



Otimização da Hidrofugação do Couro Wet-white

MAYERLYS MARIA ASCANIO MONCADA CARVALHO

Novembro de 2013

Instituto Superior de Engenharia do Porto
Mestrado em Otimização Energética na Indústria Química

Otimização da Hidrofugação do Couro Wet-white

12 de Novembro de 2013



Orientadores: Eng. Gilberto António Pinto
Eng. António Crispim Ribeiro e Eng.(a) Vânia
da Silva

Mayerlys Maria Ascanio Moncada Carvalho

Otimização da Hidrofugação do Couro Wet-white

Dissertação apresentada para o Instituto Superior de Engenharia do Porto

como parte dos requisitos para a obtenção do Mestrado em

Engenharia Química – Ramo Otimização Energética na Indústria Química

AGRADECIMENTOS

Tenho muito que agradecer a várias pessoas pela disponibilidade e pela ajuda que me foi dada ao longo destes meses, para a realização desta dissertação, que foram força de estímulo e de muito aconselhamento. Assim, começo por agradecer aos meus orientadores e coorientadores de curso, Eng. António Alfredo Crispim, Eng. Gilberto Pinto e Eng.^a. Vânia da Silva.

O meu agradecimento especial à Eng.^a. Vânia da Silva pela paciência e pelo apoio incondicional no âmbito deste trabalho e pesquisa.

Não podia deixar de agradecer aos meus pais, colegas de trabalho e amigos pelo grande apoio que sempre me deram. Especialmente aos meus pais pela confiança que me inculcaram ao longo dos meus anos de vida, porque sem eles não seria a pessoa que sou hoje.

A todos os meus mais sinceros agradecimentos...

RESUMO

O processo de hidrofugação é definido como um tratamento efetuado com gorduras e agentes químicos, nomeadamente polímeros e acrílicos que dão características de lubrificação e propriedades hidrofóbicas ao material, cujas etapas são adicionadas na fase de recurtume.

Um dos objetivos principais foi a obtenção de um couro com alto grau hidrofóbico, isto é um couro com baixo poder de absorção da água, resistência a sua penetração e conservação da permeabilidade ao vapor de água, sem a utilização do sal de crómio na fase de fixação, e mais pelas problemáticas ambientais que existem na atualidade com o uso deste metal no mundo dos couros. É de salientar que, o único parâmetro que foi possível analisar, de acordo com a disponibilidade do laboratório foi a percentagem de absorção da água.

Portanto, para este trabalho escrito foram desenhadas uma série de ensaios, onde se testaram inúmeros produtos utilizados na indústria de produção dos couros, alterando-se fatores de temperatura, dosagem, posição dos produtos aplicados, tempos, entre outros parâmetros, de modo a obter um couro com melhores resultados na percentagem de absorção.

A hidrofugação é um processo bastante delicado e mais quando se tenta produzir um couro isento de metais e com alto poder hidrofóbico. Os resultados obtidos experimentalmente apontam para uma percentagem de absorção de cerca de 30% para espaços de tempo de 10 minutos, utilizando sempre sais de alumínio na etapa de fixação, pelo que ainda se requer mais investigação para obter um couro wet-white sem adição de sais metálicas e com alto poder de absorção.

Palavras-chave: couro, hidrofugação, recurtume, whet-white, hidrofóbico.

ABSTRACT

The waterproofing's process is defined as a treatment carried out with fats and chemicals, including acrylic polymers, giving lubrication characteristics and hydrophobic properties to the material, the stages are added during the retanning.

A main objective was to obtain a leather with high hydrophobic, like a leather with low absorption of water, penetration resistance and conservation of water vapor permeability without the use of chromium salt in the stage of fixation, and more from the environmental problems that currently exist with the use of this metal in the world of leather. It should be noted that the only parameter was analyzed, according to the availability of laboratory was the percentage of water absorption.

Therefore, for this thesis were designed with a several series of tests which were tested numerous products used in the industrial production of leathers, changing temperature factors, dosage, position of the products used, time, and other parameters in order to obtain a leather best results with the percentage of absorption.

The waterproofing is a very delicate process and more when trying to produce a metal-free leather and with high hydrophobic. The experimental results indicate an absorption rate of 30% for periods of time of 10 minutes, when using aluminum salts in the fixing step, so it still requires further investigation to obtain wet-white leather with no added metal salts and high absorption power.

Keywords: Leather, waterproofing, retanning, whet-white, hydrophobic.

ÍNDICE

Agradecimentos	v
Resumo.....	vii
Abstract.....	ix
Índice de figuras.....	xv
Índice de tabelas	xvii
1. Introdução	1
1.1. O couro	2
1.1.1. Processo de obtenção do couro.....	2
1.1.2. Hidrofugação do Couro	3
1.2. Problemática ambiental	4
1.3. Wet-blue & Wet-white	5
2. Estado da arte ou da tecnologia em estudo/avaliação.....	7
2.1. A arte da hidrofugação.....	8
2.2. Alternativas a serem tratadas	10
2.3. Processo de recurtume e aplicação dos agentes hidrofugantes	11
2.3.1. Lavagem ácida ou pré-lavagem	11
2.3.2. Neutralização	11
2.3.3. Recurtume	12
2.3.4. Tingimento	13
2.3.5. Engorduramento	14
2.3.6. Outras adições.....	15

2.4. Extratos vegetais: Origem e aplicação em curtumes	15
2.5. Vantagens que oferece a hidrofugação	16
2.6. Planeamento fatorial.....	17
3. Procedimento experimental.....	19
3.1. Adquirição do couro utilizado para o trabalho	20
3.2. Procedimento geral para hidrofugar o couro.....	20
3.2.1. Procedimento experimental da série I.....	24
3.3.2. Procedimento experimental da série 2.....	31
3.4. Modelo de análise selecionado	39
3.5. Equipamentos utilizados.....	40
4. Discussão dos Resultados	42
4.1 Análise do pH da série I	43
4.2. Análise do pH da série II.....	44
4.3. Análise da absorção de água da série I.....	45
4.4 Análise de absorção de água da série II.....	52
5. Conclusões e sugestões para trabalhos futuros	56
6. Bibliografía	62
7. Anexos	66
Anexo a – Valores de pH obtidos da série I.....	67
Anexo B – Valores de pH obtidos da série II	68
Anexo C – Percentagens de absorção da água obtidas experimentalmente da série I.....	69
Anexo D – Percentagens de absorção da água obtidas experimentalmente da série II.....	70

Anexo E – Ficha técnica do synthol DS 600	71
Anexo F – Ficha técnica do densodrin OF.....	72
Anexo G – Ficha técnica do atlasol WRF	73
Anexo H – Ficha técnica do atlasol WRM.....	74
Anexo I – Ficha técnica do chemtan R-106	75
Anexo J – Ficha técnica do chemtan S-35.....	76
Anexo K – Ficha técnica do lubritan WP.....	77
Anexo L – Ficha técnica do leukotan XE	78
Anexo M – Ficha Técnica do chemtan R-97	79
Anexo N – Resultados obtidos do CTIC	80
Anexo O – Valores obtidos do planeamento fatorial da zona nobre da pele nova da série II	83

ÍNDICE DE FIGURAS

Figura 1. Fases do processo de hidrofugação do couro	15
Figura 2 Couro grupon, utilizado para as amostras	20
Figura 5 Padrão para os ensaios do couro	39
Figura 6 fotografia dos Fulões laboratoriais utilizados	40
Figura 7 Banho termostático laboratorial	41
Figura 8 Percentagem da absorção de água dos ensaios sem adição de gorduras em função do tempo de submersão.....	46
Figura 9 Grafico representativo dos ensaios da série I que utilizaram sal de crómio	47
Figura 10 Gráfico representativo dos ensaios da série I que utilizaram sal de alumínio	48
Figura 11 Gráfico representativo dos ensaios da série I que utilizaram sal de zircônio	49
Figura 12 Comparação da análise de absorção de água entre a utilização do sal de alumínio e o sal de zircônio da série I.....	50
Figura 13 Comparação da análise de absorção de água entre o ensaio 24 e 30 da série I ..	51
Figura 14 Comparação da análise da absorção de água entre o ensaio 19 e 27 da série I ..	51
Figura 15 Comparação da análise da absorção de água entre o ensaio 20 e 29 da série I ..	52
Figura 16 Gráfico comparativo da percentagem de absorção de água do ensaio 13 com o conjunto de ensaios da zona nobre da pele nova.....	54
Figura 17 Gráfico comparativo da percentagem de absorção de água do ensaio 13 com o conjunto de ensaios da zona do cabeço da pele nova, com a aplicação de enzimas	55
Figura 18 Ficha Técnica do Synthol DS 600 ^[14]	71
Figura 19 Ficha Técnica do densodrine OF ^[15]	72
Figura 20 Ficha técnica do Atlasol WRF ^[16]	73

Figura 21 Ficha técnica do atlasol WRM ^[17]	74
Figura 22 ficha técnica do chemtan R-106 ^[18]	75
Figura 23 Ficha Técnica do chemtan S-35 ^[19]	76
Figura 24 Ficha Técnica do lubritan WP ^[20]	77
Figura 25 Ficha técnica do leukotan XE ^[21]	78
Figura 26 Ficha técnica do chemtan R-97 ^[22]	79
Figura 27 Resultados obtidos através do CtIC da amostra 1 da série I	80
Figura 28 Resultados obtidos do CTIC do ensaio 3 da série I	81
Figura 29 Resultados obtidos do CTIC do ensaio 4 da série I	82

ÍNDICE DE TABELAS

Tabela 1 Ilustração das características ensaiadas na série II	31
Tabela 2 Os diferentes níveis aplicados ao conjunto de ensaios do planeamento fatorial	32
Tabela 3 Procedimento base dos ensaios baseados no planeamento factorial	36
Tabela 4 Indicação dos tempos da combinação dos agentes.....	36
Tabela 5 Tempo de ação do Lutan Fn nos ensaios do 25 - 28	37
Tabela 6 Percentagens de enzima Mazyme wbx.....	37
Tabela 7 Valores de pH obtidos da série I.....	67
Tabela 8 valores de pH obtidos da série II.....	68
Tabela 9 Percentagem de absorção de água da série I.....	69
Tabela 10 Percentagem de absorção de água da série II.....	70
Tabela 11 Valores obtidos do planeamento fatorial da zona nobre da pele nova	83

1. INTRODUÇÃO

Este capítulo tem como principal objetivo a introdução genérica das principais bases teóricas e conceptuais do processo de obtenção do couro, pelo que será realizada uma descrição teórica do processo de recurtume, realizando um maior enfoque no processo de hidrofugação do couro. Desta forma, pretende-se enquadrar os conceitos chaves que vão ter por base o estudo e otimização do processo de hidrofugação do couro wet-white.

1.1. O COURO

A produção do couro data desde os primórdios da humanidade, existindo algumas amostras de calçado e vestuário pertencentes às civilizações antigas, nomeadamente, o Antigo Egito, Pérsia, China e o império Romano.

Este mercado tem sofrido algumas modificações ao longo dos anos, função do aparecimento de novas exigências de qualidade, cuja ação tem vindo a desenvolver novas metodologias no processo industrial, aplicações de produtos alternativos mais sustentáveis, visando um melhor aproveitamento de matérias-primas, energia, ar e água. Embora, na atualidade. O uso do couro tenha sido por vezes substituído pelo couro sintético por apresentar um valor muito mais acessível, o couro continua atualmente a ser um material de alta procura na confeção de mobiliário automobilístico e no mercado do calçado e vestuário.

Segundo Gramm (1945), o couro possui características muito específicas que apenas serão outorgadas no processo de curtimento, dando-lhe ao material propriedades de elasticidade, flexibilidade e resistência à putrefação ^[4].

1.1.1. PROCESSO DE OBTENÇÃO DO COURO

Tal como é indicado na Companhia de Tecnologia de Saneamento Ambiental – CETESB (2005), a transformação da pele em couro é definida por três processos principais: designados por ribeira, curtume e recurtume.

A Ribeira, identificada como a primeira fase na transformação da pele em couro, envolve processos químicos e mecânicos de limpeza e hidratação. A pele é submetida a duas fases químicas, denominadas por molho e caleiro, e uma última fase mecânica designada pelo nome de descarne. Na operação do molho é realizada a lavagem do sal usado para a conservação da pele e das impurezas aderentes ao pêlo. Ao mesmo tempo, nesta operação

tenta-se repor a hidratação da pele. Por outro lado, no caleiro, procede-se à remoção de pêlos e ao relaxamento da estrutura fibrosa. Finalmente, na operação mecânica do descarne é realizada a remoção do tecido adiposo da pele e da matéria subcutânea por ação de um rolo de lâminas.

No Curtume, a pele proveniente do descarne é tratada em meio aquoso de forma a ficar termicamente estável e resistente à decomposição. Este processo é de suma importância, pois é aqui que se dá a transformação da pele em couro. A pele é tratada com substâncias designadas de “agentes curtentes”, cujo objetivo será o de conferir ao material o carácter imputrescível.

Por fim, a etapa do Recurtume, na qual são realizadas um conjunto de operações em meio aquoso, em que será concedido à pele as características pretendidas, tais como: cor, textura, brilho, entre outras. Esta fase é de vital importância neste trabalho, pois é nesta etapa, na qual é submetida a hidrofugação ^[2].

1.1.2. HIDROFUGAÇÃO DO COURO

A hidrofugação é designada como um tratamento com gorduras e agentes químicos: polímeros e acrílicos, que dão características de lubrificação e propriedades hidrofóbicas ao material. O que se pretende com este tipo de tratamento é um couro com baixo poder de absorção da água, resistência à sua penetração e que conserve, ao mesmo tempo, a permeabilidade ao vapor de água.

Existe uma grande diversidade de produtos químicos que se podem utilizar como hidrofugantes ou impermeabilizantes. Os critérios de classificação vão depender do tipo de interação química presente no couro e na sua aplicação. No entanto, uma forma mais generalizada de classificar os hidrofugantes seria através da sua solubilidade em água.

Os produtos mais utilizados no processo de hidrofugação são os chamados de complexo-ativos e os polímeros de base acrílica. O primeiro grupo é um tipo de hidrofugante que se aplica em dispersão ou em emulsão metálica aquosa e que tem a finalidade de combinar-se com o complexo do crómio-colagénio do couro. Entre os mais utilizados, temos os ésteres fosfóricos e os ésteres parciais. O último grupo, também disperso em água, é um hidrofugante que regula o efeito de hidrofugação em função da sua estrutura polimérica,

muito vantajoso, porque ao fixar-se ao crómio-colagénio, através dos grupos carboxílicos, confere resistência à água ^[12].

1.2. PROBLEMÁTICA AMBIENTAL

Atualmente, o forte crescimento da importância de produtos mais amigos do ambiente e a par da consciência dos consumidores tem exigido por parte das grandes empresas e prestadores de serviços, que estão ligados à produção de couro, uma nova postura na diminuição e substituição de materiais perigosos e tóxicos para o ser humano por outros alternativos, muito menos poluentes.

Segundo Casaca (2006), “A pele é um subproduto que pode ter elevado valor económico com o processo de curtume. Porém, é importante que esse processo seja realizado de forma a não agredir o meio ambiente”. Desta forma, cada vez torna-se muito mais interessante processar alternativas em que se possa dispensar o uso de metais na obtenção de couro. Portanto, deve-se dar uma especial atenção às tecnologias ecológicas na produção de couros livres de metais, o couro “wet-white”, que em substituição de metais, utiliza o dialdeído glutárico, ponto de partida mais utilizado para “couros ecológicos”. Da mesma forma, tem sido otimizado o processo de curtume, na utilização de metais através de métodos de esgotamento de crómio, de sistemas de re-ciclos, entre outros ^[3].

Por outro lado, os couros hidrogufados têm vindo a proporcionar nos últimos anos um aumento substancial no uso de tecnologias mais limpas. Deste modo, a sua utilização tem sido bastante interessante, tentando sempre ir ao encontro das exigências do mercado e da alta competitividade existente em produzir produtos com alto valor agregado e mais importante, por caminhos mais ecológicos.

1.3. WET-BLUE & WET-WHITE

São diversos os produtos que permitem curtir o couro. De todos eles, os produtos inorgânicos são os mais utilizados, nomeadamente os sais de crómio, de zircônio, de alumínio e de ferro, sendo o crómio, o produto de eleição. Relativamente aos produtos orgânicos, são utilizados curtentes vegetais, curtentes sintéticos, aldeídos e parafinas. Sendo também possível realizar o curtimento com taninos naturais para obtenção de couros pesados.

Os couros curtidos com crómio, denominam-se por *wet-blue*, pela sua coloração azulada ^[13]. Por outro lado, o couro wet-white pode ser produzido através do curtimento com sais de alumínio, titânio, magnésio e combinações de zircônio, que podem agir separadamente ou combinados com produtos à base de dialdeído, cuja ação conferem uma coloração clara ao couro ^[7]. É de referir que os últimos, estão no auge da popularidade por estarem isentos de crómio na sua constituição. Além de ser um produto que está a par da problemática ambientalista dos dias de hoje.

Após o curtume, estes couros são definidos como couros semi-acabados, por estarem prontos para serem submetidos a processos de tingimento, recurtume e o chamado “acabamento final”, que irão conferir as características desejadas, de acordo com as exigências do cliente final.

2. ESTADO DA ARTE OU DA TECNOLOGIA EM ESTUDO/AVALIAÇÃO

Neste capítulo falar-se-á pormenorizadamente do tipo de tecnologia que está presente neste trabalho, assim como as alternativas tecnológicas selecionadas e utilizadas no processo de hidrofugação. Ter-se-á em conta algumas bases químicas para explicar alguns conceitos inerentes a este tema.

Para começar, é importante referir e diferenciar uma série de conceitos que estão intrinsecamente ligados a couros com características hidrofóbicas. Segundo Mancopes (2011), a repelência à água, surge como definição do efeito que é produzido quando a água entra em contacto com a superfície do couro, criando uma resistência durante um período de tempo, acabando o couro por absorver as gotículas da água. Por outro lado, a resistência à água é quando um couro, após o processo de curtume tem um acabado de repelência à mesma, que oferece uma barreira à absorção de água. Considera-se um couro resistente à água, quando em contato com ela, não apresenta absorção no espaço mínimo de duas horas. Finalmente, a hidrofugação, como propriedade que não transmite sob nenhuma condição, a água sob a superfície do couro, sendo considerado um processo com um efeito interno.

Ainda segundo mesma fonte, o efeito hidrofugante é produzido por diferenças de tensão superficial. A aplicação no couro, de agentes hidrofugantes, cuja composição apresenta uma baixa tensão superficial, possibilitará ao couro a aquisição dessa mesma propriedade, criando-se um efeito impermeável. Quando em contacto com um líquido, de tensão superficial mais elevada, o couro apresentará uma barreira química ao mesmo, impedindo a sua penetração^[11].

Concluindo-se que, na “...transformação da pele em couro ocorrem interações químicas, físicas e físico-químicas entre os elementos estruturais do colagénio e as substâncias adicionadas nos processos de curtume, recurtume e engorduramento”^[9].

2.1. A ARTE DA HIDROFUGAÇÃO

No geral, a hidrofugação é um procedimento que utiliza agentes químicos e minerais, cujos produtos são adicionados na fase de recurtume, tal e qual como foi indicado no capítulo anterior, conferindo elevada resistência à penetração da água, baixo poder de absorção e conservação da permeabilidade ao vapor de água, sendo um material por excelência para ambientes húmidos.

Para que um couro seja hidrofugado, não bastam as dosagens específicas no processo de recurtume. O produto hidrofugante, ou pelo menos uma parte do mesmo, tem de ficar quimicamente fixo às fibras do couro, de forma a evitar qualquer tipo de precipitação por ausência de ligações químicas ^[1].

É importante realçar que os resultados de hidrofugação vão depender intimamente do processo de obtenção do couro, pelo que o cuidado nos diferentes estágios, anteriores ao de recurtume, é de suma importância para obter os resultados desejados.

