

CENTRO UNIVERSITÁRIO FEEVALE

CARLOS HENRIQUE MUSSKOPF

VERIFICAÇÃO DA RETENÇÃO DE UMIDADE EM COUROS *WET BLUE*
CURTIDOS EM SISTEMA COMPACTO COM UTILIZAÇÃO DE CLORETO DE
SÓDIO E ÓLEO.

Novo Hamburgo
2009

CARLOS HENRIQUE MUSSKOPF

VERIFICAÇÃO DA RETENÇÃO DE UMIDADE EM COUROS *WET BLUE*
CURTIDOS EM SISTEMA COMPACTO COM UTILIZAÇÃO DE CLORETO DE
SÓDIO E ÓLEO.

Trabalho de Conclusão do Curso
apresentado como requisito parcial à
obtenção de grau de Bacharel em
Engenharia Industrial pelo Centro
Universitário Feevale

Orientadora: Izabel Cristina Riegel

Novo Hamburgo
2009

CARLOS HENRIQUE MUSSKOPF

Trabalho de Conclusão do Curso de Engenharia Industrial Química, com título: Verificação da retenção de umidade em couros *wet blue* curtidos em sistema compacto com utilização de cloreto de sódio e óleo, submetido ao corpo docente do Centro Universitário Feevale, como requisito necessário para a obtenção do grau de Bacharel em Engenharia Industrial.

Aprovado por:

Prof^a. Izabel Cristina Riegel – Centro Universitário FEEVALE (Orientadora)

Ricardo Martins de Martins – Centro Universitário FEEVALE (Banca Examinadora)

Edinea Gonçalves – Centro Universitário FEEVALE (Banca Examinadora)

Renato A. Konrath – SETA S.A. Extrativa Tanino de Acácia (Banca Examinadora)

Novo Hamburgo, junho 2009

DEDICATÓRIA

Dedico este trabalho aos meus pais, os quais são meus super-heróis. Ao meu irmão, o qual sempre esteve junto a mim. Ao Alexandre, meu primo, o qual começou e terminou esta etapa da faculdade junto a mim. À Cristiane pelo amor, dedicação e pela superação que ela me ensina todo dia.

AGRADECIMENTOS

Agradeço em primeiro lugar a DEUS, pela força, amor e ajuda que tem me dado em todos os momentos da minha vida.

Aos meus pais pelo empenho, dedicação e educação que me deram até o momento.

Ao meu irmão e ao meu primo, Alexandre, pela caminhada em conjunto e pelo tanto que me ensinam.

Agradeço à Cristiane pelo amor que tem me dado e pelo carinho e dedicação. Agradeço também à sua família pelo apoio.

Também não posso deixar de agradecer a minha Professora/Orientadora Izabel Riegel que sempre se mostrou solícita e participativa ao meu trabalho. Meu muito obrigado a ela pela força e pelo incentivo dado a pesquisa no ramo da engenharia.

Agradeço aos meus amigos que sempre estiveram ao meu lado nesta jornada.

Agradeço à família McCoy pela força dada nas etapas difíceis desta caminhada.

Agradeço também à empresa SETA S.A. e aos meus colegas de trabalho, os quais me incentivaram em momentos de dúvida.

RESUMO

O presente trabalho teve como objetivo avaliar o comportamento cinético de perda de água de couros curtidos ao cromo com o sistema COMPACT LETS com e sem a utilização de cloreto de sódio e óleo a base de alcoóis graxos, bem como a retenção de umidade dos mesmos. Foram avaliados dois processos distintos. No primeiro processo, foi realizado um curtimento com o processo compacto sem a utilização de cloreto de sódio e óleo a base de alcoóis graxos. O segundo processo foi a aplicação do mesmo sistema de curtimento, porém, com a utilização de cloreto de sódio e alcoóis graxos. Foram realizados ensaios termogravimétricos a taxas de 20°C/min. para avaliação da perda de massa de cada amostra. Para avaliação da cinética de perda de água, foram realizados ensaios a taxas de 5, 10 e 20°C/min. Os dados obtidos no estudo cinético foram tratados pelos métodos de Ozawa e Kissinger. Os resultados de perda de massa a taxa de 20°C/min mostraram que os couros nos quais foi utilizado cloreto de sódio e óleo no processo de curtimento obtiveram uma perda de massa maior, que está relacionada à maior retenção de umidade nos couros. Os resultados do estudo da cinética de perda de água mostraram que é necessária uma maior energia para a retirada da umidade dos couros que contém cloreto de sódio e óleo a base de alcoóis graxos na composição do curtimento. O método de Ozawa revelou que é necessária maior energia para a remoção dos primeiros 5% de água das amostras, evidenciando que a água retida nos couros não se encontra livre. Os valores encontrados foram de 121,18 kJ/mol (amostras A e A1) e 124,96 kJ/mol (amostras F e F1) para 5% de perda e 79,24 kJ/mol (amostras A e A1) e 81,62 kJ/mol (amostras F e F1) para 20% de perda de água, ambos os valores superiores ao valor de literatura da evaporação de água livre que é de 40,65 KJ/mol. Ainda, de acordo com os tratamentos cinéticos, pode-se concluir que o método de Ozawa é o mais adequado para a investigação da retenção de umidade em couros.

Palavras chave: Couro – Curtimento – Umidade - Cinética de Perda de Massa.

ABSTRACT

This study aimed to evaluate the kinetic behavior of loss of water from chrome leathers tanned with COMPACT LETS system with and without the use of sodium chloride and oil-based fatty alcohols, and the retention of moisture in them. We evaluated two separate processes. In the first case the tanning was performed according to a compact process without the use of sodium chloride and oil-based fatty alcohols. The second case the tanning was performed according to the application of the same system of tanning, but with the use of sodium chloride and fatty alcohols. Thermogravimetric tests were performed at rates of 20 ° C / min. to evaluate the weight loss of each sample. To evaluate the kinetics of loss of water, the rates 5, 10 and 20 ° C / min were tested. The kinetic data obtained in the study were treated by the methods of Ozawa and Kissinger. The results of the mass loss rate of 20 ° C / min showed that samples in which it was used sodium chloride and oil in the tanning process had a greater loss of weight, which is related to better retention of moisture in the leather. The results of the kinetics of loss of water showed that it is necessary a higher energy for the removal of the moisture of the hides that contains sodium chloride and oil-based fatty alcohols in the composition of tanning. Also, according to the Ozawa method, it was found that it is necessary higher energies to remove the first 5% of water, indicating that the water in the leather is not free. The values were 121,18 kJ/mol (samples A e A1) and 124,96 kJ/mol (samples F e F1) for 5% of weight loss and 79,24 kJ/mol (samples A e A1) and 81,62 kJ/mol (samples F e F1) for 20%, both values higher than the vaporization energy of free water, that is 40,65 KJ/mol. Additionally, the Ozawa method demonstrated to be most suitable for the investigation of the loss of water in leather samples.

Keywords: Leather – Tanning – Humidity - Kinetics of loss of mass.

LISTA DE FIGURAS

Figura 1: REGIÕES DA PELE.....	17
Figura 2: Estrutura da pele.....	18
Figura 3: Hidrólise da ligação Dissulfeto em meio alcalino	22
Figura 4: Reação com produtos da hidrólise da ligação Dissulfeto	22
Figura 5: Hidrólise de grupos amídicos, responsável pelo deslocamento do ponto isoelétrico	23
Figura 6: Comparativo de evolução de pH no processamento de peles para <i>wet blue</i>	33
Figura 7: Esquema comparativo entre Processo Tradicional e Processo Compacto	34
Figura 8: Ação de surfactante no óleo.....	40
Figura 9: Representação esquemática de uma micela	41
Figura 10: Estrutura de um óleo sulfatado com grupo hidrofílico e hidrofóbico.....	42
Figura 11: Micelas dispersas em sistemas sem afinidade com as fibras do couro ...	43
Figura 12: Micelas junto às fibras do couro em sistema com afinidade entre óleo e fibras do couro.....	43
Figura 13: Curva típica de uma análise termogravimétrica	46
Figura 14: Forma de amostragem para os ensaios.....	47

Figura 15: Comportamento de perda de massa das amostras A nos três ensaios com taxa de aquecimento de 20°C/min.	51
Figura 16: Comportamento de perda de massa das amostras A1 nos três ensaios com taxa de aquecimento de 20°C/min.....	52
Figura 17: Comportamento de perda de massa das amostras F nos três ensaios com taxa de aquecimento de 20°C/min.	52
Figura 18: Comportamento de perda de massa das amostras F1 nos três ensaios com taxa de aquecimento de 20°C/minuto.....	53
Figura 19: Comportamento de perda de massa nas amostras A, A1, F e F1 analisados por TGA com taxa de aquecimento de 20°C/min.	54
Figura 20: Curva derivada da perda de massa	55
Figura 21: Comportamento de perda de massa das amostras A e A1 nas taxas de 5, 10 e 20°C/min.....	58
Figura 22: Comportamento da perda de massa das amostras F e F1 nas taxas de 5, 10 e 20°C/min.....	59
Figura 23: Gráfico de Ozawa para as temperaturas médias das amostras A, A1, F e F1 nas taxas de aquecimento de 5, 10 e 20°C/min.....	62
Figura 24: Gráfico de Kissinger para os valores de temperaturas médias no intervalo de perda de massa das amostras A e A1 nas taxas de aquecimento de 5, 10 e 20°C/min.	65
Figura 25: Gráfico de Kissinger para os valores de temperaturas médias no intervalo de perda de massa das amostras F e F1 nas taxas de aquecimento de 5, 10 e 20°C/min.	66

LISTA DE TABELAS

Tabela 1: Percentual de água em couros curtidos ao cromo em diferentes condições.	35
Tabela 2: Identificação das amostras e variáveis utilizadas.....	48
Tabela 3: Formulação de curtimento com sistema compacto sem utilização de cloreto de sódio e óleo natural	48
Tabela 4: Formulação de curtimento com processo compacto com utilização de cloreto de sódio e óleo natural	49
Tabela 5: Temperaturas máximas e perda de massa para as amostras nos três ensaios com taxa de aquecimento de 20 °C/min.	55
Tabela 6: Temperaturas para perda de 5% da massa total, 20% da massa total e perda de massa, em % a 250 °C, para as amostras A, A1, F e F1 nos três ensaios, com taxa de aquecimento de 20 °C/min.....	56
Tabela 7: Temperaturas médias no intervalo de perda de massa para as amostras A, A1, F e F1 nas taxas de aquecimento de 5, 10 e 20 °C/min.	59
Tabela 8: Valores médios para as temperaturas referentes a 5% e 20% da perda de massa em diferentes taxas de aquecimento.	60
Tabela 9: Resultados obtidos para o cálculo das energias necessárias para provocar a perda de 5 e 20% da massa das amostras A, A1, F e F1	62
Tabela 10: Valores médios das temperaturas médias dos intervalos de perda de massa para as amostras A, A1, F e F1 nas taxas de 5, 10 e 20 °C/min.	64

Tabela 11: Valores de energia para as temperaturas médias no intervalo de perda de massa das amostras testadas nas taxas de 5, 10 e 20°C/min.....	66
---------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------	----

SUMÁRIO

INTRODUÇÃO	13
1. OBJETIVOS	16
2 FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA.....	17
2.1 PROCESSO TRADICIONAL DE CURTIMENTO DE PELES.....	17
2.1.1 Salga	19
2.1.2 Remolho.....	20
2.1.3 Depilação e Caleiro	21
2.1.4 Descarne e Divisão	24
2.1.5. Desencalagem	24
2.1.6 Purga.....	26
2.1.7 Píquel	27
2.1.8 Curtimento.....	28
2.2 PROCESSO COMPACTO.....	30
2.3 UMIDADE EM COUROS WET BLUE.....	34
2.4 PRODUTOS USADOS NO PROCESSO DE CURTIMENTO COMO MATERIAIS HIDROSTÁTICOS.....	38
2.4.1 Polietileno glicol.....	38
2.4.2 Utilização de óleos derivados de álcoois graxos.....	39
2.5 TERMOGRAVIMETRIA	44
3 MATERIAIS E MÉTODOS.....	47
3.1 PREPARAÇÃO DA AMOSTRA E MÉTODO ANALÍTICO	47
4 RESULTADOS E DISCUSSÃO.....	51
4.1 RETENÇÃO DA UMIDADE EM FUNÇÃO DO SISTEMA DE CURTIMENTO .	51
4.2. ESTUDO DA CINÉTICA DE PERDA DE ÁGUA.....	57
CONSIDERAÇÕES FINAIS	68
SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS	70
REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	70
ANEXOS.....	70

INTRODUÇÃO

Atualmente no mundo, os curtimentos ao cromo são produzidos, no qual sua maioria, através do processo conhecido como curtimento tradicional, onde realizam-se os processos de remolho, depilação e caleiro, desengalagem, píquel, curtimento e basificação das peles, chegando-se assim ao que conhecemos como couro *wet blue* (WB).

Existem no mercado processos nos quais são realizadas as etapas de desengalagem, condicionamento e curtimento de forma compacta, usando um produto para desengalar a pele e condicioná-la para recebimento do produto curtente. Aqui neste caso o cromo.

Nesta nova tecnologia, tem-se uma redução da oferta de cloreto de sódio, no qual em um processo tradicional, se faz alta esta oferta, pois se trabalham com ácidos muito fortes que causam inchamento da estrutura fibrosa da pele devido a um brusco abaixamento do pH da mesma. Nestes processos compactos, este fenômeno não ocorre de forma tão brusca, pois se utiliza um produto composto de aldeídos e ácidos orgânicos fracos, que não causam tal inchamento de forma acentuada, podendo assim, ter-se uma redução na oferta de cloreto de sódio.

Além de evitar o inchamento das peles, o cloreto de sódio também causa um efeito hidrostático na pele curtida, favorecendo assim a retenção de umidade dentro da estrutura fibrosa, por ser o cloreto de sódio, um sal higroscópico. Com isso, no processo tradicional, no qual se costuma ofertar cerca de 6,0 a 8,0% deste sal sobre o peso das peles, se terá uma quantidade elevada de cloreto de sódio dentro da estrutura fibrosa. Esta presença ocasionará uma maior retenção de umidade por um maior período de tempo. Ou seja, este couro poderá ficar estocado por um tempo elevado, sem ocorrer secagem excessiva, desde que sejam observadas as condições adequadas de estocagem.

No processo compacto, a menor utilização de sal não favorece este efeito hidrostático. O que buscamos aqui é verificar a ação que o sal possui sobre o

processo compacto, combinando a oferta deste produto junto a uma quantidade de um óleo a base de álcoois graxos. Estes óleos são normalmente utilizados também no processo tradicional durante a etapa de curtimento. Acredita-se com isso que possamos ter uma idéia do comportamento da secagem dos couros WB estocados produzidos com este processo compacto.

O cloreto de sódio, comumente usado hoje na indústria curtidora, traz benefícios e malefícios ao processo de curtimento e ao produto final, o couro *wet blue*. Seu uso na maioria dos casos se faz necessário, pois, como citado anteriormente, no processo tradicional de curtimento, o uso de ácidos fortes provoca um inchamento da pele devido à pressão osmótica e o sal vem ao encontro a solucionar este problema. Com uma oferta elevada de sal, o couro curtido apresenta uma elevada retenção de água, pois o cloreto de sódio tem a propriedade de reter líquido. A presença excessiva de sal no processamento do couro leva como desvantagem o tratamento das águas residuais, já que o íon cloreto é de difícil eliminação.

Germann (1999), em artigo técnico para a revista *World Leather*, cita que em algumas cidades do mundo, a utilização de água residual tratada na agricultura já é fato. Para isso se faz necessária a redução dos sólidos totais dissolvidos nesta água, conseqüentemente a redução de cloretos presentes. Cita, também, que a pesquisa por processos e tecnologias que visam à diminuição ou eliminação do cloreto de sódio se faz necessária.

No Brasil hoje, há um grande volume na exportação de couros na etapa de curtido, ou seja, a exportação de couros *wet blue*. Estes couros são, na maioria das vezes, enviados a países distantes do Brasil, ficando assim por um longo tempo neste estado de curtido até chegarem ao seu destino, onde serão recurtidos e acabados. Neste tempo de transporte até o destino final, estes couros podem sofrer um ressecamento, devido a imperfeições, rasgos ou danificações nas embalagens onde se encontram. A quantidade de sal presente irá retardar este ressecamento, devido ao poder higroscópico que o sal exerce na pele. Caso este tempo seja excessivo, poderá haver migração salina e posterior cristalização do cloreto de sódio na superfície do couro.

Com a utilização do processo compacto de curtimento, a utilização de sal é em menor oferta, ou até mesmo é realizado o processo sem utilização de sal. Com isso, o couro *wet blue* fica mais suscetível ao ressecamento, para os casos nos quais ele possa estar exposto a altas temperaturas de ambiente e baixa umidade relativa do ar. Porém, o risco de migração salina é menor, devida à baixa oferta de cloreto de sódio.

Com isso, buscou-se a verificação da hipótese de que se adicionando uma determinada oferta de um óleo junto ao processo de curtimento, poderia haver um ganho na propriedade de retenção de água no interior da estrutura fibrosa, compensando assim, a oferta reduzida de cloreto de sódio.

Este trabalho está dividido em uma introdução sobre o processo tradicional de curtimento de peles, usado hoje em nível mundial, seguido de uma explanação sobre o processo compacto usado no experimento, bem como alguma fundamentação teórica sobre umidade em couros *wet blue*. Também será descrito a respeito de alguns produtos usados como auxiliares para retenção de umidade em couros como o propileno glicol e os óleos a base de alcoóis graxos. Após, será feita a explanação do método e a técnica utilizada para o experimento, seguido do tratamento e avaliação dos dados obtidos.

Espera-se poder agregar, com o presente trabalho, uma técnica simples para análise térmica de um material tão nobre como o couro, aplicando ao meio científico conhecimentos descritos na literatura, relacionando-os com um método científico de análise e tratamento de resultados.

