ainda se encontra por explorar, bem como a utilização de outros protetores com propriedade antioxidante, como por exemplo, o ácido ascórbico, o ácido gálico e o extrato de tara.

Neste trabalho foi, também, possível acrescentar valor ao resíduo de gordura animal de bovino fornecida pela empresa Luís Leal e Filhos. Produziram-se quatro óleos dos quais somente três se encontravam devidamente sulfatados para poderem ser utilizados no processo. Produziu-se um óleo fortemente sulfatado, outro moderadamente e o terceiro suavemente sulfatado. Estes óleos foram incorporados no processo de tingimento numa tentativa de se substituir a gordura sintética comumente utilizada na indústria, a Indinol HS. Note-se que, nos ensaios realizados a substituição foi feita apenas em 50%, isto porque a Indinol HS, contrariamente aos óleos produzidos, possui na sua constituição emulsionantes adicionais que facilitam a penetração da gordura na pele. Como o objetivo seria perceber o efeito dos diferentes óleos sulfatados utilizou-se esta metodologia para garantir a penetração destes na pele.

A aplicabilidade destes óleos sulfatados no processo de tingimento foi avaliada pelo teste de solidez à luz com o uso de protetor solar de base fenólica. Os resultados não corresponderam às expectativas tendo sido afetado o nível de solidez à luz. Contudo, o óleo fortemente sulfatado foi o que apresentou uma menor variação quando adicionado em conjunto com o protetor (Processo I) e aquele que apresentou piores resultados foi com o uso em separado (Processo II) indicando que, de alguma forma, esta gordura interage com o protetor fomentando a sua penetração na pele e atividade antioxidante.

Uma das sugestões de estudo futuro para este tópico compreende o uso de óleos sulfonados neste processo, isto porque, permitem uma melhor estabilidade de emulsão e uma penetração mais eficaz na pele e, provavelmente, melhores resultados.

Todavia, os resultados foram mais animadores aquando da aplicação dos óleos sulfatados no engorduramento do *wet-blue*. Foram realizados testes físico-mecânicos como a resistência da flor ao estalamento e a resistência da pele ao alongamento e também ensaios de colorimetria. Dos três óleos aquele que mais se destacou foi o fortemente sulfatado, apresentando o maior valor de alongamento da flor e de carga de rotura. Este também se encontrou com os valores, nos ensaios de colorimetria, mais próximos do ensaio padrão, indicando que não altera significativamente a cor das peles. Apesar disso, o óleo moderadamente sulfatado mostrou-se mais resistente ao rasgo que os restantes óleos. Este estudo alcançou o objetivo de acrescentar valor ao resíduo de gordura animal mantendo-o em circulação com vista a uma economia sustentável e inovadora.

Mantendo o conceito de qualidade do produto aliado a soluções amigas do ambiente, a indústria de curtumes tem feito progressos relativamente ao uso da biotecnologia em prol do uso de substâncias químicas prejudiciais ao meio ambiente. Estudou-se, assim, duas enzimas diferentes para potenciar a diminuição do aparecimento de rugas no couro.

Tanto nos ensaios em que se variou a quantidade como o tempo de atuação da enzima NewPro ABG, não houve melhorias. Provavelmente, esta enzima não cliva as proteínas presentes na pele, uma vez que se verificou inútil a sua utilização. No entanto, relativamente à segunda enzima utilizada, NewPro AX, é conhecida a proteína que é clivada pela sua ação, a elastina. Não obstante, não existe um consenso acerca dos benefícios da clivagem da elastina, uma vez que ela é responsável pela propriedade elástica da pele. Por oposição, os testes realizados demonstraram a atenuação das rugas e, após o tingimento, a uniformização da cor, corroborando com a teoria que defende que esta proteína não sofre ação do sulfato de crómio básico utilizado no processo de curtume, a sua quebra aumenta a área do couro e torna-se mais suscetível ao alisamento.

Os resultados destes ensaios estão sujeitos a incertezas, à subjetividade de quem avalia e possivelmente a um carácter tendencioso. Para diminuir estes riscos, vários ensaios foram também realizados, paralelamente, na empresa Curtumes Aveneda com peles inteiras utilizando-se ambas as enzimas, que acabaram por comprovar os resultados obtidos no CIETI.

Um dos possíveis estudos futuros a realizar neste tópico, compreende a análise microscópica das peles, antes e depois do processo, para tornar o método de avaliação

menos propenso a falhas. Outras enzimas poderão vir a ser estudadas com o intuito de se minimizar as rugas e vincos.

Um dos ensaios interessantes a realizar, seria a utilização das três alterações em simultâneo, que este trabalho pretende propor, por outras palavras, a produção de couro sem rugas e resistência à radiação UV e com a introdução de óleos sulfatados na etapa de engorduramento.

De forma geral foi possível aliar a qualidade e o impacto ambiental positivo na produção de couro, na fase de acabamento. Assim, para concluir este trabalho, reconhece-se o potencial uso do protetor solar de base fenólica e de enzimas no aumento da qualidade do couro, bem como, a valorização de resíduo de gordura animal, através da sua utilização como matéria-prima.



## 6. Bibliografia

- [1] Machado, M. (2012). *Indústria de Curtumes: Energia e Desenvolvimento*. Tese de Mestrado em Engenharia Química. Instituto Superior de Engenharia do Porto. 152pp.
- [2] Tukker, A. (2015). *Product services for a resource-efficient and circular economy – a review*. Journal of Cleaner Production, 97, pp.76-91.
- [3] Pappu, A., Saxena, M. and Asolekar, S. (2007). *Solid wastes generation in India and their recycling potential in building materials*. Building and Environment, 42(6), pp.2311-2320.
- [4] Kanagaraj, J., Senthilvelan, T., Panda, R. and Kavitha, S. (2015). *Eco-friendly waste management strategies for greener environment towards sustainable development in leather industry: a comprehensive review*. Journal of Cleaner Production, 89, pp.1-17.
- [5] Scheidler, K. (2007). *Compositions for improving the light-fade resistance and soil repellancy of textiles and leathers*. United States Patent 7,157,018 B.
- [6] Kite, M. and Thomson, R. (2011). *Conservation of leather and related materials*. London: Routledge.
- [7] Statistical Report. (2017). *Footwear, Components and Leather Good*. [online] Portugal: APICCAPS, p.117. Available at: <https://www.apiccaps.pt/publications/> [Accessed 7 Apr. 2018].
- [8] Santos, T. (2015). *Minimização do impacto ambiental do processo de curtume de pele de bovino*. Tese de Mestrado em Engenharia Química. Instituto Superior de Engenharia do Porto. 118pp.
- [9] Facts and Numbers (2017). *Disigned by the Future, Portuguese Shoes*. [online] Portugal: APICCAPS, pp16. Available at: <https://www.apiccaps.pt/publications/facts--numbers/126.html> [Accessed /Apr.2018]
- [10] Pocket book for the leather technologist. (2007). Ludwigshafen: BASF.

- [11] M. Menda, *Tratamento químico de couros e peles*, Conselho Regional de química. [Online]. Available: [http://www.crq4.org.br/couros\\_e\\_peles](http://www.crq4.org.br/couros_e_peles). [Accessed: 05/04/2018].
- [12] A.Crispim (2000), *Optimização do Processo de Curtume na Perspectiva da Redução da Carga Poluente e da Reciclagem ou Recuperação e da Reciclagem ou Recuperação de Materiais*, Universidade do Minho.
- [13] H. Gnam, (1945), *fabricación de curtidos: manual de consulta para el técnico y de texto para las escuelas profesionales*. Barcelona: Gustavo Gili, S.A, p. 493.
- [14] Guia Técnico: Sector dos Curtumes, Plano Nacional de Prevenção dos Resíduos Industriais, Lisboa: INETI, (2000).
- [15] Depositphotos, *Couro velho*, [Online]. Available: <https://pt.depositphotos.com/5478284/stock-photo-old-leather.html> [Accessed: 15/10/2018]
- [16] McFarland, S. (1994). *UV Light protection formula for fabric, leather, vinyl and wood surfaces*. United States Patent 5,37
- [17] Cheng-Kung, L., Ramos, M., Latona, N., Latona R., (2008) *Leather coated with mixtures of humectant and antioxidants to improve ultraviolet and heat resistance*. *Jalca* 104, pp.161-168
- [18] *Progress in leather science, 1920-1945*. (1948). London.
- [19] Bragança, I. (2010). *Produção de óleos e filers proteicos a partir da raspa tripa da indústria de curtumes*. Tese de Mestrado em Engenharia Química. Instituto Superior de Engenharia do Porto. 145pp.
- [20] Jucyte, A., Valeika, V., Sirvaityte, J., Beleska, K., (2016) *Peculiarities of Fatliquor Emulsion preparation adding essential oils and the Fatliquoring effect on Leather properties*. *Materials and technologies in Engineering Activity* 706, pp.89-93.
- [21] Anthony D. Covington (2009), *Tanning Chemistry: The Science of Leather*, RSCPublishing 89, pp. 394-420.