Deste modo, torna-se importante a boa execução da fase de ribeira, cuja etapa irá estabelecer a separação das fibras. Uma fibra mal separada pode absorver elevadas quantidades de água, devido à distribuição irregular que as fibras apresentam. Outro exemplo, é a degradação na flor, podendo ocasionar grandes problemas, não só na etapa da hidrofugação, senão em outras etapas subsequentes à ribeira, obtendo-se um produto final de baixa qualidade. Já o efeito combinado de enzimas, bactericidas e gorduras vegetais sulfatadas proporcionam uma boa abertura e limpeza da estrutura do couro, e portanto couros com excelente qualidade. Por fim, a etapa de descarnar, uma das operações mecânicas onde se remove a camada hipodérmica, e sem a qual, a eliminação química da gordura natural nos processos seguintes resultaria mais difícil para os couros hidrofugados. Assim sendo, torna-se evidente que, em geral, no processo de ribeira, se deve ter muita atenção na utilização de elevadas quantidades de emulsionantes, tensoativos, assim como, o tratamento mecânico desenvolvido, entre outras ações, que poderão influenciar negativamente o processo de hidrofugação.

A aplicação dos agentes curtentes deve ser utilizada de forma a se estender por toda a superfície do couro, pelo que os produtos têm a finalidade de o penetrar regularmente, de forma a evitar possíveis problemas na hidrofugação. Dada a perigosidade do crómio, nas águas residuais, quando utilizado como agente curtente, ultimamente tem sido aplicado no couro, crómio com alto poder de esgotamento. No entanto, a aplicabilidade deste tipo de produto reduz a extração de crómio durante o processo de hidrofugação, nomeadamente na etapa de neutralização e recurtume. Fator importante na hidrofugação, já que o crómio livre pode interferir na penetração e dispersão dos produtos hidrofugantes, resultando na pouca quantidade de agentes curtentes, na superfície do couro e, por sua vez, na escassa fixação destes produtos e como consequência a elevada absorção da água ^[1].

Por todos estes motivos, ter conhecimento da origem do couro comprado para a realização da hidrofugação, assume uma elevada importância, dadas as etapas iniciais influenciarem e

em muito, a qualidade do couro final, especialmente quando o agente de curtume é o crómio. O qual, poderá formar complexos ativos muito estáveis, quando o *wet-blue* se encontra em “stock” há algum tempo.

2.2. ALTERNATIVAS A SEREM TRATADAS

Os estudos dos sistemas de hidrofugação têm sido beneficiados pelo aumento da tecnologia de produção e desenvolvimento de gorduras modificadas e polímeros aplicados ao couro, bem como, o aumento do conhecimento sobre as interações de tais produtos na estrutura do couro. A crescente procura de couros hidrofugados para a indústria do calçado desportivo e de alto desempenho, assim como do mobiliário automobilístico, desafiam cada dia mais estes desenvolvimentos tecnológicos ^[6].

Há poucos anos, a procura de couros aplicados à tecnologia de crómio aumentou de forma significativa como é o caso da indústria automobilística. No entanto, tem surgido a grande necessidade em substituir este sal por aplicações com o glutaraldeído, uma vez que o couro curtido com crómio apresenta encolhimento a mudanças climáticas extremas, que ocorrem dentro do interior do automóvel. Desta forma, torna-se bastante interessante procurar outras alternativas ^[8].

Como o estudo do *wet-blue* está largamente estudado, para o âmbito prático deste trabalho será possível estudar e testar couros semi-acabados, de tecnologia “wet-white” a partir de matéria-prima fornecida por uma empresa do sector de curtume, nomeadamente “Grupos Carvalhos”, que utilizam novos paradigmas quanto à produção de couro. O processo produtivo da empresa visa minimizar o impacto ambiental da carga química dos efluentes, assim como otimizar os diferentes processos de obtenção de couro totalmente isento de crómio e de metais pesados, utilizando para isso uma matéria-prima selecionada por “Couro Verde Ibérico” ^[5].

Desta forma, perante a grande problemática ambientalista existente, o objetivo principal desta dissertação é de criar as bases necessárias para obter um processo de hidrofugação livre de metais, mais especificamente, livre de crómio. Sabe-se que o processo de hidrofugação do *wet-white*, comparativamente com o *wet-blue* se encontra pouco estudado e para já, não se tem conseguido valores elevados e consistentes de repelência à água. Portanto, este estudo tem os ingredientes essenciais para ser um grande desafio no sentido de selecionar o método mais eficaz, quanto ao processo de hidrofugação.

2.3. PROCESSO DE RECURTUME E APLICAÇÃO DOS AGENTES HIDROFUGANTES

A finalidade deste processo é de manter, melhorar as características do couro, atendendo sempre às especificações do cliente final. Características como a cor, a resistência físico-mecânica e química, a maciez, o toque do artigo, entre outras. Este estudo visa elucidar o processo de recurtume, porque é nestas operações que se centra a hidrofugação.

Portanto, realiza-se uma primeira adição de gorduras ou polímeros na fase que tem a designação de recurtume. Uma segunda adição na fase de engorduramento. Seguidamente de uma fixação com sal mineral, nomeadamente com crómio, alumínio ou zircónio. No fim, é possível introduzir um produto à base de silicone. No âmbito laboratorial, será possível fixar o sal mineral, utilizando para tal o alumínio ou o zircónio.

A seguir, serão introduzidas todas as sequências destas fases, e ainda descrever-se-ão as adições dos agentes hidrofugantes.

2.3.1. LAVAGEM ÁCIDA OU PRÉ-LAVAGEM

Normalmente esta etapa é realizada nos couros curtidos com sais de crómio e têm a finalidade de eliminar depósitos de sais curtentes presentes na superfície. No entanto, para este trabalho, foi sempre realizada uma lavagem inicial com água da torneira para retirar qualquer tipo de depósito que esteja presente na superfície do couro.

2.3.2. NEUTRALIZAÇÃO

Nesta operação ocorre uma eliminação do excesso de acidez dos ácidos livres que se encontram no couro, aumentando desta forma o seu pH. O carácter catiónico do couro diminui, facilitando desta forma, a penetração de produtos aniónicos, sem que exista nenhuma modificação dos sais curtentes que estão ligados às fibras. Sendo muito importante a não “sobroneutralização” do banho, dada a ocorrência de variações nos sais

curtentes, particularmente na superfície do couro, o que influenciará a qualidade do produto final. Portanto, manter a alcalinidade do banho o mais baixo possível é indispensável.

Para realizar a neutralização, são utilizados sais de ácidos fortes, agentes complexantes (polifosfatos, acetatos, formiatos) e sais de taninos sintéticos. Sendo os mais usuais, nesta etapa, o bicarbonato de sódio e o formiato de sódio, empregando-se numa percentagem média de 1 a 2 %, em função do peso do couro ^[12].

Na neutralização existem três parâmetros que devem ser atingidos com sucesso, tais como a penetração, a absorção e a ligação química. Para a penetração é requerida uma emulsão estável, a qual poderá diminuir se a ligação for estabelecida de forma muito rápida. Uma vez que as partículas da gordura ficariam agarradas à volta da superfície da fibra, bloqueando a penetração, produzindo-se desta forma uma absorção completa, mas no entanto, uma distribuição muito pobre do produto. No entanto, numa situação de neutralização excessiva, a gordura penetra em toda a substância, não se absorvendo satisfatoriamente.

Idealmente, uma parte do produto hidrofugante ligar-se-ia quimicamente à superfície e a restante concluía a penetração, fixando-se no interior do couro. Isto proporcionaria, efetivamente, uma diferença reduzida e constante entre as concentrações dos produtos no banho e no couro, assegurando uma elevada absorção (cerca dos 98%) ^[1].

2.3.3. RECURTUME

Etapa na qual, se definem parte das características físico-mecânicas do produto. Nesta fase, são utilizados taninos vegetais, taninos sintéticos e sais de crómio. Além de resinas, aldeídos, parafinas sulfocloradas, silicatos e sais de outros minerais como alumínio, zircónio e ferro.

No recurtume, existem outros fatores que influenciam o processo, os quais assumem uma elevada importância como o tempo, a temperatura e a posição na adição dos produtos. O produto que atua primeiro sobre o couro determina as propriedades da sua superfície, enquanto os produtos adicionados em seguida, e que tenham o mesmo carácter iónico, penetram em zonas mais profundas.

Por outro lado, no banho deve-se diferenciar dois tipos de temperatura. Geralmente, as mais baixas promovem a penetração mais profunda, enquanto que as mais altas, ajudam à fixação superficial. Relativamente ao tempo do banho, também existem algumas diferenças,

isto é, em banho curto a penetração no interior da pele é menor quando comparados com banhos longos, o qual pode ocasionar um aspeto de soltura na flor.

O pH é outro dos parâmetros que apresenta uma influência na fixação dos produtos. Quanto mais ácido se encontrar o banho, mais superficial é a fixação dos corantes aniónicos.

O agente de recurtume polimérico de base acrílica proporciona um efeito de “preenchimento” desejado na superfície do couro. Sabe-se que, a presença de escassas quantidades de tensoativos não iónicos, que provavelmente estejam presentes no couro, ocasionam uma redução do carácter hidrófilo através do recurtume com extratos vegetais. Assim, é indispensável a limitação do uso de tensoativos. Sendo assim, os curtentes vegetais, são considerados muito interessantes no processo de hidrofugação, sempre que se tenha em atenção na prática o uso de tensoativos [6].

2.3.4. TINGIMENTO

Esta operação é executada com o objetivo de melhorar o aspeto, conferindo determinada cor no couro. Este processo é empregue com o objetivo de conferir a coloração desejada e melhorar, conseqüentemente, o aspeto dos couros. Para tal são utilizados corantes com características de fixação ao substrato tal como nas etapas anteriores. Nesta fase devem ser favorecidas as condições de difusão e fixação.

No processo de tingimento, atuam algumas afinidades ou repulsões das cargas tanto do couro como do corante. A reatividade entre eles será maior ou menor dependendo da diferença entre as cargas existentes.

Pressupõem-se quatro tipos de ligações, como ligações eletrostáticas ou salinas entre os grupos amino livres da proteína e os grupos sulfónicos dos corantes; as pontes de hidrogénio, entre os hidrogénios ativos do corante e os centros de alta densidade eletrónica sobre a proteína, ou entre os hidrogénios ativos do couro e as ligações azoto do corante; as Forças de Van der Waals entre os corantes e a proteína; e, as ligações covalentes, existentes entre o corante e o complexo de crómio, se forem o caso [6].

2.3.5. ENGORDURAMENTO

Nesta operação são influenciadas, de forma acentuada, as características de resistência à tração e flexibilidade. Sendo apenas nesta fase aplicados os efeitos desejados de impermeabilidade na fibra do curtido. Pelo que, quanto maior for a gordura ou o polímero utilizado, mais visíveis serão os resultados de impermeabilidade. Esta segunda adição de gorduras ou de polímeros têm a dupla função de preencher os espaços entre as fibras e ao mesmo tempo de hidrofugar.

Além disso, se for aplicado um composto polimérico, visualizar-se-á propriedades de baixo CQO nos banhos e uma excelente fixação ao couro. Em banho separado, é realizada a fixação com um sal mineral, nomeadamente de crómio, alumínio ou zircónio, dependendo do couro que se pretende no final do processo. Por exemplo num Nubuck hidrofugado para calçado, realiza-se um banho aparte, de fixação de 33,3% de basicidade, de forma a reduzir o crómio residual presente no *wet-blue*. Para tal, esta fixação é conseguida satisfatoriamente com silicato alumínico-sódico.

Relativamente a outros sais de alumínio, não é muito adequado quando as exigências de hidrofugação são altas, enquanto o zircónio, é bastante utilizado e aconselhável para artigos de cores claras. No entanto, os sais de crómio continuam a ser os produtos que se obtêm melhores resultados de hidrofugação.

É preciso ter atenção, que as aplicações de alguns curtentes sintéticos fenólicos podem prejudicar fortemente a hidrofugação, enquanto as resinas acrílicas, em geral, melhoram sempre o processo de hidrofugação, desde que não contenham tensoativos na sua estrutura [12].

Portanto, de uma forma generalizada os processos inerentes à hidrofugação são 5, denominados por uma lavagem ácida ou pré-lavagem, neutralização, recurtume, tingimento e engorduramento, tal como representa na Figura 1.

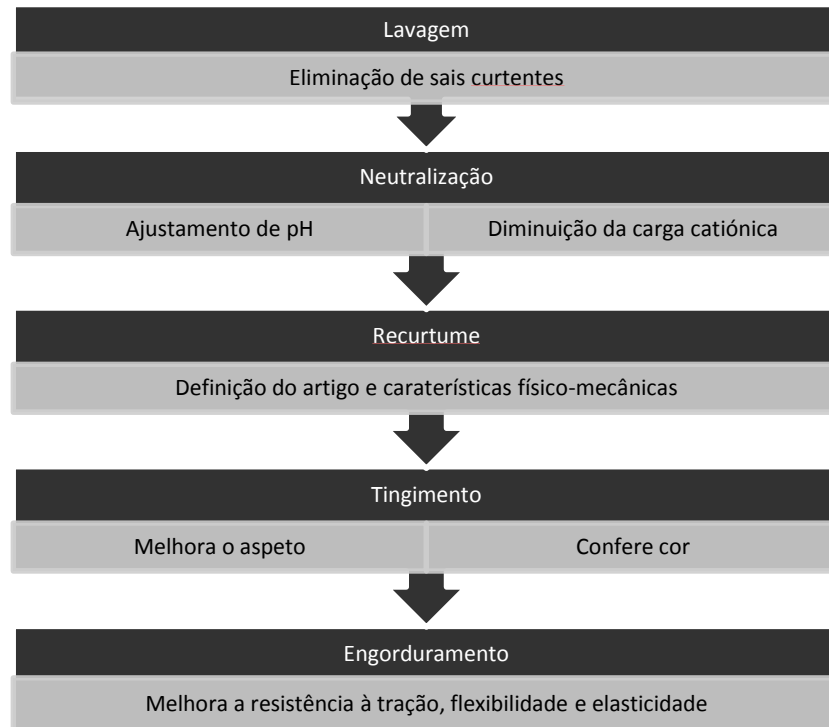


FIGURA 1. FASES DO PROCESSO DE HIDROFUGAÇÃO DO COURO

2.3.6. OUTRAS ADIÇÕES

É verificado nos estudos de Mancopes (2011), que a aplicação de produtos à base de silicone, auxiliares com base de poliacrilato e emulsionantes aumentam o desempenho no teste de Maeser de couros hidrofugados, comparativamente a couros hidrofugados pela forma mais convencional ^[9].

2.4. EXTRATOS VEGETAIS: ORIGEM E APLICAÇÃO EM CURTUMES

“A indústria de curtumes utiliza no seu processo produtivo extratos vegetais, naturais ou modificados. Estes extratos contêm taninos, que para o curtidor têm como principal valência a capacidade de reagir com o colagénio, estabilizando a pele. O termo “tanino” é utilizado

para denominar um conjunto de compostos, de elevada complexidade, existente no reino vegetal, de características comuns.“

Os taninos vegetais são considerados misturas de grande complexidade formadas por substâncias polifenólicas que podemos classificar em dois grupos importantes: os hidrolisáveis e os condensados. O primeiro grupo origina em meio ácido e em ebulição um grande leque de produtos solúveis em água. Exemplos relevantes: o castanheiro, a valónia e o mirabolano. Por outro lado, os taninos condensados, aqueles que nas condições de ebulição e em meio ácido, formam precipitados que têm por base a catequina que possui um alto poder oxidante. Exemplos mais relevantes: a mimosa, o quebracho e o pinheiro.

É de realçar que, os extratos vegetais podem ser utilizados em duas fases distintas: Curtume e recurtume. Estes produtos podem ser aplicados em curtumes de vários tipos, entre os quais se destacam a produção de wet-white, curtume vegetal leve, curtume vegetal pesado, descrito como aquele que é utilizado para as solas dos sapatos.

Basicamente, na produção de wet-white, os extratos vegetais podem ser utilizados em duas situações, nomeadamente na combinação com agentes curtentes de origem metálico, no sentido de aumentar a estabilização dimensional da pele em função da temperatura, isto é, para a obtenção de maiores temperaturas de contração; também usado em situações, cuja combinação seja realizada com aldeídos, maioritariamente com o glutaraldeído, ou com os chamados taninos vegetais, cuja ação confere maior “corpo” à pele e o toque característico do vegetal.

No entanto, é necessário ter em atenção que, quando utilizada a combinação com taninos, sejam eles sintéticos ou de origem vegetal, o seu uso confere ao produto um toque muito mais mórbido. Pelo que o tipo de toque que se pretende conferir ao couro está intimamente ligado à aplicação de extratos vegetais no processo de recurtume ^[10].

2.5. VANTAGENS QUE OFERECE A HIDROFUGAÇÃO

O couro tratado conserva as características de hidrofugação em toda a sua substância, inclusive quando a sua superfície sofre cortes. Para além disso, o couro conserva-se brando e flexível, mesmo que tenha sido molhado. É possível limpar o produto final com água, sem problemas e aumentar a permeabilidade natural do couro, pois conservam-se os espaços de ar entre as fibras. Não existe quase nenhuma possibilidade de migrações de sais e os

produtos finais conferem um aspeto muito mais novo, por conservarem melhor a sua forma e flexibilidade ^[1].

2.6. PLANEAMENTO FATORIAL

Este tipo de metodologia surge na medida de dar uma resposta que permita avaliar, simultaneamente o efeito de um grande número de variáveis, a partir de um número reduzido de ensaios experimentais, denominando vários elementos como são os fatores e níveis, num número de ensaios com todas as combinações possíveis.

Este método analítico de otimização serve na medida de reduzir, eventualmente o número de ensaios realizados experimentalmente e avaliar com maior eficiência os efeitos dos parâmetros em análise, reduzindo, drasticamente o número de ensaios e assim, aumentando também o grau de confidencialidade.

Portanto, para o trabalho em questão, realizou-se um planeamento fatorial com dois níveis, e avaliando dois tipos de fatores, tais como o tempo de aplicação da combinação de dois produtos na fase de recurtume, assim como o tempo de aplicação do sal de alumínio.

3. PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL

A seguir serão descritos cada um dos processos, equipamentos e procedimentos que foram efetuados no laboratório do CIETI - Centro de Inovação de Engenharia e Tecnologia Industrial -.

3.1. ADQUISIÇÃO DO COURO UTILIZADO PARA O TRABALHO

Para o âmbito prático deste trabalho é possível estudar e testar couros semi-acabados, de tecnologia “wet-white” a partir de matéria-prima fornecida por uma empresa do sector de curtume, nomeadamente “Grupos Carvalhos”.

Para efeito dos ensaios laboratoriais, optou-se preferencialmente pelo “grupon”, região central mais nobre, correspondente ao lombo do animal e que apresenta uma maior estabilidade na espessura, Figura 2. Para efeitos de cálculo, decidiu-se por amostras de couro de cerca de 80g.



FIGURA 2 COURO GRUPON, UTILIZADO PARA AS AMOSTRAS

3.2. PROCEDIMENTO GERAL PARA HIDROFUGAR O COURO

Para realizar o processo de hidrofugação realizaram-se 2 séries de ensaios, em que foram testados diferentes produtos na fase de recurtume e impermeabilização. A série 1, seguiu o procedimento geral, realizando-se um maior enfoque no efeito da aplicação dos diferentes produtos a diferentes percentagens e a sua comparação, relativamente à utilização de sais metálicos na fase de fixação. A série II, basicamente, distinguiu-se na introdução de um tempo de repouso de 24 horas, após o processo de neutralização, na realização de amostras a partir de diferentes partes da pele do couro, trabalhando-se com couros antigos

e novos, e na introdução de enzimas, especificamente na zona do cabeço de uma pele nova. É de salientar que houve um conjunto de ensaios que seguiu um planeamento fatorial.

Em cada um destes ensaios realizaram-se lavagens prévias de 240mL de água e à temperatura de 35°C e num espaço de tempo de 10min, com o intuito de retirar qualquer tipo de depósito de sais curtentes que estejam presentes sobre a superfície do couro. A seguir, mediu-se o pH para depois introduzir 120mL de água na chamada etapa de neutralização, onde foram utilizados os produtos mais comuns: formiato de sódio, Figura 4, (1%) e bicarbonato de sódio (2%), percentagens em função do peso do couro, mantendo a mesma temperatura de 35°C e em um tempo de 1h. No final desta etapa, mediu-se o pH.