1. OBJETIVOS

O presente trabalho tem por objetivo avaliar comparativamente a retenção de umidade em couros *wet blue* com diferentes concentrações de cloreto de sódio e óleo a base de álcool graxo na composição do curtimento, utilizando o processo compacto da empresa SETA S.A.

Também deseja-se verificar o comportamento cinético da perda de água dos couros processados com o processo compacto na presença e ausência de cloreto de sódio e óleo.

Busca-se também uma metodologia para preservação da amostra, bem como a análise do teor de umidade dos couros por análise termogravimétrica (TGA).

2 FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA

2.1 PROCESSO TRADICIONAL DE CURTIMENTO DE PELES

As peles de animais são constituídas, em sua maioria, de proteínas e água. Logo após o animal ter sido abatido, a pele começa seu processo de putrefação. Segundo Gonçalves (2007), a pele possui constituição de fibras diferenciadas, conforme a região do corpo do animal, a qual a pele cobria. Pela figura 1, pode-se dividir a pele nas seguintes regiões:

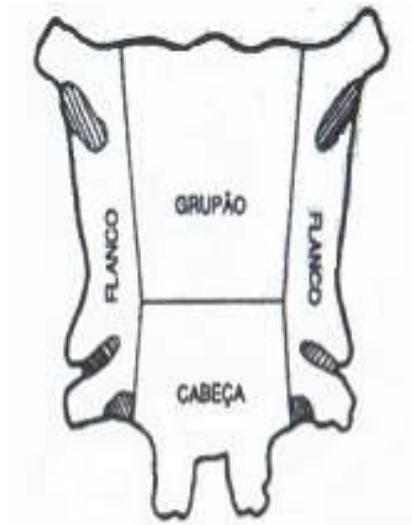


Figura 1: REGIÕES DA PELE
Fonte: Hoinacki, 1989

Conforme Hoinacki (1989), o que se chama de grupão trata-se da parte mais nobre, devido a sua densidade de fibras ser mais uniforme. A parte da cabeça apresenta uma espessura maior e mais compacta. As partes laterais, chamadas de flancos ou barrigas, são as partes mais flácidas e de densidade de fibra menor.

Segundo Gonçalves (2007), a pele pode ser dividida em três camadas quanto a sua composição histológica: epiderme, derme e hipoderme, conforme podemos verificar na figura 2 a seguir:

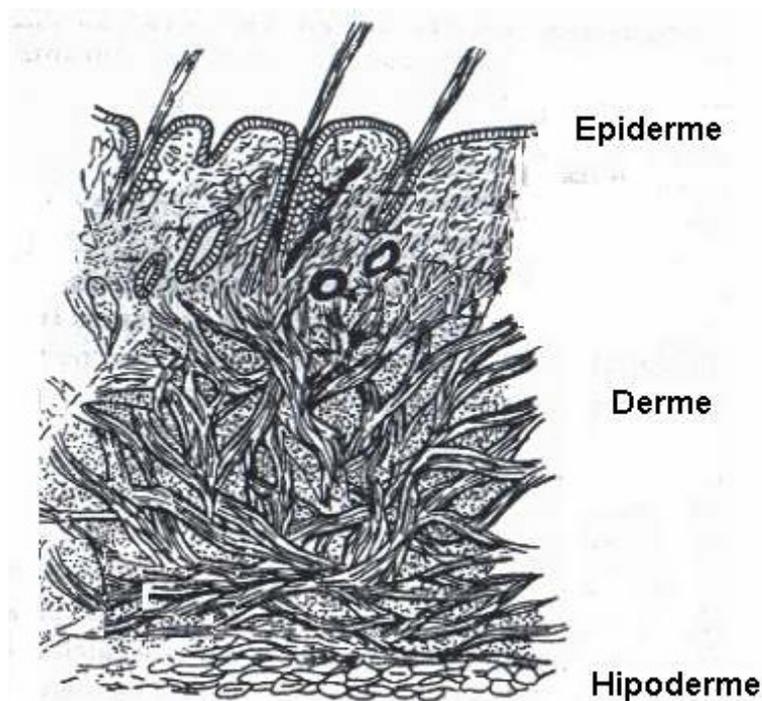


Figura 2: Estrutura da pele
Fonte: Gonçalves, 2008

Segundo Gonçalves (2007), a epiderme constitui 5% de toda a estrutura da pele e trata-se da camada mais fina. A composição básica da epiderme é a queratina e esta camada é eliminada nas etapas de depilação e caleiro.

A camada que realmente interessa, pois irá se transformar nos couros a serem comercializados, é a derme. Esta é a camada intermediária e é formada pelo colágeno.

Segundo Flores (1998), a derme pode ser classificada em duas camadas na sua espessura:

- camada da flor: trata-se da camada superior, o que confere o aspecto característico de cada animal. As fibras nesta camada são entrelaçadas de forma mais compacta;
- raspa: camada inferior da pele onde as fibras têm entrelaçamento em várias direções, em forma de rede.

O fluxo de um processo tradicional de curtimento será descrito a seguir, fornecendo uma idéia geral das etapas envolvidas e como se procede um curtimento. Desde a entrada da pele verde (chamada assim logo após o abate do animal) até o término do processo de curtimento no qual a pele é conhecida pelo nome de *Wet Blue* (este nome é devido ao couro estar com coloração azul, e no estado “molhado”).

2.1.1 Salga

Após o animal ser abatido, é realizada a retirada da pele do animal, que aqui recebe o nome de pele verde. As peles podem seguir diretamente para um curtume que irá processá-las de forma rápida ou também elas podem ser submetidas a uma salga para sua conservação.

Segundo Hoinacki (1994), esta conservação se faz necessária, caso as peles não sejam logo processadas, pois o tempo em que uma pele verde conserva suas propriedades é curtíssimo (cerca de 3 a 5 horas). Logo começam a haver degradações das proteínas globulares e da estrutura fibrosa, devido ao ataque microbiano. Assim, quando não se vão processar as peles verdes em seguida, costuma-se salgá-las com sal comum para evitar esta degradação. O sal desidrata a pele e inibe a ação de microorganismos.

Segundo Bienkiewicz (1983), peles vacuns contêm cerca de 1,3 % de cloreto de sódio em sua composição. A preservação por utilização de sal pode ser feita de duas maneiras distintas. A primeira maneira é cobrir o lado da carne da pele com sal e colocar em contato com o lado da carne de outra pele. E assim sucessivamente. Outra maneira é realizar a imersão das peles em uma solução saturada de sal. Em ambos os casos há uma penetração osmótica do sal para o interior da pele.

A quantidade de sal ofertada nesta etapa é de cerca de 50% sobre o peso das peles verdes. O sal é distribuído sobre a superfície das peles e estas são empilhadas. Elas ficam nesta pilha por um tempo de 3 a 4 dias. Após este período,

pode começar a haver um ataque microbiano sobre a derme caso não se tenha realizado uma boa operação de salga.

As peles salgadas são mantidas estocadas no que se chama de “barraca”.

2.1.2 Remolho

Nesta etapa, as peles salgadas chegam ao curtume, e para entrar no processo produtivo se faz necessária a retirada do sal destas peles, o qual se apresenta em excesso.

Para Hoinacki (1994), antes do remolho, as peles podem ser submetidas ao que chamamos de pré-descarne. Operação esta que visa à retirada de restos da gordura e da carne ainda aderida à parte inferior da pele. Este pré-descarne irá facilitar a etapa de remolho, depilação e caleiro, pois terá removido a camada de carne residual e gordura que poderia barrar a penetração dos agentes químicos.

Para se realizar o pré-descarne, as peles devem ser submetidas ao processo de pré-remolhagem. Neste processo, elas passam algum tempo em contato com água a fim de reporem parte desta, a qual foi removida pela salga. Não é possível realizar uma operação de pré-descarne com as peles em estado de salga, pois elas possuem muito pouca umidade para esta operação.

Após o pré-remolho, as peles seguem para o remolho no qual são submetidas a uma lavagem com água em abundância para complemento total da re-hidratação das fibras e solubilização do sal presente no interior das mesmas, o qual não pôde ser removido no processo de pré-remolho. Este remolho, bem como as etapas subseqüentes deste processo, é realizado num equipamento chamado de fulão. Este consta de um cilindro fechado composto por aletas internas que proporcionam uma ação mecânica da pele em contato com os produtos usados e os banhos.

O remolho tem por finalidade realizar a retirada do sal e re-hidratar as fibras para que estas possam ser submetidas às etapas subseqüentes. Também ocorre aqui a limpeza dos pêlos que possuem sujeiras, como resíduos de sangue e gordura.

O tempo deste processo pode variar ficando em média de seis a oito horas para total hidratação das fibras.

Deve ser utilizada uma quantidade abundante de água para que haja um real excesso desta. Para isto, utiliza-se na ordem de 500% de água sobre o peso das peles salgadas. Para este processo, utilizam-se, geralmente, tensoativos que quebram a tensão superficial da água e das fibras, facilitando assim a penetração da água no interior da pele, deixando as fibras re-hidratadas.

Podem ser usados produtos auxiliares como enzimas e agentes remolhantes que podem favorecer a eficácia deste processo, bem como agentes bactericidas, para conter a ação de microorganismos.

2.1.3 Depilação e Caleiro

Após as peles estarem remolhadas, elas seguem para a etapa de depilação e caleiro. Esta etapa visa retirar os pêlos presos na camada superior da pele, chamada de "flor". Esta depilação ocorre por ação química no qual há a degradação da epiderme e dos pêlos. Normalmente, utiliza-se o sulfeto de sódio para ocasionar a degradação dos pêlos e, assim, deixar a pele limpa.

Segundo Hoinacki (1989), ocorrem duas reações químicas sobre os pêlos e epiderme. A primeira reação trata da hidrólise da ligação dissulfeto em meio alcalino, conforme mostra a figura 3. A segunda envolve a reação dos produtos da primeira, com os ativadores de depilação, como sulfeto, aminas, etc., conforme a figura 4.

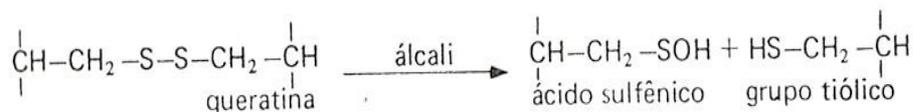


Figura 3: Hidrólise da ligação Dissulfeto em meio alcalino
 Fonte: Hoinacki, 1989

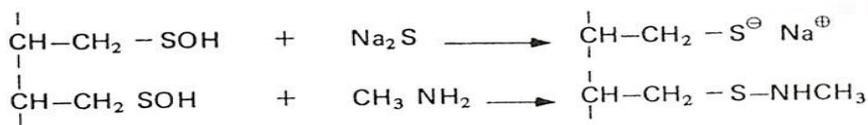


Figura 4: Reação com produtos da hidrólise da ligação Dissulfeto
 Fonte: Hoinacki, 1989

Depois de depiladas, as peles são submetidas à ação do hidróxido de cálcio, conhecido como cal, para que haja abertura e intumescimento da estrutura fibrosa. Esta ação ocorre em conjunto com o sulfeto de sódio. Deixando a pele no estado que chamamos de “tripa caleirada”.

Nesta etapa de depilação e caleiro, irá ocorrer, como já mencionado, o intumescimento das fibras e abertura destas, sendo que também ocorre ação sobre as gorduras presentes na estrutura da pele. As gorduras são solubilizadas e removidas, pois não é de interesse sua permanência no interior da pele. Para aumentar este efeito e melhorar a extração das gorduras, utiliza-se, normalmente, tensoativos que conseguem fazer a remoção deste tipo de material do interior da pele.

Segundo Hoinacki (1989), a ação química sobre o colágeno envolve algumas reações químicas descritas a seguir.

O colágeno pode combinar-se com álcalis, devido as suas cadeias laterais com grupos ionizáveis, resultando na reação abaixo:



Ocorre também a hidrólise de grupos amídicos, sendo esta reação responsável pelo deslocamento do Ponto Isoelétrico da pele, conforme a figura 5 abaixo:

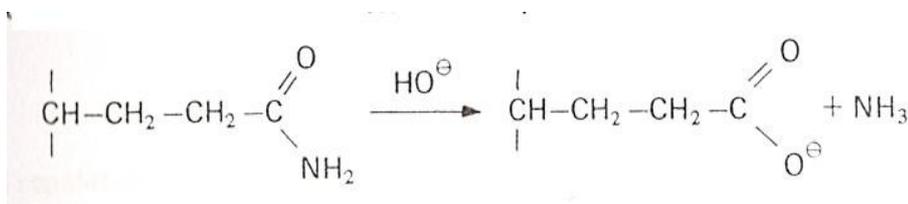


Figura 5: Hidrólise de grupos amídicos, responsável pelo deslocamento do ponto isoelétrico
Fonte: Hoinacki, 1989

Entende-se, simplificada, por ponto isoelétrico, o pH no qual a proteína estará com suas cargas positivas e negativas em equilíbrio.

Como mencionado, o sistema mais usado atualmente é o de depilação e calceiro com cal-sulfeto. As reações num sistema de cal-sulfeto são as que seguem:



Estas reações mostram que o pH neste processo de depilação e calceiro é elevado, chegando a valores em torno de 11,5-12,0.

O hidróxido de cálcio é indicado pela sua baixa solubilidade, evitando assim que surjam valores elevados do íon hidroxila. O hidróxido de sódio causa um menor intumescimento das fibras e possui uma boa ação sobre o desdobramento destas.

O processo mais convencional e simples de depilação e calceiro utiliza uma oferta de cerca de 200% de água sobre o peso das peles e cerca de 2,5 % de sulfeto de sódio. A oferta de cal fica entre 2,0 e 4,0%.

O tempo em média de uma etapa de depilação e calceiro está entre 14 e 18 horas.

Para auxiliar a etapa de depilação, pode-se empregar aminas ou também enzimas, que atuarão sobre o pêlo e também, dependendo da natureza do produto, atuarão sobre a pele.

2.1.4 Descarne e Divisão

Terminada a depilação e o caleiro, as peles podem seguir para a etapa de descarne, na qual são submetidas à ação de uma máquina que possui um rolo de navalhas. Esta máquina irá remover todos os restos de gordura e carne presos no lado do carnal do couro. Esta operação facilita as etapas seguintes, pois promove a limpeza da parte do carnal, permitindo assim a penetração mais uniforme dos agentes químicos que farão a remoção da cal e preparação para o curtimento.

Terminado o descarne, a pele pode ser dividida. Esta divisão consiste em separar a pele em duas camadas: a da flor, que é a mais valiosa, e a raspa.

Em alguns casos, deseja-se realizar um curtimento no couro com a espessura integral, ou seja, sem dividi-lo em camadas. Isto normalmente é feito por exportadores de couro no estado *wet blue*, os quais possuem interesse na exportação do couro sem geração de subprodutos.

É importante saber que quanto maior for a retirada de espessura na divisão, maior será a tendência de haver problemas de resistência das peles após acabadas, pois, dividindo-se numa espessura extremamente baixa, ter-se-á uma quebra do entrelaçamento das fibras, ocasionando regiões fracas na pele.

2.1.5. Desencalagem

Após as peles passarem pelo processo de descarne e pela divisora, estão prontas a seguirem para o que chamamos de desencalagem. Esta etapa consiste na

remoção da cal presente no interior da pele, usado para depilar e intumescer a mesma.

A cal pode encontrar-se na pele combinada à estrutura protéica, depositada nas camadas externas e nas fibras, bem como em solução entre os constituintes da estrutura.

Uma lavagem da pele, que nesta etapa recebe o nome de tripa caleirada, irá promover a remoção parcial desta cal não ligada. A cal quimicamente ligada só pode ser removida mediante reação química de neutralização e solubilização com agentes propícios.

Geralmente, nos processos tradicionais, utilizam-se sais amoniacaís que irão reagir com a cal, neutralizando-a e solubilizando-a. Segundo Thorstensen (1976), o cálcio tem boa solubilidade em sulfato de amônio e cloreto de amônio. O pH tamponante normal do sulfato de amônio é 5, porém, na presença de hidróxido de cálcio e sais de amônio a solução tampona o pH entre 7 e 8. Com isso, tem-se uma boa solubilização do cálcio.

Depois de solubilizada e neutralizada a cal, esta se encontra no banho e é expelida por lavagens da pele com água limpa.

Os sais amoniacaís mais utilizados são o sulfato de amônio e cloreto de amônio, conforme citado anteriormente. Pode-se também empregar ácidos na desengalagem.

Não é recomendado o uso de ácidos fortes na desengalagem, pois mesmo em soluções diluídas, estes apresentam pH inferior ao ponto isoelétrico do colágeno e também não formam soluções tampões com seus sais. Realizando-se a retirada da cal com o uso destes ácidos, a parte superficial da pele irá ter uma desengalagem rápida e encontrar-se-á em contato com a solução diluída destes ácidos. Com isso, ocorrerá um intumescimento das camadas externas enquanto a desengalagem continua ocorrendo no interior da pele.

Ao usarem-se ácidos fracos, este inchamento não ocorre, pois estes ácidos formam tampões com os sais resultantes da desengalagem.

Porém, como visto anteriormente, a indústria curtidora costuma usar os sais amoniacaais para evitar tais problemas e riscos.

A etapa de desengalagem é realizada com um volume baixo de água, cerca de 30%, para potencializar os produtos desengalantes. É importante observar que a temperatura fique na média de 35°C, pois acima desta pode haver degradação e encolhimento das fibras.

Para verificação da remoção completa da cal do interior da pele, usualmente utiliza-se indicador de fenolftaleína. Goteja-se este indicador sobre o corte feito na pele e caso permaneça incolor a coloração do corte, a cal foi neutralizada e solubilizada. Caso ainda apresente coloração rósea, necessita-se mais tempo de processo ou uma maior oferta de desengalante.

2.1.6 Purga

A operação de purga consiste, basicamente, em realizar uma limpeza na pele utilizando enzimas. O mais comum é utilizar enzimas pancreáticas.