[22] Pires-Madalena M.M. (2014). *Manual de Trabalhos Laboratoriais*. Lisboa, Edições Lidel. ISBN: 978-972-757-750-7.

[23] Godoy L.C; Gasparino E; Franco M.L et al; (2010) *Testes físico-mecânicos e físico-químicos do couro da tilápia vermelha*. Universidade Estadual de Maringá. Vol 62 nº2. ISSN 0102-0935

[24] Monte, M; Costa, R; et al; (2004) *Características físico-mecânicas e químicas do couro de caprino abatidos em idades diferenciadas*. Bras. Zootec. Vol. 33

[25] Bragança, I., (2010) *Produção de óleos e fillers proteicos a partir da raspa tripa da indústria de curtumes*. Tese de mestrado em Engenharia Química. Instituto Superior de Engenharia do Porto., 145pp.

[26]. Meyer, B. and Zollinger, H.R. Colorimetria. SANDOZ, 76pp.

[27]. MINOLTA, (1993). *Precise Color Communication – Color Control, from Feeling to Instrumentation*. Minolta Camera Co., Ltd., Osaka-Japan, 49 pp.

[28]. Blum, P., (1997), *Physical properties handbook: a guide to the shipboard measurement of physical properties of deep-sea cores*. ODP Tech. Note, Vol. 7: 11pp.

[29]. QUBYX, “Basics of Colorimetrie” [Online] Available: [http://www.kleocolor.com/en/part1\\_chapitre3.php](http://www.kleocolor.com/en/part1_chapitre3.php) [Accessed: 18/09/2018].

[30] CIELab color space [Online] Available: [https://www.researchgate.net/figure/Illustration-CIELAB-color-space\\_fig4\\_258452774](https://www.researchgate.net/figure/Illustration-CIELAB-color-space_fig4_258452774) [Accessed: 19/10/2018].

[31] Pistori, H., Paraguassu, W., et al., (2007) *Defects Detection in Raw Hide and Wet Blue Lather*. Dom bosco Catholic University, Campo Grande, Brazil,

[32] Jacinto, M., Pereira, M., Júnior, J., et al., (2012) *influência dos efeitos na qualidade intrínseca de couros bovinos*. Embrapa Pecuária Sudeste, ISSN 1981-2078.

[33] Serenko, O., Nizamova, Z., Kalinin M., et al., (2014) *Effects of the Morphology of Leather Surface on the Hydrophobic- Hydrophilic Properties*.

Moscow State University of Design and Technology, Moscow Russia vol. 4 pp 13-19.

[34] Choudhary, R., Jana, A., Jha, M., (2004) *Enzyme technology applications in leather processing*. Jalandhar, India vol 11, pp 659-671.

[35] Thanilaivelan, P., Rao, J., Nair. B., et al., (2004) *Progress and recente trends in biotechnological methods for leather processing* Trends in Biotechnology, vol 22, pp 181-188.

[36] Buona Vita, Elastina: quando e como produzimos? [Online] Available: <http://blog.buonavita.com.br/index.php/2016/01/12/elastina-quando-e-como-produzimos/> [Accessed: 22/09/2018].

[37] Tsuji, N., Moriwaki, S., Suzuki, Y., et al., (2001) *The Role of Elastases Screted by Fibroblasts in Wrinkle Formation: Implication Through selective Inhibition of Elastase Activity*. Biological Science Laboratories, Japan, Phoochemistry and Photobiology, vo 74(2), pp 283-290.

[38] Xu, B., Li, C., Wang, R., et al., (2012) *The Impacto f Proteases on Elastin in Leather Manufacture*. Society of Leather Technologists and Chemicals. Vol 96 (3) pp 100-105.

[39] Leather International, (2006) *Elastin in lamb pelts: its role in leather quality*, [Online] Available: <http://www.leathermag.com/features/featureelastin-in-lamb-pelts-its-role-in-leather-quality/> [Accessed: 25/10/2018].

[40] Equipamento utilizado na medição da solidez à luz [Online] Available: [http://pt.gester-instruments.com/color-assessment-cabinet-for-fabric-textile-light-box-gt-d08\\_p73.html](http://pt.gester-instruments.com/color-assessment-cabinet-for-fabric-textile-light-box-gt-d08_p73.html) [Accessed: 27/09/2018]

[41] D. Eaton et al., (1998) *Standard Methods of the Examination of water and wastewater*. American Public Health Association, Washing, DC, 20th ed.

## **Anexos**

- Anexo A- Procedimentos: Caracterização da Gordura
- Anexo B- Exemplos de cálculos
- Anexo C- Procedimentos: Óleos Sulfatados
- Anexo D- Ensaios de Curtume
- Anexo E- Resultados

## Anexo A- Procedimentos: Caracterização da Gordura

- ❖ A.1- Determinação Índice de Acidez: Norma NP 903:1987
- ❖ A.2- Determinação do Número de Iodo: Norma ISSO 3961:1996
- ❖ A.3- Determinação do Índice de Saponificação e Ésteres: norma NP 940:1985
- ❖ A.4- Determinação do Índice de Insaponificação: Norma NP EN ISSO 18609:2004
- ❖ A.5- Determinação de SO<sub>3</sub> combinado nas gorduras sulfatadas

#### A.1- Determinação Índice de Acidez: Norma NP 903:1987

O índice de acidez é definido como a massa em miligramas de hidróxido de potássio ou de hidróxido de sódio necessária para a neutralização dos ácidos gordos livres num grama de amostra de gordura ou óleo.

Procedimento:

Dissolve-se 2,5g de gordura, previamente homogeneizada, isenta de água e filtrada, num volume na ordem de 50 a 150mL de mistura dissolvente. Agita-se e adiciona-se algumas gotas de solução de fenolftaleína, posteriormente, titula-se até ao aparecimento de cor rosada persistente, com solução de hidróxido 0,1N.

$$\text{Índice de Acidez} \left( \frac{\text{mgNaOH}}{\text{g amostra}} \right) = \frac{39,99 * C_{\text{NaOH}} * V_{\text{NaOH}}}{m}$$

Legenda

$C_{\text{NaOH}}$  – Concentração da solução de NaOH (mol/L)

$V_{\text{NaOH}}$  – Volume de NaOH gasto na titulação (mL)

$m$  – Massa de amostra pesada (g)

## A.2- Determinação do Número de Iodo: Norma ISO 3961:1996

O índice de iodo de um óleo ou gordura é a medida do seu grau de insaturação, isto é, é a massa de halogéneo, expresso em termos do número de centigramas de iodo absorvido por um grama da amostra (% iodo absorvido).

Procedimento:

Dissolve-se 0,2g de toma em 20mL de solvente constituída por volumes iguais de Ciclohexano e Ácido Acético Glacial. Adiciona-se 25mL de reagente de *Wijs* agitando-se suavemente, coloca-se o matraz tapado no escuro durante 1h. Prepara-se, também, um branco de igual forma.

Após o tempo de reação, adiciona-se 20mL de iodeto de potássio e 150mL de água desionizada. Procede-se à titulação com solução padrão de tiosulfato de sódio até que a coloração castanho/amarela adquirida devido ao iodo desapareça e dê lugar à coloração amarelo palha. Adiciona-se algumas gotas da solução de amido (a solução adquire uma coloração azul escuro) e dá-se continuidade à titulação até a coloração desaparecer.

$$\text{Número de Iodo} \left( \frac{\text{g Iodo}}{100\text{g amostra}} \right) = \frac{12,69 * C_{Tio} * (V_B - V_a)}{m}$$

Legenda

$C_{Tio}$  – Concentração exata de tiosulfato de sódio

$V_B$  – Volume em mL de solução de tiosulfato de sódio gasto na titulação do ensaio branco

$V_a$  – Volume em mL de solução de tiosulfato de sódio gasto na titulação da amostra

$m$  – Massa em gramas de amostra a testar

### A.3- Determinação do Índice de Saponificação e Ésteres: norma NP 940:1985

O índice de saponificação é a quantidade de álcali necessário para saponificar uma quantidade definida de amostra. Este método é aplicável a todos os óleos e gorduras e expressa o número de miligramas de hidróxido de potássio necessário para saponificar um grama de amostra. O valor encontrado depende do tipo de ácidos gordos contidos na amostra.