Seguidamente, é realizada uma lavagem breve de 10 minutos com água da torneira com um leve aumento de 5°C de temperatura, antes de se proceder ao recurtume e ao engorduramento. Nestas duas últimas fases foram testados uma infinidade de produtos de recurtume e a diferentes dosagens, tais como Synthol DS 600, Chemtan R-106, Chemtan S-35, Densodrin ENS, Densodrin OF e Waterproof SP40, entre outras gorduras (As fichas técnicas de cada um destes produtos encontram-se nos respetivos anexos). Os tempos testados foram de 15, 30, 45 e 60 minutos. Procedeu-se, sempre à utilização do Fortan A40 como resina de recurtume e do Castanheiro Natural que tem a propriedade de se ligar à pele e conferir maior “corpo” e o toque característico do vegetal. A seguir foi adicionado o corante na fase de tingimento, melhorando o aspeto do couro e atribuindo uma cor característica. A quantidade foi mantida constante, 0,40g na proporção de 1:10 Para distinguir as duas séries a simples vistas, utilizaram-se dois tipos de corantes: O Castanho Melioderm HF para a primeira série e o amarelo Everlan 4G para a segunda série. É de realçar que nesta fase, o corante, nalguns ensaios, foi adicionado em conjunto com o Fortan A40 e o Castanheiro Natural, enquanto outros foram colocados por separado. Estes detalhes serão pormenorizados no procedimento experimental de cada um dos deles. Seguidamente, de um modo geral, foi adicionada 40mL de água a cada um dos fulões para todos os ensaios da série I, e 25mL aproximadamente, nos ensaios do 5 ao 18, correspondentes à série II.

Para fixar os produtos aniónicos ao couro, utilizou-se ácido fórmico, fixando-se uma quantidade de 0,80g na proporção de 1:10. Adicionou-se a seguir, uma segunda adição de gorduras, testando-se o mesmo produto de gorduras na primeira dosagem e em quantidades que variaram entre 1,60 - 6,40g, de acordo com os procedimentos exigidos por cada um dos ensaios. No entanto, isto explicar-se-á melhor no procedimento experimental do Capítulo 3.2.1.

Posteriormente, voltou-se a fixar com 0,40g ácido fórmico na proporção de 1:10, num espaço de tempo de 15 – 20 minutos aproximadamente. Mediu-se, novamente o pH e depois foi feito o despeje de água para realizar uma última lavagem de 15 minutos e à temperatura ambiente. Finalmente, retiram-se as peles dos fulões para serem previamente esticados, retirando o excesso de água para depois serem secados à temperatura ambiente e à sombra para posterior análise da absorção da água.

Em todos os ensaios são efetuados despejes de banho no final da fase de pré-lavagem, neutralização, lavagem, recurtume/engorduramento e na segunda dosagem de gorduras/fixação. Por outro lado, mediu-se sempre o pH no final da etapa de pré-lavagem, neutralização, recurtume/engorduramento e na segunda adição de gorduras (se for o caso).

Para uma melhor apreciação dos processos descritos anteriormente, os mesmos estão ilustrados na Figura 4. É de realçar que em cada umas fases foram desenvolvidas no respetivos fulões de processo.

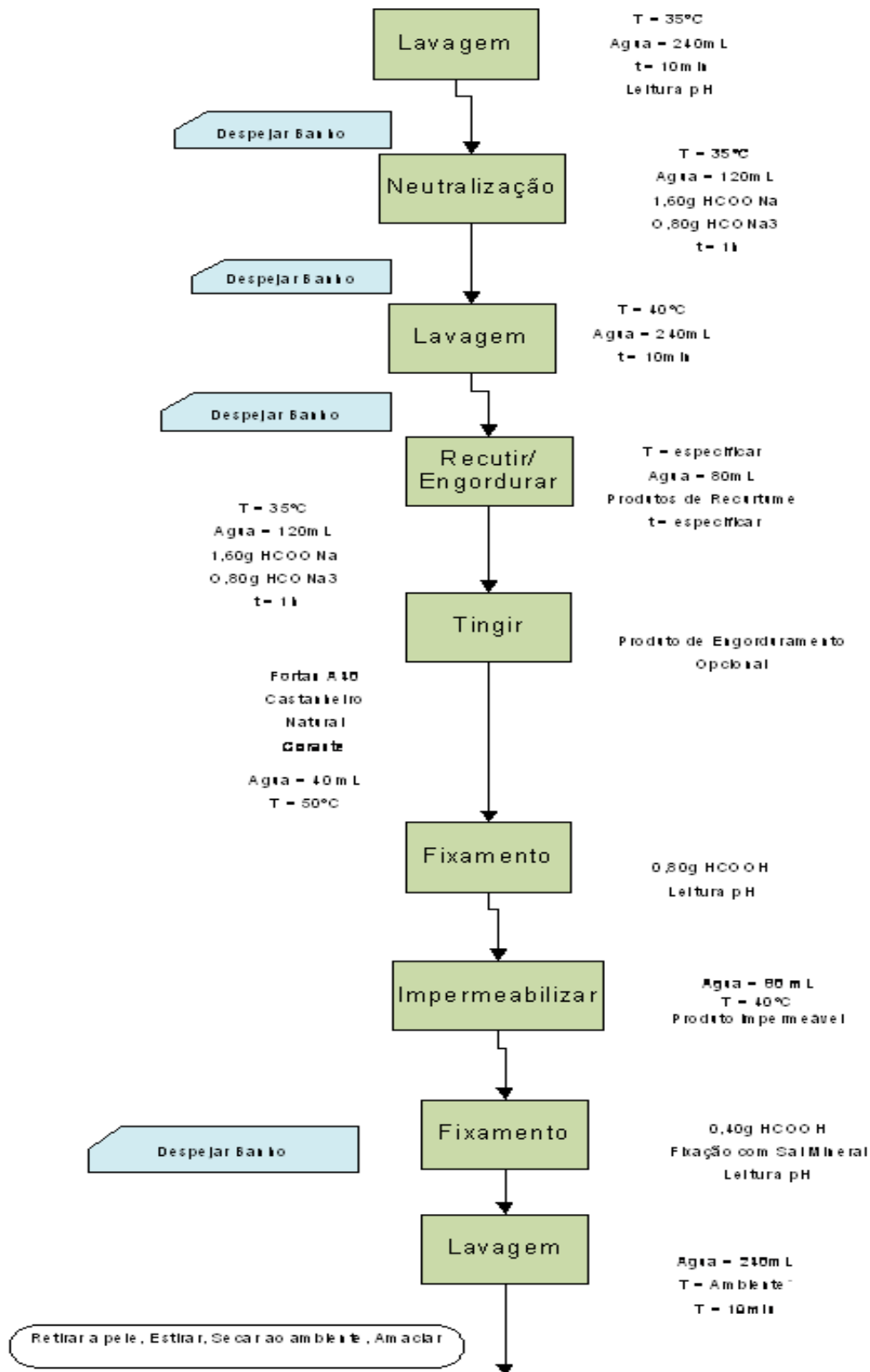


FIGURA 4 PROCEDIMENTO BASE DA HIDROFUGAÇÃO DO COURO

3.2.1. PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL DA SÉRIE I

Esta série está constituída por 30 ensaios, onde maioritariamente se segue o procedimento geral de hidrofugação do couro apresentado na alinha anterior. Aqui foram testados inúmeros produtos de recurtume e de gorduras, em proporções e tempo diferentes, de modo a obter a máxima eficiência nos resultados de absorção da água e escolher o procedimento que seja o mais adequado possível.

3.2.1.1. ENSAIO 1

Para este ensaio seguem-se os mesmos passos de lavagem antes e depois da neutralização, descrito no capítulo 3.2.

Na fase de recurtume, procedeu-se à utilização de 3,20g de Synthol DS 600. Esta mistura é aplicada ao fulão 1, durante 30min. Utilizou-se, seguidamente 2,40g de Fortan A40, deixando-o em aplicação durante 15min. Terminado o tempo de aplicação da resina, procedeu-se à utilização de 4g de castanheiro natural, durante meia hora.

No processo de tingimento, utilizou-se o corante escolhido para a série I, nomeadamente o Castanho Melioderm HF, diluído em 40mL de água.

Escolheu-se o Synthol DS 600 para engordurar a pele, na quantidade de 4,80g, num espaço de tempo de 75min. Após fixação, na quantidade referida no procedimento geral (tempo de 15 min), mediu-se o pH, de forma a proceder com a lavagem final.

As medições de pH são mantidas na finalização de cada uma das etapas que foram assinaladas no procedimento geral. É de realçar que neste ensaio, unicamente se procedeu à utilização de uma primeira dosagem de gordura.

3.2.1.2. ENSAIO 2

Este ensaio é uma repetição do procedimento experimental do ensaio 1, com exceção do produto de recurtume a utilizar e a ausência de uma dosagem de gordura, pelo que se realiza a etapa de fixação após o processo de tingimento.

Portanto, utilizou-se o Chemtan R-106 como produto de recurtume, na quantidade de 8g e com um leve aumento do tempo de aplicação (75min), comparativamente ao ensaio 1.

As quantidades e os tempos de ação mantiveram-se iguais ao ensaio anterior.

3.2.1.3. ENSAIO 3

Neste ensaio foram acionados os mesmos passos do ensaio 1 até ao processo de fixação (após a adição do Synthol DS 600). Posteriormente, foi efetuada a devida leitura do pH e despeje de banho. Seguidamente, introduziu-se no fulão 3, 150mL de Chemtan S-35 dissolvidos previamente em 120mL de água quente, para melhor dissolução e máximo arraste do produto para o respetivo fulão. A temperatura atribuída para este passo foi de 60°C e num espaço de tempo de 40min. Efetuou-se depois, uma segunda fixação do ácido fórmico (0,80g), na proporção de 1:10, durante 20min e à mesma temperatura de trabalho.

Posteriormente a esta etapa de impermeabilização/fixação, mantiveram-se os mesmos passos que o procedimento geral, nomeadamente de leitura do pH e lavagem final.

3.3.1.4. ENSAIO 4

Para este ensaio, tomou-se como base o ensaio 2. No obstante, aplicou-se a segunda dosagem de gorduras, após a primeira fixação e respetiva lavagem. O produto a ser utilizado para este último processo é o Chemtan S-35. Para este banho, aumentou-se a temperatura para os 60°C e se procedeu à dissolução do Chemtan S-35 com 120mL de água quente para um melhor arraste do produto para o fulão 4. Este banho esteve em ação durante 40min. Seguidamente, empregaram-se os mesmos passos de fixação como está referido no procedimento geral, num intervalo de tempo de 20 min, para depois ser executado os passos subsequentes de medição de pH, despeje do banho, lavagem final e tratamento do couro para posterior análise.

3.3.1.5. ENSAIO 5

Neste ensaio foram executados todos os passos do ensaio 3, desde a pré-lavagem até a fixação do couro com ácido fórmico, mantendo-se as mesmas quantidades dos produtos e tempos de aplicação. A partir da fase de fixação e posterior análise do pH, introduziu-se 2,40g de sal de crómio, diluídos em 80mL de água, mantendo-se a mesma temperatura de 50°C e sob um tempo de aplicação de 1h. Seguidamente, leu-se o pH e fez-se o processo de lavagem final tal como se refere no procedimento geral.

3.3.1.6. ENSAIO 6

Neste ensaio foram executados todos os passos do ensaio 2, desde a pré-lavagem até a fixação do couro com ácido fórmico, mantendo-se as mesmas quantidades dos produtos e tempos de aplicação. A partir da fase de fixação e posterior análise do pH, introduziu-se as

mesmas quantidades de sal de crómio e água, nas mesmas condições de temperatura e tempo, aplicando-se o passo subsequente de lavagem final, para posterior tratamento do couro, dando-se por finalizado o ensaio.

3.3.1.7. ENSAIO 7

Para este ensaio, seguiu-se o procedimento experimental do ensaio 5, mantendo de igual forma as quantidades dos produtos, o tempo de aplicação e a temperatura. Neste ensaio, aproveitou-se os passos do ensaio 5, para introduzir os efeitos de uma segunda dosagem de gordura, após 30min, tempo no qual a pele estava sob o efeito do sal de crómio. Deste modo, adicionou-se no fulão 1,60g de Chemtan S-35 e aguardou-se 30min, para depois avançar com a fase de fixação, nas condições descritas no procedimento geral. Finalmente, efetuou-se a medição do pH, respetiva lavagem e preparação para a análise de absorção.

3.3.1.8. ENSAIO 8

Para a realização deste ensaio, procedeu-se ao seguimento de todos os passos do ensaio 6, com a exceção que após a aplicabilidade do sal de crómio, ao banho foi-lhe adicionado uma segunda dosagem de gordura, nomeadamente o Chemtan S-35 (1,60g) para um espaço de tempo de 30min. Seguiu-se, posteriormente o passo de fixação, despeje, leitura de pH, lavagem e tratamento final, tal como se refere no procedimento geral.

3.3.1.9. ENSAIO 9

Para o procedimento deste ensaio, seguiu-se, geralmente os passos do procedimento geral, existindo um aumento de temperatura para 50°C, após a adição da segunda dosagem de gordura. Desta forma, depois de processos constantes de pré-lavagem e neutralização, ao couro, foi-lhe adicionado 80mL de água e 2 produtos de recurtume como foram o Densodrin ENS e o Densodrin OF, na proporção de 2%, segundo massa do couro. Após 15 min, foi adicionado ao mesmo fulão 2,40g de Fortan A40, 4g de Castanheiro Natural e 0,80g de Castanho Melioderm HF, num espaço de tempo de 45min. Posteriormente, aplicou-se uma primeira dosagem de gordura, nomeadamente 8% de Densodrine ES, com o cuidado de diluí-lo em 40mL de água quente, para um melhor arraste. O tempo de atuação foi de 75min.

As etapas finais são as mesmas que foram descritas no planeamento geral de hidrofugação do couro.

3.3.1.10. ENSAIO 10

Este ensaio é um seguimento do ensaio anterior, com a diferença que lhe foi atribuída uma segunda dosagem de gordura. Portanto, depois da fixação com ácido fórmico, medição do pH e despeje do banho, foi adicionado ao fulão 80mL de água e 2% de Densodrine OF, diminuindo-se a temperatura para 40°C. Esta segunda dosagem de gordura esteve em aplicação com o couro durante 40min. Posteriormente, adicionou-se 0,5% de ácido fórmico, durante 20min, mantendo-se por íntegro os passos finais do tratamento do couro, tal como se referiu no procedimento geral.

3.3.1.11. ENSAIO 11

Este ensaio teve como base o ensaio anterior (ensaio 10), com a diferença que se testou o efeito da duplicação da segunda dosagem de gordura, isto é, adicionou-se 4% de Densodrine OF, mantendo-se constantes todas as quantidades dos restantes produtos, assim como os tempos de ação e temperatura aplicadas.

3.3.1.12. ENSAIO 12

Para a realização deste ensaio, seguiu-se, exatamente o procedimento do ensaio 10. No entanto, antes de realizar a lavagem final, foi adicionado ao fulão, 3% de sal de crómio, diluídos em 80mL de água, a uma temperatura de 40°C e num intervalo de tempo de 40min.

3.3.1.13. ENSAIO 13

Este ensaio segue o procedimento geral que está referido no capítulo 3.2, pelo que os produtos utilizados no processo de recurtume foram o Desondrin ENS a 2% e o Waterproof SP40 a 4%, mantendo-se a temperatura a 40°C, durante 15min. Seguidamente, foram introduzidos em conjunto os seguintes produtos: Fortan A40 (3%), castanheiro natural (5%) e o corante (1%), durante 45min. Seguiu-se uma adição de gordura, nomeadamente o Densodrine ENS (5%), após aumento de temperatura para 50°C. É de realçar que a diluição foi feita com 40mL de água quente. Este processo esteve no fulão durante 75min.

Posteriormente, fez-se a fixação normal para proceder à aplicação da segunda dosagem de gordura, nomeadamente o Waterproof SP40 na percentagem de 3%, diluindo-se em 80mL de água, numa temperatura de trabalho de 40°C e num intervalo de tempo de 40min, seguindo-se para a fase de fixação tal como se referiu no procedimento geral, num espaço de tempo de 20min.

Após a devida medição do pH e despeje de água, adicionou-se uma segunda dosagem de gordura, utilizando para o efeito o Waterproof SP40 na percentagem de 3%, diluídos em 80mL de água, durante 40min. A partir desta última etapa, a temperatura de operação diminui-se para 40°C. Continuamente, realizou-se a fixação geral e a aplicação do sal de crómio (3%), diluídos, previamente em 80mL de água, durante 40min. Finalmente, efetuaram-se as últimas etapas habituais do procedimento geral.

3.3.1.14. ENSAIO 14

O ensaio 14 é uma repetição do procedimento experimental do ensaio anterior, nomeadamente ensaio 13, com a diferença que foi eliminada a fase de impermeabilização do sal de crómio. O resto das condições de temperatura, tempos e produtos mantiveram-se iguais.

3.3.1.15. ENSAIO 15

Tal como nos restantes ensaios, as primeiras fases seguiram o procedimento geral. Embora, houve um aumento na percentagem de bicarbonato de sódio adicionada no fulão (1,5%). Foi feita a lavagem geral e as medições de pH correspondentes. Seguidamente, adicionou-se na fase de recurtume o Densodrin ENS (8%) e o Waterproof SP40 (4%), diluídos em 80mL de água, preferencialmente quente. Esta adição esteve no fulão respetivo durante 45min e a uma temperatura de trabalho de 40°C.

Utilizou-se na mesma, as quantidades gerais de Fortan A40, castanheiro natural e o corante da série I, num espaço de tempo de 45min. Adicionou-se 40mL de água, após um aumento de temperatura para 50°C, durante um pequeno espaço de tempo de 5min.

A etapa de fixação manteve-se na mesma quantidade assinalada no procedimento geral, isto é de 0,80g na proporção 1:10 e durante 60min de banho. Seguidamente, após leitura de pH e despeje de banho, foi adicionada uma dosagem de 4% de Waterproof SP40 diluídos em 80mL de água quente. Depois deste processo, deu-se continuidade às restantes fases finais de preparação do couro.

3.3.1.16. ENSAIO 16

Para a realização deste ensaio, baseou-se no procedimento anterior (ensaio 15), com a diferença que se variaram as quantidades dos produtos de recurtume. A aplicação do Desondrin ENS e do Waterproof SP40 foram de 6%, peso em função da amostra do couro. O resto das etapas, assim como os parâmetros mantiveram-se iguais ao ensaio 15.

3.3.1.17. ENSAIO 17

Este ensaio tem por base os passos do procedimento experimental do ensaio 15, com a particularidade em que os produtos a serem testados na fase de recurtume foram: O Chemtan R-106 e o Chemtan S-35, nas mesmas proporções que o ensaio base. Na dosagem de gordura na fase de impermeabilização, aplicou-se o Chemtan S-35 em substituição do Waterproof SP40. O resto dos parâmetros e condições foram mantidos iguais ao ensaio 15.

3.3.1.18. ENSAIO 18

O ensaio 18 baseou-se, geralmente no ensaio anterior, nomeadamente no ensaio 17. No entanto, testaram-se como produtos para o processo de recurtume: O Densodrine ENS e o Densodrine OF. Também, na fase de impermeabilização, aplicou-se o Densodrine OF em vez do Chemtan S-35. Finalmente, para as restantes operações foram realizadas com o processo normal que foi assinalado no ensaio anterior.

3.3.1.19. ENSAIO 19

Neste ensaio foi aplicado os princípios básicos do ensaio 16, variando-se as proporções dos produtos de recurtume, pelo que para o Densodrine ENS foi aplicado uma percentagem de 8% e para o Waterproof SP40 a percentagem oscilou nos 4%. De igual forma, na fase de impermeabilização, foi aplicado 4% do Waterproof SP40.

Para além disso, este ensaio teve a particularidade de ser testado os efeitos do sal de alumínio (Lutan FN), após 15min de banho com o ácido fórmico. O sal foi aplicado a 3% e num espaço de tempo de 45min.

As restantes operações foram mantidas na mesma concordância que o ensaio 16.

3.3.1.20. ENSAIO 20

Este ensaio seguiu todos os passos do procedimento experimental do ensaio 16. No obstante, diferenciou-se na aplicação do sal de alumínio (Lutan FN), após segunda fixação com ácido fórmico. Esta adição teve um contato com o couro de 45min a 3%, percentagem em função do couro.

3.3.1.21. ENSAIO 21

Para a realização deste ensaio seguiu-se os passos do procedimento experimental do ensaio 19, nas proporções e parâmetros efetuados. Aqui, testaram-se os seguintes produtos na fase de recurtume: Chemtan R-106 e Chemtan S-35. Além disso, na fase de impermeabilização, o Chemtan S-35 foi escolhido como produto a aplicar. Desta forma, obteve-se um outro ensaio, onde foi testado a ação de novos produtos, quer na fase de recurtume, quer na fase de impermeabilização.