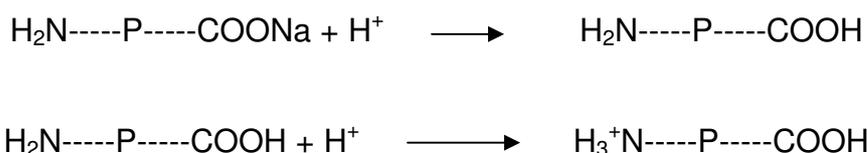
Nesta etapa, se faz a necessidade de controles específicos como temperatura, pH, presença de sais, tempo de processo e concentração de purga.

Segundo Hoinacki (1989), sugere-se que a temperatura desta etapa seja na faixa de 33-40°C e que o pH para purgas pancreáticas seja de 7,5-8,5. Também se recomenda que seja observado o tempo de processo, pois a purga irá atuar sobre as impurezas da proteína e após isto começará a atuar sobre a própria proteína, degradando-a. Por isto, os tempos elevados de purga podem oferecer riscos altos ao produto final.

2.1.7 Píquel

No processo tradicional, costumam-se utilizar soluções salino-ácidas para tratar as peles após as etapas de desencalagem e purga. Este tratamento recebe o nome de píquel. O píquel tem por objetivo preparar as fibras para recebimento do material curtente. Também pode ser usado como forma de conservação das peles.

Segundo Hoinacki (1989), as reações que ocorrem no píquel são referentes à ação do ácido sobre a proteína convertendo-a em um composto ácido, conforme segue abaixo:



Desta maneira, o ácido irá continuar ligando-se a proteína até estabelecer-se um equilíbrio.

Nesta etapa, utiliza-se uma grande oferta de cloreto de sódio, a fim de controlar-se o inchamento das peles devido ao abaixamento brusco do pH. Este intumescimento ocorre, pois em meio ácido os grupos básicos da proteína se ligam a prótons, resultando em cargas positivas na estrutura. O inchamento é atribuído a estas cargas positivas, as quais pertencem à estrutura protéica, que ao contrário dos íons dos sais e ácidos, não se difundem. Com isto ocorrerá a absorção de água até que se atinja o equilíbrio.

A adição de cloreto de sódio inibe este inchamento e como ele não se liga a proteína, sua concentração é quase inalterada até o final do processo.

No processo tradicional, costuma-se utilizar cerca de 6,0 a 8,0 % de cloreto de sódio e uma oferta de 1,0 a 1,5 % de ácido sulfúrico, sendo estes percentuais

sobre o peso das peles caleiradas. Também se costuma usar uma quantidade de cerca de 0,5 a 1,0% de ácido fórmico em conjunto com o ácido sulfúrico. O volume de água é em torno de 60 a 100% de água.

Também é utilizado no piquel, em muitos casos, uma oferta de cerca de 0,5% de um óleo de base natural ou sintética. Este óleo irá ajudar na retenção de umidade no couro *wet blue*, evitando que este resseque exposto por períodos maiores de tempo à ação do ar. O sal também tem o objetivo de auxiliar este efeito no processo tradicional de curtimento de couros.

No piquel é importante observar-se a penetração dos ácidos na pele, o volume de banho e a temperatura.

É recomendado que a temperatura não passe dos 30°C, pois, caso contrário, pode haver a hidrólise da substância dérmica, gerando couros com resistência fraca.

2.1.8 Curtimento

A etapa de curtimento visa transformar a pele em material imputrescível, estável à temperatura.

O curtimento proporciona o que se chama de reticulação e este fenômeno é responsável pelo aumento da estabilidade do sistema colágeno. Esta reticulação ocorre não somente entre cadeias polipeptídicas de uma macromolécula de colágeno, mas também entre cadeias de macromoléculas distintas. As ligações existentes nesta etapa poderão ser de natureza iônica, covalente, etc.

Podemos ter vários tipos de curtimento, sendo mais usados os minerais e vegetais. Os minerais podem ser com sais de cromo, alumínio ou zircônio. Já os vegetais podem ser com extratos de acácia, quebracho ou castanheiro. Também pode haver curtimentos com aldeídos e curtentes sintéticos.

Neste trabalho, focaremos o curtimento ao cromo, pois é este que tem sua maior aplicação atualmente a nível mundial.

Os curtimentos ao cromo caracterizam-se pela boa estabilidade hidrotérmica. Para estes curtimentos, normalmente, utilizam-se sais de cromo básico. A basicidade do sal de cromo irá indicar o número de valências do cromo ligado à hidroxila.

Atualmente, utilizam-se sais de cromo com basicidade de 33%, isto é, apenas uma das valências é ligada ao grupo hidroxila.

No curtimento tradicional, o curtimento é realizado em peles piqueladas, com um pH entre 2,5-3,0. O material curtente pode ser adicionado no mesmo banho de piquel logo após o término do tempo de tratamento ácido. Pode também ser realizado em banho novo. Costuma-se utilizar uma oferta entre 5,0-7,0% de cromo, dependendo da espessura das peles em tripa.

Neste pH baixo, a afinidade do cromo com a proteína é baixa, ocorrendo assim, tão somente a penetração do curtente. Para fixação do mesmo, é necessário que haja uma basificação, aumentando-se o pH até cerca de 3,8.

Este aumento de pH irá provocar reações entre a proteína e o sal de cromo. Normalmente, pode-se utilizar bicarbonato ou formiato de sódio para realizar estas basificações. Porém, o mais usado atualmente é óxido de magnésio.

Este óxido de magnésio é parcialmente solúvel no banho e tem sua solubilização gradativa, mediante a reação com a acidez presente no banho.

Costuma-se elevar a temperatura do banho e dos couros para que haja uma maior fixação de cromo no interior da pele e uma melhor basificação também.

O uso deste óxido de magnésio pode provocar facilmente manchas sobre a superfície do couro curtido, devido a sua insolubilidade. Ele pode vir a depositar-se

na superfície da pele e não ter sua reação completa com a acidez do banho, permanecendo na forma insolúvel. Isto trará manchas esverdeadas nos couros, indicando que naquelas regiões o pH final do processo ficou elevado.

O curtimento é tido como completo quando retirada uma amostra pequena do couro e esta, submetida a um teste em água fervente, resistir por um tempo médio de 2 minutos, sem haver encolhimento.

2.2 PROCESSO COMPACTO

Na atualidade, vem se buscando uma otimização do processo de curtimento de couros. Esta busca vem ao encontro a questões de ordem econômica e de ordem ambiental.

Aqui descreveremos de forma geral o processo compacto desenvolvido e patenteado pela empresa SETA S.A., situada na cidade de Estância Velha, no Rio Grande do Sul.

O objetivo de descrevermos tal processo está voltado ao foco deste trabalho, que visa investigar a aplicação de um óleo em conjunto com cloreto de sódio junto a este sistema de curtimento compacto, para melhorar a ação hidrostática das peles submetidas a este processo.

Uma vez que este sistema utiliza-se de menor oferta de cloreto de sódio na etapa de condicionamento e curtimento quando comparado ao processo tradicional de curtimento de peles.

É importante saber que o processo de curtimento compacto, aqui citado, utiliza-se das mesmas operações anteriores à desencalagem das peles quando comparado ao processo tradicional. Ou seja, as peles são processadas da mesma forma que no processo tradicional, sendo modificada a estrutura de aplicação a partir da desencalagem.

Este processo está baseado na transferência do ponto isoelétrico da pele, o qual irá permitir que o cromo seja adicionado em uma faixa de pH mais elevada em relação ao processo tradicional.

As operações realizadas após a etapa de caleiro, na preparação para o curtimento *wet blue*, vêm sofrendo algumas modificações nos últimos cinquenta anos. As novas tecnologias surgiram normalmente com o objetivo de suprir necessidades comuns à indústria curtidora, como redução de impacto ambiental, redução de custos e melhoria na qualidade do produto final.

Segundo Borba (1993), aliada às mudanças que vem ao encontro do aspecto ambiental, se faz necessária uma padronização dos couros curtidos, ou seja, é imprescindível que quaisquer que sejam as novas tecnologias, elas precisam fornecer continuidade de resultados.

No caso específico das etapas de descalcagem e píquel, observa-se uma tendência de redução no consumo de sais amoniacais, cloreto de sódio e ácidos inorgânicos, devido ao surgimento de novos produtos e tecnologias.

A nova tecnologia oferece como vantagens em relação ao processo tradicional:

a) simplificação de processo e aumento da segurança operacional:

- substituição das etapas de descalcinação e píquel por um único produto;
- eliminação total do uso de ácidos perigosos;
- diminuição do número de insumos adicionados;
- diminuição do número de etapas de controle;

b) redução de impacto ambiental, devido ao processo:

- não conter sais amoniacais;
- permitir redução na oferta de sal comum (NaCl) em até 100%, observando a questão de higroscopicidade do *wet blue*;
- apresentar redução no volume de efluentes e na carga poluidora;
- gerar resíduos menos nocivos para operadores, máquinas e ao ambiente de trabalho, o mesmo valendo para o produto;

c) melhora na qualidade do produto final:

- curtimento sem realização de píquel e suas conseqüências;
- curtimento sem necessidades de basificação e suas conseqüências;
- couros curtidos e acabados com características plenamente normais.

O novo processo apresentado refere-se à realização do "condicionamento" em substituição às etapas de desencalagem e píquel. O seu desenvolvimento foi focado, principalmente, na simplificação de processo, buscando, conjuntamente, inovação tecnológica e redução de impacto ambiental. O produto desenvolvido para este processo trata-se de um composto de sais e ácidos orgânicos fracos, co-adjuvantes e aldeídos modificados. Conceitualmente, este fato dispensaria o uso de sal (NaCl).

Este novo sistema caracteriza-se pela sua compatibilidade na ampla faixa de pH no qual é utilizado. A adição do produto ocorre em dois momentos. A primeira adição inicia o condicionamento efetuando, conjuntamente, a desencalagem. Após, pode-se optar pela realização da purga. A segunda adição conclui o condicionamento e ajusta o pH para o início da adição de cromo. As características

do produto utilizado neste novo processo possibilitam iniciar o curtimento ao cromo em pH que varia entre 4,8 a 5,2.

No processo compacto apresentado, as etapas de desencalagem e píquel são substituídas por uma única etapa chamada condicionamento. O condicionamento é realizado com apenas um único produto. Não são utilizados sais amoniacais e ácidos fortes como o ácido fórmico e sulfúrico (HCOOH e H_2SO_4). Como conseqüência deste condicionamento, tem-se a pele apta ao curtimento.

O produto condicionante não contém NaCl e suas características especiais possibilitam eliminar a adição de sal. Porém, a eliminação total de sal interfere na higroscopicidade do couro curtido, podendo possibilitar o ressecamento excessivo da pele no estado curtido.

O curtimento ao cromo é iniciado em pH mais alto em relação ao convencionalmente utilizado, eliminando assim, possíveis problemas decorrentes de hidrólise ácida que surgem no píquel (couros vazios, perda de resistência). Neste novo processo, o decréscimo de pH é mais lento e gradual. São eliminados os picos de pH. Como outra grande vantagem deste processo destaca-se a possibilidade de substituir a basificação por um ajuste mais brando de pH, mediante a ação de sais básicos fracos, conforme a figura 6 abaixo:

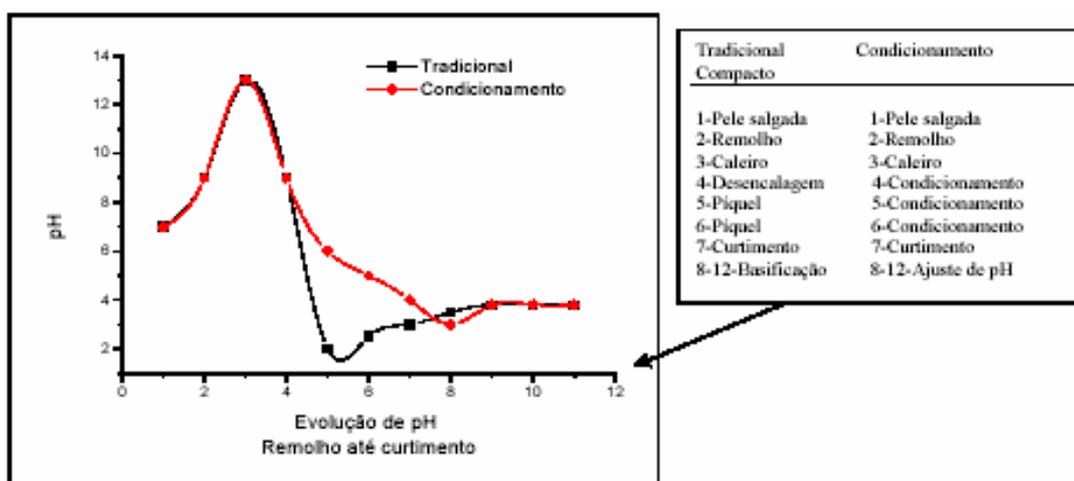


Figura 6: Comparativo de evolução de pH no processamento de peles para *wet blue*
Fonte: Fava, 2005

A basificação é substituída por um mero ajuste de pH que é realizado de acordo com o pH final obtido após o atravessamento no corte transversal da pele. O

pH final é governado pela quantidade de cromo e de condicionante previamente utilizado. Este ajuste pode ser realizado com formiato de sódio, bicarbonato de sódio ou carbonato de sódio, porém, em qualquer dos casos, a quantidade de neutralizante utilizada é sempre muito menor que no processo tradicional. O aquecimento ao final do processo melhora o esgotamento do banho e as características do *wet blue*.

Ao compararmos o processo tradicional com este processo compacto, temos menos pontos de controle ou seja, um processo mais simples, conforme ilustra a figura 7:

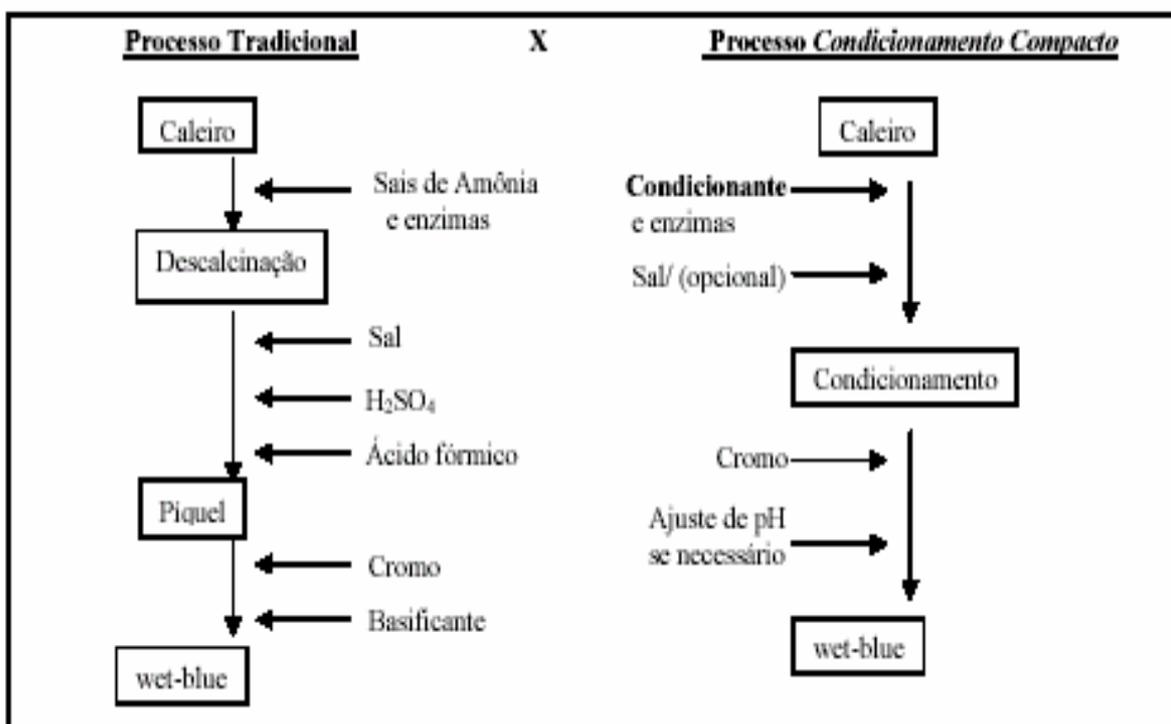


Figura 7: Esquema comparativo entre Processo Tradicional e Processo Compacto
Fonte: Fava, 2005

2.3 UMIDADE EM COUROS *WET BLUE*

Conforme Merlini (2008), as proteínas da pele são constituídas em cerca de 33 % por colágeno e este tem uma alta capacidade de retenção de água. Este fato

se deve à presença de grupos polares reativos na molécula, os quais apresentam uma reatividade bastante boa com a água.

Segundo Hoinacki (1989), a água contida nos couros distribui-se da seguinte forma:

- água dos espaços interfibrilares e água superficial;
- água absorvida pelos capilares grossos e finos;
- água combinada (também chamada de água ligada ou de hidratação).

Segundo Heidemann (1993), couros contendo cerca de 50-60 % de umidade não transferem a sensação de umidade no simples contato com a pele. O índice de umidade tem-se mostrado constante para os casos nos quais a água superficial é removida através de enxugamento em máquinas apropriadas.

Segundo Hoinacki (1989), a água dos espaços interfibrilares e água superficial podem ser eliminadas em grande parte por operação mecânica de enxugamento, em máquina específica para este fim. A água dos capilares e a água quimicamente ligada somente podem ser eliminadas por secagem. A água dos capilares finos é mais difícil de ser removida do que a água dos capilares grossos.

Segundo Adzet (1965), a tabela 1 mostra o percentual de água existente em couros curtidos ao cromo no estado úmido:

Tabela 1: Percentual de água em couros curtidos ao cromo em diferentes condições.