O índice de Ésteres é a massa, expressa em mg de potássio, necessária para saponificar os ésteres contidos num grama de gordura ou óleo.

Procedimento:

Pesa-se, rigorosamente, 2g de amostra homogeneizada, isenta de água e filtrada, para um balão de vidro resistente a alcalis. Adiciona-se 25mL de solução alcoólica de 0,5M de hidróxido de potássio. Adapta-se o condensador de refluxo e saponifica-se as gorduras mantendo em ebulição durante 1hora. O excesso de álcali não utilizado para a saponificação é quantificado através da titulação com ácido clorídrico 0,5M. A quantidade de hidróxido de potássio utilizado na saponificação da amostra é obtida pela diferença de volume gasto com a amostra e o branco.

$$\text{Índice de Saponificação} \left( \frac{\text{mg KOH}}{\text{g amostra}} \right) = \frac{C_{HCl} * MM_{KOH} * (V_2 - V_1)}{m \text{ amostra}}$$

$$\text{Índice de Ésteres} \left( \frac{\text{mg KOH}}{\text{g amostra}} \right) = I_s - I_A$$

Legenda:

$I_s$  – Índice de Saponificação (mg KOH/ g amostra)

$I_A$  – Índice de Acidez, determinado segundo a norma NP 903

$V_1$  – Volume da solução padrão de ácido clorídrico gasto na titulação de 2g de amostra (mL)

$V_2$  – Volume de solução de ácido clorídrico gasto na titulação do branco (mL)

#### A.4- Determinação do Índice de Insaponificação: Norma NP EN ISO 18609:2004

O índice de insaponificação é toda a matéria presente na amostra que não é saponificável. Incluem-se no grupo de componentes insaponificáveis, álcoois alifáticos de alto peso molecular, esteróis, pigmentos e hidrocarbonetos.

Procedimento:

Pesa-se 5g de amostra, para um balão de 250mL de vidro e resistente a alcalis. Procede-se à saponificação da amostra adicionando-se 50mL de solução alcoólica 1M de hidróxido de potássio. Adapta-se o condensador de refluxo ao balão e deixa-se ferver suavemente durante 1hora. Pelo topo do condensador adiciona-se 50mL de água desionizada e agita-se. Após arrefecimento, extrai-se a matéria insaponificável da amostra. Primeiramente, transfere-se a solução para uma ampola de decantação. Lava-se o balão com 50mL de hexano e transfere-se as lavagens para a ampola. Agita-se vigorosamente, libertando regularmente a pressão por inversão da ampola e abertura cautelosa da torneira.

Após ocorrer a separação de fases, escorre-se a fase inferior para uma segunda ampola e extrai-se mais duas vezes a solução aquosa de sabões, de forma semelhante com 100mL de éter etílico. Junta-se os três extratos etéreos numa ampola de decantação.

Seguidamente, com porções de 25mL da solução etanol a 10% lava-se três vezes os extratos de hexano combinados. Continuar a lavar com a solução até que, após a adição de uma gota da solução de fenolftaleína, as lavagens não apresentem coloração rosa. Posto isto, transfere-se a solução de hexano para um balão de 250mL, previamente seco em estufa a  $103\pm 2^{\circ}\text{C}$  e depois de arrefecido em exsiccador e pesado. Realiza-se uma destilação simples e seca-se repetidamente por períodos sucessivos de 15min com arrefecimento em exsiccador e pesa-se até que a perda de massa entre as duas pesagens sucessivas seja inferior a 1,5mg.

Para a correção de ácidos gordos livres, dissolve-se em 4mL de hexano e em seguida junta-se 20mL de etanol, previamente neutralizado até coloração rosa pálido na presença de fenolftaleína. Titular com solução etanólica padrão de hidróxido de potássio 0,1M até atingir a mesma coloração final.

$$\text{Índice de Insaponificação (\%)} = \frac{100 (m_1 - m_2 - m_3)}{m_0}$$

Legenda:

$m_0$  – Massa da toma da amostra (g)

$m_1$  – Massa de resíduo seco (g)

$m_2$  – Massa de resíduo seco obtido com o ensaio em branco (g)

$m_3$  – Massa dos ácidos gordos livres presentes que igualem  $0,28 \times V \times C$

$V$  – Volume da solução etanólica de KOH usada na titulação do resíduo (mL)

$C$  – Concentração exata da solução etanólica de KOH usada na titulação (M)

#### A.5- Determinação de SO<sub>3</sub> combinado nas gorduras sulfatadas

A conversão da reação de sulfatação pode ser avaliada através da quantidade de enxofre, na forma de SO<sub>3</sub> ligado às cadeias carbônicas dos ácidos gordos e triglicerídeos que constituem a gordura.

##### Procedimento

Pesa-se com precisão uma quantidade adequada de amostra para um balão graduado de 1 litro, cerca de 0,4 gramas. Preenche-se o volume com água e agita-se bem até que a gordura esteja totalmente dissolvida. Seguidamente, pipeta-se 10mL dessa solução para uma proveta de 100mL com tampa.

Adiciona-se, posteriormente, 15mL de clorofórmio e 25mL de indicador de Azul Metileno preparado previamente, adiciona-se também 0,0025mL da solução titulante. Após agitação vigorosa, deixa-se a repousar para que ocorra a separação de fases.

Coloca-se numa bureta de 25mL, cuidadosamente para evitar a formação de espuma, a solução titulante de *Cetyltrimetgylammonium Bromide* 0,0025N, titula-se a amostra. O ponto de viragem acontece quando as duas fases alcançam a mesma coloração.

$$SO_3 \text{ combinado (\%)} = T * \frac{2}{W}$$

Legenda:

T – Volume de titulante gasto no ensaio da amostra (mL)

W – Massa de amostra de gordura utilizada (g)

## Anexo B- Ejemplos de cálculos

Os exemplos de cálculo aqui representados correspondem apenas a um ensaio, sendo que os valores obtidos e descritos no capítulo de *Resultados e Discussão* foram obtidos através da média aritmética de três ensaios realizados.

**Índice de acidez da gordura:**

$$m_{\text{amostra}} = 2,49\text{g}$$

$$V_{\text{NaOH}} = 3,73\text{mL}$$

$$C_{\text{NaOH}} = 0,1\text{mol/L}$$

$$I.A = \frac{39,997 * 0,1 * 3,73}{2,49} = 5,99 \text{ mg NaOH/g amostra}$$

**Nº de Iodo da gordura:**

$$m_{\text{amostra}} = 0,24\text{g}$$

$$V_{\text{Tiosulfato gasto}} = 27,37\text{mL}$$

$$V_{\text{Branco}} = 38,20\text{mL}$$

$$C_{\text{Tiosulfato}} = 0,1256\text{mol/L}$$

$$N^{\circ} \text{ de Iodo} = \frac{12,69 * 0,1256 * (38,20 - 27,27)}{0,24} = 72,58 \text{ g Iodo /100 g amostra}$$

**Índice de Saponificação:**

$$m_{\text{amostra}} = 2,004\text{g}$$

$$V_{\text{HCl gasto}} = 10,8\text{mL}$$

$$V_{\text{HCl Branco}} = 24\text{mL}$$

$$C_{\text{HCl}} = 0,5054\text{mol/L}$$

$$I.S = \frac{0,5054 * 56,1056 * (24 - 10,8)}{2,004} = 186,77 \text{ mg KOH/ g amostra}$$

**Alcalinidade:**

$m_{\text{amostra}} = 10,24\text{g}$

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

$C_{\text{HCl}} = 0,0109\text{mol/L}$

$$\text{Alcalinidade} = \frac{4 * 0,3 * 0,0109}{10,24} * 100 = 0,13 \text{ mg de NaOH / g amostra}$$

**Índice de Insaponificação:**

$M_{\text{resíduo seco}} = 0,0607\text{g}$

$M_{\text{amostra}} = 5,0063\text{g}$

$M_{\text{resíduo branco}} = 0,0022\text{g}$

$M_{\text{á.gordos}} = 0,0112\text{g}$

$$I. \text{Insaponificação} = \frac{100 * (0,0607 - 0,0022 - 0,0112)}{5,0063} = 0,94\%$$

**SO3 combinado do óleo sulfatado a 18%:**

$T = 0,37 \text{ mL}$

$W = 0,4 \text{ g}$

$$SO3 \text{ combinado} = 0,37 * \frac{2}{0,4} = 1,81$$

**Matéria Seca do resíduo de gordura animal:**

$M_{\text{gobelé vazio}} = 33,4$

$M_{\text{gobelé com gordura}} = 35,3$

$M_{\text{gordura inicial}} = 1,91$

$$\text{Teor de sólidos (\%)} = \frac{35,3 - 33,4}{1,91} * 100 = 99\%$$




## Anexo C- Procedimientos: Óleos Sulfatados

## C.1- Processo de sulfatação

Processo de sulfatação de óleos e gorduras é utilizado para a obtenção de gorduras miscíveis em água e sem impurezas. Através deste processo é possível obter-se um produto homogéneo, estável, vertível, reproduzível e de fácil manuseamento.