3.3.1.22. ENSAIO 22

Este ensaio baseou-se no ensaio 19, tendo-se como produtos de recurtume a ação conjunta do Densodrin ENS (8%) e do Waterproof (4%). Da mesma forma, na fase de impermeabilização, o Waterproof foi o produto escolhido, na percentagem de 4% e sob os mesmos tempos e temperaturas que o ensaio 19.

3.3.1.23. ENSAIO 23

O procedimento experimental deste ensaio foi executado, segundo os passos do ensaio 19. No entanto, adicionou-se outro tipo de sal no processo de fixação, nomeadamente o sal de Zircônio (Lutan DC).

É de sublinhar, que todos os passos foram realizados sob as mesmas condições de temperatura, tempo de banho e de instruções gerais do ensaio 19.

3.3.1.24. ENSAIO 24

Neste ensaio aplicou-se, da mesma forma todos os passos do ensaio 23, diferenciando-se, unicamente nas percentagens dos produtos na fase recurtume. Sendo assim, o Densodrine ENS foi aplicado a uma percentagem de 6%, assim como o Waterproof SP40, percentagens definidas pela massa do couro a ser testado.

3.3.1.25. ENSAIO 25

Para a realização deste ensaio, seguiu-se os passos do ensaio 21, diferenciando-se, na mesma medida que o ensaio 23, pela utilização do tipo de sal no banho de fixação. Deste modo, utilizou-se o sal de zircônio (Lutan DC) nas mesmas proporções e tempo que o ensaio base.

3.3.1.26. ENSAIO 26

Da mesma forma, este ensaio seguiu todos os passos do procedimento experimental do ensaio 22, tendo-se como base o sal de zircônio no banho de fixação, em substituição do sal de alumínio. Assim sendo, conseguiu-se obter dois tipos de ensaios com a única diferença no tipo de sal a utilizar na fase de fixação, fase que é muito importante para a ter as características de resistência à tração e flexibilidade desejada no couro.

3.3.1.27. ENSAIO 27, 28, 29 E 30

Estes ensaios foram uma repetição dos melhores resultados que se obtiveram de acordo à análise da absorção de água, diferenciando-se, unicamente no tempo do banho, onde estiveram colocados os produtos de recurtume. Este intervalo durou aproximadamente 1 hora. Sendo assim, o ensaio 27, corresponde ao ensaio 19; o 28 ao 23, o ensaio 29 ao 20 e finalmente, o ensaio 30 ao 24. É de sublinhar que o resto dos passos foram, exatamente iguais aos ensaios que se têm por base.

3.3.2. PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL DA SÉRIE 2

Esta série está constituída por 41 ensaios, onde foi seguido de uma forma geral o procedimento geral de hidrofugação do couro apresentado no Capítulo 3.2.1. Aqui foram testados inúmeros produtos de recurtume e de gorduras, nomeadamente o Atlasol WRM, Atlasol WRF, Lubritan WP, Leukotan XE, Densodrin ENS, Quimagard WEconc, Chemtan R-97, Chemtan R-106, Chemtan S-35, Synthol DS 600, Waterproof SPS40, Quimagard WOR, Quimagard 8025 e o WW Product 7 (As fichas técnicas de alguns destes produtos encontram-se nos respetivos anexos), para proporções e tempos diferentes, de modo a obter a máxima eficiência nos resultados de absorção da água.

Nesta última série foram testados, para além dos produtos de recurtume e gordura, também foram testadas diferentes zonas e estados da pele. Estes parâmetros estão identificados na Tabela 1.

TABELA 1 ILUSTRAÇÃO DAS CARACTERÍSTICAS ENSAIADAS NA SÉRIE II

Ensaio	Caraterísticas a ensaiar
1 - 14	Zona nobre da pele antiga
15 - 24	Planeamento fatorial da zona nobre da pele nova
25 - 28	Zona nobre da pele nova
29 - 36	Zona do cabeço da pele nova, com aplicação de enzimas

Os ensaios do 15 – 24 tiveram a particularidade de se aplicar o planeamento fatorial, método muito indicado para estudar os efeitos de vários parâmetros, realizando todas as combinações possíveis para cada nível selecionado. Os níveis que foram selecionados estão representados na Tabela 2.

TABELA 2 OS DIFERENTES NÍVEIS APLICADOS AO CONJUNTO DE ENSAIOS DO PLANEAMENTO FATORIAL

Nível	Tempo Aplicação da combinação de Atlasol WRF e WRM	Tempo Aplicação do Lutan FN
1	120 min	90 min
0	90 min	67,5 min
-1	60 min	45 min

3.3.2.1. ENSAIO 1

Para a realização deste ensaio, as primeiras fases seguiram o procedimento geral. Embora, houve um aumento na percentagem de bicarbonato de sódio adicionada no fulão (1,5%). Foi feita a lavagem geral e as medições de pH correspondentes. Deixou-se em repouso durante 24h. Depois de realizada uma pequena lavagem de 10 minutos e a uma temperatura de 40°C, adicionou-se na fase de recurtume o Atlasol VRM (10%), diluído em 80mL de água, preferencialmente quente. Esta adição esteve no fulão respetivo durante 60min e à mesma temperatura de trabalho.

Utilizou-se na mesma, as quantidades gerais de Fortan A40, castanheiro natural e o corante da série II, num espaço de tempo de 60min. Depois, foi adicionada 40mL de água, após um aumento de temperatura para 50°C, num tempo de 5min.

A etapa de fixação manteve-se na mesma quantidade assinalada no procedimento geral, isto é de 0,80g na proporção 1:10 e durante 60min de banho. Seguidamente, após leitura de pH, despeje de banho e diminuição da temperatura para 40°C, foi adicionada uma dosagem de 4% de Atlasol WRF, diluídos em 80mL de água quente. Depois deste processo, deu-se a continuação da etapa de fixação com ácido fórmico a 0,5%, durante 15min. A seguir, foi adicionada durante 45min, sal de alumínio a 3%. Finalmente, efetuaram-se as últimas etapas habituais do procedimento geral.

3.3.2.2. ENSAIO 2

O ensaio 2 corresponde a uma réplica do ensaio 1, tendo a particularidade que na fase de recurtume foram testados a aplicação conjunta do Atlasol WRM e o Atlasol WRF nas percentagens de 6%.

3.3.2.3. ENSAIO 3

Para a realização deste ensaio, utilizou-se como base o primeiro ensaio desta série. No entanto, utilizaram-se na fase de recurtume a ação conjunta do Lubritan WP e o Atlasol WRM.

3.3.2.4. ENSAIO 4

Este ensaio foi uma repetição do ensaio 2, com a diferença que foi utilizado como produto de impermeabilização, o Leukotan XE. O resto das etapas, forma mantidas iguais ao ensaio base.

3.3.2.5. ENSAIO 5

Neste ensaio, os produtos utilizados na fase de recurtume foram o Densodrine ENS (8%) e o Quimigard LJ600 (6%). Por outro lado, na fase de impermeabilização, o Quimigard LJ600 foi utilizado na percentagem de 4%, utilizando-se o sal de alumínio como sal de fixação após a adição do ácido fórmico, tal como aconteceu no ensaio 1.

3.3.2.6. ENSAIO 6

Tendo por base o ensaio 5, testou-se como produtos de recurtume a ação conjunta do Densodrine ENS e o Quimigard WOR, nas mesmas percentagens que o ensaio anterior. De igual modo, na etapa de impermeabilização, o produto utilizado foi o Quimigard WOR. O resto de todas as etapas foi mantido com o mesmo procedimento que o ensaio 5.

3.3.2.7. ENSAIO 7

Para a realização deste ensaio, manteve-se o mesmo procedimento que o anterior, à exceção dos produtos utilizados. Portanto, para a etapa de recurtume, utilizou-se o Densodrine ENS (8%) e o Quimigard 8025. De igual forma, foi testado na etapa de impermeabilização o Quimigard 8025.

3.3.2.8. ENSAIO 8

Neste ensaio, tal como nos últimos 4 descritos, o ensaio base foi mantido, com a diferença que se testou novos produtos, quer na fase de recurtume, quer na fase de impermeabilização. Para a etapa de recurtume, utilizou-se a combinação do Densodrine ENS e o Quimigard WEconc, este último produto também foi utilizado no processo de impermeabilização.

3.3.2.8. ENSAIOS 9 E 10

Estes dois ensaios seguiram o procedimento base da série II, tendo sido testados para o ensaio 9, o Chemtan R-97 (6%) e o Chemtan R-106 (6%). Seguidamente, em substituição do Fortan A40 e do Castanheiro Natural, utilizaram-se o Lubritan WP e o Lubritan AS, nas percentagens de 5% para ambos. Na fase de impermeabilização, adicionou-se o Chemtan S-35 na percentagem de 4%.

Por outro lado, no que diz respeito ao ensaio 10, a situação é bastante semelhante. Utilizou-se como agentes recurtentes a ação conjunta do Atlasol WRM e do Atlasol WRF, ambas nas percentagens de 6%. Na mesma, houve substituição do Fortan A40 e do Castanheiro Natural pelos produtos assinalados anteriormente. Finalmente, na etapa de impermeabilização, foi utilizado o Atlasol WRF nas mesmas percentagens indicadas no ensaio 9.

3.3.2.9. ENSAIO 11

Tendo como base o procedimento da série II, este ensaio teve como produto de recurtume o Synthol DS 600 na percentagem de 4%, estando no fulão junto com 50mL de água durante 30min. Seguidamente, foi adicionado o Fortan A40 (3%), deixando-se com o couro durante 15min, para depois adicionar, rapidamente o Castanheiro Natural (5%) num espaço de tempo de 30min.

Na etapa do tingimento, a temperatura foi fixada nos 60°C, de forma a proceder aos passos referidos no procedimento geral. Adicionou-se, seguidamente o Synthol DS 600 na percentagem de 6%, durante 75min. Depois deste processo, foi introduzido 1% de ácido fórmico, durante 15min, para proceder ao despeje do banho e leitura do pH.

Na fixação com o metal, utilizou-se para o efeito o sal de crómio a 3%, durante 90min.

3.3.2.10. ENSAIO 12

Tendo como base o procedimento da série II, este ensaio seguiu, no seu geral o indicado no Capítulo 3.3.2. A seguir às 24h de repouso, de uma lavagem de 10 min de água, à fixação da temperatura de 40°C e do respetivo despeje de banho, foram adicionadas como produto de recurtume o Densodrine ENS (8%) e o Waterproof SP40 (4%), durante um tempo de ação de 60min. Seguidamente, foram adicionadas o Fortan A40, o Castanheiro Natural e o corante, nas mesmas percentagens do procedimento geral, num espaço de tempo muito mais curto, especificamente de 15min.

No momento de adicionar água (50%), aumentou-se a temperatura para 60°C e com um tempo de 45min, realizando-se mais tarde a fixação com o ácido fórmico (1%), durante 1h.

Depois de ser realizado o despeje do banho, na etapa de impermeabilização, utilizou-se para o efeito o Waterproof SP40 (4%), tendo diminuído a temperatura para 50°C e sob um tempo de 30min. A fixação com o metal foi realizada, utilizando-se para tal o ácido fórmico (0,5%) primeiro num tempo de 15min, para logo adicionar-se o sal de alumínio (3%) durante 45min.

Finalmente foi realizado leitura de pH, despeje de banho, lavagem final e preparação da pele para dar continuação aos ensaios de absorção de água.

3.3.2.11. ENSAIO 13 E 14

Estes ensaios foram uma repetição do procedimento do ensaio 12: tempos, percentagens e temperaturas, exceto nos produtos utilizados. Portanto, para o ensaio 13, utilizou-se como produtos de recurtume o Altasol WRM e o Atlason WRF, na impermeabilização utilizou-se para tal o Altasol WRF. No ensaio 14, os produtos de recurtume foram a ação conjunta do Densodrine ENS e o Quimigard WEconc, e na impermeabilização foi utilizado o Quimigard WEconc.

3.3.2.12. ENSAIO 15 - 24

Estes ensaios seguem o procedimento geral, que tem tido por base a série II, com o acréscimo que nestes ensaios foram realizados sob um planeamento fatorial, tendo-se como fatores o tempo de aplicação da combinação do Atlasol WRF e o Atlasol WRM, definido por t_a e o tempo aplicação do Lutan FN, assinalado por t_b . Para tal, foram definidos 3 níveis para cada um dos fatores a serem aplicados. Os mesmos foram descritos Tabela 2, no Capítulo 3.3.2.

Desta forma, seguiu-se o mesmo procedimento base, indicado na Tabela 3 para cada um destes ensaios, tendo a única relevância nos tempos de aplicação dos produtos curtentes e do Lutan FN.

TABELA 3 PROCEDIMENTO BASE DOS ENSAIOS BASEADOS NO PLANEAMENTO FACTORIAL

Seguimento do procedimento base				
...				
Etapa	%	Produtos adicionados	Temperatura (°C)	Tempo (min)
Recurtir/Engord	100	Agua	40	Depende do ensaio
	6	Atlasol WRM		
	6	Atlasol WRF		
	3	Fortan A40		15
	5	Castanheiro Natural		
1	Corante			
Fixar	50	Agua	60	45
	1	Acido fórmico		60
Despejar banho				
Imperm	100	Agua	50	Depende do ensaio
	4	Atlasol WRF		
Fixar	0,5	Acido fórmico		15
	3	Sal de aluminio LutanFN		
...				
Seguimento do procedimento base				

Foram realizados duas réplicas para cada ensaio, tendo como resultado no total de dez ensaios. Os tempos de aplicação da combinação do Atlasol WRM e do Atlasol WRF, assim como do tempo de fixação do sal de alumínio Lutan FN estão representados na Tabela 4

Indicação dos tempos da combinação dos agentes

curtentes e do sal de alumínio para os ensaios do planeamento factorial para cada um dos ensaios realizados.

TABELA 4 INDICAÇÃO DOS TEMPOS DA COMBINAÇÃO DOS AGENTES CURTENTES E DO SAL DE ALUMÍNIO PARA OS ENSAIOS DO PLANEAMENTO FACTORIAL

Ensaio	t _a (min)	t _b (min)
15	60	45
16	60	90
17	60	45
18	60	90
19	120	45
20	120	90
21	120	45
22	120	90

23	90	67,5
24	90	67,5

3.3.2.13. ENSAIO 25 – 28

Para estes ensaios seguiu-se o procedimento experimental do ensaio 13, testando-se peles novas e o acréscimo que para cada um deles foi testado um tempo diferente de ação do sal de alumínio. Os tempos de contacto do sal com o couro estão representados na Tabela 5 Tempo de ação do Lutan Fn nos ensaios do 25 - 28 Tabela 5.

TABELA 5 TEMPO DE AÇÃO DO LUTAN FN NOS ENSAIOS DO 25 - 28

Ensaio	Tempo de ação do sal de alumínio Lutan FN (min)
25	30
26	45
27	60
28	120

3.3.2.14. ENSAIO 29 – 36

Estes ensaios foram realizados com base no ensaio 13, utilizando-se para tal amostras da pele nova do cabeço e realizando uma introdução de uma enzima, denominada por Mazyme WBX conc, a seguir ao processo de neutralização, fixando-se um tempo de 45min para todos os ensaios. Para cada ensaio foi testada uma quantidade diferente de enzima. As percentagens de Mazyme WBX para cada um dos ensaios estão apresentadas na Tabela 6.

TABELA 6 PERCENTAGENS DE ENZIMA MAZYME WBX CONCENTRADA QUE FOI ADICIONADA NOS ENSAIOS 29-36

Ensaio	% de Enzima adicionada
29	0,00
36	
30	0,25
33	
31	0,50
34	
32	1,00
35	

3.4. MODELO DE ANÁLISE SELECIONADO

Existe um crescente interesse em couros que sejam resistentes à água, pelo que se idealizam modelos que têm por base o estudo do comportamento do couro face à humidade. Em diferentes fontes literárias existem diferentes procedimentos para estudar a absorção da água em condições estáticas, resistência à água, absorção de vapor de água, dessorção de vapor de água e a sua permeabilidade.

Como forma a proceder à análise dos ensaios executados selecionou-se um método laboratorial dentro das capacidades do laboratório e tendo por base os princípios básicos do *Penetrómetro Bally*, método IUP 10, cujo processo é equivalente às normas DIN 5333871 e UNE 59028. Este procedimento mede a penetração da água e é determinado através de três parâmetros:

- **A quantidade de água absorvida**, parâmetro que define a percentagem em massa de água absorvida da amostra num período de tempo determinado;
- **Tempo de penetração**, intervalo de tempo em minutos decorridos desde o início do ensaio até o instante em que a água atravessa o couro;
- **Quantidade de água transmitida**, massa de água que passa através do couro num tempo determinado.

Portanto, fizeram-se várias amostras de couro hidrofugado na medida de 12cm de largura e 6cm de comprimento, tal como se mostra na Figura 5. Cada uma das amostras de couro foi submersa num banho térmico, à temperatura ambiente de 20°C e durante um período de tempo, cujo valor de percentagem de absorção de água fosse limitado pelos 30%.

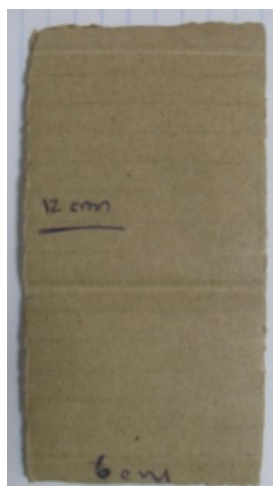


FIGURA 5 PADRÃO PARA OS ENSIOS DO COURO

Deste modo, realizaram-se vários ensaios nos tempos de 1, 2, 3, 4, 6, 8, 10 e 15 minutos, pesando cada uma das amostras, antes e depois de cada um dos tempos decorridos, começando sempre desde o início 0 até aos diferentes tempos. É de salientar que se realizou em todos os ensaios uma secagem rápida do excesso de água na superfície do couro, após submersão em água. Deu-se como terminado o procedimento quando a percentagem de absorção ultrapassasse os 30%.

3.5. EQUIPAMENTOS UTILIZADOS

O equipamento selecionado para realizar o processo de hidrofugação foi um fulão laboratorial, de marca *Mathis*, localizado no laboratório de investigação do CIETI, Centro de Inovação em Engenharia e Tecnologia Industrial do ISEP, compreendido por 4 tambores, com temperatura máxima de trabalho de 120°C, no entanto é inutilizada na prática, e controlada por um painel de comando com controlador de temperatura.

Neste equipamento, Figura 6 foi realizado o processo de recurtume do couro, optando-se por variar a temperatura entre 35 e 60°C, e o tempo em algumas das operações em questão.



FIGURA 6 FOTOGRAFIA DOS FULÕES LABORATORIAIS UTILIZADOS

Para realizar os ensaios de absorção da água, utilizou-se um banho termostático à temperatura de 20°C, sem agitação, onde foram submersas as amostras de couro hidrofugado. O equipamento de marca *Julabo Labortechnik GMBH*, de 1,8kW é possível visualizá-lo na Figura 7.

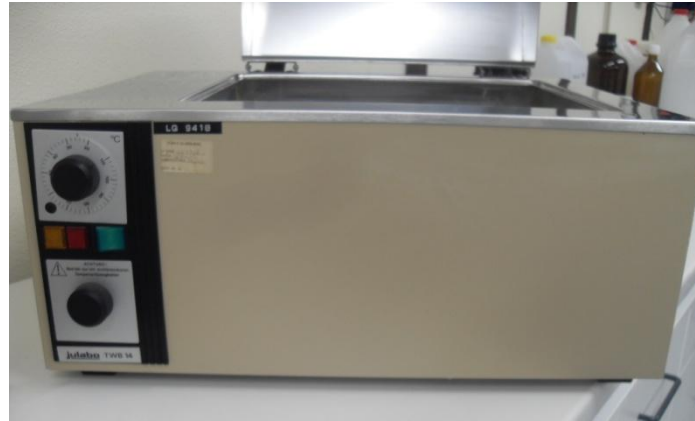


FIGURA 7 BANHO TERMOSTÁTICO LABORATORIAL

4. DISCUSSÃO DOS RESULTADOS

Neste capítulo falar-se-á dos resultados obtidos de cada um dos ensaios através da análise da absorção da água e da medição do pH, no final da etapa de pré-lavagem, neutralização, recurtume/engorduramento e na segunda adição de gorduras (se for o caso).