<i>Estado do couro</i>	<i>Percentual de água do couro</i>
Couro curtido ao cromo com repouso de 24 horas sobre cavalete.	70
Couro curtido ao cromo enxugado em máquina de enxugar	55
Couro curtido ao cromo seco ao ar	16

Fonte: Adzet, 1965

Quando os couros curtidos são submetidos à exposição ao ar seco, por um longo período de tempo, ocorre uma evaporação da umidade contida na estrutura fibrosa. Esta evaporação acontece em três estágios, descritos a seguir:

- a) Evaporação com taxa constante da água superficial presente no couro, a qual é diretamente proporcional à área superficial da pele.
- b) Nesta fase, a evaporação passa para as camadas interiores do couro. Neste estágio de superfície insaturada, a secagem reflete a migração e a evaporação da água interna e a higroscopia é limitada nos feixes fibrosos.
- c) Esta é a fase no qual a água, chamada de água estrutural, é removida. Porém, este fenômeno ocorre de forma lenta e difícil, para casos em temperaturas amenas.

Conforme Heidemann (1993), dependendo do poder higroscópico do couro, este terá um maior ou menor percentual de umidade no seu interior. Este equilíbrio de umidade também irá depender da natureza do material curtente, bem como de óleos que poderão vir a ser usados no curtimento. Uma substância mais higroscópica não só retém mais umidade como também seca mais lentamente.

O cloreto de sódio, usado na etapa de píquel no processo tradicional de curtimento de couros, trata-se de um excelente produto hidrostático. Sua permanência no interior das fibras facilita a retenção de água por mais tempo.

Óleos compostos com um índice alto de tensoativos não iônicos aumentam o poder hidrofílico do couro, segundo Heidemann (1993). Couros com esta característica não são recomendados para manufatura de artigos hidrofugados, ou seja, resistentes à água, pois possuem como característica um aumento no poder de retenção de umidade, bem como uma maior facilidade na absorção de água.

Segundo Sharphouse (1971), óleos são aplicados para ajudar a manter as peles úmidas. Especialmente a água livre encontrada nos espaços entre as fibras. Quando os couros são submetidos a um processo de secagem, as fibras tendem a encolher devido à perda de água. Então as forças de coesão entram em jogo fazendo ligações cruzadas entre as fibrilas e as fibras, deixando o couro mais rígido e pesado. Estas forças de coesão podem ser forças dipolo, forças de van der Waals ou ligações de hidrogênio.

Se existe uma espécie de filme de óleo não polar ao redor da fibrila na estrutura durante a fase crítica da secagem, quando estas forças coesivas tendem a surgir, esta camada de óleo tende a inibir a formação das ligações cruzadas deixando a estrutura mais flexível. O óleo penetra no interior da fibra e se espalha de forma semelhante a sua emulsão em água. Ele fica na forma de uma fina película molecular. Esta ocorrência irá depender da natureza e da polaridade do óleo empregado.

Enquanto ocorre a secagem, poderá haver uma migração de óleo para a superfície da pele, dependendo das condições de secagem.

Conforme Sharphouse (1971), é importante que o óleo usado em curtimentos tenha uma boa emulsão com água, dispersando-se em microscópicas gotículas. É importante que este óleo seja estável quando emulsionado e não se separe em camadas, pois senão sua penetração pode ocorrer de forma não uniforme.

Há dois conceitos importantes a serem mencionados que são: o uso de forças surfactantes para produzir uma boa emulsão do óleo, que dê uma emulsão estável para que o óleo penetre livremente na estrutura fibrosa do couro molhado. E também é importante que se tenha um aumento da tensão superficial ou quebra da emulsão no interior da pele, para que haja a coalescência do óleo na forma de um filme ao redor da estrutura fibrosa.

2.4 PRODUTOS USADOS NO PROCESSO DE CURTIMENTO COMO MATERIAIS HIDROSTÁTICOS

Alguns produtos, conforme sua natureza, podem ser usados no processo de curtimento de couros visando auxiliarem o processamento da pele, favorecer uma maior maciez aos couros e também evitar o ressecamento excessivo das peles curtidas pela ação da temperatura e pressão atmosférica.

Segundo Weslager (1990), a idéia de adicionarem-se óleos antes da etapa de curtimento é um fato antigo. Havia a idéia de que para adicionarem-se óleos em conjunto com o cromo, a carga destes óleos deveria ser catiônica, assim como a carga do cromo. Porém, esta idéia foi de certa forma abandonada com o aparecimento de óleos sulfatados resistentes a eletrólitos e ácidos, principalmente os ácidos sulfúrico e clorídrico. A aplicação normal deste tipo de produto encontra-se na faixa de 0,5 a 2,0 % sobre o peso das peles caleiradas divididas.

A utilização do óleo pode ser feita no banho de píquel ou alguns minutos antes da entrada do sal de cromo no sistema. Weslager (1990) obteve bons resultados, adicionando óleos em um sistema tipo “sanduíche”, no qual 0,5% do óleo foi aplicado após o sal, porém, antes da entrada dos ácidos e o restante da oferta de 0,5% de óleo foi aplicado antes da adição do sal de cromo.

2.4.1 Polietileno glicol

Segundo Liu (2006), o polietileno glicol pode ser usado como lubrificante para couros. Devido a sua natureza fortemente hidrofílica, ele dissolve-se muito bem em água sem a necessidade de nenhum surfactante para deixar a solução estável. Outra vantagem do polietileno glicol é sua capacidade de retenção de umidade. Este produto aumenta o poder de retenção de umidade nos couros nos quais é usado. Este efeito ocorre devido ao seu alto poder umectante e, muitas vezes, por este

motivo ele é usado como matéria prima para fabricação de diversos produtos para a área coureira.

A possibilidade de ressecamento das peles, em um processo de secagem, pode ser consideravelmente reduzida devido à finalidade dos umectantes, a qual é reter a umidade no interior das fibras.

Segundo Liu (2006), óleos normais de engraxe não promovem a retenção necessária de umidade nos couros deixando as peles suscetíveis ao ressecamento. Além disto, o polietileno glicol também promove resultados mais estáveis frente à variação de pressão atmosférica e umidade relativa do ar.

Segundo Liu (2006), um dos objetivos de adicionarem-se umectantes em banhos de engraxe de couros, é o fato de aumentar a retenção de umidade nas fibras do couro. Conforme o autor, quanto maior a oferta de polietileno glicol, até certo ponto, maior será a propriedade de retenção de umidade no couro.

2.4.2 Utilização de óleos derivados de álcoois graxos

Para poder entender a funcionalidade dos óleos a base de alcoóis graxos, é preciso saber da utilização de produtos chamados surfactantes na fabricação destes produtos. Os surfactantes proporcionam a quebra da tensão superficial da água e fazem com que o óleo, antes imiscível, possa ser emulsionado na água.

2.4.2.1 Surfactantes

Segundo Sharphouse (1971), surfactantes são materiais que reduzem a tensão superficial da água, fazendo com que a mistura óleo e água seja menos propensa à separação de fases, ou seja, o surfactante torna a mistura mais estável.

A ação dos surfactantes, quanto à redução da tensão superficial, pode ser ilustrada na figura 8 a seguir:

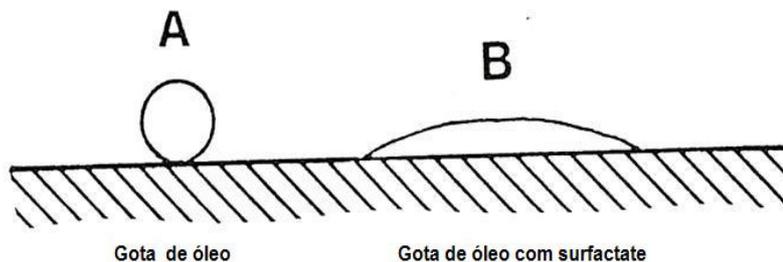


Figura 8: Ação de surfactante no óleo
Fonte: Sharphouse, 1971

Segundo Sharphouse (1971), há dois conceitos importantes a respeito dos surfactantes: o uso deste produto para produzir uma boa emulsão, afim de que a dispersão das gotas de óleo esteja estável para ocorrer a penetração livremente para o interior das fibras do couro molhado. E aumentar a tensão superficial de forma que ocorra a quebra da emulsão, ocorrendo a coalescência das gotas de óleo no interior das fibras úmidas. A estrutura molecular dos surfactantes é tal que uma parte da molécula tende a ser hidrofílica e outra parte hidrofóbica.

2.4.2.2 Micelas

Segundo Thomas (1980), micelas são estruturas agregadas formadas pela interação de moléculas de surfactantes. Moléculas surfactantes são caracterizadas por possuírem tanto uma parte hidrofílica quanto hidrofóbica e muitas vezes são chamados de anfifílicos. A parte hidrofóbica pode ser uma longa cadeia carbônica e a parte hidrofílica pode ser uma unidade de óxido de etileno.

Segundo Thomas (1980), uma representação esquemática de micelas pode ser vista na figura 9, na qual a parte hidrofóbica forma um núcleo separado da parte hidrofílica. De uma forma geral, adota-se que as micelas têm uma forma esférica distorcida ou a forma de pequenos discos.

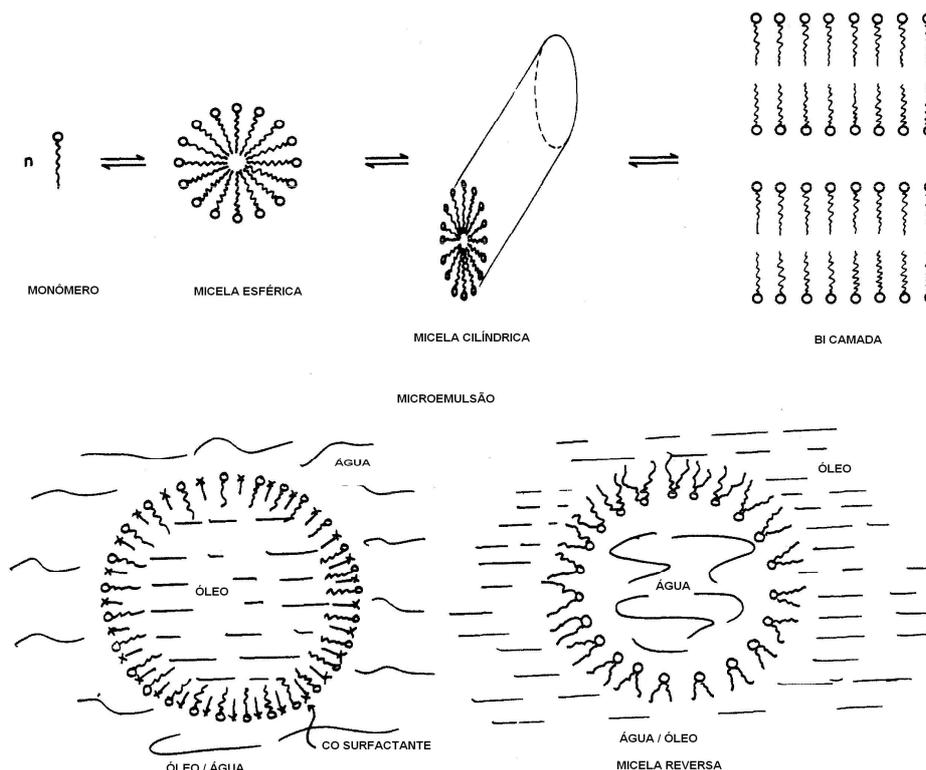


Figura 9: Representação esquemática de uma micela
 Fonte: Thomas, 1980

2.4.2.3 Óleos a base de álcoois graxos

Segundo Hoinacki (1989), os álcoois graxos sulfatados são obtidos pela sulfonação de álcoois de cadeia carbônica longa (C16 a C18). Estes podem ser de origem natural ou sintética. As emulsões do óleos sulfonados são bastante estáveis e este tipo de óleo pode ser usado em larga faixa de pH (entre 1 e 10).

Segundo Hoinacki (1989), quanto maior a polaridade do óleo, maior será sua afinidade pela fibra e menor será a chance de haver migração. As moléculas dos óleos portadores de polaridade são atraídas pelos grupos peptídicos e isto causa a fixação destes óleos junto às fibras.

Álcoois graxos sulfatados possuem uma parte hidrofílica, pela presença do grupo sulfato na ponta da cadeia, e possuem também uma parte hidrofóbica, pela longa cadeia de carbonos presente na estrutura. A presença de surfactantes formará

a compatibilidade das partes hidrofóbica e hidrofílica com o meio. Segundo Sharphouse (1971), a tendência é de que o grupo hidrofílico esteja orientado para as moléculas de água e o grupo hidrofóbico esteja orientado para as moléculas de óleo, reduzindo assim a tensão superficial.

Conforme a figura 10 abaixo, pode-se verificar uma estrutura de um óleo sulfatado no qual há a presença de uma grande cadeia carbônica, formando a parte hidrofóbica, e a presença de um íon sulfato, formando a parte hidrofílica.

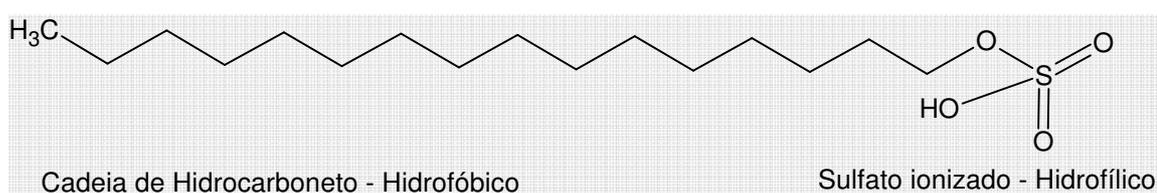


Figura 10: Estrutura de um óleo sulfatado com grupos hidrofílico e hidrofóbico
Fonte Sharphouse, 1971

Alcoóis graxos sulfatados e sulfitados são resistentes às condições de pHs mais baixos em relação a outros tipos de óleos sulfatados. Sua emulsão é mais estável a eletrólitos. Este é um dos motivos deste tipo de óleo ser bastante empregado na indústria curtumeira, uma vez que sua resistência a grandes variações de pHs e eletrólitos permite seu uso em diversas etapas do processo de manufatura de couros. Trata-se de um produto usado normalmente por curtumes no mundo todo.

Segundo Sharphouse (1971), podem haver duas situações na interação entre as fibras do couro e o óleo empregado para engraxe. Uma das situações é de que não haja uma boa interação entre o óleo e o couro e isto cause uma má absorção do óleo pelas fibras. Assim, conforme a figura esquemática 11, podemos ver que há micelas de surfactante e gotas de óleo que se encontram dispersas, longe das fibras. O óleo não possui boa afinidade com a estrutura fibrosa e assim, não consegue “ligar-se” a ela.

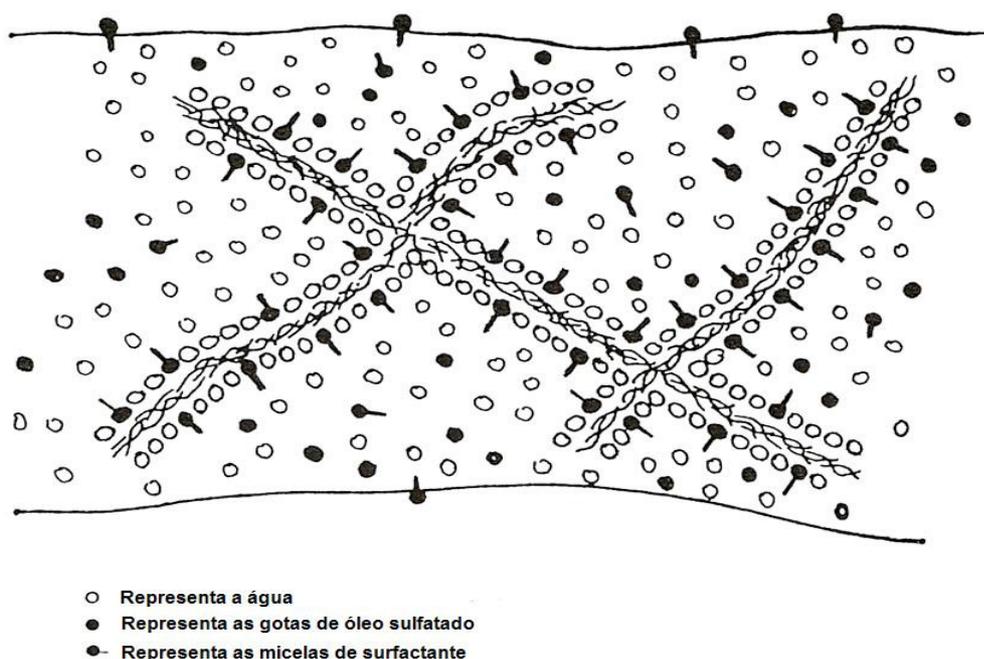


Figura 11: Micelas dispersas em sistemas sem afinidade com as fibras do couro
Fonte: Sharpouse, 1971

Outro caso pode ser o completo envolvimento das fibras pelas micelas de surfactante e a aproximação das gotas de óleo junto às fibras, fazendo, assim, com que as fibras fiquem completamente envolvidas pela emulsão de óleo, conforme podemos ver na figura esquemática 12:

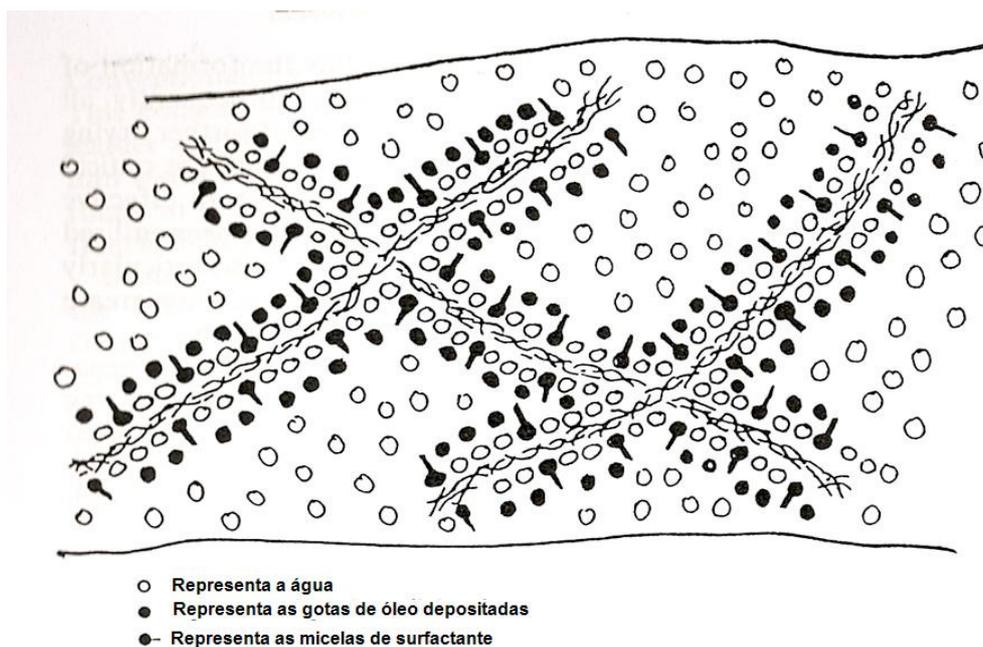


Figura 12: Micelas junto às fibras do couro em sistema com afinidade entre óleo e fibras do couro
Fonte: Sharpouse, 1971

Caso haja, durante o processo de secagem, uma redução de umidade do couro abaixo do estado crítico, haverá perda da água interfibrilar, chamada água fixada. Com isso, poderá haver formação de ligações cruzadas, gerando uma retração da estrutura fibrosa, na maioria das vezes irreversível. Segundo Sharphouse (1971), uma função de produtos utilizados como engraxantes é fazer com que a estrutura do couro seja mais flexível e permita uma secagem mais branda, ou seja, faça com que o couro tenha capacidade maior de reter umidade no seu interior para que não haja perda da água interfibrilar e ocasionar um ressecamento da estrutura fibrosa.