Foram produzidos quatro óleos sulfatados com 13%,18%, 23% e 28% de ácido sulfúrico.

**Tabela C.1.1-** Processo de sulfatação de gordura, produção de óleo sulfatado G4 com 13% de ácido sulfúrico.


		<b>Amostra de gordura processada de Luís Leal &amp; Filhos, S.A.8</b>	
		Data: 20 /04/ 2018 Amostra: 13 %	
<b>Nº</b>	<b>Matérias-Primas:</b>	<b>Quantidades (g):</b>	<b>Observação:</b>
1	Colheita de gorduras	225	
2	H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> 98%	29,25	Gordura torna-se num líquido viscoso e de cor tijolo
3	NaCl 5% H <sub>2</sub> O destilada	16,2 328,4	Gordura torna-se numa pasta bege
4	NaOH 30%	79	Até pH ± 7
<b>Equipamentos:</b>			
I	Reator 1000mL e acessórios		
II	Misturador, pá adequada, produtos viscosos e acessórios		
III	Manta de aquecimento		
<b>Procedimento:</b>			
Adiciona-se 1 ao reator a temperatura ambiente (26°C)			
Adiciona-se 2, lentamente com um funil de adição (± 30 min.) a temperatura aumenta para cerca de 35°C – 200rpm- <u>Sulfatação</u>			
Deixa-se reagir durante ± 5 horas a temperatura 35°C- 200rpm			
Prepara-se a mistura 3			
Adiciona-se 3 de uma só vez (± 3min.) – <u>Salting Out</u>			
Ajusta-se o pH com 4			
Deixa-se misturar durante 15min.			
Coloca-se o produto final na estufa a ± 50°C, durante a noite, em repouso			
Procede-se, posteriormente à separação.			

### **Especificações e Características**

<b>Aparência final</b>	À saída da estufa: Pasta bege, insolúvel em água, solução gordurosa na base do reator.
<b>SO3 combinado</b>	-
<b>pH obtido</b>	pH± 7/8
<b>Matéria Seca</b>	-


NOTA: Amostra pouco sulfatada, não tendo sofrido separação. Por isso não foi considerada no estudo para aplicação no couro.

**Tabela C.1.2-** Processo de sulfatação de gordura, produção de óleo sulfatado G3 com 18% de ácido sulfúrico.

		<b>Amostra de gordura processada de Luís Leal &amp; Filhos, S.A.8</b>	
		Data: 20 /04/ 2018 Amostra: 18 %	
<b>Nº</b>	<b>Matérias-Primas:</b>	<b>Quantidades (g):</b>	<b>Observação:</b>
1	Colheita de gorduras	225	
2	H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> 98%	40,5	Gordura torna-se num líquido viscoso e de cor tijolo
3	NaCl 5% H <sub>2</sub> O destilada	16,2 328,4	Gordura torna-se numa pasta bege
4	NaOH 30%	79	Até pH ± 7
<b>Equipamentos:</b>			
I	Reator 1000mL e acessórios		
II	Misturador, pá adequada, produtos viscosos e acessórios		
III	Manta de aquecimento		
<b>Procedimento:</b>			
Adiciona-se 1 ao reator a temperatura ambiente (26°C) Adiciona-se 2, lentamente com um funil de adição (± 30 min.) a temperatura aumenta para cerca de 35°C – 200rpm- <u>Sulfatação</u> Deixa-se reagir durante ± 5 horas a temperatura 35°C- 200rpm Prepara-se a mistura 3 Adiciona-se 3 de uma só vez (± 3min.) – <u>Salting Out</u> Ajusta-se o pH com 4 Deixa-se misturar durante 15min. Coloca-se o produto final na estufa a ± 50°C, durante a noite, em repouso Proceda-se, posteriormente à separação.			
<b>Especificações e Características</b>			
<b>Aparência final</b>	À saída da estufa: Líquido castanho escuro no topo /solução aquosa base com gotículas de gordura insolúvel na parede do reator.		
<b>SO3 combinado</b>	1,81		
<b>pH obtido</b>	pH± 5		
<b>Matéria seca</b>	87%		


NOTA: Foi necessário acertar o pH com amónia de 2 para 5 e baixar a viscosidade com IPA.

**Tabela C.1.3-** Processo de sulfatação de gordura, produção de óleo sulfatado G2 com 23% de ácido sulfúrico.

		<b>Amostra de gordura processada de Luís Leal &amp; Filhos, S.A.8</b>	
		Data: 20 /04/ 2018 Amostra: 23 %	
<b>Nº</b>	<b>Matérias-Primas:</b>	<b>Quantidades (g):</b>	<b>Observação:</b>
1	Colheita de gorduras	225	
2	H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> 98%	51,8	Gordura torna-se num líquido viscoso e de cor tijolo
3	NaCl 5% H <sub>2</sub> O destilada	16,2 328,4	Gordura torna-se numa pasta bege
4	NaOH 30%	79	Até pH ± 7
<b>Equipamentos:</b>			
I	Reator 1000mL e acessórios		
II	Misturador, pá adequada, produtos viscosos e acessórios		
III	Manta de aquecimento		
<b>Procedimento:</b>			
Adiciona-se 1 ao reator a temperatura ambiente (26°C) Adiciona-se 2, lentamente com um funil de adição (± 30 min.) a temperatura aumenta para cerca de 35°C – 200rpm- <u>Sulfatação</u> Deixa-se reagir durante ± 5 horas a temperatura 35°C- 200rpm Prepara-se a mistura 3 Adiciona-se 3 de uma só vez (± 3min.) – <u>Salting Out</u> Ajusta-se o pH com 4 Deixa-se misturar durante 15min. Coloca-se o produto final na estufa a ± 50°C, durante a noite, em repouso Proceda-se, posteriormente à separação.			
<b>Especificações e Características</b>			
<b>Aparência final</b>	À saída da estufa: Líquido castanho escuro no topo /solução aquosa base com gotículas de gordura insolúvel na parede do reator.		
<b>SO3 combinado</b>	5,13		
<b>pH obtido</b>	pH± 6		
<b>Matéria Seca</b>	90%		

NOTA: Foi necessário acertar o pH com amónia de 3 para 6 e baixar a viscosidade com IPA.

**Tabela C1.4-** Processo de sulfatação de gordura, produção de óleo sulfatado G1 com 28% de ácido sulfúrico.

		<b>Amostra de gordura processada de Luís Leal &amp; Filhos, S.A.8</b>	
		Data: 20 /04/ 2018 Amostra: 28 %	
<b>Nº</b>	<b>Matérias-Primas:</b>	<b>Quantidades (g):</b>	<b>Observação:</b>
1	Colheita de gorduras	225	
2	H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> 98%	63	Gordura torna-se num líquido viscoso e de cor tijolo
3	NaCl 5% H <sub>2</sub> O destilada	16,2 328,4	Gordura torna-se numa pasta bege
4	NaOH 30%	79	Até pH ± 7
<b>Equipamentos:</b>			
I	Reator 1000mL e acessórios		
II	Misturador, pá adequada, produtos viscosos e acessórios		
III	Manta de aquecimento		
<b>Procedimento:</b>			
Adiciona-se 1 ao reator a temperatura ambiente (26°C); Adiciona-se 2, lentamente com um funil de adição (± 30 min.) a temperatura aumenta para cerca de 35°C – 200rpm- <u>Sulfatação</u> ; Deixa-se reagir durante ± 5 horas a temperatura 35°C- 200rpm; Prepara-se a mistura 3; Adiciona-se 3 de uma só vez (± 3min.) – <u>Salting Out</u> ; Ajusta-se o pH com 4; Deixa-se misturar durante 15min; Coloca-se o produto final na estufa a ± 50°C, durante a noite, em repouso; Proceda-se, posteriormente à separação.			
<b>Especificações e Características</b>			
<b>Aparência final</b>	À saída da estufa: Líquido castanho escuro no topo /solução aquosa base com gotículas de gordura insolúvel na parede do reator.		
<b>SO3 combinado</b>	7,25		
<b>pH obtido</b>	pH± 6,5		
<b>Matéria Seca</b>	89%		

NOTA: Foi necessário acertar o pH com amónia de 4 para 6,5 e baixar a viscosidade com IPA.