4.1 ANÁLISE DO PH DA SÉRIE I

De um modo geral, o que se pode verificar é que o couro da série I, proveniente da zona mais nobre do animal corresponde a um pH que oscila entre os 3,8 – 4,6. Esta diferença é devida a que o couro, nem sempre é o mesmo. Para além de existirem possibilidades que o mesmo não tenha sido sujeito a condições uniformes nas etapas anteriores à hidrofugação.

Por outro lado, para abrandar a carga catiónica do couro foi necessário aumentar a sua alcalinidade, utilizando-se para tal, os produtos mais comuns para esta etapa, nomeadamente o formiato de sódio e o bicarbonato de sódio, numa percentagem entre os 1 a 2%, segundo especificações da bibliografia.

No processo de neutralização, nos primeiros 12 ensaios, os valores obtidos de pH rondam, na sua maioria, valores inferiores aos 5,7. Em contrapartida, os ensaios 13 e 14 que foram executados no mesmo dia, separadamente dos anteriores, o pH oscilava entre os 5,7 – 5,9. Nos ensaios do 15 – 18, utilizou-se um medidor de pH, com melhor sensibilidade na leitura, pelo que os valores obtidos prevêem-se que sejam mais confiáveis. Os últimos 12 ensaios correspondem, quase todos a um intervalo entre os 6,3 – 6,5, à exceção do ensaio 26 (pH = 6,5 – 6,8), correspondendo ao um valor de pH, ligeiramente mais alto, o que provavelmente tenha sido por baixo rendimento do banho, facto que pode ser explicado pela utilização do fulão 4, o que normalmente trazia alguns problemas de perda de banho.

NO GERAL, PODE-SE CONSTATAR QUE OS VALORES LIDOS ESTÃO ESPERAVA, ISTO É UM PH QUE ESTIVESSE A RONDAR NA CASA DOS 6. NA TABELA 8

ANEXO D – PERCENTAGENS DE ABSORÇÃO DA ÁGUA OBTIDAS EXPERIMENTALMENTE DA SÉRIE II

, também é possível observar que a aplicação do ácido fórmico fez diminuir, naturalmente o pH. Nos primeiros 8 ensaios, este parâmetro encontrava-se num pH inferior ao pH de lavagem inicial. No entanto, quando foi introduzido o Densodrine ENS, notou-se que o pH não estabilizou nos 3,8, isto é, estabilizou quase no mesmo pH inicial como se pode observar na Tabela.

Por outro lado, verificou-se que nos ensaios 15 - 18, a ação conjunta de produtos na etapa de recurtume e a utilização do ácido fórmico, sem a introdução de gorduras conduziu a que o pH diminuiu-se (pH \approx 3,8). Nos últimos 11 ensaios, observou-se que o pH na etapa de fixação rondava os 4,0 – 4,2, muito próximo do pH inicial.

A partir do ensaio 19, existiu uma clara diferença em comparação aos outros ensaios no que diz respeito ao pH, isto é, utilizar o sal metálico na junção com o ácido fórmico teve um poder de aumento da acidez.

4.2. ANÁLISE DO PH DA SÉRIE II

Em contrapartida, os diferentes ensaios desta série correspondem a diferentes características da pele. Sendo assim, a valores de pH iniciais, indiferentemente da parte que foi retirada e da antiguidade da pele, oscilavam entre os 3,8 – 4,1, excetuando as peles das amostras 29 – 36, cujas amostras iniciais (sem adição de enzimas) correspondiam à zona do cabeço da pele nova. O pH inicial destes ensaios oscilava entre 4,0 – 4,4, como se pode observar na Tabela 1, indicando uma pele um pouco mais básica, comparativamente com as restantes. Embora nos últimos 5 ensaios, também correspondessem à zona do cabeço da pele nova, os valores obtidos de pH estavam mais acorde com os restantes da série II, pelo que provavelmente a pele terá sido retirada de diferentes fontes.

No que se diz respeito ao pH do efeito da neutralização, os valores de pH, no geral assumem um papel mais básico, o que era de esperar pela adição do formiato de sódio e bicarbonato de sódio. Os primeiros dez ensaios, o valor de pH encontrou-se a rondar os 6,3 – 6,5.

Por outro lado, no ensaio 11, ensaio que foi adicionada uma menor percentagem de bicarbonato de sódio (1%), verificou-se que o pH obtido era, relativamente menor, existindo uma discrepância a partir deste ensaio no que se refere ao pH lido de neutralização ($\approx 5,7 - 5,9$).

Ao terminar a etapa de recurtume e utilização das respetivas gorduras, nos primeiros 4 ensaios, o valor de pH foi de 4,2 – 4,4, excetuando a utilização do Lubritan WP, no ensaio 3 que poderá ter tido uma influência no aumento do pH, obtendo-se no fim desta etapa, um valor de 4,4 – 4,6. A utilização conjunta do Quimigard e do Densodrine ENS, ensaios 5 - 8, o pH que foi obtido, esteve dentro da faixa dos 4,20. Na utilização conjunta do Chemtan R-97 e R-106 (ensaio 9) e do Altasol WRM e WRF (ensaio 10), o efeito foi independente, pois o pH obtido para ambos rondava os 4,0 – 4,3. É de salientar que, a partir do ensaio 10, o pH nesta etapa, independentemente das diferentes combinações e dosagens dos produtos de recurtume e/ou gorduras utilizadas, o pH para esta etapa, no geral oscila entre os 4,2 – 4,4.

Finalmente, realizando a fixação com o sal metálico de alumínio, notou-se que a pele nobre antiga (1 – 14), com os ensaios do planeamento fatorial (15 – 24), utilização da zona do cabeça da pele nova (37 – 41) e da pele nova da zona nobre (25 – 28), o pH lido foi, praticamente igual ($\approx 3,2 - 3,5$). Portanto, foi na utilização da enzima Mazyme WBX que se notou uma diferença na leitura do pH nesta fase, obtendo-se um pH um pouco superior ($\approx 3,8 - 4,0$).

4.3. ANÁLISE DA ABSORÇÃO DE ÁGUA DA SÉRIE I

A absorção da água é um parâmetro de suma importância para testar os ensaios realizados, dentro das características que se pretende, isto é um couro que seja definido por uma elevada resistência à penetração da água, baixo poder de absorção e conservação da permeabilidade ao vapor de água.

Portanto, como já foi referido anteriormente, a percentagem de 30%, marcou o fim do processo em análise, fator que representa a quantidade de água que um determinado couro absorveu.

Cabe destacar que cada um dos tempos que foram realizados, dizem respeito a um tempo inicial de 0 segundos, ou seja estes tempos são acumulativos e não correspondem à continuidade do tempo anterior.

É possível observar através do gráfico da Figura 8, que a utilização do crómio resultou um efeito positivo na resistência da penetração da água no couro, mesmo sem a utilização de qualquer tipo de gorduras (Ensaio 2 e 6).

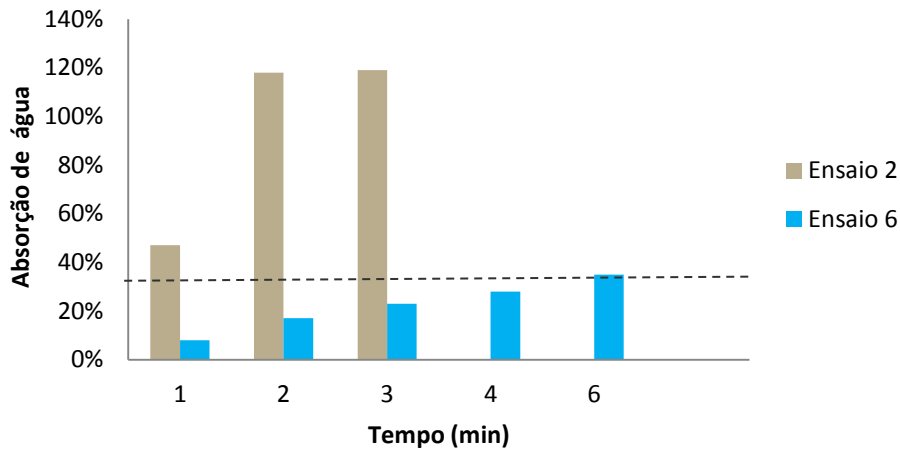


FIGURA 8 PERCENTAGEM DA ABSORÇÃO DE ÁGUA DOS ENSAIOS SEM ADIÇÃO DE GORDURAS EM FUNÇÃO DO TEMPO DE SUBMERSÃO

Analisando o respetivo gráfico, o ensaio 6 atingiu uma percentagem de 30%, ao fim de 6 minutos, enquanto que o ensaio 2, teve uma resistência muito menor. Já no primeiro minuto, este mesmo ensaio já atingia um valor de 107%, pelo que foi logo descartado, por não corresponder aos objetivos pretendidos. Cabe destacar que, o ensaio 2 não foi usado o crómio, enquanto que no ensaio 6, a fixação foi feita com o sal de crómio. Portanto, de um modo geral os ensaios 1, 2, 3, 4, 9, 10, 11, 16, 17 e 18, alcançaram rapidamente uma percentagem acima dos 100% nos primeiros 3 minutos do ensaio, tal como se representa na representando muito pouco interesse para o que se pretende.

Cabe destacar que foram aplicados dois tipos de metodologias nos primeiros 4 ensaios, de forma a comparar o grau de confiabilidade do método utilizado no laboratório. Comparou-se os ensaios realizados no método escolhido com os aplicados pelo CTIC (Centro Tecnológico na Indústria do Couro), encontrando-se poucas diferenças significativas no grau de penetração da água nas amostras que foram apresentadas (Anexo N), concluindo-se que o método escolhido, paralelamente no laboratório é viável para a continuação da avaliação do parâmetro que foi selecionado para analisar.

Os ensaios que obtiveram melhores resultados de absorção foram os ensaios 5, 6, 7, 8 e 12, cuja fixação foi realizada com o sal de crómio, como se pode evidenciar na Figura 9. Apesar do ensaio 13, ter sido realizado com ajuda deste sal, no que diz respeito aos resultados de absorção, teve uma tendência muito mais rápida e pronunciada na penetração da água, tal como se pode visualizar no gráfico da Figura 9. No entanto, para os objetivos deste trabalho, estes ensaios foram, meramente comparativos, simplesmente, porque foi utilizado este tipo de sal para executar a fixação.

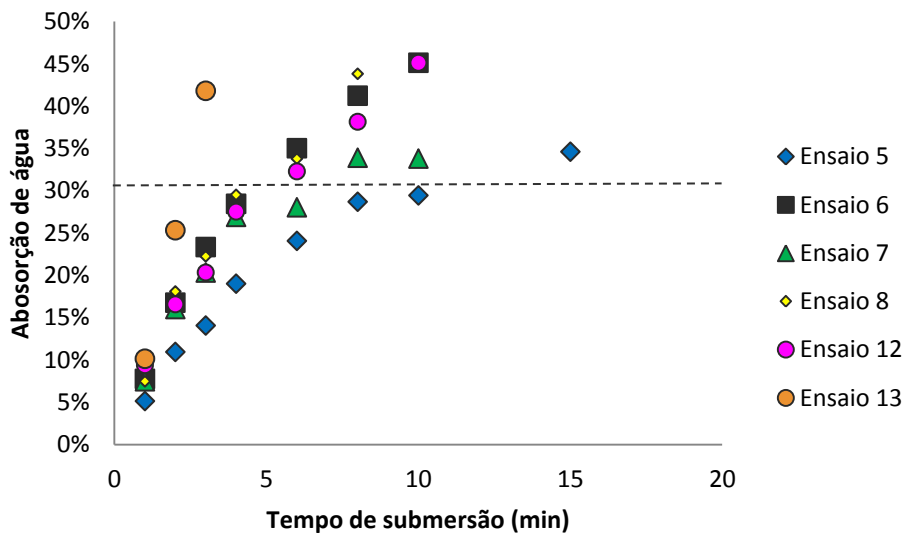


FIGURA 9 GRAFICO REPRESENTATIVO DOS ENSAIOS DA SÉRIE I QUE UTILIZARAM SAL DE CRÓMIO

Por outro lado, nos ensaios 19 – 22, aplicou-se o mesmo procedimento, com a diferença que foram testados em conjunto, diferentes produtos de recurtume e de gorduras para o processo de impermeabilização, utilizando sempre, o sal de alumínio Lutan FN, na mesma forma que, nos ensaios 27 e 29. Portanto, no que diz respeito à percentagem de água, os ensaios 19 e 22, atingiram um valor inferior ao limitante, no tempo de 4 minutos. Em comparação, o ensaio 20, a percentagem de absorção foi de 24% e do ensaio 21, o valor de absorção foi de 30%, ambos nos 3 minutos. Portanto, de uma forma geral, dentre estes 4 ensaios, o ensaio que obteve melhores resultados quanto à análise da absorção de água foi o ensaio 19, tal como se pode verificar na Figura 10, cujo procedimento experimental foi na utilização conjunta do Densodrine ENS (8%) e Waterproof SP40 (4%) na fase de recurtume, e na fase de impermeabilização, a aplicação do Waterproof SP40 (4%).

Na Figura 10, também é possível observar que o ensaio 27 e 29, obtiveram bons valores quanto à absorção de água. O ensaio 27, atingiu os 32% ao fim de um tempo de 6min, comparativamente ao ensaio 29, cuja percentagem foi de 36% para o mesmo tempo. É de destacar que ambos ensaios, utilizaram a ação conjunta do Densodrine ENS e Waterproof SP40 na fase de recurtume e o último produto, na impermeabilização, pelo que se pode assumir que sua aplicação confere uma boa resistência à penetração da água. É possível que dita diferença tenha sido na combinação das percentagens utilizadas, uma vez que não houve qualquer tipo de alteração no pH lido para ambos.

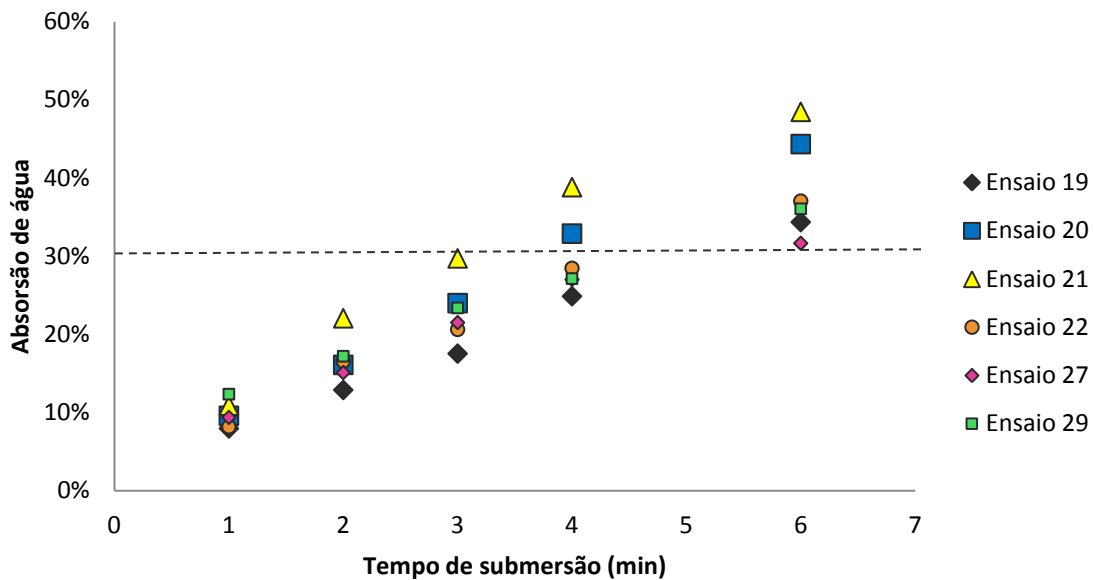


FIGURA 10 GRÁFICO REPRESENTATIVO DOS ENSAIOS DA SÉRIE I QUE UTILIZARAM SAL DE ALUMÍNIO

Na perspetiva de obter um fator comparativo, utilizou-se nos seguintes ensaios (23 – 26) o sal de zircônio no processo de fixação, Figura 11. Deste modo, o ensaio 24 atingiu uma melhor absorção de água, nomeadamente de 28%, no tempo de 3 minutos, como se pode observar na **Erro! A origem da referência não foi encontrada.** Sendo assim, para a realização deste ensaio, utilizou-se os mesmos produtos que o ensaio 19 (Densodrine ENS e o Waterproof SP40), embora, ambos nas mesmas percentagens de 6%. Portanto, de um modo geral, os valores resultantes deste grupo de ensaios não obtiveram um melhor rendimento, quando comparado com a utilização do sal de alumínio.

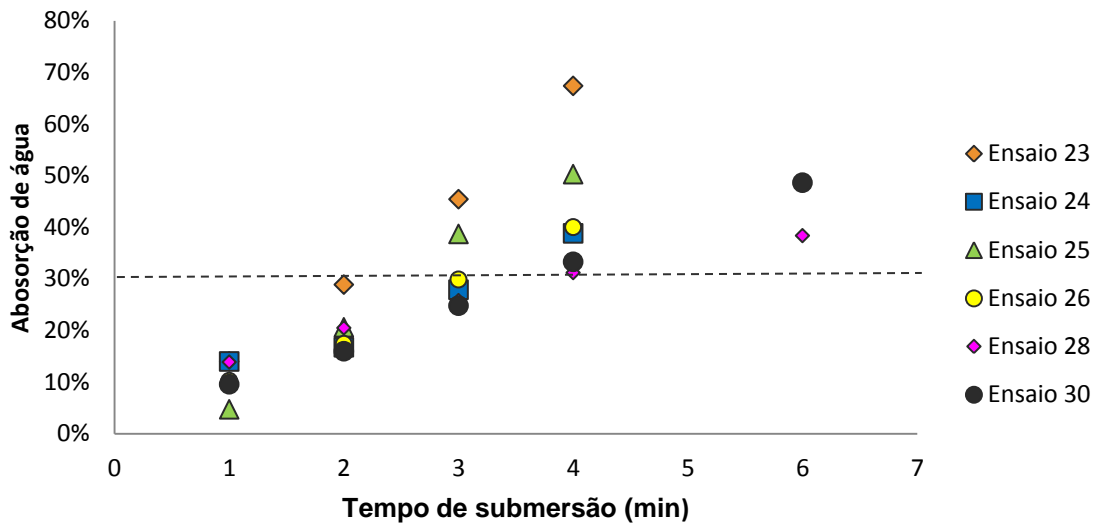


FIGURA 11 GRÁFICO REPRESENTATIVO DOS ENSAIOS DA SÉRIE I QUE UTILIZARAM SAL DE ZIRCÔNIO

Finalmente, através de uma repetição dos melhores resultados que se obtiveram na análise à absorção de água, nomeadamente nos ensaios 19, 23, 20 e 24, com a particularidade que o banho de recurtume foi aumentado para, aproximadamente 1 hora, pode-se constatar que os valores foram ainda melhores, excetuando o ensaio 27, onde a percentagem de absorção de água para o tempo de 4min foi de 27%, comparando com os 25% do ensaio 19 (ensaio base). Cabe destacar que, o ensaio que obteve melhores resultados, nomeadamente um rendimento de 54%, foi o ensaio 28, baseando-se no procedimento experimental do ensaio 23, onde houve a ação conjunta do Densodrine ENS e o Waterproof SP40 como produtos de recurtume e o último, aplicado na fase de impermeabilização. No entanto, a utilização de diferentes sais metálicas no processo de fixação marcou, claramente a diferença como se pode observar na Figura 12.