Desta forma, alcoóis graxos sulfatados têm boa penetração nos couros. Podem se fixar às fibras do couro por força iônica, mas formam uma camada molecular dupla a qual é hidrofílica, isto é, prendem a água por forças de dipolo e quando esta água é perdida por secagem, estas forças formam ligações coesas entre as superfícies de contato.

Segundo Adzet (1965), os ésteres de alcoóis graxos tratados com ácido fosfórico são apropriados para o curtimento ao cromo, pois são bastante estáveis a eletrólitos e ácidos.

2.5 TERMOGRAVIMETRIA

Conforme Araújo (2006), a análise térmica trata de um grupo de técnicas usadas para medir uma propriedade física de uma substância ou ainda os produtos de reação de uma substância. Esta medida é feita em função do tempo e da temperatura. A substância é submetida a um programa controlado de aquecimento.

Segundo Gonçalves (2007), a termogravimetria é uma técnica de análise que envolve medida do valor da massa de uma amostra por ação de uma taxa de aquecimento. A medida da massa pode ser realizada com uma taxa de aquecimento ou por modo isotérmico, no qual a temperatura fica constante por determinado tempo.

No modo dinâmico, as amostras são submetidas a uma elevação gradual da temperatura e a perda de massa é registrada com o decorrer do tempo e com o aumento da temperatura. Esta elevação gradual normalmente é a uma taxa constante de aquecimento de forma controlada.

No método isotérmico as amostras são aquecidas, normalmente até a temperatura da reação a ser estudada, e mantidas nesta temperatura por um intervalo de tempo.

A análise cinética pode ser feita através do método de Ozawa e do método de Kissinger, conforme citado anteriormente. Estes dois métodos são utilizados para estudo da pirólise de materiais sólidos.

O método de Ozawa, está fundamentado na equação de Arrhenius e, baseia-se nas temperaturas respectivas às taxas de conversão das amostras. Assim, através do logaritmo natural das taxas com o inverso das temperaturas absolutas, é possível chegar-se a valores de energia de ativação envolvidas no processo.

Conforme Ozawa (1957 *apud* Kissinger, 1999), o método de Kissinger, o qual também está baseado na equação de Arrhenius, trabalha com as temperaturas máximas das curvas derivadas para obtenção das energias de ativação envolvidas no processo.

As medidas de temperatura e perda de massa são realizadas através de uma termobalança. Este equipamento é constituído por uma micro-balança, um forno, um programador eletrônico para as taxas de aquecimento e um sistema de coleta e transformação de dados acoplado a um microcomputador.

O resultado obtido de uma análise termogravimétrica é representado numa forma gráfica, conforme a figura 13, segundo Bosch (2002):

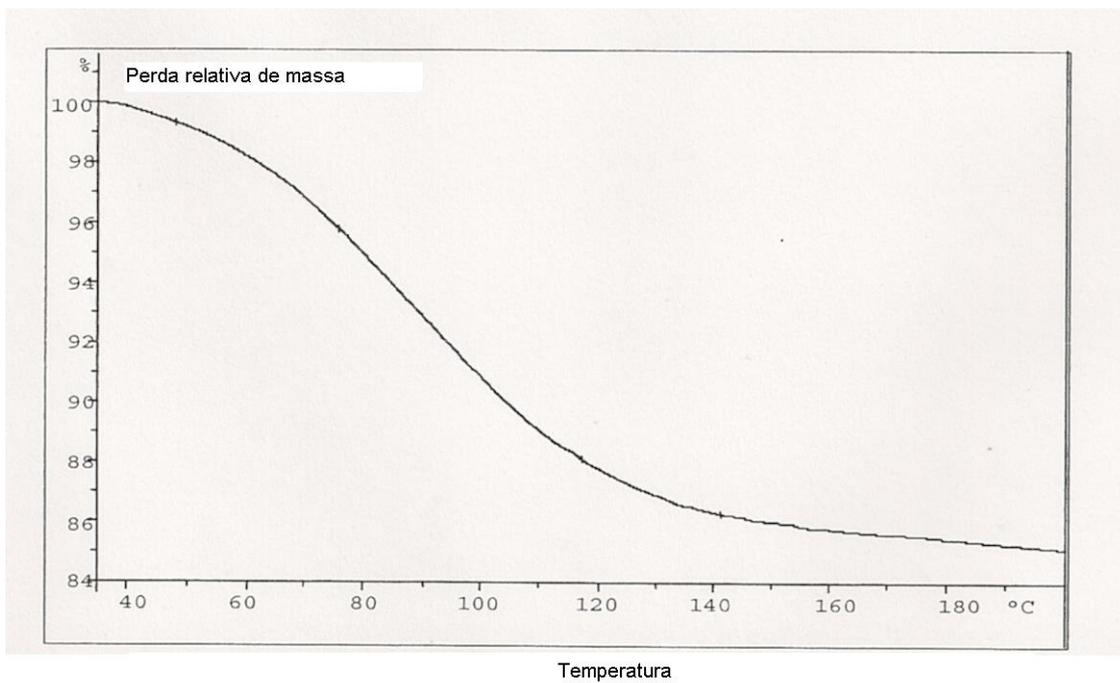


Figura 13: Curva típica de uma análise termogravimétrica
Fonte: Bosch, 2002

3 MATERIAIS E MÉTODOS

3.1 PREPARAÇÃO DA AMOSTRA E MÉTODO ANALÍTICO

Para o experimento, foram obtidas duas peles inteiras no estado caleirado junto a um curtume do Vale dos Sinos. As peles foram divididas neste estado na espessura de 2,5 a 3,0 mm.

De cada pele, foram removidas as partes da cabeça do animal, bem como as da barriga, resultando no que conhecemos por grupão. Esta parte caracteriza-se por ser a região de maior densidade de fibras e maior uniformidade da pele.

Utilizaram-se duas peles de animais diferentes para que os resultados pudessem contemplar esta variável, uma vez que, em se tratando de um material natural, os resultados obtidos podem ser influenciados pela origem da pele. Após, os dois grupões resultantes das peles foram cortados ao meio e repartidos em pedaços conforme a figura 14 abaixo.

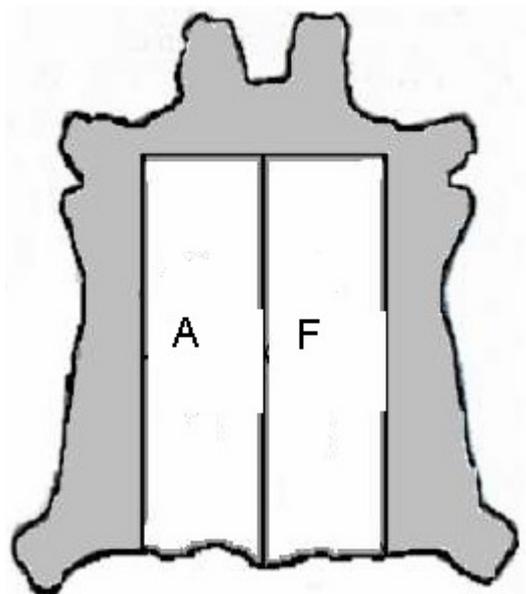


Figura 14: forma de amostragem para os ensaios

Estes pedaços foram separados de forma que fossem de regiões iguais entre as metades dos couros. Cada pedaço foi juntado ao seu pedaço correspondente da outra pele e foi então submetido ao processo compacto de desengalagem e curtimento.

O produto compacto utilizado foi da empresa SETA S.A., da cidade de Estância Velha. Produto de nome SETA COMPACT LETS.

A variável do processo foi a utilização de uma oferta de cloreto de sódio e oferta de um agente hidrostático – um óleo a base de alcoóis graxos, conforme pode ser verificado na tabela 2 a seguir:

Tabela 2: Identificação das amostras e variáveis utilizadas

AMOSTRA	Concentração de cloreto de sódio (%)	Concentração de óleo (%)
A	0,0	0,0
A₁	0,0	0,0
F	4,0	0,5
F₁	4,0	0,5

As amostras A e A₁ são referentes ao processo intitulado de prova em branco no qual não foi utilizada nenhuma oferta de cloreto de sódio e óleo.

As amostras F e F₁ são referentes às amostras nas quais foram utilizadas ofertas de 4,0% de sal e 0,5% de agente hidrostático. Estes percentuais de ofertas foram sugestão de aplicação baseados no processo compacto aqui utilizado.

As amostras A e A₁ foram submetidas ao processo compacto conforme tabela 3 abaixo:

Tabela 3: Formulação de curtimento com sistema compacto sem utilização de cloreto de sódio e óleo natural

%	Produto	°C	Tempo (min)	Obs:
100	Água	30		

0,1	Tensoativo		30	
				Esgotar / Lavar
30	Água	30		
5,0	Produto Compacto SETA			
0,05	Tensoativo		180	pH= 8,0
				Øfenolftaleína= Incolor
0,06	Purga Pancreática		60	Øfenolftaleína= Incolor
				Esgotar / Lavar
30	Água	25		
2,0	Produto Compacto SETA		90	Øindicador universal= Laranja
				pH= 5,0
5,5	Cromossal B			
0,15	Fungicida		5 h	Ø = 100% atravessado
	Aquecimento até 45°C a 5°C/h			
			+ 120	pH= 3,7

As amostras F e F₁ foram submetidas ao processo compacto conforme tabela 4 abaixo:

Tabela 4: Formulação de curtimento com processo compacto com utilização de cloreto de sódio e óleo natural

%	Produto	°C	Tempo (min)	Obs:
100	Água	30		
0,1	Tensoativo		30	
				Esgotar / Lavar
30	Água	30		
5,0	Produto Compacto SETA			
0,05	Tensoativo		180	pH= 8,0
				Øfenolftaleína= Incolor
0,06	Purga Pancreática		60	Øfenolftaleína= Incolor
				Esgotar / Lavar
30	Água	25		
4,0	Cloreto de Sódio		10	

0,5	Agente hidrostático			
2,0	Produto Compacto SETA		90	Ø indicador universal= Laranja
				pH= 5,0
5,5	Cromossal B			
0,15	Fungicida		5 h	Ø = 100% atravessado
	Aquecimento até 45°C a 5°C/h			
			+ 120	pH= 3,7

Depois de curtidas, as amostras foram acavaletadas por 6 horas e enxugadas em máquina própria para esta operação, em um curtume do Vale dos Sinos.

Estando as amostras enxugadas, retiraram-se os corpos de prova para análise termogravimétrica. Estes corpos de prova foram obtidos com um vazador de diâmetro de 4 mm.

Os corpos de prova, após serem cortados, foram acondicionados em uma câmara de vidro, conforme fotografia anexa a este trabalho, com temperatura controlada de $22 \pm 2^\circ\text{C}$ e umidade relativa controlada de $75 \pm 5\%$ por um período de no mínimo 48 horas para uniformização de temperatura e umidade. Após este tempo, as amostras foram submetidas à análise termogravimétrica dinâmica em uma termobalança modelo Shimatzu TGA 50.

As taxas de aquecimento utilizadas foram de 5, 10 e $20^\circ\text{C}/\text{minuto}$, da temperatura ambiente até a temperatura de 250°C , sob atmosfera de nitrogênio a taxa de 50 mL/minuto, em cadinho de platina contendo a amostra a ser analisada. Estas taxas foram escolhidas por serem as mais usuais nos estudos cinéticos empregando os métodos aqui utilizados, de Ozawa e Kissinger.

4 RESULTADOS E DISCUSSÃO

4.1 RETENÇÃO DA UMIDADE EM FUNÇÃO DO SISTEMA DE CURTIMENTO

O estudo da retenção de umidade foi realizado, utilizando-se a taxa de aquecimento 20°C/min. Para cada amostra, foram realizados ensaios em triplicata. Curvas típicas de perda de massa, referente às amostras, estão mostrados nos gráficos abaixo (Figs.15-18):

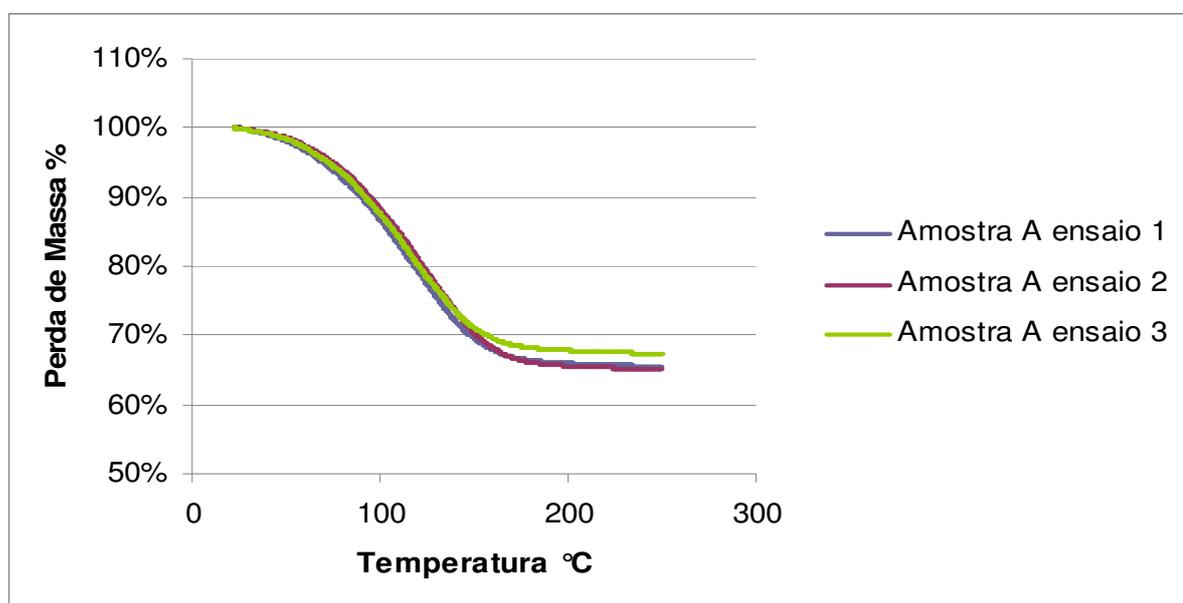


Figura 15: Comportamento de perda de massa das amostras A nos três ensaios com taxa de aquecimento de 20°C/min.

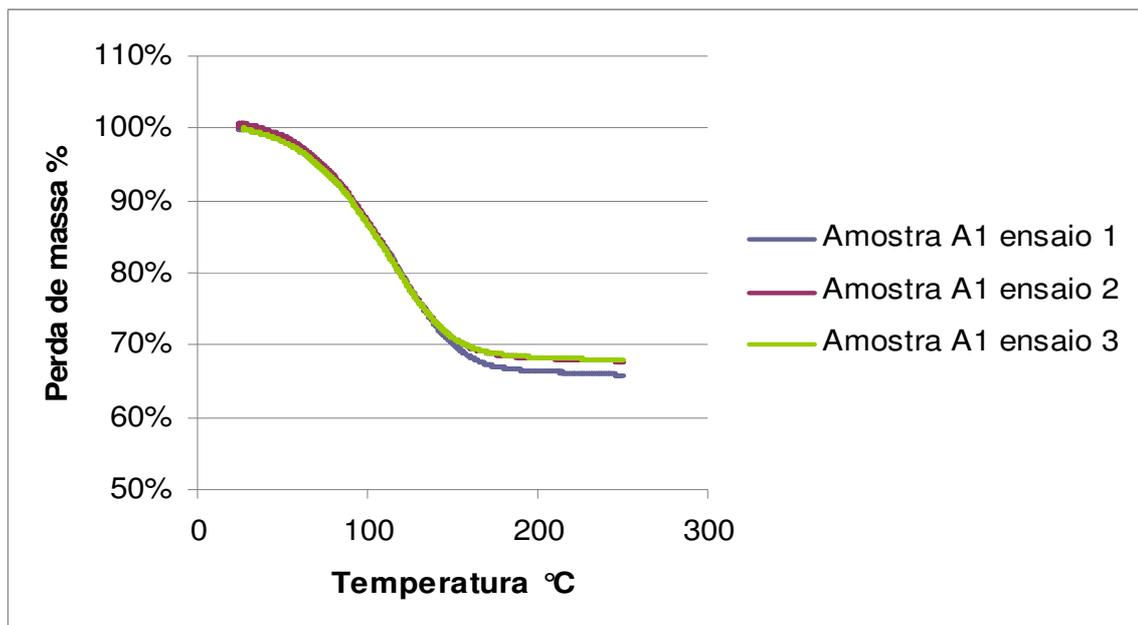


Figura 16: Comportamento de perda de massa das amostras A1 nos três ensaios com taxa de aquecimento de 20°C/min.