## Anexo D- Ensaios de Curtume

- ❖ D.1- Processo de tingimento com protetor solar- **Processo I**
- ❖ D.2- Processo de tingimento com protetor solar- **Processo II**
- ❖ D.3- Ensaios de tingimento em *crust* com protetor solar e óleos sulfatados- **Processo I**
- ❖ D.4- Ensaios de tingimento em *crust* com protetor solar e óleos sulfatados- **Processo II**
- ❖ D.5- Ensaios de recurtume e engorduramento em *wet-blue* com uso de óleos sulfatados
- ❖ D.6- Ensaios de recurtume e engorduramento em *wet-blue* com diferentes quantidades de enzimas
- ❖ D.7- Ensaios de recurtume e engorduramento em *wet-blue* com diferentes tempos de atuação de enzimas

### D.1- Processo de tingimento com protetor solar- Processo I

Este processo foi utilizado para averiguar o efeito do uso de protetor solar de base polifenólica na fase de tingimento do *crust*. É apresentada uma tabela com o procedimento padrão e outra com o uso de 1% de protetor solar (ensaio 1). No entanto, variou-se a quantidade em 1%, 2%, 4% e 6%.

**Tabela D.1.1-** Processo de tingimento em *crust* com corante cinzento ou rouge, ensaio padrão.

Pele em <i>crust</i> Curtumes Aveneda					Data: 27/03/2018		
I - Processo base com corante Cinzento ou Rouge					Fulão 1		
Ensaio					Peso (g) 36,31		
Operação	%	Produto	Temp <sup>a</sup> (°C)	Tempo (min) rpm3	Quantidade		Controlo
Lavagem	400	Água	35		145	mL	
	2	Inditan KA			0,726	g	
	1	Indiwet L30		60'	0,363	g	pH = ±4
Despejar banho							
Tingimento	100	Água	30		36	mL	
	2	Inditan KA			0,726	g	
	1	Bicarbonato de sódio		60'	0,363	g	pH = ±6
		+					
	2	Inditan RS			0,726		
	6	Corante Cinzento ou Rouge		60'	2,179	g	corde = atravessado
		+					
	300	Água	60		109	mL	
	6	Indinol HS (1:3)		60'	2,179	g	
		+					
	2	Ácido fórmico (1:10)		15'	0,726	g	
		+					
	2	Ácido fórmico (1:10)			0,726	g	
	1	Lutan FN (1:10)		30'	0,363	g	pH = ±3,5
Despejar banho							
Lavagem	400	Água	frio		145	mL	
				60'			
Despejar Banho							
Retirar pele; repousar até dia seguinte; secar ao ambiente; amaciar; avaliar solidez à luz							

**Tabela D1.2-** Processo de tingimento em *crust* com corante cinzento ou rouge, ensaio em que se utilizou protetor solar na fase de tingimento – Processo I.

<b>Pele em <i>crust</i> Curtumes Aveneda</b>					<b>Data:</b> 27/03/2018	
<b>Ensaio I - Processo com protetor solar com corante Cinzento ou Rouge</b>					<b>Fulão</b> 2	
					<b>Peso (g)</b> 35,86	
<b>Operação</b>	<b>%</b>	<b>Produto</b>	<b>Temp<sup>a</sup> (°C)</b>	<b>Tempo (min) rpm3</b>	<b>Quantidade</b>	<b>Controlo</b>
Lavagem	400	Água	35		143 mL	
	2	Inditan KA			0,72 g	
	1	Indiwet L30		60'	0,36 g	pH = ±4
<b>Despejar banho</b>						
Tingimento	100	Água	30		36 mL	
	2	Inditan KA			0,72 g	
	1	Bicarbonato de sódio		60'	0,36 g	pH = ±6
		+				
	2	Inditan RS			0,72 g	
	6	Corante Cinzento		60'	2,15 g	corde = atravessado
		+				
	300	Água	60		108 mL	
	1	<i>Aquisorb AF20PS</i>		30'	0,36 g	
		+				
	6	Indinol HS (1:3)		60'	2,15 g	
		+				
	2	Ácido fórmico (1:10)		15'	0,72 g	
		+				
	2	Ácido fórmico (1:10)			0,72 g	
	1	Lutan FN (1:10)		30'	0,36 g	pH = ±3,5
<b>Despejar banho</b>						
Lavagem	400	Água	frio		143 mL	
				60'		
<b>Despejar Banho</b>						
Retirar pele; repousar até dia seguinte; secar ao ambiente; amaciar; avaliar solidez à luz						

## D.2- Processo de tingimento com protetor solar- Processo II

Este processo foi utilizado para averiguar o efeito do uso de protetor solar de base polifenólica na fase final do tingimento do *crust*. Fez-se variar a quantidade de protetor solar e o tempo de reação. O ensaio foi realizado com ambos os corantes:

Ensaio 1- 3% de protetor durante 30 minutos

Ensaio 2- 3% de protetor durante 30 minutos

Ensaio 3- 6% de protetor durante 60 minutos

Ensaio 4- 6% de protetor durante 60 minutos

É apresentado uma tabela com o procedimento usando, utilizando-se como exemplo o ensaio 1.

**Tabela D. 2-** Processo de tingimento em *crust* com corante cinzento, ensaio em que se utilizou protetor solar na final da fase de tingimento – Processo II.

Pele em <i>crust</i> Curtumes Aveneda I - Processo com protetor solar com corante Ensaio Cinzento					Data: <b>04/06/2018</b> Fulão <b>1</b> Peso (g) <b>40,26</b>	
Operação	%	Produto	Temp <sup>a</sup> (°C)	Tempo (min) rpm3	Quantidade	Controlo
Lavagem	400	Água	35		161 mL	
	2	Inditan KA			0,81 g	
	1	Indiwet L30		60'	0,40 g	pH = ±4
Despejar banho						
Tingimento	100	Água	30		40 mL	
	2	Inditan KA			0,81 g	
	1	Bicarbonato de sódio		60'	0,40 g	pH = ±6
		+				
	2	Inditan RS			0,81 g	
	6	Corante Cinzento		60'	2,42 g	corde = atravessado
		+				
	6	Indinol HS (1:3)		60'	2,42 g	
		+				
	2	Ácido fórmico (1:10)		15'	0,81 g	
		+				
	2	Ácido fórmico (1:10)			0,81 g	
	1	Lutan FN (1:10)		30'	0,40 g	pH = ±3,5
Despejar banho						
	300	Água	60		121 mL	
	3	Aquisorb AF20PS		30'	1,21 g	
Despejar banho						
Lavagem	400	Água	frio		161 mL	
				60'		
Despejar Banho						
Retirar pele; repousa até dia seguinte; secar ao ambiente; amaciar; avaliar solidez à luz						

### D.3- Ensaio de tingimento em *crust* com protetor solar e óleos sulfatados- **Processo I**

Este processo foi utilizado para averiguar o efeito dos três óleos sulfatados na performance do protetor solar de base polifenólica na fase de tingimento. A quantidade de protetor solar utilizada foi de 3%, durante 30 minutos, e utilizou-se apenas o corante cinzento. Neste anexo estão expostos o ensaio padrão e o ensaio 1, utilizado como exemplo.

**Tabela D.3.1-** Processo de tingimento em *crust* com corante cinzento, ensaio padrão em que se utilizou protetor solar durante o tingimento – Processo I.

Pele em <i>crust</i> Curtumes Aveneda Processo com protetor solar e com gordura animal					Data: 27/06/2018		
Ensaio I - Padrão					Fulão 1		
					Peso (g) 50		
Operação	%	Produto	Temp <sup>a</sup> (°C)	Tempo (min) rpm3	Quantidade		Controlo
Lavagem	400	Água	35		200	mL	
	2	Inditan KA			1,00	g	
	1	Indiwet L30		60'	0,50	g	pH = ±4
Despejar banho							
Tingimento	100	Água	30		50	mL	
	2	Inditan KA			1,00	g	
	1	Bicarbonato de sódio		60'	0,50	g	pH = ±6
		+					
	2	Inditan RS			1,00		
	6	Corante Cinzento		60'	3,00	g	corde = atravessado
		+					
	300	Água	60		150		
	3	<i>Aquisorb AF20PS</i>		30'	2		
		+					
	6	Indinol HS (1:3)		60'	3,00	g	
		+					
	2	Ácido fórmico (1:10)		15'	1,00	g	
		+					
	2	Ácido fórmico (1:10)			1,00	g	
	1	Lutan FN (1:10)		30'	0,50	g	pH = ±3,5
Despejar banho							
Lavagem	400	Água	frio		200	mL	
				60'			
Despejar Banho							
Retirar pele; repousa até dia seguinte; secar ao ambiente; amaciar; avaliar solidez à luz							

**Tabela D.3.2-** Processo de tingimento em *crust* com corante cinzento, ensaio 1 em que se utilizou protetor solar durante o tingimento e o óleo G3 suavemente sulfatado – Processo I.