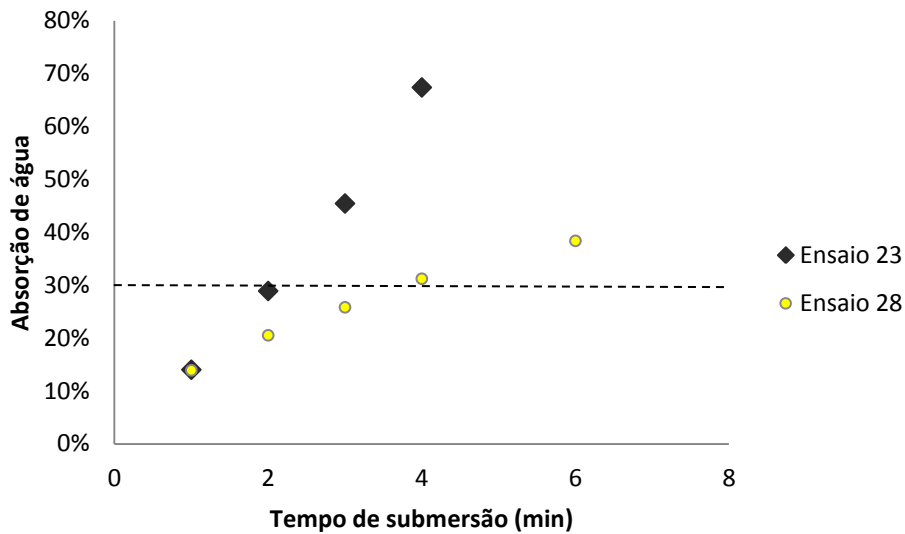


FIGURA 12 COMPARAÇÃO DA ANÁLISE DE ABSORÇÃO DE ÁGUA ENTRE A UTILIZAÇÃO DO SAL DE ALUMÍNIO E O SAL DE ZIRCÔNIO DA SÉRIE I

Os ensaios 24 e 30 tiveram a particularidade em basear-se ambos no mesmo procedimento, com a divergência na percentagem da segunda adição de gorduras. Portanto, tal como se verifica na Figura 13, ambos ensaios descreveram uma ligeira diferença na análise da absorção da água, obtendo-se no ensaio 30 uma maior resistência, de cerca de 33% no tempo de 4min, face aos 39% do ensaio 24. Dita diferença, transluz-se na aplicação de 2% a mais de Waterproof SP40 (ensaio 30) na fase de impermeabilização. Embora se tenha obtido um melhor rendimento com o aumento da dosagem de gordura, o tempo de duração do ensaio ainda é muito curto.

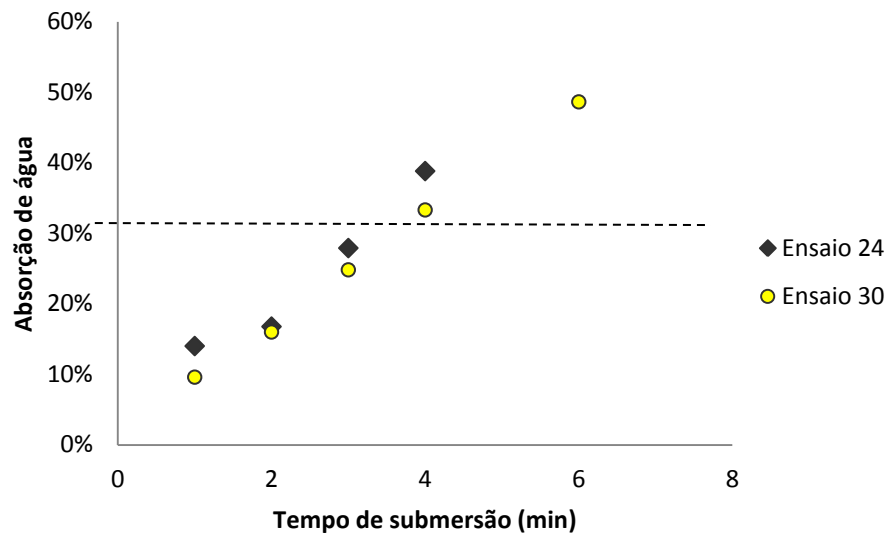


FIGURA 13 COMPARAÇÃO DA ANÁLISE DE ABSORÇÃO DE ÁGUA ENTRE O ENSAIO 24 E 30 DA SÉRIE I

Outra das alterações significativas realizadas para este grupo de ensaios, foi alterar o tempo de banho nas fases importantes do processo de hidrofugação. Desta forma, aumentando esses tempos tal como se referiu no procedimento experimental do ensaio 27, capítulo 3.3.1.27. Ensaio 27, 28, 29 e 30, verificou-se que alterando este parâmetro o resultado não melhorou como se pode observar na Figura 14. Normalmente, no processo de recurtume, os banhos curtos revelam uma menor penetração no interior da pele quando comparados com banhos longos, o qual pode ocasionar um aspeto de soltura na flor, pelo que é bastante possível que o tempo de banho tenha ultrapassado esse limite e tenha provocado esse efeito de soltura e portanto, uma maior absorção de água.

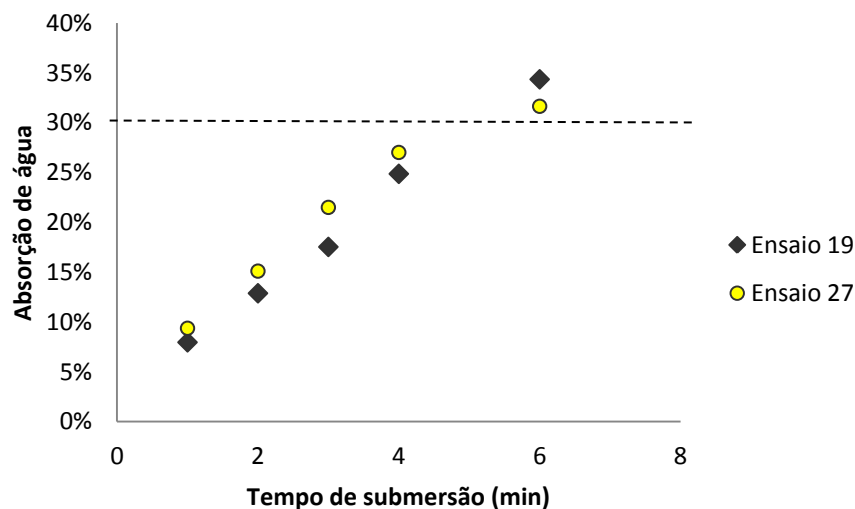


FIGURA 14 COMPARAÇÃO DA ANÁLISE DA ABSORÇÃO DE ÁGUA ENTRE O ENSAIO 19 E 27 DA SÉRIE I

Da mesma forma, realizou-se o mesmo com os ensaios 20 e 29, isto é avaliou-se o tempo de banho nas fases inerentes ao processo de hidrofugação. Portanto, o que se pode constatar nestes ensaios foi que o aumento do tempo de banho de um modo geral obteve melhores resultados quanto à absorção de água, à diferença dos ensaios da alinha anterior. Observa-se através da Figura 15, que nos primeiros 2min de análise, o ensaio que teve maior duração de banho estava a obter valores superiores de absorção face ao ensaio de menor tempo de banho. Não obstante, a partir dos 3min, conseguiu-se obter um contrabalanço nos resultados, obtendo-se uma melhor tendência de resistência à penetração de água para o ensaio 29, pelo que se pode assumir que a conjugação das percentagens dos produtos utilizados e tempos de banho provocaram um melhor rendimento no que diz respeito à percentagem de absorção de água.

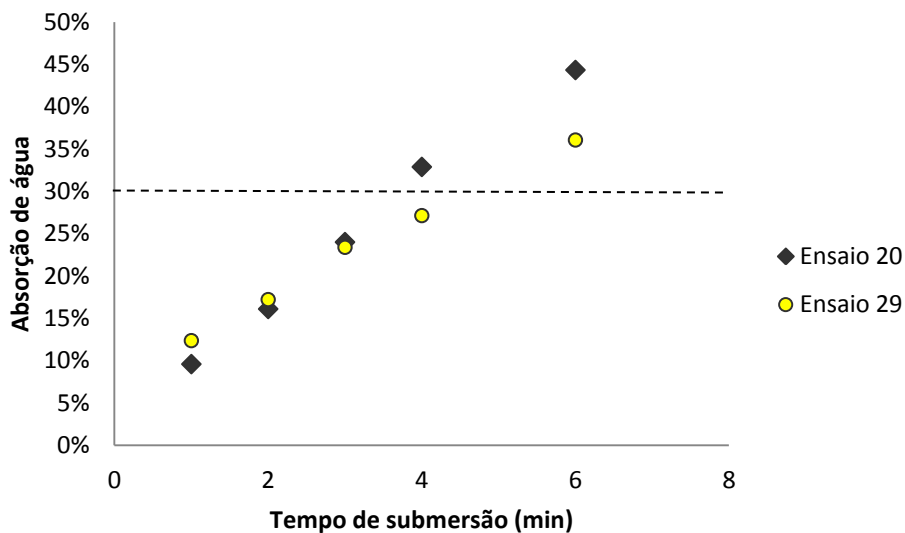


FIGURA 15 COMPARAÇÃO DA ANÁLISE DA ABSORÇÃO DE ÁGUA ENTRE O ENSAIO 20 E 29 DA SÉRIE I

4.4 ANÁLISE DE ABSORÇÃO DE ÁGUA DA SÉRIE II

De um modo geral, na análise de absorção de água da série II, os resultados foram muito melhores, como se pode analisar na Tabela 10, comparativamente com a primeira série. Portanto, ao realizar as respetivas análises ao primeiro conjunto de ensaios, nomeadamente à zona nobre da pele antiga (ensaios 1 – 14), pode-se constatar que as amostras 2 e 8, resistiram mais à penetração da água.

Sendo assim, foi evidente que a utilização conjunta do Atlasol WRM e WRF para o ensaio 2, e a ação do Densodrine ENS e do Quimigard WEconc para o ensaio 8, tal como se seguiu nos passos experimentais de cada um, conduziu a obter uma melhor percentagem de, aproximadamente 30% no tempo de 10 minutos, e sempre na utilização do sal de alumínio na etapa de fixação. Seguidamente, dentro desse mesmo conjunto de ensaios, o ensaio 10 também obteve bons resultados, tendo uma percentagem de 32%, no mesmo tempo. Por outro lado, um fator que é importante salientar é que este ensaio foi uma réplica do ensaio 2, substituindo-se o Fortan A40 e o Castanheiro Natural, pelo Lubritan WP e AS. Embora, não se tenha obtido um melhor resultado, comparando-o com o ensaio base, o mesmo não deixa de ter interesse.

Outro fator de relevância é que no ensaio 2, comparativamente com o procedimento experimental do ensaio 4, a ação do Leukotan XE não obteve uma melhor eficácia, se comparado com o ensaio que utilizou o Atlasol WRF, pelo que se sugere que a dosagem deste tipo de gordura na fase de impermeabilização marcou, definitivamente pela positiva quanto a melhores resultados na qualidade do couro.

No que diz respeito ao conjunto de ensaios do planeamento fatorial, pode-se observar através da Tabela 10 que as réplicas de cada um dos procedimentos têm valores bastante semelhantes de absorção. O grupo de ensaios-réplicas: 16 e 18, e o 20 e 22, são escolhidos como aqueles que obtiveram melhores valores de absorção de água, isto é uma percentagem de 25% no tempo de 6 minutos.

Ao realizar-se o planeamento fatorial destes ensaios e após o cálculo de cada um dos seus coeficientes, obtém-se a seguinte resposta a ser minimizada, isto é $0,375 t_a - 2,875 t_b + 1,875 t_a t_b$, (Tabela 11) cujo efeito a melhorar seria diminuir o tempo de aplicação da combinação do Atlasol WRF e WRF e aumentar, acentuadamente o tempo de aplicação do Lutan FN, e ainda mais porque o valor do coeficiente associado é muito superior ao primeiro.

De acordo com os resultados obtidos no planeamento fatorial, confirma-se que os valores que têm melhores rendimentos de percentagem de absorção, são os que têm maiores tempos na aplicação do t_a , pelo que vão ao encontro com a análise feita. No entanto, teria de ser necessário realizar mais ensaios, visto que os resultados das percentagens centrais estão muito afastados, tendo-se muita pouca reprodutibilidade.

Por outro lado, no grupo de ensaios correspondentes à zona nobre da pele nova, pode-se constatar que os melhores valores foram quando o Lutan FN esteve em ação nos tempos de 45 e 60 minutos, isto é para o ensaio 26 e 27, respetivamente, tal como se pode observar no

gráfico da Figura 16. Portanto, mesmo modificando o tempo de aplicação do Lutan FN em 30, 45, 60 e 120 minutos, os resultados de absorção indicaram que este fator não foi muito influente no poder hidrofóbico do couro, pois as proporções estão dentro da ordem de grandeza do ensaio 13. Cabe destacar que, não só houve pouca influência na utilização de diferentes frações do sal de alumínio, senão também foi possível analisar com estes ensaios que a utilização de um couro de pele nobre e antigo pouco efeito teve nos resultados finais, e mais ao confirmar-se uma equidade entre os valores de pH obtido nas diferentes fases de hidrofugação.

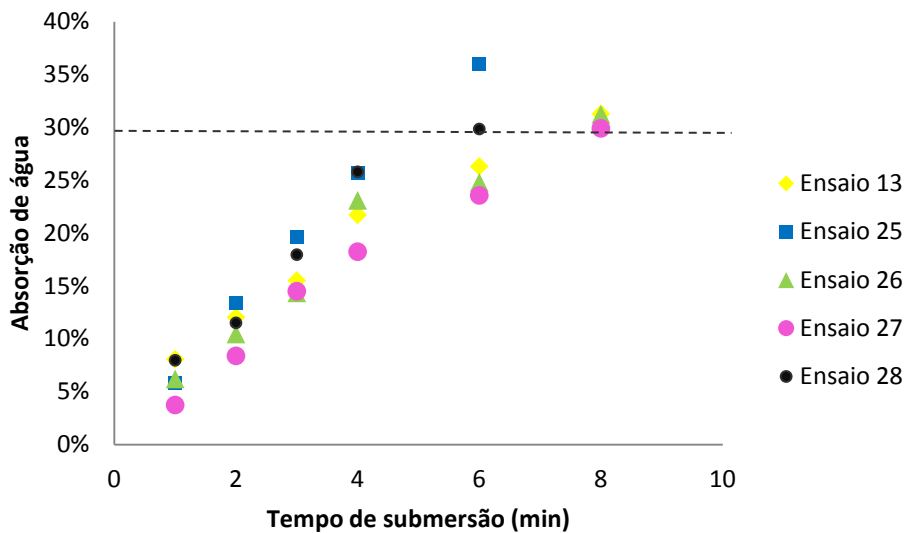


FIGURA 16 GRÁFICO COMPARATIVO DA PERCENTAGEM DE ABSORÇÃO DE ÁGUA DO ENSAIO 13 COM O CONJUNTO DE ENSAIOS DA ZONA NOBRE DA PELE NOVA

Analisando o conjunto de ensaios da zona do cabeça da pele nova, com a aplicação de enzimas, pode-se observar que existiu uma disparidade nas réplicas que se executaram, pelo que não se pode garantir se houve melhorias na adição de enzimas, devido a que existem ensaios que foram realizados sob os mesmos parâmetros e obtiveram valores pouco concordantes, tal como se pode verificar no gráfico da Figura 17. É possível que esta pequena desigualdade entre as réplicas tenha sido produto de algum erro na leitura dos tempos e/ou do próprio utilizador no momento de analisar as percentagens de absorção da água.

Um facto que se deve esclarecer é que, pelo menos no conjunto de réplicas do ensaio 29 e 36, o último encontrava-se no fulão 4, cujas condições por vezes não eram as mais adequadas, porque existia normalmente perdas de banho. No entanto, de um modo geral, as percentagens de absorção de água para todos os ensaios foram ligeiramente superiores

ao ensaio 13, ensaio que não teve qualquer tipo de adição de enzimas no processo de neutralização.

É de salientar que, os ensaios que obtiveram melhores resultados foram o 29 e o 30, o primeiro carecia de qualquer tipo de enzima, enquanto que o segundo tinha 0,25% de Mazyme WBX. Outro parâmetro que foi possível analisar foi o efeito que teve a utilização de dois tipos de peles, uma pertencem-te à zona nobre da pele antiga e uma outra do cabeça da pele nova, pelo que de acordo com os resultados, pode-se constatar que não houve grandes variações nos pH's lidos e, conseqüentemente nas percentagens finais. É provável que ambas peles tenham tido características muito semelhantes na estrutura fibrosa, pois os resultados apontam para uma equidade nas percentagens de absorção, pois uma pele de cabeça, normalmente é mais propensa a ter irregularidades, causando desvantagens no momento de se aplicar os produtos hidrofugantes, existindo deste modo, uma maior absorvência e penetração nalgumas áreas do que noutras. Facto que não se verificou nos resultados obtidos.

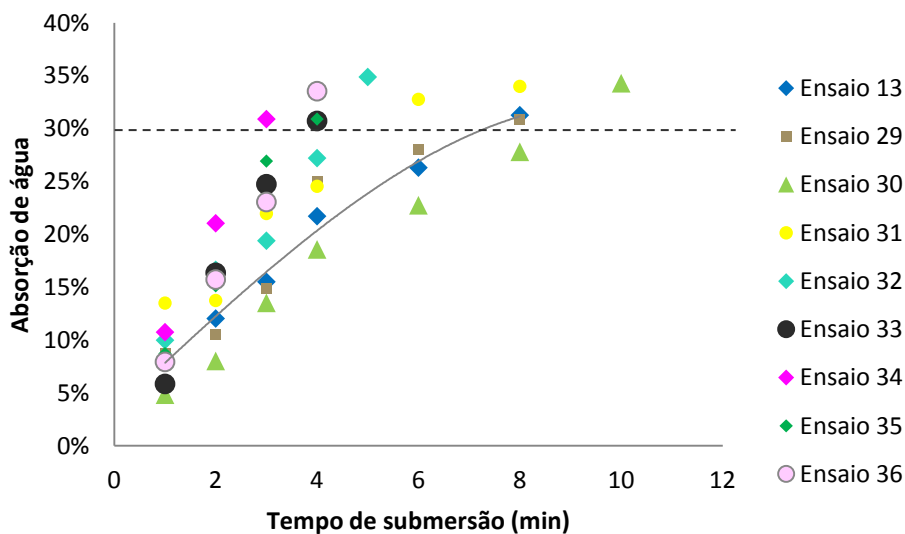


FIGURA 17 GRÁFICO COMPARATIVO DA PERCENTAGEM DE ABSORÇÃO DE ÁGUA DO ENSAIO 13 COM O CONJUNTO DE ENSAIOS DA ZONA DO CABEÇO DA PELE NOVA, COM A APLICAÇÃO DE ENZIMAS

5. CONCLUSÕES E SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS

O tratamento do couro data desde os primórdios da humanidade e tem sofrido inúmeras modificações ao longo do tempo e muito devido às exigências do mercado, regras e políticas ambientais, como de novas metodologias no processo industrial.

Sabe-se que, a qualidade do couro depende em grande da percentagem do processo de curtume, fase que é primordial no resultado da obtenção de um couro com elevado poder de absorção. No entanto, não é só esta fase que é relevante, senão também as outras etapas subsequentes à ribeira. Como tal, saber a caracterização da origem do couro utilizado é de relativa importância, pelo que na execução dos ensaios laboratoriais salienta-se a escassez de informação da proveniência, assim como o tempo de stock que o couro tinha, sendo um fator de influência a realçar nos resultados experimentais.

Por outro lado, os parâmetros de temperatura, tempo, produtos utilizados, dosagens das mesmas, posição de adição dos produtos, tipo de couro a ser usado, entre outros elementos estudados, desenrolaram-se com o intuito de encontrar um procedimento experimental que fosse ao encontro dos objetivos pretendidos, isto é um couro com baixo poder de absorção da água, resistência à sua penetração e que também, conservasse a permeabilidade ao vapor de água. Portanto, dentro das capacidades que se disponibilizaram, foi possível analisar um único parâmetro, isto é a absorção da água, adotando os princípios básicos do modelo do *Penetrómetro Bally*, método *IUP 10*, cujo processo é equivalente às normas *DIN 5333871* e *UNE 59028*.

Deste modo, um dos problemas que se tentou ultrapassar na realização deste trabalho foi a substituição de sais metálicos no processo de fixação pela utilização do glutaraldeído. Não obstante, verificou-se que quando se utiliza sais minerais o poder hidrofóbico do couro aumenta sensivelmente para cerca de 50%, pelo que se optou por utilizar no fim, sais metálicos. Portanto, dentro dos ensaios realizados pode-se concluir que, os melhores resultados laboratoriais foram os ensaios que utilizaram o sal de crómio na etapa de fixação, como era de esperar, pois este sal consegue ter um maior rendimento face ao sal de alumínio e de zircónio. No entanto, a utilização do crómio no mundo da produção dos couros tem sido alvo de muitas restrições ambientais, pelo que o seu uso tem vindo a diminuir ao longo dos anos. Desta forma, foi substituído o sal de crómio por outros sais minerais menos poluentes como é o sal de alumínio e de zircónio.