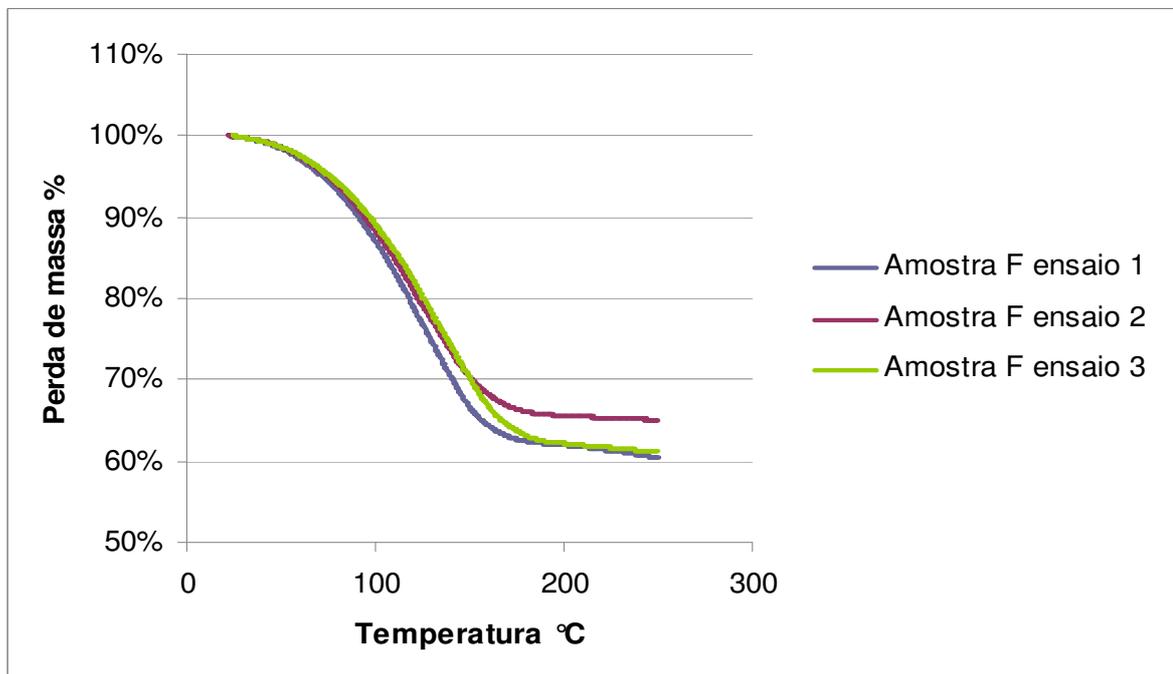


Figura 17: Comportamento de perda de massa das amostras F nos três ensaios com taxa de aquecimento de 20°C/min.

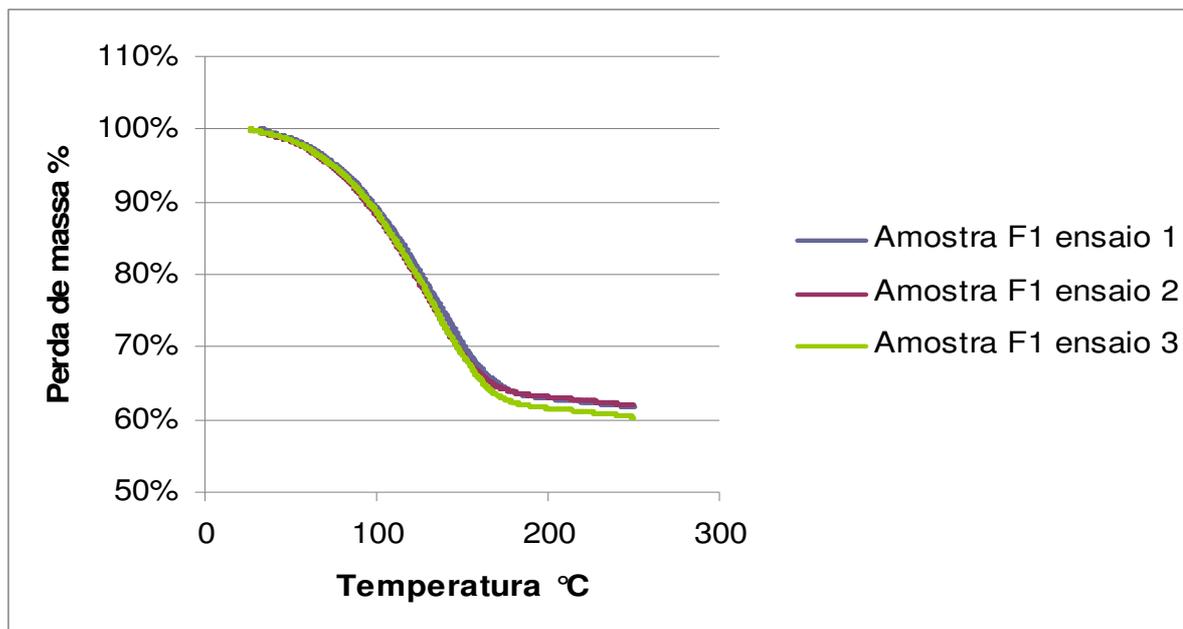


Figura 18: Comportamento de perda de massa das amostras F1 nos três ensaios com taxa de aquecimento de 20°C/minuto.

A dispersão de resultados apresentados (perfil de perda de massa) provavelmente pode ser explicada por ser o couro um material bastante heterogêneo.

O fenômeno de retenção de umidade pôde ser verificado nas curvas do gráfico mostrado na figura 19, obtidas nas análises termogravimétricas realizadas, a média das amostras, contendo cloreto de sódio e óleo, resultaram numa maior perda de massa. Acredita-se que esta maior perda de massa é devido à maior presença de água retida no interior destas amostras. Este efeito pode ser explicado pela ação hidrostática que o sal e o óleo exercem no interior do couro.

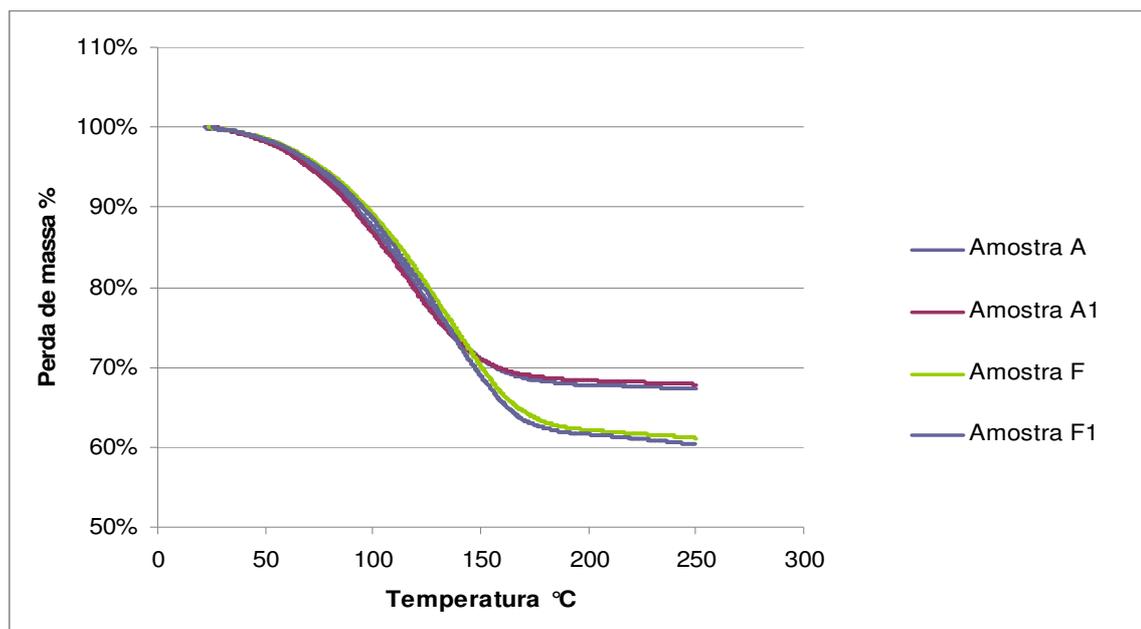


Figura 19: Comportamento de perda de massa média nas amostras A, A1, F e F1 analisados por TGA com taxa de aquecimento de 20°C/min.

As curvas de TGA obtidas no experimento mostraram que as amostras A e A1 apresentaram uma menor perda de massa. Avaliando-se as respectivas curvas podemos notar que as amostras apresentaram comportamento diferente em relação à perda percentual de massa. As amostras com a presença de cloreto de sódio e óleo (amostras F e F1) obtiveram uma perda de massa maior. Este resultado vem ao encontro ao exposto pela literatura, conforme citado em capítulos anteriores neste trabalho.

Como citado anteriormente, o processo compacto caracteriza-se por utilizar menor oferta de cloreto de sódio no processo de curtimento e com isso tem-se, uma menor quantidade de sal no interior das fibras. Por conseqüência, ocorre um decréscimo umidade no interior dos couros, bem como também ocorre um decaimento na quantidade de água presente no interior das fibras. Para suprir esta carência, acredita-se que usando um óleo, compatível com o processo, junto ao curtimento ter-se-á uma melhor retenção de umidade no interior do couro e assim, minimizará o efeito de secagem dos couros *wet blue*.

Para cada uma das amostras foram obtidas as curvas derivadas da perda de massa e as respectivas temperaturas máximas, conforme o a figura 20 exemplifica a seguir:

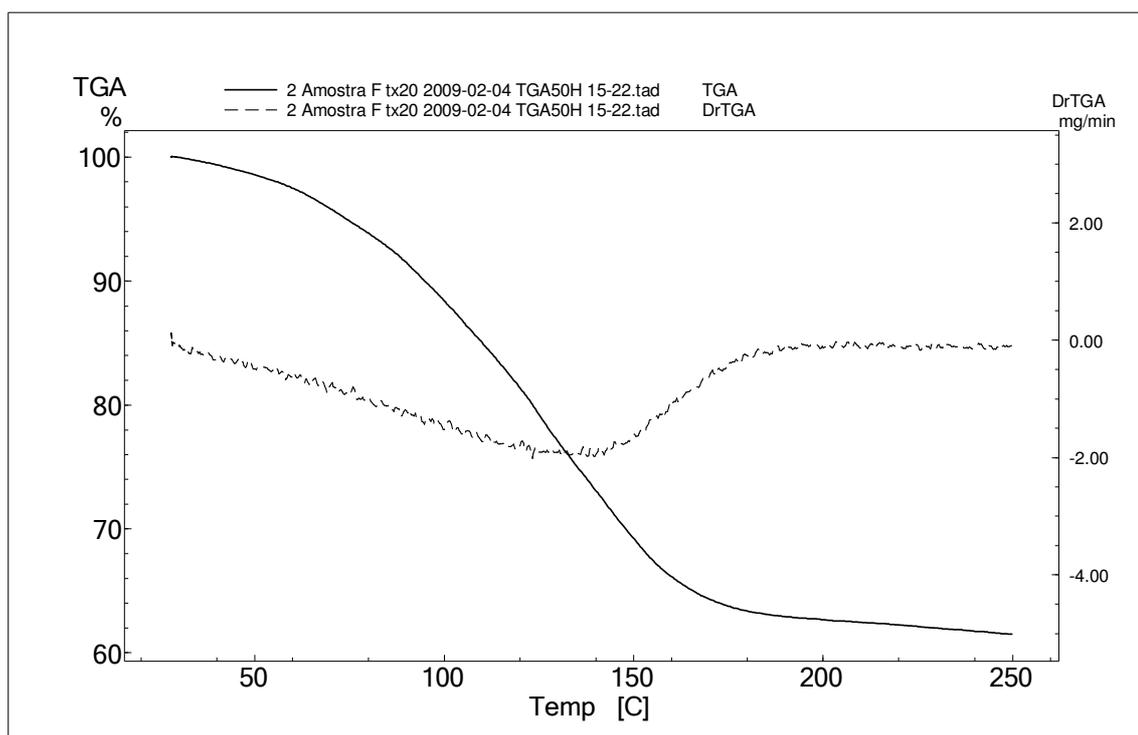


Figura 20: curva derivada da perda de massa

Pode-se também verificar que as temperaturas correspondentes ao máximo da derivada da curva de perda de massa são maiores para as amostras contendo óleo e cloreto de sódio (F e F1) indicando que na presença destes constituintes se faz necessário uma maior temperatura para se conseguir remover a água interior das amostras. Os dados de temperaturas máximas obtidas estão demonstrados na tabela 5:

Tabela 5: Temperaturas máximas e perda de massa para as amostras nos três ensaios com taxa de aquecimento de 20 °C/min.

Amostra	A		A1		F		F1	
	T Max(°C)	% perda de massa total						
Ensaio 1	119,4	20,58	127,8	23,18	129,1	24,96	140,4	25,58
Ensaio 2	126,9	21,58	118,8	19,91	126,9	21,58	130,5	23,31
Ensaio 3	117,8	18,94	118,7	20,01	137,1	24,60	131,9	23,61
Média	121,3	20,37	121,8	21,03	131,0	23,71	134,3	24,17
DESVIO	4,87	1,33	5,23	1,86	5,39	1,86	5,32	1,23

Também foi avaliado o desvio padrão das perdas de massa nas temperaturas máximas, para as triplicatas de cada amostra, conforme a tabela 5 pode mostrar. As amostras que apresentaram o maior desvio para as perdas de massa foram as amostras A1 e F.

Uma outra avaliação do comportamento da evaporação da água interna, presente nas amostras estudadas foi através da obtenção das temperaturas para 5% da perda de massa e para 20% da perda de massa total ao final do ensaio (250 °C), conforme mostrado na tabela 6:

Tabela 6: Temperaturas para perda de 5% da massa total, 20% da massa total e perda de massa, em % a 250 °C, para as amostras A, A1, F e F1 nos três ensaios, com taxa de aquecimento de 20 °C/min.

Amostra	A			A1			F			F1		
	T5%	T20%	%									
Ensaio1	69,6	117,7	34,51	70,4	119,3	34,15	71,8	117,7	39,57	76,3	125,9	38,33
Ensaio2	74,6	122,4	34,95	73,0	118,8	32,24	74,6	122,4	34,95	72,7	122,1	38,00
Ensaio3	72,1	120,3	32,67	70,1	118,3	32,15	75,5	125,6	38,87	74,1	123,4	39,66
Média	72,1	120,1	34,04	71,2	118,8	32,85	74,0	121,9	37,80	74,4	123,8	38,66
DESVIO	2,52	2,34	1,21	1,62	0,50	1,13	1,95	3,96	2,49	1,81	1,92	0,88

Conforme mostrado na tabela acima, as amostras F e F1, no geral apresentaram temperaturas maiores para as perdas de massa estipuladas de 5% e 20%. Isso indica um comportamento diferenciado para as amostras que continham cloreto de sódio e óleo em sua composição na fórmula de curtimento. Conforme citado anteriormente neste trabalho, este comportamento é previsível, pois o sal e o óleo exercem a função, entre outras tantas, de auxiliar na retenção de água no interior das fibras. Com isso, as temperaturas necessárias para retirar esta água do interior do couro devem ser maiores, pois, provavelmente, a água encontra-se de certa forma “protegida” ou “ligada” com os íons do sal e as micelas de óleo.

Segundo Bosch (2002), em experimentos realizados pelo autor, curvas de TGA similares a este trabalho foram obtidas com aquecimento até temperatura de 200 °C no qual se obteve um degrau entre as temperaturas de 60 e 120 °C. Este degrau foi resultante da perda de 15% de massa, referente à perda por evaporação de água.

Segundo Liu (2006) a adição de polietileno glicol, em conjunto com outros óleos, irá favorecer a retenção de umidade nos couros e evitar o ressecamento das peles. Contudo, estudos mostram que a taxa de absorção de óleos nos couros não é uma constante.

Segundo Hidemann (1993), óleos formulados com uma grande quantidade de agentes surfactantes não iônicos trazem couros com um comportamento hidrofílico alto. Peles deste tipo não são recomendadas para couros resistentes à água. Este tipo de couro tende a reter mais umidade durante o processo de secagem.

4.2. ESTUDO DA CINÉTICA DE PERDA DE ÁGUA

O tratamento cinético realizado baseou-se nos métodos de Ozawa e Kissinger como ferramentas para verificação do comportamento cinético dos fenômenos de secagem dos couros. Também foram obtidas as energias necessárias para ocorrer os primeiros 5% da perda de massa das amostras e os mesmos dados para 20% da perda de massa das amostras.

As perdas totais de massa para as amostras A e A1 tiveram resultados mais dispersos em relação às amostras contendo sal e óleo na composição do curtimento.