Pele em <i>crust</i> Curtumes Aveneda					Data: 27/06/2018		
Ensaio II - Gordura animal 18%					Fulão 2		
					Peso (g) 50		
Operação	%	Produto	Temp <sup>a</sup> (°C)	Tempo (min) rpm3	Quantidade		Controlo
Lavagem	400	Água	35		200	mL	
	2	Inditan KA			1,00	g	
	1	Indiwet L30		60'	0,50	g	pH = ±4
Despejar banho							
Tingimento	100	Água	30		50	mL	
	2	Inditan KA			1,00	g	
	1	Bicarbonato de sódio		60'	0,50	g	pH = ±6
		+					
	2	Inditan RS			1,00		
	6	Corante Cinzento		60'	3,00	g	corde = atravessado
		+					
	300	Água	60		150,00		
	3	<i>Aquisorb AF20PS</i>		30'	1,50		
		+					
	3	Gordura animal 18% - G3			1,50	g	
	3	Indinol HS (1:3)		60'	1,50	g	
		+					
	2	Ácido fórmico (1:10)		15'	1,00	g	
		+					
	2	Ácido fórmico (1:10)			1,00	g	
	1	Lutan FN (1:10)		30'	0,50	g	pH = ±3,5
Despejar banho							
Lavagem	400	Água	frio		200	mL	
				60'			
Despejar Banho							
Retirar pele; repousa até dia seguinte; secar ao ambiente; amaciar; avaliar solidez à luz							

#### D.4- Ensaio de tingimento em crust com protetor solar e óleos sulfatados- Processo II

Este processo foi utilizado para averiguar o efeito dos três óleos sulfatados na performance do protetor solar de base polifenólica na fase final do tingimento. A quantidade de protetor solar utilizada foi de 3%, durante 30 minutos, e utilizou-se apenas o corante cinzento. Neste anexo estão expostos o ensaio padrão e o ensaio 1, utilizado como exemplo.

**Tabela D.4.1-** Processo de tingimento em *crust* com corante cinzento, ensaio padrão em que se utilizou protetor solar no fim do processo – Processo II.

Pele em <i>crust</i> Curtumes Aveneda I - Processo com protetor solar e Ensaio com gordura animal					Data: <b>05/07/2018</b> Fulão <b>1</b> Peso (g) <b>43,78</b>		
Operação	%	Produto	Temp <sup>a</sup> (°C)	Tempo (min) rpm3	Quantidade	Controlo	
Lavagem	400	Água	35		175 mL		
	2	Inditan KA			0,88 g		
	1	Indiwet L30		60'	0,44 g	pH = ±4	
Despejar banho							
Tingimento	100	Água	30		44 mL		
	2	Inditan KA			0,88 g		
	1	Bicarbonato de sódio		60'	0,44 g	pH = ±6	
		+					
	2	Inditan RS			0,88 g		
	6	Corante Cinzento		60'	2,63 g	corde = atravessado	
		+					
	6	Indinol HS (1:3)		60'	2,63 g		
		+					
	2	Ácido fórmico (1:10)		15'	0,88 g		
		+					
	2	Ácido fórmico (1:10)			0,88 g		
	1	Lutan FN (1:10)		30'	0,44 g	pH = ±3,5	
Despejar banho							
	300	Água	60		131 mL		
	3	<i>Aquisorb AF20PS</i>		30'	1,31 g		
Despejar banho							
Lavagem	400	Água	frio		175 mL		
				60'			
Despejar Banho							
Retirar pele; repousa até dia seguinte; secar ao ambiente; amaciar; avaliar solidez à luz							

**Tabela D.4.2-** Processo de tingimento em *crust* com corante cinzento, ensaio 1 em que se utilizou protetor solar no fim do processo e o óleo G3 suavemente sulfatado – Processo II.

Pele em <i>crust</i> Curtumes Aveneda I - Processo com protetor solar e Ensaio com gordura animal					Data: 27/06/2018 Fulão 2 Peso (g) 43,78		
Operação	%	Produto	Temp <sup>a</sup> (°C)	Tempo (min) rpm3	Quantidade		Controlo
Lavagem	400	Água	35		175	mL	
	2	Inditan KA			0,88	g	
	1	Indiwet L30		60'	0,44	g	pH = ±4
Despejar banho							
Tingimento	100	Água	30		44	mL	
	2	Inditan KA			0,88	g	
	1	Bicarbonato de sódio		60'	0,44	g	pH = ±6
		+					
	2	Inditan RS			0,88		
	6	Corante Cinzento		60'	2,63	g	corde = atravessado
		+					
	3	Gordura animal 18% G3			1,31	g	
	3	Indinol HS (1:3)		60'	1,31	g	
		+					
	2	Ácido fórmico (1:10)		15'	0,88	g	
		+					
	2	Ácido fórmico (1:10)			0,88	g	
	1	Lutan FN (1:10)		30'	0,44	g	pH =±3,5
Despejar banho							
	300	Água	60		131	mL	
	3	Aquisorb AF20PS		30'	1,31	g	
Despejar banho							
Lavagem	400	Água	frio		175	mL	
				60'			
Despejar Banho							
Retirar pele; repousa até dia seguinte; secar ao ambiente; amaciar; avaliar solidez à luz							

D.5- Ensaio de recurtume e engorduramento em *wet-blue* com uso de óleos sulfatados

Neste anexo está descrito o processo de recurtume e engorduramento de *wet-blue* usando-se os três óleos sulfatados. Estas peles foram, posteriormente, submetidas a testes físico-mecânicos e colorimétricos. Neste anexo estão expostos o ensaio padrão e o ensaio 1, utilizado como exemplo.

**Tabela D.5.1-** Ensaio padrão de recurtume e engorduramento de peles em *wet-blue*.

Wet-blue Aveneda R.H a 1,6 mm					Data: 08/05/2018	
Ensaio: Padrão					Reator: 1	
					Massa (gramas): 86,75	
Operação	%	Produto	Temp <sup>a</sup> (°C)	Tempo (min)	Quantidade	Controlo
Lavar	300	Água	35		260 mL	
				10		pH = ±4
<b>Despejar banho</b>						
Neutralizar	150	Água	35		130 mL	
	1	Formiato de sódio			0,87 g	
	1	Bicarbonato de sódio			0,87 g	
				60		pH = ±6
<b>Despejar banho</b>						
Lavar	300	Água	25		260 mL	
				10		
<b>Despejar banho</b>						
Recurtir	25	Água	25		22 mL	
	2	Fortan A40			1,74 g	
	2	Fortan SML			1,74 g	
	1	Corilene HLG				
				15		
<b>+</b>						
	3	Inditan RS			2,60 g	
	5	Extrato Mimosa			4,34 g	
	3	Corante		75	2,60 g	
<b>+</b>						
Engordurar	125	Água	55		108,44 g	
	1	Indinol BE			0,87 g	
	3	Indinol HS			2,60 g	
	3	Indinol EAF			2,60 g	
	3	Indinol LOX			2,60 g	
				45		
<b>+</b>						
Fixar	1	Acido fórmico puro			0,87 g	
				60		pH = ±3,5
<b>Despejar banho</b>						
Lavar	300	Água	ambiente		260 mL	

				10			
<b>Despejar banho</b>							
<b>Estirar, secar ambiente, amaciar</b>							

**Tabela D.5.1-** Ensaio de recurtume e engorduramento de peles em *wet-blue* com óleo suavemente sulfatado, G3.

<b>Wet-blue Aveneda R.H a 1,6 mm</b>					<b>Data:</b> 08/05/2018		
<b>Ensaio: G3</b>					<b>Reactor:</b> 2		
					<b>Massa (gramas):</b> 87,63		
Operação	%	Produto	Temp <sup>a</sup> (°C)	Tempo (min)	Quantidade		Controlo
Lavar	300	Água	35		263	mL	
				10			pH = ±4
<b>Despejar banho</b>							
Neutralizar	150	Água	35		131	mL	
	1	Formiato de sódio			0,88	g	
	1	Bicarbonato de sódio			0,88	g	
				60			pH = ±6
<b>Despejar banho</b>							
Lavar	300	Água	25		263	mL	
				10			
<b>Despejar banho</b>							
Recurtir	25	Água	25		22	mL	
	2	Fortan A40			1,75	g	
	2	Fortan SML			1,75	g	
	1	Corilene HLG					
				15			
<b>+</b>							
	3	Inditan RS			2,63	g	
	5	Extrato Mimosa			4,38	g	
	3	Corante		75	2,63	g	
<b>+</b>							
Engordurar	125	Água	55		109,54	g	
	1	Indinol BE			0,88	g	
	4	Gordura G3			3,51	g	
	2	Indinol EAF			1,75	g	
	3	Indinol LOX			2,63	g	
				45			
<b>+</b>							
Fixar	1	Acido fórmico puro			0,88	g	
				60			pH = ±3,5
<b>Despejar banho</b>							
Lavar	300	Água	ambiente		263	mL	
				10			
<b>Despejar banho</b>							
<b>Estirar, secar ambiente, amaciar</b>							

D.6- Ensaio de recurtume e engorduramento em *wet-blue* com diferentes quantidades de enzimas

Neste anexo está descrito o processo de recurtume e engorduramento de *wet-blue* usando-se a enzima NewPro AX e NewPro ABG, com o intuito de minimizar as rugas e vincos. Neste anexo estão expostos o ensaio padrão e o ensaio 1 de cada enzima, utilizado como exemplo. As quantidades utilizadas nestes ensaios foram de 0,1%, 0,2% e 0,5%.