Seguidamente, segundo o que se obteve experimentalmente, a utilização do sal de alumínio, de uma forma geral conseguiu obter melhores resultados quanto à percentagem de absorção da água, comparativamente com o sal de zircónio. Embora, o que se esperava

era o efeito contrário, todos os resultados experimentais apontam que o procedimento experimental seguido, junto com a utilização deste tipo de sal complexado (Lutan FN) teve melhores efeitos de impermeabilização que o de zircônio (Lutan FZ), isto é possível que possa ser explicado pelas ligações químicas presentes entre o couro e os diferentes produtos que foram aplicados no processo de hidrofugação, no caso do Lutan FN, apresentar-se uma maior estabilidade e maior interação dos produtos hidrofugantes, face ao Lutan FZ. Realça-se que, não houve grandes alterações de pH na utilização de ambos produtos, claramente explicitados pelos grupos de ensaios da série I (ensaios 19 – 30), em que as alcalinidades nas diferentes fases do banho mantiveram-se na mesma ordem de grandeza e dentro do intervalo que se esperava, pelo que este fator não teve qualquer tipo de influência, mas, certamente a utilização de sais minerais na etapa de fixação foi, claramente o parâmetro que elevou a percentagem de absorção da água.

Portanto, pode-se sublinhar que os ensaios com maior rendimento da série I, foram os que utilizaram quase sempre o Densodrine ENS como produto de recurtume e o Waterproof SPS40 como protagonista na fase de impermeabilização. Nesta série, indica-se como melhores resultados, o procedimento experimental em que houve a combinação do Densodrine ENS na fase de recurtume, combinado com o Waterproof SPS40, e o Densodrine OF, obtendo-se o melhor resultado para o ensaio 19, com uma percentagem de absorção da água de 25% nos primeiros 4 minutos.

Por outro lado, no que diz respeito à série II, de um modo geral, os resultados foram muito melhores, as percentagens de absorção da água atingiram valores inferiores a 30%, até em espaços de tempo de 10 minutos. Esta série teve a particularidade de ser dividida em 4 grupos onde se avaliou, principalmente o tipo e o estado da pele, assim como a introdução de um planeamento fatorial e de enzimas na etapa de neutralização. Além disso, é importante acentuar que em todos estes grupos após a etapa de neutralização, houve um tempo de repouso nos couros de 24h. Este tempo, pode ter sido um elemento de valiosíssima importância, porque possivelmente impôs uma maior penetração dos produtos aniónicos, absorção e, conseqüentemente melhor ligação química, sem existir efeitos que potenciem alterações nos sais curtentes que estão ligados às fibras da pele. No que diz respeito aos pH's, as basicidades destes grupos aumentaram, ligeiramente face à série I. No entanto, este ligeiro aumento não foi significativo para os resultados finais.

Pode-se concluir que o primeiro grupo de ensaios, nomeadamente o correspondente à zona nobre da pele antiga, obteve melhores rendimentos, sublinhando-se o ensaio 2 e 8 (sem adição do sal de crómio) como os que apresentaram maior poder hidrofóbico, atingindo-se

uma média de cerca de 30% em 10 minutos. Cada um deles foi caracterizado por utilizar diferentes gorduras, tendo-se escolhido 2 tipos de procedimentos em que existiu a combinação do Atlasol WRM e WRF (ensaio 2), e do Densodrine ENS e Quimigard WEconc (ensaio 8) como produtos hidrofugantes.

No planeamento fatorial, pode-se concluir que são necessários realizar mais ensaios para obter uma melhor reprodutibilidade nos resultados obtidos. No entanto, esclarece-se que num próximo trabalho futuro, poder-se-á elaborar um plano, onde exista um aumento do tempo de aplicação do Lutan FN e uma diminuição do tempo de aplicação da combinação do Atlasol WRF e WRM, pois a minimização da percentagem de absorção da água está associada a este tipo de formulação.

Nos ensaios correspondentes à zona nobre da pele nova, os resultados salientaram uma percentagem de absorção da água na casa dos 30% para os ensaios 26 e 27. Cabe destacar que, não só houve pouca influência na utilização de diferentes frações do sal de alumínio, senão também foi possível concluir que a utilização do couro da zona nobre da pele antiga e da pele nova, pouco impacte teve nos resultados obtidos experimentalmente.

Por outro lado, sabe-se que a utilização de enzimas na ribeira proporciona uma boa abertura e limpeza na estrutura do couro, implicando couros com excelente qualidade. No entanto, como não foi possível testar o seu efeito nesta etapa; escolheu-se a neutralização por ser uma das fases mais importantes no processo de hidrofugação. Estes ensaios não obtiveram resultados concordantes, muito devido a que as réplicas realizadas, muitas delas eram contraditórias. A enzima escolhida para o efeito foi a *Mazyme WBX* a diferentes percentagens, cujos resultados, de um modo geral acabaram por estarem dentro da mesma ordem de grandeza que os anteriores ensaios da série II. Portanto, é muito possível que a introdução de enzimas na fase da ribeira seja mais adequada para proporcionar uma maior qualidade no couro do que na fase de neutralização. No entanto, para uma maior certeza deste efeito seria necessário como trabalho futuro realizar mais do que 2 réplicas para cada um dos procedimentos efetuados, devido a que o erro na medição das percentagens e a contínua perda nos banhos pode ter inculido, acentuadamente nos resultados.

Claramente, os agentes hidrofugantes que apresentaram melhores proporções em todos os resultados finais foram a conjugação do Densodrine ENS e o Waterproof SPS40, o Atlasol WRM e WRF, assim como o Densodrine ENS e o Quimigard WEconc, nas proporções que foram seguidas nos respetivos procedimentos experimentais, utilizando em cada um deles, extratos vegetais e resinas, nomeadamente o Castanheiro Natural e o Fortan A40. Por outro

lado, as propriedades químicas do Lutan FN deram o ingrediente que faltava para melhorar, substancialmente o poder hidrofóbico nas amostras. Em termos de tato, constatou-se que todas as peles após imersão em água, ficaram menos flexíveis e deformáveis, o que traz uma desvantagem em termos de uso progressivo, concluindo-se que apesar de ter tido boas percentagens de absorção da água, as mesmas não são suficientemente plausíveis como para escolher uma “receita” que cumpra com todas as exigências que um couro hidrofugado deve ter para ser introduzido no mercado produtivo, e mais porque só foi possível testar um único parâmetro, nomeadamente a absorção da água.

Finalmente, é possível num outro estágio futuro, estudar outros efeitos como a utilização de mais resinas e de extratos vegetais, assim como aprofundar o resultado da aplicação de produtos auxiliares com base de poliacrilato e emulsionantes, pois estes últimos, estimulam um maior desempenho no processo de hidrofugação, comparativamente a outros processos que sejam realizados pelos métodos convencionais de hidrofugação.

Além disso, um fator de relativa importância é o fator económico, isto é realizar uma análise dos investimentos que um determinado processo tem, face ao outro, o que pode influenciar na seletividade de um certo método para aplicação industrial.

6. BIBLIOGRAFÍA

[1] Basford J. W, Jauzelau M.J, Matschaka H. I. El cuero hidrofugado, el cuero del futuro. Schill + Seilacher Gmbh & Co, p. 69 -94;

[2] CETESB – Companhia de Tecnologia de Saneamento Ambiental, Curtumes Série P+L, São Paulo 2005;

[3] CASACA Jorde de Matos, Dourado Doroty, Franco Nilson, Silva Leocília, Nakaghi Laura, Viegas Elisabete, Efeito da técnica de curtimento e do método utilizado para remoção da pele da tilápia-do-nilo sobre as características de resistência do couro, R. Bras. Zootec., v.35, nº 4, p. 1273 – 1280, 2006;

[4] GRAMM, Hellmut. Fabricación de curtidos. Barcelona. Editorial Gustavo Gili, S.A ;

[5] “Grupo Carvalhos”. Disponível em: <<http://www.couroazul.pt/>>. Consultado em 11/03/13;

[6] GUTTERRES Mariliz, MARCILIO R. Nilson, FUCK Fernando, Influência do acabamento molhado e do envelhecimento do couro na oxidação de cromo, Universidade Federal do Rio Grande do Sul IV – Oktober Fórum – PPGEQ, Porto Alegre 2007;

[7]“Introduction of cleaner leather production methods-prospects and constraints”. Disponível em: http://www.bvsde.paho.org/bvsair/e/repindex/rep60/aloy/aloy.html#4_3. Consultado em 12/03/13.

[8]Leather International, Waterproofing chrome-free leathers, Technology Waterproof, Setembro 2012, p. 26 – 28;

[9] MANCOPEs, Flavia. Influência dos processos de engraxe e acabamento na modificação da estrutura e nas propriedades do couro, Porto Alegre, 2011;

[10] Newsletter (2008). CTIC – Centro Tecnológico das Indústrias do Couro, Outubro 2008, nº 2, p. 9 – 12;

[11] “Peleas hidrofugadas”. Disponível em: <http://www.cueronet.com/tecnica/peleas_hidrofugadas.htm>. Consultado em 11/03/13;

[12] SEGURA, Ramón. Procesos Alternativos en la Hidrofugación de Cueros, Henkel Ibérica S.A;

[13]“Tratamento químico dos couros e peles”. Disponível em: <http://crq4.org.br/default.php?p=texto.php&c=couros_e_peles>. Consultado em 11/03/13;

[14]“Ficha técnica do Synthol DS 600”. Disponível em:<<http://www.smitzoon.nl/shoe-upper/2/27.htm>>. Consultado a 10/11/13;

[15]“Ficha técnica do Densodrine OF”. Disponível em: <<http://webcache.googleusercontent.com/search?q=cache:rKbhhy0IZ6QJ:www.basf.com.br/PSMLoad.dll%3Fid%3D4925%26usage%3D501+&cd=1&hl=pt-PT&ct=clnk&gl=pt>>. Consultado em 10/11/13;

[16]”Ficha técnica do Atlasol WRF”. Disponível em:
<<http://www.atlasrefinery.com/database/English/Hydrophobic%20Products/Atlasol%20WRF-e.pdf>>. Consultado em 10/11/13;

[17]”Ficha técnica do Atlasol WRM”. Disponível em:
<<http://www.atlasrefinery.com/database/English/Hydrophobic%20Products/Atlasol%20WRM-e.pdf>>. Consultado em 10/11/13;

[18]”Ficha técnica do Chemtan R-106”. Disponível em:
<<http://www.chemtan.com/chemtancd/images/18ChemtanR106.pdf>>. Consultado em 10/11/13;

[19]”Ficha técnica do Chemtan S-35”. Disponível em:
<<http://www.chemtan.com/chemtancd/images/18ChemtanS35.pdf>>. Consultado em 10/11/13;

[20]”Ficha técnica do Lubritan WP”. Disponível em:
<http://www.dow.com/assets/attachments/business/pbm/lubritan/lubritan_wp/tds/lubritan_wp.pdf>. Consultado em 10/11/13;

[21]”Ficha técnica do Leukotan XE”. Disponível em:
<http://www.dow.com/assets/attachments/business/pbm/leukotan/leukotan_xe3/tds/leukotan_xe3.pdf>. Consultado em 10/11/13;

[22]”Ficha técnica do Chemtan R-97”. Disponível em:
<<http://www.chemtan.com/chemtancd/images/8ChemtanR97.pdf>>. Disponível em 10/11/13.

7. ANEXOS

ANEXO A – VALORES DE PH OBTIDOS DA SÉRIE I

TABELA 7 VALORES DE PH OBTIDOS DA SÉRIE I

Ensaio	Leitura pH dos diferentes processos			
	Pré-lavagem	Neutralização	1ª Fixação	2ª Fixação
1	4,2	5,5	3,6 - 3,8	-
2	4,2	5,5	3,6 - 3,8	-
3	4,2	5,5	3,8 - 4,0	3,6 - 3,8
4	4,2	5,5	3,8 - 4,1	3,6 - 3,9
5	4,0 - 4,2	5,5	3,8	-
6	4,0 - 4,3	5,5	3,8	-
7	4,4 - 4,6	5,5	3,8	3,1 - 3,4
8	4,0 - 4,2	5,5	3,8	3,1
9	3,8	5,5 - 5,7	3,8	-
10	3,8 - 4,0	5,5 - 5,7	4	3,6 - 3,7
11	3,8 - 4,1	5,5 - 5,7	3,8 - 4,0	3,6 - 3,7
12	3,8 - 4,0	5,5 - 5,7	3,8 - 4,0	3,6 - 3,7
13	3,8 - 4,1	5,7 - 5,9	3,8 - 4,0	3,6 - 3,8
14	3,8 - 4,0	5,7 - 5,9	3,8 - 4,0	3,6 - 3,8
15	4,24	6,71	3,80	3,25
16	4,17	6,36	3,80	3,28
17	4,20	6,67	3,80	3,25
18	4,14	6,46	3,84	3,35
19	4,0 - 4,2	6,3 - 6,5	4,0 - 4,2	3,4 - 3,6
20	4,0 - 4,2	6,3 - 6,5	4,0 - 4,2	3,4 - 3,6
21	4,0 - 4,2	6,3 - 6,5	4,0 - 4,2	3,4 - 3,6
22	4,0 - 4,2	6,3 - 6,5	4,0 - 4,2	3,4 - 3,6
23	4,2 - 4,4	6,3 - 6,5	4,0 - 4,2	2,9 - 3,2
24	4,2 - 4,4	6,3 - 6,5	4,0 - 4,2	2,9 - 3,2
25	4,2 - 4,4	6,3 - 6,5	4,0 - 4,2	2,9 - 3,2
26	4,4 - 4,6	6,5 - 6,8	4,0 - 4,2	2,9 - 3,2
27	4,4 - 4,6	6,3 - 6,5	4,0 - 4,2	3,2 - 3,5
28	4,4 - 4,6	6,3 - 6,5	4,0 - 4,2	3,2 - 3,5
29	4,4 - 4,6	6,3 - 6,5	4,0 - 4,2	3,2 - 3,5
30	4,4 - 4,6	6,3 - 6,5	4,0 - 4,2	3,2 - 3,5

ANEXO B – VALORES DE PH OBTIDOS DA SÉRIE II

TABELA 8 VALORES DE PH OBTIDOS DA SÉRIE II

Ensaio	Leitura pH dos diferentes processos			
	Pré-lavagem	Neutralização	1ª Fixação	2ª Fixação
1	-	6,3 - 6,5	4,2 - 4,4	3,2 - 3,5
2	-	6,3 - 6,5	4,2 - 4,4	3,2 - 3,5
3	-	6,3 - 6,5	4,4 - 4,6	3,2 - 3,5
4	-	6,1 - 6,3	4,2 - 4,4	3,2 - 3,5
5	3,8 - 4,1	6,3 - 6,5	4,16	3,2 - 3,5
6	3,8 - 4,1	6,3 - 6,5	4,21	3,2 - 3,5
7	3,8 - 4,1	6,3 - 6,5	4,21	3,2 - 3,5
8	3,8 - 4,1	6,3 - 6,5	4,24	3,2 - 3,5
9	-	6,3 - 6,5	4,0 - 4,3	3,2 - 3,5
10	-	6,1 - 6,3	4,0 - 4,3	3,2 - 3,5
11	3,8 - 4,1	5,5 - 5,7	4,0 - 4,2	-
12	3,8 - 4,1	5,7 - 5,9	4,2	3,2 - 3,5
13	3,8 - 4,1	5,7 - 5,9	4,2 - 4,4	3,2 - 3,5
14	3,8 - 4,0	5,7 - 5,9	4,2	3,2 - 3,5
15	3,8 - 4,1	5,7 - 5,9	4,2 - 4,4	3,5 - 3,8
16	3,8 - 4,1	5,7 - 5,9	4,2 - 4,4	3,5 - 3,8
17	3,8 - 4,1	5,7 - 5,9	4,2 - 4,4	3,5 - 3,8
18	3,8 - 4,1	5,7 - 5,9	4,2 - 4,4	3,2 - 3,5
19	3,8 - 4,1	5,7 - 5,9	4,2 - 4,4	3,5 - 3,8
20	3,8 - 4,1	5,7 - 5,9	4,2 - 4,4	3,5 - 3,8
21	3,8 - 4,1	5,7 - 5,9	4,2 - 4,4	3,5 - 3,8
22	3,8 - 4,1	5,7 - 5,9	4,2 - 4,4	3,2 - 3,5
23	3,8 - 4,1	5,7 - 5,9	4,2 - 4,4	3,5 - 3,8
24	3,8 - 4,1	5,7 - 5,9	4,2 - 4,4	3,5 - 3,8
25	3,8 - 4,1	5,7 - 5,9	4,2 - 4,4	3,2 - 3,5
26	3,8 - 4,1	5,7 - 5,9	4,2 - 4,4	3,2 - 3,5
27	3,8 - 4,1	5,7 - 5,9	4,2 - 4,4	3,2 - 3,5
28	3,8 - 4,1	5,7 - 5,9	4,2 - 4,4	3,2 - 3,5
29	4,2	5,7 - 5,9	4,4	3,8
30	4,2 - 4,4	5,7 - 5,9	4,2 - 4,4	3,8
31	4,2 - 4,4	5,9	4,2 - 4,4	3,8
32	4,2 - 4,4	5,9 - 6,1	4,4	3,8
33	4,0 - 4,2	5,7	4,4	3,8 - 4,0
34	4,0 - 4,2	5,7	4,4	3,8 - 4,0
35	4,0 - 4,2	5,7	4,4	3,8 - 4,0
36	4,0 - 4,2	5,7	4,4	3,8 - 4,0
37	3,8 - 4,1	5,7 - 5,9	4,2 - 4,4	3,2 - 3,5
38	3,8 - 4,1	5,7 - 5,9	4,2 - 4,4	3,2 - 3,5
39	3,8 - 4,1	5,7 - 5,9	4,2 - 4,4	3,2 - 3,5
40	3,8 - 4,1	5,7 - 5,9	4,2 - 4,4	3,2 - 3,5
41	3,8 - 4,1	5,7 - 5,9	4,2 - 4,4	3,2 - 3,5

**ANEXO C – PERCENTAGENS DE ABSORÇÃO DA ÁGUA OBTIDAS
 EXPERIMENTALMENTE DA SÉRIE I**

TABELA 9 PERCENTAGEM DE ABSORÇÃO DE ÁGUA DA SÉRIE I

Ensaio	Tempo de submersão no banho térmico (min)							
	1	2	3	4	6	8	10	15
1	47%	118%	119%	-	-	-	-	-
2	107%	112%	111%	-	-	-	-	-
3	52%	117%	118%	-	-	-	-	-
4	40%	104%	105%	-	-	-	-	-
5	5%	11%	14%	19%	24%	29%	29%	35%
6	8%	17%	23%	28%	35%	41%	45%	-
7	8%	16%	20%	27%	28%	34%	34%	-
8	7%	18%	22%	30%	34%	44%	45%	-
9	75%	133%	136%	-	-	-	-	-
10	65%	119%	125%	-	-	-	-	-
11	58%	101%	104%	-	-	-	-	-
12	9%	17%	20%	28%	32%	38%	45%	-
13	10%	25%	42%	-	-	-	-	-
14	28%	57%	84%	-	-	-	-	-
15	26%	53%	80%	-	-	-	-	-
16	47%	78%	107%	-	-	-	-	-
17	61%	111%	114%	-	-	-	-	-
18	89%	144%	150%	-	-	-	-	-
19	8%	13%	18%	25%	34%	-	-	-
20	10%	16%	24%	33%	44%	-	-	-
21	11%	22%	30%	39%	48%	-	-	-
22	8%	17%	21%	28%	37%	-	-	-
23	14%	29%	45%	67%	-	-	-	-
24	14%	17%	28%	39%	-	-	-	-
25	5%	21%	39%	50%	-	-	-	-
26	10%	17%	30%	40%	-	-	-	-
27	9%	15%	21%	27%	32%	-	-	-
28	14%	21%	26%	31%	38%	-	-	-
29	12%	17%	23%	27%	36%	-	-	-
30	10%	16%	25%	33%	49%	-	-	-

ANEXO D – PERCENTAGENS DE ABSORÇÃO DA ÁGUA OBTIDAS EXPERIMENTALMENTE DA SÉRIE II

TABELA 10 PERCENTAGEM DE ABSORÇÃO DE ÁGUA DA SÉRIE II

Ensaio	Tempo de submersão no banho térmico (min)							
	1	2	3	4	6	8	10	15
1	6%	14%	16%	22%	36%	-	-	-
2	5%	9%	14%	19%	24%	25%	29%	33%
3	7%	12%	18%	25%	31%	-	-	-
4	6%	12%	22%	35%	50%	-	-	-
5	15%	17%	23%	32%	-	-	-	-
6	6%	13%	21%	27%	-	-	-	-
7	7%	15%	25%	30%	-	-	-	-
8	5%	10%	14%	18%	23%	26%	30%	37%
9	6%	10%	15%	19%	29%	36%	-	-
10	5%	8%	12%	15%	20%	27%	32%	-
11	5%	11%	15%	18%	23%	26%	37%	-
12	8%	14%	18%	22%	30%	40%	-	-
13	8%	12%	16%	22%	26%	31%	-	-
14	7%	11%	15%	22%	25%	33%	-	-
15	5%	11%	15%	21%	28%	36%	-	-
16	4%	9%	14%	21%	25%	33%	-	-
17	9%	13%	17%	24%	32%	-	-	-
18	7%	10%	15%	19%	25%	30%	-	-
19	10%	14%	22%	26%	29%	-	-	-
20	9%	13%	16%	23%	25%	31%	-	-
21	8%	12%	18%	25%	34%	-	-	-
22	8%	11%	16%	21%	25%	33%	-	-
23	8%	14%	22%	27%	41%	-	-	-
24	8%	12%	22%	29%	32%	-	-	-
25	6%	13%	20%	26%	36%	-	-	-
26	6%	10%	14%	23%	25%	31%	-	-
27	4%	8%	14%	18%	24%	30%	-	-
28	8%	12%	18%	26%	30%	-	-	-
29	9%	11%	15%	25%	28%	31%	-	-
30	5%	8%	14%	19%	23%	28%	34%	-
31	13%	14%	22%	25%	33%	34%	-	-
32	10%	17%	19%	27%	35%	44%	-	-
33	6%	-	16%	-	25%	31%	-	-
34	11%	-	21%	-	31%	38%	-	-
35	9%	-	15%	-	27%	31%	-	-
36	8%	-	16%	-	23%	34%	-	-

ANEXO E – FICHA TÉCNICA DO SYNTHOL DS 600



VLE WF20 02-08-12

GENERAL:

SYNTHOL DS 600 is mostly used as a single fatliquor.