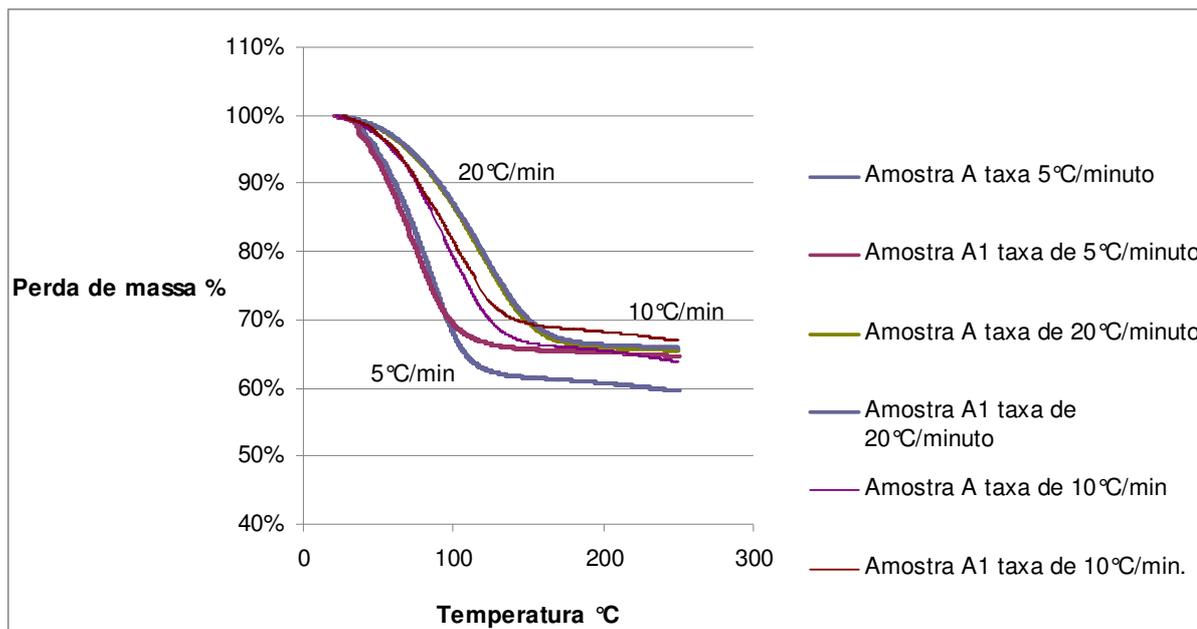


Figura 21: Comportamento de perda de massa das amostras A e A1 nas taxas de 5, 10 e 20°C/min.

Conforme o gráfico mostrado na figura 21 acima, se pode notar que os resultados de perda de massa variaram com as taxas de aquecimento para os couros que não contém sal e óleo no processo de curtimento.

No gráfico 22 nota-se que apesar de as taxas de aquecimento serem diferentes, o percentual final de perda de massa permaneceu o mesmo para as amostras F e F1 nas taxas de 5 e 20°C/min.

Para a taxa de 10°C/min. a perda de massa foi menor, como pode ser verificado também no gráfico mostrado na figura 22.

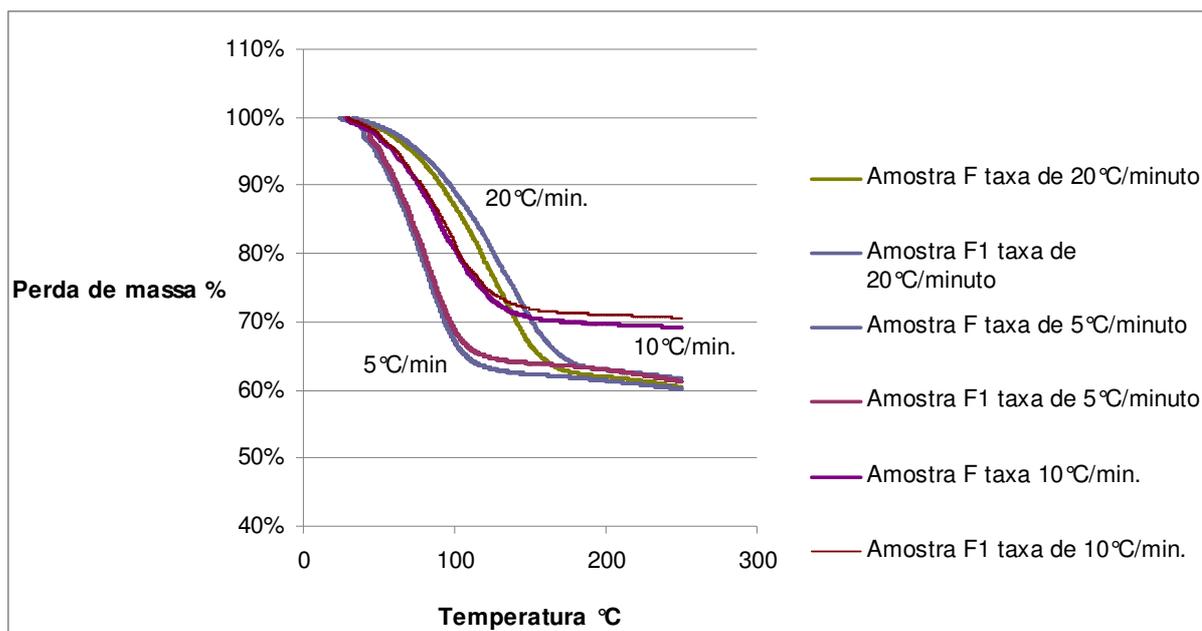


Figura 22: Comportamento da perda de massa das amostras F e F1 nas taxas de 5, 10 e 20 °C/min.

A temperatura média do intervalo de perda de massa foi medida para verificar o comportamento das amostras frente a variação das taxas de aquecimento. Conforme a tabela 7 abaixo, podemos ver que estas temperaturas médias são maiores para as amostras contendo sal e óleo. Salvo na taxa de aquecimento de 10 °C/min onde todas as amostras tiveram suas temperaturas bastante similares.

Tabela 7: Temperaturas médias no intervalo de perda de massa para as amostras A, A1, F e F1 nas taxas de aquecimento de 5, 10 e 20 °C/min.

Amostra	A	A1	F	F1
	Tméd (°C)	Tméd (°C)	Tméd (°C)	Tméd (°C)
Taxa 5°C/min	75,3	69,8	77,6	76,4
Taxa 10°C/min	100,1	97,8	99,5	98,3
Taxa 20°C/min	116,2	107,2	120,2	116,8

Na tabela 8 são mostrados os resultados das temperaturas obtidas nos ensaios das amostras às taxas de 5, 10 e 20 °C/min para 5% da perda de massa total e 20% da perda de massa total.

Tabela 8: Valores médios para as temperaturas referentes a 5% e 20% da perda de massa em diferentes taxas de aquecimento.

Amostra	T 5% (°C)	T 5% (K)	1/T 5%	T 20% (°C)	T 20% (K)	1/T 20%
Média valores A e A1 taxa de 5°C/min.	46,3	319,8	0,003127	76,7	350,2	0,002856
Média valores F e F1 taxa de 5°C/min.	50,1	323,6	0,00309	79,1	352,6	0,002836
Média valores A e A1 taxa de 10°C/min.	59,1	332,6	0,003007	101,8	375,3	0,002664
Média valores F e F1 taxa de 10°C/min.	61,0	334,5	0,002989	102,9	376,4	0,002657
Média valores A e A1 taxa de 20°C/min.	68,8	342,3	0,002921	119,8	393,3	0,002542
Média valores F e F1 taxa de 20°C/min.	72,8	346,3	0,002888	121,8	395,3	0,002530

Através da obtenção dos dados mostrados na tabela 8, foi possível gerar um gráfico pelo método de Ozawa. Este método permite verificar o comportamento cinético das amostras analisadas através de um gráfico do logaritmo da taxa de aquecimento (ϕ) em função do inverso da temperatura máxima.

Segundo Atkins (1999), a equação de Arrhenius, $k(T) = Ae^{-\frac{E}{RT}}$ (Eq. 1), sendo $k(T)$ é a função da temperatura, A é o fator pré-exponencial, E é a energia de ativação e R a constante universal dos gases, exprime muitas vezes o comportamento de determinada reação na forma de uma reta em um gráfico $\ln(\phi)$ versus $\frac{1}{T(K)}$. Através da inclinação desta reta, é possível a determinação da energia de ativação da reação estudada.

Tanto o método de Ozawa, quanto o método de Kissinger, baseiam-se nos parâmetros de Arrhenius para a modelagem da equação e obtenção dos resultados.

A taxa de aquecimento pode ser definida como $\phi = \frac{dT}{dt}$ (Eq.2), e pode ser relacionada à função de temperatura, $K(T)$, na equação de Arrhenius. Então substituindo o termo anterior na equação de Arrhenius teremos $\phi = Ae^{-\frac{E}{RT}}$ (Eq.3). Aplicando o logaritmo natural nesta equação, teremos $\ln\phi = \frac{Ea}{RT}$ (Eq.4).

Através da relação de Ozawa para Arrhenius constrói-se um gráfico de $\ln\phi$ em função do inverso da temperatura em Kelvin, $\frac{1}{T(K)}$, como citado anteriormente, e o resultado deste gráfico é uma reta cuja inclinação será igual à $-0,4567\frac{E}{R}$, sendo que E trata-se da energia de ativação e R trata-se da constante universal dos gases, segundo a equação abaixo.

$$\log\phi = -0.4567\frac{E}{RT} + \left(\log\frac{AE}{R} - \log g(\alpha) - 2.315 \right) \quad (\text{Eq.5})$$

O método de Kissinger relaciona o logaritmo natural da taxa de aquecimento com o quadrado das temperaturas máximas resultando na equação $\ln\frac{\phi}{T^2} = \frac{Ea}{RT}$, segundo a equação abaixo.

$$\ln\left(\frac{\phi}{T_{\text{máx}}^2}\right) = \left[\ln\left(\frac{AR}{E}\right) - \ln g(\alpha) \right] - \frac{E}{RT_{\text{máx}}} \quad (\text{Eq. 6})$$

No presente trabalho, optou-se por trabalhar, no método de Kissinger, com as temperaturas médias, em virtude das curvas derivadas apresentarem um pico bastante largo e pouco definido devido também a sensibilidade do software utilizado no experimento.

Com as inclinações obtidas através das equações das retas do gráfico mostrado na figura 23, pôde-se chegar às energias necessárias para remover os

primeiros 5% de massa da amostra e os valores de energia para remover 20% de massa de cada amostra.

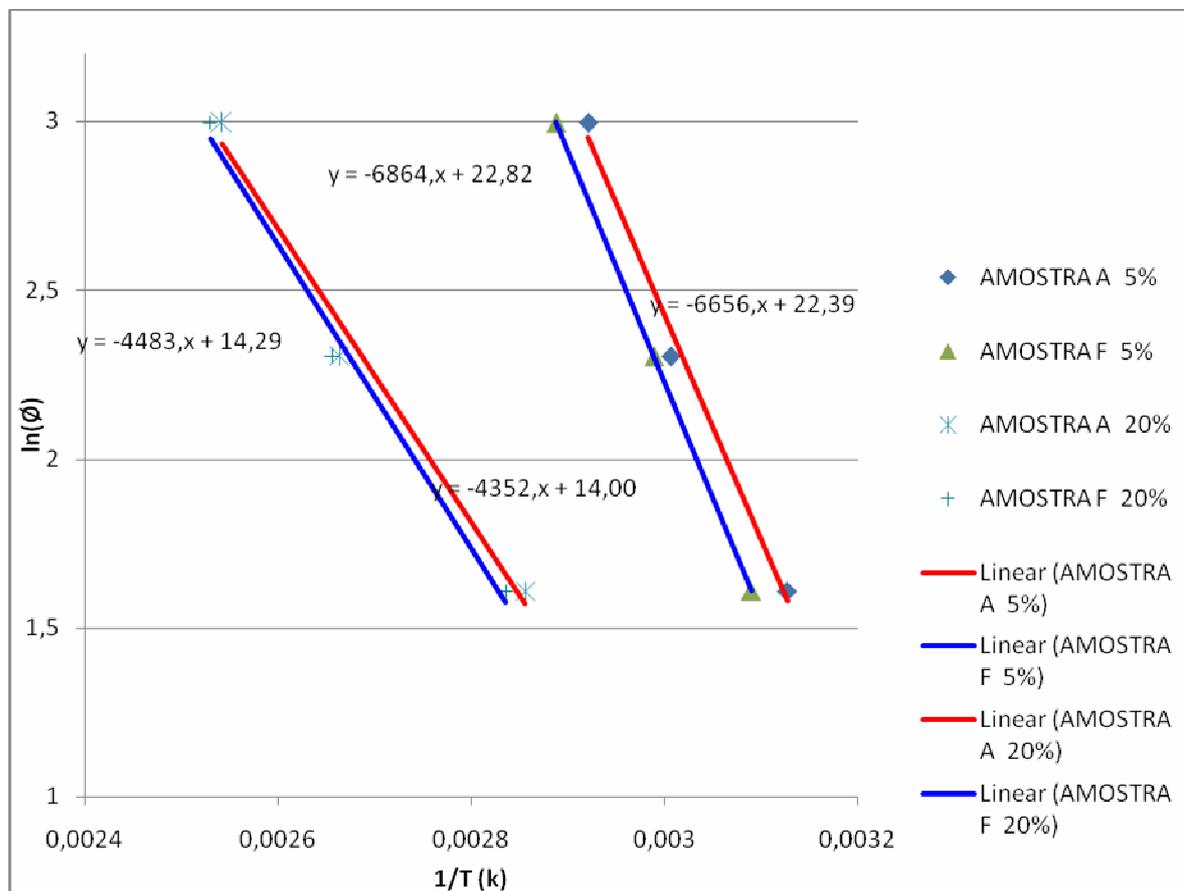


Figura 23: Gráfico de Ozawa para as temperaturas médias das amostras A, A1, F e F1 nas taxas de aquecimento de 5, 10 e 20°C/min.

Na equação da reta $y = ax + b$, nos é fornecido o valor da inclinação (termo

a). Realizando a operação matemática $a = -0,4567 \frac{E}{R}$, chegamos aos valores da tabela 9 abaixo, para as energias correspondentes para remover 5% e 20% de massa de cada amostra:

Tabela 9: Resultados obtidos para o cálculo das energias necessárias para provocar a perda de 5 e 20% da massa das amostras A, A1 F e F1.

% de perda de massa por amostra	Energia de ativação
Perda de 5% para as amostras A e A1	121,18 kJ/mol
Perda de 5% para as amostras F e F1	124,96 kJ/mol
Perda de 20% para as amostras A e A1	79,24 kJ/mol
Perda de 20% para as amostras F e F1	81,62 kJ/mol

Com estes resultados, podemos verificar que a presença de sal e óleo, nos couros curtidos ao cromo, dificulta a remoção da água presente no interior das fibras. É necessária uma maior energia para remover os primeiros 5% de massa do couro *wet blue* enxugado nas amostras F e F1.

Para a remoção de um total de 20% de massa dos couros enxugados, a energia necessária também é maior para os couros que contém sal e óleo na composição do curtimento (F e F1).

Segundo Atkins (1999), o valor da energia de ativação para a água livre é de 40,65 kJ/mol. Porém, devemos considerar aqui que a água encontra-se de certa forma ligada nas fibras dos couros. Com os resultados obtidos, pode-se ver que os couros que contém sal e óleo na composição do curtimento conseguem de certa forma "ligar" melhor as moléculas de água, sendo necessária uma maior energia para retirar estas moléculas do interior das fibras.

Segundo Heidemann (1993), a entalpia de evaporação da água, à 100°C, é de cerca de 40,75 kJ/mol de água. Esta entalpia aumenta com o decréscimo da temperatura. Para 50°C a entalpia atinge um valor próximo a 43,00 kJ/mol de água. E ao atingir a temperatura de 20°C o valor da entalpia de evaporação da água fica em torno de 44,16 kJ/mol de água.

Desta forma, ao se aquecer a amostra, com uma taxa constante de temperatura, os valores de entalpia tendem a ser mais baixos para as temperaturas mais altas, conforme citado anteriormente.

Assim, podemos notar que a energia é maior para o início da remoção da água, nos quais os valores foram bastante altos para perda de 5% da massa. Este valor mais alto de energia, no começo do processo de remoção de massa, pode ser explicado pelo fato de que, para iniciar o aquecimento e romper as barreiras de mistelas a energia utilizada é maior do que a energia envolvida para dar a continuidade do processo.

Por exemplo, para a taxa de 5°C/min, a temperatura para perda de 5% de massa é de 46,3°C para as amostras A e A1 (valores médios) e para a perda de 20% de massa, a temperatura é de 76,7°C/min para as mesmas amostras (valores médios), conforme mostrado na tabela 8. A energia é obtida através de relação matemática com o inverso da temperatura. Assim, como citado anteriormente, quanto menor for a temperatura, maior a energia envolvida.

É importante lembrar que, a referência dos 5% iniciais da perda de massa é necessária uma vez que o objetivo aqui é verificar quão mais difícil é iniciar-se o processo de secagem do couro *wet blue* que contém sal e óleo. Tendo em vista que o desejo é de que não haja perda de umidade do couro neste estado, sendo o ideal que o couro *wet blue* não perca nada de umidade até sua utilização no recurtimento.

Então, no início do processo de perda de umidade (5% iniciais) é possível verificar se o couro tratado conjuntamente com sal e óleo, atinge o objetivo de reter mais umidade. Se a água contida em um couro com a presença de sal e óleo, seja ela superficial ou interfibrilar, sai com mais dificuldade do que um couro sem a adição destes produtos.

Conforme discutido anteriormente neste trabalho, nas páginas 42, 43 e 44, o óleo tende a dificultar a remoção da água presente nos fibras dos couros, mediante formação de micelas e ligações com as proteínas.

Com as temperaturas médias das triplicatas no intervalo de perda de massa para as amostras A, A1, F e F1 nas taxas de aquecimento de 5, 10 e 20°C/min. (tabela 7), montou-se a tabela 10 na qual se relacionam estas temperaturas para os intervalos de perda de massa nas taxas de 5, 10 e 20°C/min. com o inverso das temperaturas em Kelvin.

Tabela 10: Valores médios das temperaturas médias dos intervalos de perda de massa para as amostras A, A1, F e F1 nas taxas de 5, 10 e 20°C/min.