**Tabela D.6.1-** Processo padrão de recurtume e engorduramento para a enzima ABG e AX.

Wet-blue Aveneda R.H a 2,2 mm Padrão						Data: 10/05/2018	
Ensaio: Ensaio ABG						Reator: 1	
						Massa (gramas): 100	
Operação	%	Produto	Temp <sup>a</sup> (°C)	Tempo (min)	Quantidade		Controlo
Lavar	300	Água	35		300	mL	
				10			pH = ±4
<b>Despejar banho</b>							
Neutralizar	150	Água	35		150	mL	
	1	Formiato de sódio			1,00	g	
	1	Bicarbonato de sódio			1,00	g	
				60			pH = ±6
<b>Despejar banho</b>							
Lavar	300	Água	35		300	mL	
				10			
<b>Despejar banho</b>							
Recurtir	150	Água	50		150	mL	
	2	Fortan A40			2,00	g	
	2	Fortan SML			2,00	g	
	1	Corilene HLG					
				15			
<b>+</b>							
	3	Inditan RS			3,00	g	
	5	Extrato Tara		30	5,00	g	
<b>+</b>							
Engordurar	1	Indinol BE			1,00	g	
	3	Indinol HS			3,00	g	
	3	Indinol EAF			3,00	g	
	3	Indinol LOX			3,00	g	
				45			
<b>+</b>							
Fixar	1	Acido fórmico puro			1,00	g	

				60			pH =±3,5
<b>Despejar banho</b>							
<b>Lavar</b>	300	Água	ambiente		300	mL	
				10			
<b>Despejar banho</b>							
<b>Estirar, secar ambiente, maciar</b>							

**Tabela D.6.2-** Processo de recurtume e engorduramento em que se utilizou diferentes quantidade de enzima NewPro ABG para minimizar as rugas (ensaio1).

<b>Wet-blue Aveneda R.H a 2,2 mm</b>						<b>Data:</b> 10/05/2018	
<b>Ensaio: Enzima ABG</b>						<b>Reator:</b> 2	
						<b>Massa (gramas):</b> 99,19	
<b>Operação</b>	<b>%</b>	<b>Produto</b>	<b>Temp<sup>a</sup> (°C)</b>	<b>Tempo (min)</b>	<b>Quantidade</b>		<b>Controlo</b>
<b>Lavar</b>	300	Água	35		298	mL	
				10			pH = ±4
+							
	0,1	NewPro ABG			0,10	g	
				120			pH = ±4
<b>Despejar banho</b>							
<b>Neutralizar</b>	150	Água	35		149	mL	
	1	Formiato de sódio			0,99	g	
	1	Bicarbonato de sódio			0,99	g	
				60			pH = ±6
<b>Despejar banho</b>							
<b>Lavar</b>	300	Água	35		298	mL	
				10			
<b>Despejar banho</b>							
<b>Recurtir</b>	150	Água	50		149	mL	
	2	Fortan A40			1,98	g	
	2	Fortan SML			1,98	g	
	1	Corilene HLG		15			
+							
	3	Inditan RS			2,98	g	
	5	Extrato Tara		30	4,96	g	
+							
<b>Engordurar</b>	1	Indinol BE			0,99	g	
	3	Indinol HS			2,98	g	
	3	Indinol EAF			2,98	g	
	3	Indinol LOX		45	2,98	g	
+							
<b>Fixar</b>	1	Acido fórmico puro			0,99	g	
				60			pH =±3,5
<b>Despejar banho</b>							
<b>Lavar</b>	300	Água	ambiente		298	mL	
				10			
<b>Despejar banho</b>							

**Estirar, secar ambiente, amaciar**

**Tabela D.6.3** Processo de recurtume e engorduramento em que se utilizou diferentes quantidade de enzima NewPro AX para minimizar as rugas (ensaio1).

Wet-blue Aveneda R.H a 2,2 mm					Data: 23/05/2018		
Ensaio: Enzima AX					Reator: 2		
					Massa (gramas): 99,19		
Operação	%	Produto	Temp <sup>a</sup> (°C)	Tempo (min)	Quantidade		Controlo
Lavar	300	Água	35		298	mL	
				10			pH = ±4
<b>Despejar banho</b>							
Neutralizar	150	Água	35		149	mL	
	1	Formiato de sódio			0,99	g	
	1,3	Bicarbonato de sódio			1,29	g	
				30			pH = ±6
<b>+</b>							
	0,1	NewPro AX		120	0,25	g	pH = ±6
<b>Despejar banho</b>							
Lavar	300	Água	35		298	mL	
				10			
<b>Despejar banho</b>							
Recurtir	150	Água	50		149	mL	
	2	Fortan A40			1,98	g	
	2	Fortan SML			1,98	g	
	1	Corilene HLG		15			
<b>+</b>							
	3	Inditan RS			2,98	g	
	5	Extrato Tara		30	4,96	g	
<b>+</b>							
Engordurar	1	Indinol BE			0,99	g	
	3	Indinol HS			2,98	g	
	3	Indinol EAF			2,98	g	
	3	Indinol LOX		45	2,98	g	
<b>+</b>							
Fixar	1	Acido fórmico puro			0,99	g	
				60			pH = ±3,5
<b>Despejar banho</b>							
Lavar	300	Água	ambiente		298	mL	
				10			
<b>Despejar banho</b>							
<b>Estirar, secar ambiente, amaciar</b>							

D.7- Ensaio de recurtume e engorduramento em *wet-blue* com diferentes tempos de atuação de enzimas

Neste anexo está descrito o processo de recurtume e engorduramento de *wet-blue* usando-se a enzima NewPro AX e NewPro ABG, com o intuito de minimizar as rugas e vincos. Neste anexo está apresentado o ensaio 1, utilizado como exemplo, em que se adicionou 0,2% de enzima ABG durante 1h. O tempo de reação nestes ensaios variou 1 hora, 2 horas, 3 horas e durante toda a noite (cerca de 14 horas).

**Tabela D.7.1-** Processo de recurtume e engorduramento em que se variou o tempo de atuação da enzima NewPro ABG para minimizar as rugas (ensaio1).

Wet-blue Aveneda R.H a 2,2 mm					Data: 05/06/2018	
Enzima					Reator: 1	
Ensaio: ABG 1h					Massa (gramas): 99,19	
Operação	%	Produto	Temp <sup>a</sup> (°C)	Tempo (min)	Quantidade	Controlo
Lavar	300	Água	35		298 mL	
				10		pH = ±4
+						
	0,2	NewPro ABG			0,50 g	
				60		pH = ±4
<b>Despejar banho</b>						
Neutralizar	150	Água	35		149 mL	
	1	Formiato de sódio			0,99 g	
	1	Bicarbonato de sódio			0,99 g	
				60		pH = ±6
<b>Despejar banho</b>						
Lavar	300	Água	35		298 mL	
				10		
<b>Despejar banho</b>						
Recurtir	150	Água	50		149 mL	
	2	Fortan A40			1,98 g	
	2	Fortan SML			1,98 g	
	1	Corilene HLG		15		
+						
	3	Inditan RS			2,98 g	
	5	Extrato Tara		30	4,96 g	
+						
Engordurar	1	Indinol BE			0,99 g	
	3	Indinol HS			2,98 g	
	3	Indinol EAF			2,98 g	
	3	Indinol LOX		45	2,98 g	
+						
Fixar	1	Acido fórmico puro			0,99 g	
				60		pH = ±3,5

Despejar banho							
Lavar	300	Água	ambiente		298	mL	
				10			
Despejar banho							
Estirar, secar ambiente, amaciar							

**Tabela D.7.2-** Processo de recurtume e engorduramento em que se variou o tempo de atuação da enzima NewPro ABG para minimizar as rugas (ensaio1).