SYNTHOL DS 600 is best used alone, without additions. Combinations with other waterproofing fatliquors are possible when a specific handle is required or waterproofing demands are less severe.

SYNTHOL DS 600 has a relatively low sensitivity to the presence of electrolytes and acids. For this reason it can be used even under less than ideal circumstances where other waterproofing fatliquors would not be able to give maximum effects.

However, the presence of electrolytes should still be avoided as much as possible and good washing after neutralization and possibly before fatliquoring is essential.

SYNTHOL DS 600 does not require a high neutralizing pH to be effective. Uniform de-acidification is essential, however, and for best results, an over-night neutralization to a final pH of 4.7-4.8 is recommended.

ADVISED APPLICATIONS:

- ✓ pre-fatliquoring
- ✓ as a single fatliquor

SYNTHOL DS 600 can be used for white and lightfast articles.

PRODUCT CHARACTERISTICS:

chemical base	: emulsified synthetic oils
active matter	: approx. 43%
appearance (20 °C)	: white liquid
pH (10% solution)	: 7.5 – 9

USAGE:

Stir before use.




STORAGE LIFE:

SYNTHOL DS 600 has a shelf life of at least 1 ½ year when stored in the original sealed packaging at temperatures between 5 °C and 40 °C. Protect from freezing!



All data and recommendations herein are accurate at the time of publication. A. Smit & Zoon B.V. reserves the right to modify them without notice. Work conditions and type of raw material can effect the final results. It is the responsibility of the user to apply the recommendations to the actual conditions and particular purpose.

Anexo F – Ficha técnica do densodrin OF

Informações Técnicas	COURO	 The Chemical Company
Versão 8 Outubro - 2008		
www.basf.com/leather		

® = Marca registrada da BASF SE

Densodrin® OF

Agente hidrofugante para as indústrias do couro e peleteria

Densodrin® OF é uma emulsão de silicone reativa, para intensificação da hidrofugação, especialmente quando combinado com outras marcas **Densodrin®**. O produto melhora a maciez dos couros, proporcionando-lhes um toque aveludado e macio.

Densodrin® OF pode ser aplicado também como agente de toque em couros semi-acabados ou acabados. Quando empregado como um agente de top graxoso para peleteria, **Densodrin® OF** aprimora o brilho e o toque.

Densodrin® OF é particularmente indicado para todos os tipos de couros e peleteria, brancos ou tingidos em cores claras, bem como para nubuck e camurça resistentes à água. Também é a opção ideal para couro automotivo.

Áreas de aplicação	Wet End: Acabamento: Acabamento de peleteria:	Hidrofugação Modificador de toque Top de engraxe
Natureza química Aspecto	Emulsão de polisiloxano Líquido branco, leitoso	
Características	<ul style="list-style-type: none"> • Aniônico • Teor de não voláteis ≈ 20 % • pH (100 g/l) ≈ 9 • Pode ser diluído com água fria ou quente (50 - 70 °C) • Apto ao bombeamento • Não contém nenhum composto halogênico ligado organicamente e não contribui para o valor de AOX do efluente • Isento de qualquer solvente orgânico, APEO ou formaldeído • Sólido à luz e resistente ao calor • Baixo fogging <p>Os valores acima são aproximados. Os limites de tolerância podem ser obtidos da especificação do produto.</p>	
Armazenamento	<p>O produto deverá ser armazenado em embalagem original fechada, sob temperaturas entre 5 e 40 °C, em locais limpos, secos, arejados e protegidos da ação dos raios solares. Nestas condições, tem validade de 6 meses. Uma vez aberto um recipiente, seu conteúdo deverá ser consumido rapidamente; mantendo a embalagem hermeticamente fechada quando fora de uso.</p> <ul style="list-style-type: none"> • Proteger do congelamento. • Homogeneizar antes do uso. 	



FIGURA 19 FICHA TÉCNICA DO DENSODRINE OF [15]

ANEXO G – FICHA TÉCNICA DO ATLASOL WRF

ATLASOL[®] WRF

Atlas WRF is an excellent waterproofing agent based on fluorocarbon additives. This material gives excellent stain & water resistance to all types of leathers.

TYPICAL ANALYSIS:

Appearance	Viscous emulsio
Charge	Anionic
Moisture Content, %	47.0 – 49.0
pH (10% Solution)	8.50 – 9.50
Lbs./Gallon	8.3+/-0.05

EMULSION CHARACTERISTICS:

10% Solution in distilled water	Milky, stable
---------------------------------	---------------

PRODUCT CARE:

Solubility:	Soluble in water.
Handling:	Mix well before using
Storage:	Keep from freezing or overheating
Shelf Life:	6 - 12 months when properly stored.

FIGURA 20 FICHA TÉCNICA DO ATLASOL WRF ^[16]

ANEXO H – FICHA TÉCNICA DO ATLASOL WRM

ATLASOL[™] WRM

Atlasol WRM is an excellent, economical fatliquoring and waterproofing agent for chrome or combination tanned shoe upper and garment leathers.

TYPICAL ANALYSIS:

Appearance	Viscous emulsio
Charge	Anionic
Moisture Content, %	49.0 – 51.0
pH (10% Solution)	8.0 – 9.0
Lbs./Gallon	8.1+/-0.05

EMULSION CHARACTERISTICS:

10% Solution in distilled water	Milky, stable
---------------------------------	---------------

PRODUCT CARE:

Solubility:	Soluble in water.
Handling:	Mix well before using.
Storage:	Keep from cooling or overheating.
Shelf Life:	12 months when properly stored.

FIGURA 21 FICHA TÉCNICA DO ATLASOL WRM ^[17]

ANEXO I – FICHA TÉCNICA DO CHEMTAN R-106

CHEMTAN R-106

COMPOUND	Water resistant retanning polymer
USAGE	In the production of all high performance water resistant leathers. Suitable for both light and heavyweight leathers. Chemtan R-106 can also be used in the production of leathers that do not require water resistance.
LEATHER PROPERTIES	Excellent dynamic and static water resistance, low extractables, lightfast, and washfast. Produces tight, smooth grained, full leathers.
TYPICAL PROPERTIES	Form: Off-white emulsion pH(10%): 5.4 Activity: 70%
APPLICATION	Chemtan R-106 should be added to the drum in the following manner: <ol style="list-style-type: none"> 1. Stir the Chemtan R-106 container well before using. 2. Chemtan R-106 should be added to a fresh float adjusted to pH 5.5 or higher. 3. The Chemtan R-106 feed (7-12%) is then dissolved in about 25% water at 55-60°C. 4. The above mixture should be stirred well and added to the drum at 50-55°C. 5. The Chemtan R-106 feed is usually run 45-90 minutes. 6. Adjust the pH to 3.6-3.8 with Formic Acid. 7. Drain and refloat then either add silicone or immediately cap with 3-5% chrome or 2-3% Chemtan M-35.

FIGURA 22 FICHA TÉCNICA DO CHEMTAN R-106 ^[18]

ANEXO J – FICHA TÉCNICA DO CHEMTAN S-35



CHEMTAN COMPANY, INC.

57 HAMPTON ROAD, P.O. BOX C, EXETER, NH 03833 USA
TEL: 603-772-3741, FAX: 603-772-0796, CHEMTAN@CHEMTAN.com

TECHNICAL DATA SHEET

CHEMTAN S-35

COMPOUND	Highly stable silicone emulsion
USAGE	As an in drum treatment for retannage of water resistant leathers.
LEATHER PROPERTIES	Chemtan S-35 produces a high degree of water resistance. This product does not contain VOC's.
TYPICAL PROPERTIES	Form: creamy white emulsion pH: 5.0 Activity: 32%
APPLICATION	Chemtan S-35 is generally applied in a fresh float after fatliquoring. Chemtan S-35 should be capped with 1-3% of Chemtan M-35 or chrome powder, run 45-60 minutes. Depending on the degree of water resistance required, add from 1-4% Chemtan S-35. Chemtan S-35 can also be used with the fatliquor to improve penetration and increase softness.

FIGURA 23 FICHA TÉCNICA DO CHEMTAN S-35 ^[19]

Anexo K – Ficha técnica do lubritan WP



LUBRITAN™ WP Syntan

Field of Application

LUBRITAN WP syntan is designed for use in the production of high-performance waterproof leather — lightweight leathers suitable for garments and lightweight casual and sports shoes in particular. LUBRITAN WP has the unique capability of producing aesthetically pleasing lightweight leathers without the use of either fatliquors or other syntans.

The fact that it is substantive (permanently bonds) to mineral-tanned leather enables LUBRITAN WP to offer significant performance advantages over conventional waterproofing systems.

Typical Physical Properties

These properties are typical but do not constitute specifications.

Appearance	creamy paste
Active ingredient, %	35.0-37.0
pH	7.2-7.8
Specific Gravity	1.0
Density, lb/US gal	7.9
Solubility	easily diluted with water at 40-50°C
Lightfastness	excellent
Freeze/thaw stability	stable

Description

LUBRITAN offers a unique balance of performance features that give it important advantages over both common synthetic tanning agents and fatliquors. Conventional agents provide support for the fiber structure, improve leather's over-all appearance, and are substantive to mineral-tanned leather, but they do not soften the leather to any appreciable degree. Emulsified oils, on the other hand, soften leather adequately, but they are essentially nonsubstantive. Waterproofing systems based on silicones or selected oil systems suffer from the same shortcoming as the oils. LUBRITAN WP, however, offers the best attributes of each type of product: the substantive properties of conventional tanning agents and the softening effect of fatliquors.

The properties imparted by LUBRITAN WP allow it to function both as a synthetic retanning agent and a lubricant on lightweight leather. Moreover, because the syntan forms a complex with mineral tanning agents, it is not removed by the organic solvents employed in washing and dry cleaning. As a result, leather treated with LUBRITAN WP can be cleaned without adversely affecting its character.

LUBRITAN WP contains no oils or silicones and consequently produces leather of very low density. The absence of oils and silicones also makes the ultimate leather product more receptive to finishes.

No other tanning agent offers all the following features furnished by LUBRITAN WP:

- a high degree of waterproofness
- low-density leathers
- stability to dry cleaning
- stability to washing/laundrying
- ease of finishing
- desirable aesthetics
- low extractables
- lightfastness
- good water vapor permeability
- very good strength
- buffability

FIGURA 24 FICHA TÉCNICA DO LUBRITAN WP [20]

ANEXO L – FICHA TÉCNICA DO LEUKOTAN XE



LEUKOTAN™ XE3 Auxiliary

Field of Application

LEUKOTAN XE3 auxiliary is designed for use in waterproofing retannage systems. A specially designed blend of an acrylic polymer and a specific silicone resin, LEUKOTAN XE3 is a water-dispersible agent that will enhance the performance of water-resistant systems. LEUKOTAN XE3 was developed for maximum compatibility with the unique LUBRITAN™ syntans and will prove a valuable aid in developing high-performance leathers using those products. Although primarily designed for polymer retanning systems, LEUKOTAN XE3 will be beneficial in improving the performance of more traditional waterproofing retanning/fatliquoring systems as well.

Description

Like other LEUKOTAN products, LEUKOTAN XE3 contains an acrylic polymer as a component; it differs from them, however, in that it is not a syntan. It is, rather, an auxiliary developed specifically for use in waterproofing retanning systems. LEUKOTAN XE3 will enhance the water resistance properties of leather treated with a LUBRITAN syntan, but it does not have the retanning capability of such a product. LEUKOTAN XE3 possesses only mild lubricating properties and will not significantly alter the handle or temper of the primary retanning system. LEUKOTAN XE3 has excellent dye acceptance, and leathers treated with this product will display full dye shades.

Typical Properties

These properties are typical but do not constitute specifications.*

Appearance	creamy white paste
Typical use level, %	1-4
Total solids, %	58.0-62.0
pH	7.5-8.5
Density, lb/gal (US)	8.3
Specific gravity	1.0
Ionic charge	anionic
VOC, lb/gal (US)	0.8

*The actual specifications for this product are available from Rohm and Haas upon request.

FIGURA 25 FICHA TÉCNICA DO LEUKOTAN XE [21]

ANEXO M – FICHA TÉCNICA DO CHEMTAN R-97



CHEMTAN COMPANY, INC.

57 HAMPTON ROAD, P.O. BOX C, EXETER, NH 03833 USA
TEL: 603-772-3741, FAX: 603-772-0796, CHEMTAN@CHEMTAN.com

TECHNICAL DATA SHEET

CHEMTAN R-97

COMPOUND	Water resistant retanning polymer
USAGE	In the production of soft water resistant leathers. Suitable for both light and heavyweight leathers. Chemtan R-97 can also be used in the production of washable and other non water resistant leathers.
LEATHER PROPERTIES	Excellent dynamic and static water resistance, low extractables, and good lightfastness. Produces soft, millable, full leathers.
TYPICAL PROPERTIES	Form: Orange-brown gel pH (10%): 7.9 Activity: 72%
APPLICATION	Chemtan R-97 should be added to the drum in the following manner: <ol style="list-style-type: none">1. Stir the Chemtan R-97 container well before using.2. The float into which the Chemtan R-97 is added should have a pH of 5.0 or higher and a temperature of 50°C minimum.3. Dissolve 8-12% Chemtan R-97 in 50% water at 55-66°C.4. Add the feed to the drum and run 45-90 minutes.5. Acidify with formic acid to pH 3.8.6. If silicone is used it should be added in a fresh bath and acidified with formic acid.7. Fix the water resistant materials with either chrome or Chemtan M-35.

ANEXO N – RESULTADOS OBTIDOS DO CTIC



CTIC
 Centro Tecnológico
 das Indústrias do Couro



IPAC
 Instituto Português
 de Acreditação
 L0185
 Enxeto

CTIC - BENATUR

Relatório de Ensaios n.º 2013/00001 Versão: 1 Relatório Definitivo

Tipo de amostra: Pele de animal	Data de recepção: 27-12-2012
Amostragem: Desconhecida (amostrado por: Cliente)	Data início análise: 27-12-2012
Nº da amostra: 1206313	Data fim análise: 02-01-2013
Ref.º do cliente: I - Synthel DS 600	
Cor: Castanho	

Laboratório de Ensaios Físico-Mecânicos

Ensaio efectuado / Método(s) de Ensaio	Resultados	Unidades
Permeabilidade à Água - Penetrómetro Bally		
Tempo de penetração (aviso sonoro) ISO 5403: 2007	1	min.
Tempo de penetração (gota de água) ISO 5403: 2007	1	min.
Absorção de água na penetração (gota de água) ISO 5403: 2007	17,8	%

Condicionamento*: ISO 2419:2006 (23/50)
 A amplitude do movimento utilizada no ensaio de penetrómetro Bally foi de 15%.

Tempo de penetração (aviso sonoro): tempo medido desde o início do ensaio até quando a água que passa através do provete é suficiente para causar uma queda da resistência do circuito eléctrico formado pelo tanque de água, a pele e o sistema de aviso sonoro.

Tempo de penetração (gota de água): tempo medido desde o início do ensaio até que se verifique a passagem de uma gota de água através do provete.

Alcanena, 02 de Janeiro de 2013
 O Responsável do Laboratório



Eng.º Joaquim Manuel Galão

FIGURA 27 RESULTADOS OBTIDOS ATRAVÉS DO CTIC DA AMOSTRA 1 DA SÉRIE I



CTIC - BENATUR

Relatório de Ensaios n.º 2013/00003

Versão: 1 Relatório Definitivo

Tipo de amostra:	Pele de animal	Data de recepção:	27-12-2012
Armoagem:	Desconhecida (amostrado por: Cliente)	Data início análise:	27-12-2012
Nº de amostra:	1206315	Data fim análise:	02-01-2013
Ref.º do cliente:	III - OS-600 + Chemtan S-35		
Cor:	Castanho		

Laboratório de Ensaios Físico-Mecânicos

Ensaio efectuado / Método(s) de Ensaio	Resultados	Unidades
Permeabilidade à Água - Penetrómetro Bally		
Tempo de penetração (aviso sonoro) ISO 2419: 2006	2	min.
Tempo de penetração (gota de água) ISO 2419: 2006	2	min.
Absorção de água na penetração (gota de água) ISO 2419: 2006	31,5	%

Condição de ensaio*: ISO 2419:2006 (23/50)

A amplitude do movimento utilizada no ensaio de penetrómetro Bally foi de 15%.

Tempo de penetração (aviso sonoro): tempo medido desde o início do ensaio até quando a água que passa através do provete é suficiente para causar uma descida da resistência do circuito eléctrico formado pelo tanque de água, a pele e o sistema de aviso sonoro.

Tempo de penetração (gota de água): tempo medido desde o início do ensaio até que se verifique a passagem de uma gota de água através do provete.

Alcornoque, 02 de Janeiro de 2013

Responsável do Laboratório

Eng.º Joaquim Manuel Galão

FIGURA 28 RESULTADOS OBTIDOS DO CTIC DO ENSAIO 3 DA SÉRIE I



FIGURA 29 RESULTADOS OBTIDOS DO CTIC DO ENSAIO 4 DA SÉRIE I

ANEXO O – VALORES OBTIDOS DO PLANEAMENTO FATORIAL DA ZONA NOBRE DA PELE NOVA DA SÉRIE II

Tabela 11 valores obtidos do planeamento fatorial da zona nobre da pele nova

Ensaio	ta (min)	tb (min)	ta	tb	ta.tb	Resposta %	S ²
15	60	45	-1	-1	1	28	8
16	60	90	-1	1	-1	25	0
21	120	45	1	-1	1	34	12,5
20	120	90	1	1	-1	25	0
18	60	90	-1	1	-1	25	40,5
17	60	45	-1	-1	1	32	
19	120	45	1	-1	-1	29	
22	120	90	1	1	1	25	
23	90	67,5	0	0	0	41	
24	90	67,5	0	0	0	32	
Efeito			3	-23	15		
Coeficientes		29,6	0,375	-2,875	1,875		
Variâncias			1,125	66,125	28,125		
Variâncias vértices		5,125	Variância central		40,5		
Variância erro		12,2					
Fi			0,092213	5,420082	2,305328		
F estatístico		6,607891					
Análise			não	não	não		