Amostra	Taxa aquecimento (°C/min.)	Tméd. (°C)	Tméd. (K)	1/Tméd (K)
Valores médios para	5	72,6	345,7	0,00289274

as amostras A e A1				
Valores médios para as amostras F e F1	5	76,9	350,1	0,00285625
Valores médios para as amostras A e A1	10	98,9	372,1	0,00268748
Valores médios para as amostras F e F1	10	98,9	372,1	0,00268782
Valores médios para as amostras A e A1	20	111,7	384,8	0,00259911
Valores médios para as amostras F e F1	20	118,5	391,6	0,00255341

Com os dados da tabela 10 se construiu o gráfico de Kissinger para o conjunto de valores médios da amostra A e A1 nas taxas de 5, 10 e 20 °C/min., conforme a figura 24:

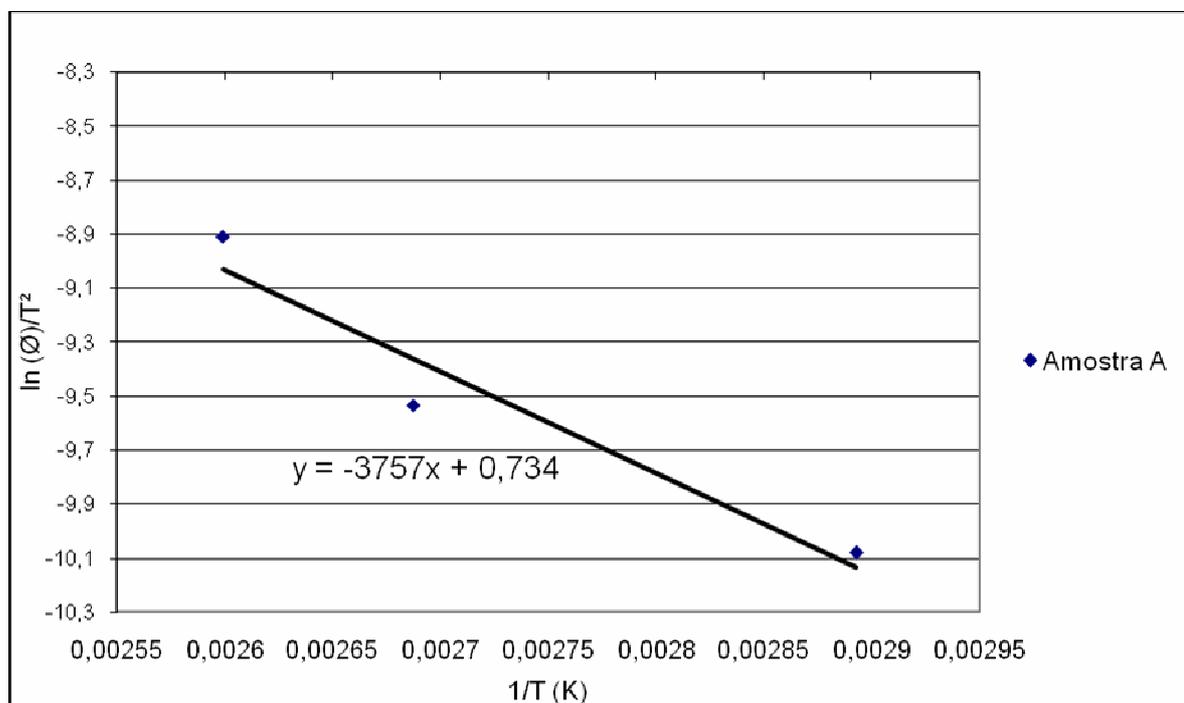


Figura 24: Gráfico de Kissinger para os valores de temperaturas médias no intervalo de perda de massa das amostras A e A1 nas taxas de aquecimento de 5, 10 e 20 °C/min.

De semelhante modo, utilizou-se o conjunto de valores médios para as amostras F e F1 nas taxas de 5, 10 e 20 °C/min. e construiu-se o gráfico mostrado na figura 25:

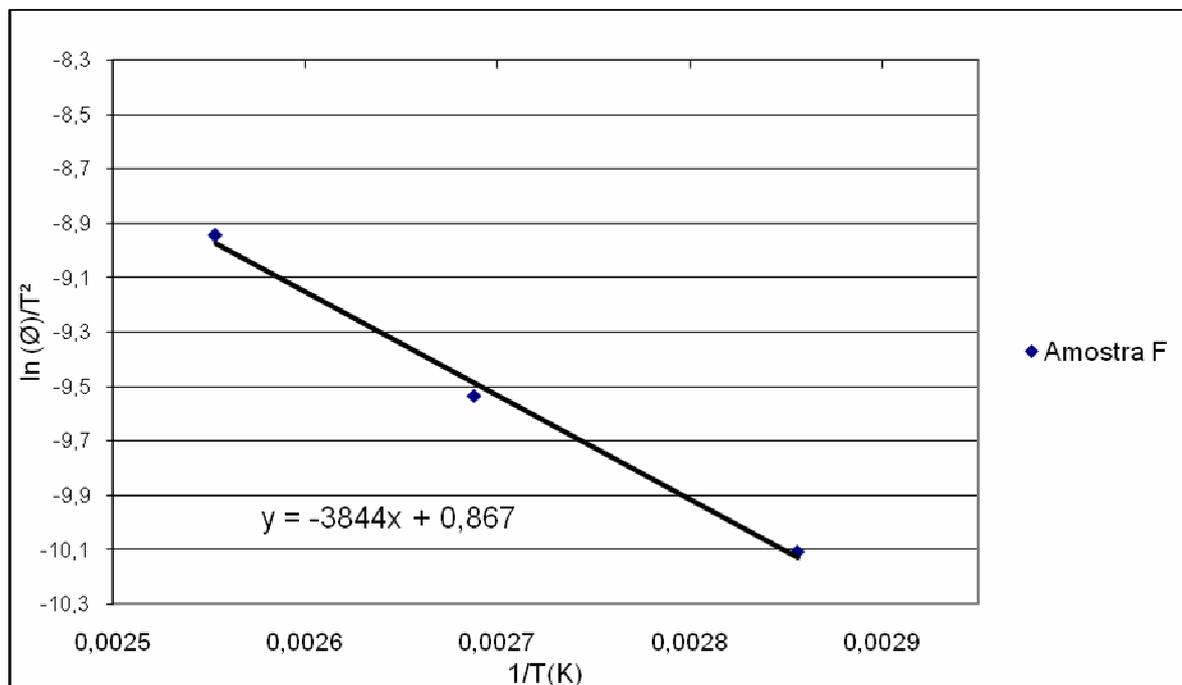


Figura 25: Gráfico de Kissinger para os valores de temperaturas médias no intervalo de perda de massa das amostras F e F1 nas taxas de aquecimento de 5, 10 e 20 °C/min.

Com as equações das retas obtidas do gráfico, foi possível calcular a energia envolvida referente ao valor da temperatura média para o intervalo de perda de massa das amostras nas três taxas testadas.

A equação da reta $y = ax + b$ nos fornece o valor da inclinação (termo a).

Realizando a operação matemática $a = -\frac{E}{R}$, chegamos aos valores da tabela 11 abaixo, para as energias correspondentes as temperaturas médias no intervalo de perda de massa para as amostras testadas:

Tabela 11: Valores de energia para as temperaturas médias no intervalo de perda de massa das amostras testadas nas taxas de 5, 10 e 20 °C/min.

Amostras	Energia de ativação
Média das amostras A e A1	31,24 KJ/mol
Média das amostras F e F1	32,00 KJ/mol

Da mesma forma que o método de Ozawa, o método de Kissinger demonstrou que é necessária maior energia para remoção de água das amostras F e F1.

Comparando-se os resultados cinéticos, segundo os tratamentos de Ozawa e Kissinger, observa-se que estes métodos não levam a conclusões equivalentes. Considerando o dado da literatura para a energia de vaporização da água livre, que é 40,65 KJ/mol, conclui-se que o método de Kissinger não é adequado ao tratamento dos sistemas investigados neste trabalho.

CONSIDERAÇÕES FINAIS

O presente trabalho revelou que as amostras dos couros curtidos ao cromo, com o processo compacto, no qual juntamente na etapa de curtimento foi ofertado um percentual de sal e óleo a base de álcool graxo, apresentaram uma retenção de umidade maior em relação aos couros curtidos pelo mesmo sistema, porém, sem a presença de sal e óleo.

Através do estudo cinético das temperaturas médias nos intervalos de perda de massa de cada uma das amostras, foi possível determinar que a energia envolvida para remoção da água no interior das fibras dos couros, curtidos no sistema compacto e com a presença de sal e óleo a base de álcool graxo, foi maior em relação às amostras curtidas no mesmo sistema, porém, sem a presença de sal e óleo.

Também foi possível detectar que, uma maior energia é necessária para a remoção dos primeiros 5% de massa das amostras testadas, tanto com a presença de sal e óleo como sem a presença destes. Porém, como citado anteriormente, a energia é sempre maior quando se tem na composição do curtimento a ação do cloreto de sódio e de um óleo a base de álcool graxo.

A água é mais facilmente removida nos couros sem a presença de sal e óleo, o que pode acarretar num ressecamento mais rápido das peles quando estocadas e/ou transportadas de forma não conveniente.

Dentre os métodos cinéticos empregados, o de Ozawa foi mais adequado à investigação proposta neste trabalho.

SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS

O desenvolvimento deste trabalho atingiu aos objetivos propostos, porém, a discussão realizada sobre este tema, proporcionou novas frentes de trabalho que vem a ser interessantes para o prosseguimento da pesquisa:

- Realizar novas análises térmicas variando a oferta de sal e a oferta de óleo, buscando separar os efeitos que cada produto proporciona no couro, a fim de entender melhor o comportamento da perda de massa resultante da ação de cada produto em separado, sendo assim possível entender se a perda de massa que está ocorrendo é devida saída de água ou de algum outro produto.
- Trabalhar com taxas menores de aquecimento visando proporcionar um melhor efeito cinético da perda de massa, uma vez que a taxas menores, os efeitos cinéticos acontecem de forma mais definida.
- Avaliar o efeito cinético em percentuais maiores que 5 e 20% de perda de massa, buscando entender a cinética da perda da água que está intimamente ligada a proteína do couro. Sugere-se trabalhar com as temperaturas equivalentes a perda de 25% da massa ou até mais, visando o final do processo de secagem.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

ADEZT Adzet.J.M., **Química Técnica de Teneria**, Igualada, 1965

ARAÚJO, Adriano A. de Souza, et al. **Determinação dos teores de umidade e cinzas de amostras comerciais de guaraná utilizando métodos convencionais e análise térmica**. Revista Brasileira de Ciências Farmacêuticas vol. 42, n. 2, abr./jun., 2006

ATKINS, P.W. **Físico-Química**. Vol 3. 6ªed. LTC. Rio de Janeiro. 1999. p.159.

_____ **Físico-Química**. Vol 1. 6ªed. LTC. Rio de Janeiro. 1999. p.252.

BIENKIEWICZ, Krysztof. **Physical Chemistry of Leather Making**. Robert E. Krieger Publishing. Malabar. Florida. 1983. 541 p.

BORBA, S.A.L, Peres,R.M., Weber,J.C., **XXII Congresso da IULTCS**, Vol.1, 55, 1993.

BOSCH, Teresa, et al. **Collagen Thermal Transitions In Chrome Leather – Thermogravimetry and Differential Scanning Calorimetry**. JALCA, Vol. 97, nº 11, Novembro 2002. P.441-450.

FAVA, F. et al. **Processo compacto de preparação de peles caleiradas para o curtimento: substituição da desengalagem e do píquel por processo compacto de condicionamento** – Trabalho apresentado no XVII Encontro Nacional da ABQTIC, 2005.

FLORES, A. **Efeitos da utilização de sal de cromo e poliacrilato no recurtimento de couros curtidos ao cromo**. Porto Alegre:1998. 133 p. Dissertação (Mestrado em Engenharia Química) – Departamento de Engenharia Química, UFRGS, 1998.

GERMANN, Heinz-Peter, **The Development of Tanning In The Next 25 years As Influenced By Legislation**. World Leather, vol. 12, nº 7, 1999.

GONÇALVES, Edinea. **Efeito de diferentes curtentes sobre as propriedades de couros isentos de cromo**. Dissertação de Mestrado. Mestrado em Qualidade Ambiental, Centro Universitário Feevale, Novo Hamburgo. 2007. 111 p.

HEIDEMANN, E., **Fundamentals of Leather Manufacture**, Darmstadt, 1993. 647 p.

HOINACKI, E., Moreira, M.V., Kiefer, C.G. **Manual Básico de Processamento do Couro**. Senai/RS, Porto Alegre, 1994. 402 p.

HOINACKI, E. **Peles e Couros**. 2ª Edição, Senai/RS, Porto Alegre, 1989

LIU, Cheng – Kung, LATONA, Nicholas P. **Lubrication of Leather with Mixtures of Polyethylene Glycol and Oil**. JALCA, vol. 101, nº 4, April 2006.

MERLINI, Claudia. **Influência da Forma de Adição de Engraxantes nas Propriedades de Couros para Estofamento**. Trabalho de Conclusão de Curso de Bacharelado em Engenharia Industrial Química – Habilitação em Desenvolvimento de Matérias Primas. Centro Universitário Feevale, Novo Hamburgo. 2008. 139 p.

OZAWA, T. **Thermal Analysis - Review and Prospect**. Thermochemica Acta. Vol. 355. 2000. P. 35-42.

PRODANOV, Cleber C. **Manual de metodologia científica**. 3.ed. Novo Hamburgo, RS: Feevale, 2006.

RIEGEL, Izabel et al. **Análise Termogravimétrica da Pirólise da Acácia Negra (Acacia mearnsii de Wild) Cultivada no Rio Grande do Sul, Brasil**. Revista Árvore, Viçosa, MG. Vol 32, nº3, p 533-543, 2008.

SHARPHOUSE, J. H. **Leather Technician's Handbook. Leather Producer's Association**. Buckland Press Ltd. London. 1971. 575 p.

THOMAS, J. K. **Chemical Reviews**. Vol 80, nº4. 1980. Indiana. EUA. P. 284-299

THORSTENSEN, T. C. **Practical Leather Technology**, 2ª ed. Krieger Huntington. 1976. 272 p.

WESLAGER, T. H. **The Use of Electrolytically-stable Fatliquors in the Pickle to Improve Leather Quality**. JALCA, vol. 85, nº3, Março 1990. P. 72-77.

ANEXOS

ANEXO1 - CÂMARA DE VIDRO PARA ACONDICIONAMENTO DAS AMOSTRAS



ANEXO 2 - FICHA TÉCNICA DO PRODUTO USADO COMO AGENTE
HIDROSTÁTICO

ESKATAN GLN

Função

Amaciante e Reumectante Universal para todo tipo de couro,
inclusive Estofamento Automotivo.

Propriedades**No Curtimento (Adição no Piquel junto ao sal)**

Bons valores de **Fogging**;

Melhora a elasticidade da flor (Lastômetro), o Rasgamento e a maciez do Wet-Blue;

Oferece abertura aos couros, conferindo maior Rendimento;

A graxa natural é melhor distribuída, impedindo as manchas de graxa e formação de sabões de cromo na flor;

O couro curtido apresenta coloração mais clara e uniforme no lote;

Melhor efeito ao enxugar os couros, proporcionando desta maneira maior durabilidade dos feltros da máquina de enxugar;

Rebaixação mais suave e produtiva;

Menos aparação nas etapas posteriores ao rebaixe e pré-acabamento;

Produto adicionado sem diluir apresenta característica deslizante, evitando atrito entre as peles (flor nubucada).

No Recurtimento / Tingimento

Reumectante para Wet-Blue e Crust;

Estável a eletrólitos;

Tingimentos mais uniformes;

Estabiliza engraxes;

Maior maciez aos couros;

Melhora as resistências ao rasgamento;

Bom brilho em acamurçados sem ocasionar o brilho graxoso (“emplastamento”);

Boa solidez à luz e calor;

Características Químicas Derivados de alquilsulfatos e hidrocarbonetos alifáticos de alto peso molecular e fosfolipídios..

Aspecto: Líquido leitoso – Bege claro.

Natureza Iônica: Aniônico.

pH: Solução 10%: aproxim. 6,0-8,0.

Solubilidade: Pode ser adicionado aos banhos (píquel, lavagem wb, recromagem, etc.) sem diluir ou diluído em água em qualquer proporção.

Dados Técnicos

Estabilidade: Resistente aos eletrólitos nas condições usuais no processamento de couros.

Armazenamento: Aproximadamente 1 ano em embalagem fechada ao abrigo de sol e temperatura entre 0oC e 40oC. Em caso de congelamento aquecer o produto entre 15oC e 25oC e agitar intensamente a totalidade do conteúdo do recipiente.

Nota: O produto ESKATAN GLN é um produto emulsionado e pode apresentar, como tal, variações em sua consistência e cor. Para tanto, as propriedades técnicas de aplicação do produto não são alteradas.

Aplicação: O tipo de couro a ser processado determina a quantidade a ser aplicada

Indicações de Uso:

Porcentagem sobre peso tripa:

Píquel (junto ao sal): 0,3-0,6%

Curtimento: 0,3-0,6%

Porcentagem sobre peso rebaixado:

Remolho e lavagem de Wet Blue: 0,3-1,0%

Recromagem: 0,3-1,0%

Neutralização: 1,0-2,0%

Tingimento: 1,0-2,0%

Engraxe: Automotivo: 0,5-1,0%

Estofamento Móveis: 2,0-4,0%

Semi cromo / Calçado: 0,5-1,0%

Napa bota: 0,5-1,5%

Motoqueiro: 1,0-3,0%

Vestuário / Floter: 2,0-4,0%

Camurças: 2,0-4,0%

Couro Ovino / Suíno: 5,0-8,0%

Box / Vegetalizados: 0,3-0,6%

Couros secos: 5,0-8,0%

Boehme – A member of the Dystar Group

Fone: ++55 (00) 47 – 3353.9901

Fax Vendas: ++55 (00) 47 – 3353.9933

deptecnico@boehmepanamerica.com.br

This information and our technical advice - whether verbal, in writing or by way of trials - are given in good faith but without warranty, and this also applies where proprietary rights of third parties are involved. Our advice does not release you from the obligation to check its validity and to test our products as to their suitability for the intended processes and uses. The application, use and processing of our products and the products manufactured by you on the basis of our technical advice are beyond our control and, therefore, entirely your own responsibility. Our products are sold in accordance with our General Conditions of Sale and Delivery.