Wet-blue Aveneda R.H a 2,2 mm Ensaio: Enzima AX						Data: 23/05/2018	
						Reator: 1	
						Massa (gramas): 99,19	
Operação	%	Produto	Temp <sup>a</sup> (°C)	Tempo (min)	Quantidade		Controlo
Lavar	300	Água	35		298	mL	
				10			pH = ±4
Despejar banho							
Neutralizar	150	Água	35		149	mL	
	1	Formiato de sódio			0,99	g	
	1,3	Bicarbonato de sódio			1,29	g	
				30			pH = ±6
+							
	0,2	New Pro AX		60	0,50	g	pH = ±6
Despejar banho							
Lavar	300	Água	35		298	mL	
				10			
Despejar banho							
Recurtir	150	Água	50		149	mL	
	2	Fortan A40			1,98	g	
	2	Fortan SML			1,98	g	
	1	Corilene HLG		15			
+							
	3	Inditan RS			2,98	g	
	5	Extrato Tara		30	4,96	g	
+							
Engordurar	1	Indinol BE			0,99	g	
	3	Indinol HS			2,98	g	
	3	Indinol EAF			2,98	g	
	3	Indinol LOX		45	2,98	g	
+							
Fixar	1	Acido fórmico puro			0,99	g	
				60			pH =±3,5
Despejar banho							
Lavar	300	Água	ambiente		298	mL	
				10			
Despejar banho							
Estirar, secar ambiente, amaciar							

## Anexo E- Resultados

- ❖ E.1- Resumos dos pH's medidos durante os processos de curtume
- ❖ E.2- Resultados dos testes físico-mecânicos
- ❖ E.3- Resultados do teste colorimetria

## E.1- Resumos dos pH's medidos durante os processos de curtume

Durante os procedimentos de curtume existiu um controlo exaustivo do pH, uma vez, que este tem influência na penetração do corante e também na ativação das enzimas.

**Tabela E 1.1-** Controlo do pH no processo de tingimento em *crust* com corante cinzento, onde se variou a quantidade de protetor– Processo I.

<b>Ensaio com corante</b>			
<b>cinzento</b>	<b>pH lavagem</b>	<b>pH tingimento</b>	<b>pH final do processo</b>
Padrão	4,80	6,70	3,67
Ensaio 1	4,25	5,50	3,40
Ensaio 2	4,03	5,40	3,38
Ensaio 3	4,40	5,57	3,37
Ensaio 4	4,08	5,50	3,29

**Tabela E 1.2-**Controlo do pH no processo de tingimento em *crust* com corante rouge, onde se variou a quantidade de protetor– Processo I.

<b>Ensaio com corante</b>			
<b>rouge</b>	<b>pH lavagem</b>	<b>pH tingimento</b>	<b>pH final do processo</b>
Padrão	4,58	5,80	3,55
Ensaio 1	4,04	5,34	3,37
Ensaio 2	3,95	5,03	3,36
Ensaio 3	4,15	5,15	3,30
Ensaio 4	3,97	5,11	3,27

**Tabela E 1.3-**Controlo do pH no processo de tingimento em *crust* com corante cinzento, onde se variou o tempo de atuação do protetor– Processo I.

<b>Ensaio com corante</b>			
<b>cinzento</b>	<b>pH lavagem</b>	<b>pH tingimento</b>	<b>pH final do processo</b>
Ensaio 1	3,87	5,08	3,87
Ensaio 2	3,86	5,19	3,20
Ensaio 3	3,89	5,33	3,14
Ensaio 4	3,89	5,27	3,18

**Tabela E 1.4-** Controlo do pH no processo de tingimento em *crust* com corante rouge, onde se variou o tempo de atuação do protetor– Processo I.

<b>Ensaio com corante</b>			
<b>rouge</b>	<b>pH lavagem</b>	<b>pH tingimento</b>	<b>pH final do processo</b>
Ensaio 1	3,86	5,37	3,01
Ensaio 2	3,17	5,45	3,22
Ensaio 3	3,86	5,21	3,07
Ensaio 4	3,82	5,22	3,00

**Tabela E 1.5-** Controlo de pH no processo de tingimento em *crust* com corante cinzento, no qual se utilizou protetor solar durante o tingimento e os óleos sulfatados – Processo I.

<b>Ensaio com corante</b>			
<b>cinzento</b>	<b>pH lavagem</b>	<b>pH tingimento</b>	<b>pH final do processo</b>
Padrão	3,90	6,01	3,45
G3	3,74	5,83	3,61
G2	3,20	5,93	3,01
G1	3,17	5,70	3,28

**Tabela E 1.6-** Controlo de pH no processo de tingimento em *crust* com corante cinzento, no qual se utilizou protetor solar durante o tingimento e os óleos sulfatados – Processo II.

<b>Ensaio com corante</b>			
<b>cinzento</b>	<b>pH lavagem</b>	<b>pH tingimento</b>	<b>pH final do processo</b>
Padrão	3,05	6,20	3,82
G3	3,89	6,10	3,10
G2	3,02	5,98	3,16
G1	3,61	5,79	3,99

**Tabela E.1.7-** Controlo de pH no processo de recurtume e engorduramento de peles em *wet-blue* com óleos sulfatados.

<b>Ensaio</b>	<b>pH</b>		<b>pH final do processo</b>
	<b>pH lavagem</b>	<b>engorduramento</b>	
Padrão	5,50	6,39	4,55
G3	5,23	6,13	4,20
G2	5,43	6,01	3,98
G1	5,60	5,97	4,13

**Tabela E1.8-** Controle de pH no processo de recurtume e engorduramento em que se utilizou diferentes quantidade de enzima NewPro ABG para minimizar as rugas.

Ensaio	pH lavagem	pH com enzima	pH neutralização	pH final do processo
Padrão	3,99	-	6,00	3,09
G3	4,07	3,82	5,99	3,07
G2	3,99	3,80	5,87	3,00
G1	3,89	3,85	5,70	3,05

**Tabela E1.9-** Controle de pH no processo de recurtume e engorduramento em que se utilizou diferentes quantidade de enzima NewPro AX para minimizar as rugas.

Ensaio	pH lavagem	pH neutralização	pH com enzima	pH final do processo
Padrão	3,97	7,20	-	3,40
G3	3,84	7,17	5,85	3,44
G2	3,92	7,51	6,43	3,56
G1	3,97	7,49	6,37	3,55

**Tabela E1.10-** Controle do pH no processo de recurtume e engorduramento em que se variou o tempo de atuação da enzima NewPro ABG para minimizar as rugas.

Ensaio	pH lavagem	pH com enzima	pH neutralização	pH final do processo
Padrão	3,70	-	5,45	3,01
G3	3,55	3,42	5,69	3,12
G2	3,79	3,94	5,51	3,84
G1	3,63	3,21	5,75	3,

## E.2- Resultados dos testes físico-mecânicos

Nas seguintes tabelas são apresentados os resultados dos testes físico-mecânicos das amostras de pele onde se utilizou os óleos sulfatados, G1 (fortemente sulfatado), G2 (moderadamente sulfatado) e G3 (suavemente sulfatado).

**Tabela E.2.1-** Resultados da resistência da flor à extensão do *wet-blue* engordurado com óleos sulfatados em diferentes graus de sulfatação.

Ensaio	Alongamento na rotura da flor (mm)	Carga de rotura da flor (N)
Padrão	8,9	300
G3	9,3	340
G2	8,8	400
G1	9,5	400

**Tabela E.2.2-** Resultados da resistência ao rasgo do *wet-blue* engordurado com óleos sulfatados em diferentes graus de sulfatação.

Ensaio	Carga de rotura-sentido X (N)	Carga de rotura-sentido Y (N)	Carga de rotura média (N)
Padrão	98	103	101
G3	96	79	87
G2	122	126	124
G1	86	91	89

## E.3- Resultados do teste colorimetria

Na tabela E.2 estão expostos os resultados obtidos na análise colorimétrica das amostras de pele onde se utilizou os óleos sulfatados, G1 (fortemente sulfatado), G2 (moderadamente sulfatado) e G3 (suavemente sulfatado).

**Tabela E.3.1-** Resultados do ensaio de colorimetria em *wet-blue* engordurado com óleos sulfatados em diferentes graus de sulfatação.

Ensaio	Carga de rotura-sentido X (N)	Carga de rotura-sentido Y (N)	Carga de rotura média (N)
Padrão	98	103	101
G3	96	79	87
G2	122	126	124
G1	86	91	89