



# LEATHER TEC NEWS

Abril de 2018

## Nesta edição:

- A Importância da Dureza da Água no Processo de Engorduramento

- Processos Compactos

- Solidez à Luz de Artigos em Pele ditos " Naturais " – Nubucks, Anilinas, ...

## A Importância da Dureza da Água no Processo de Engorduramento

A dureza da água é de suma importância para uma gama de tecnologias, particularmente onde são produzidas emulsões aquosas. Os sais presentes nas águas duras afetam a estabilidade das emulsões utilizadas nos processos de produção. Além disto, a dureza da água influencia variações de pH, uma variável importante no tratamento do couro.

A água desempenha um papel fundamental no processamento de couro. É o principal solvente, muitas vezes único, utilizado no processo. Além disso, deve permanecer no couro para garantir algumas propriedades, nomeadamente no que respeita às resistências físico-mecânicas.

O desenvolvimento da maciez do couro inicia-se logo nos processos de ribeira, com o entumescimento químico das fibras de colagénio. Também o tipo de curtume a que a pele é sujeita tem grande importância, deixando a estrutura fibrosa mais ou menos compacta e flexível. Não obstante, a etapa processual de maior importância neste capítulo é o engorduramento, que permite a lubrificação das fibras, revestindo-as com compostos que minimi-

zam o atrito interno. Para obter o amaciamento adequado da pele, devem ser usadas emulsões de engorduramento de tamanho pequeno de partícula. Em função da composição da emulsão de engorduramento e das condições processuais empregues (tempo, temperatura, pH, etc.), o couro adquire determinado nível de maciez, elasticidade e flexibilidade.

O estudo que aqui se apresenta avalia a influência da dureza da água de processo no engorduramento do couro. A primeira etapa do estudo foi destinada a determinar o efeito da dureza da água e da concentração de cloreto e ferro nesta, sobre as propriedades das emulsões de engorduramento – tamanho de partícula e estabilidade. Os couros foram então engordurados com emulsões usando água de diferentes durezas, teores de cloreto e de ferro. Os banhos usados após o engorduramento foram avaliados e os couros resultantes foram testados.

Foi determinado o tamanho médio de partícula de emulsões de gordura para diferentes temperaturas (20°C e 60°C) e diferentes durezas da água. A 20°C, o

*“... Uma baixa dureza promove a proteção do meio ambiente ... e melhora as propriedades do couro (maciez)...”*

tamanho médio da partícula para água mole contendo cloretos e ferro é de  $7,66 \times 10^{-6}$  m, enquanto que para água muito dura é de  $157 \times 10^{-6}$  m. Observou-se que a emulsão preparada a uma temperatura mais alta ( $60^{\circ}\text{C}$ ) e à base de água mole exibe o tamanho médio de partícula de  $44 \times 10^{-6}$  m. A emulsão à base de água dura apresenta um tamanho de partícula de  $265 \times 10^{-6}$  m. De acordo com outros autores, emulsões com tamanho médio de partícula abaixo de  $100 \times 10^{-6}$  m penetram melhor na estrutura da pele.

As emulsões produzidas nas duas temperaturas diferentes ( $20$  e  $60^{\circ}\text{C}$ ) com água destilada (livre de magnésio, cálcio e compostos de ferro) apresentam tamanhos médios de partícula menores. Em resumo, uma maior temperatura e maior presença de magnésio, cálcio e ferro fazem com que o tamanho médio das partículas aumente.

Foram efetuados testes de aplicação das diferentes emulsões sobre wet-blue. Na fase de engorduramento, foi utilizada 10% de gordura (calculada sobre a massa de pele rebaixada). Verificou-se maior dificuldade de penetração da gordura na pele, sendo descarregada no efluente, quando a água usada é de elevada dureza. Para a mesma composição de engorduramento, usando água destilada, o resultado foi completamente diferente, verificando-se a penetração desta gordura na pele.

Efetuada uma avaliação organolética, verifica-se uma maior macieza das peles resultantes dos processos em que a água é menos dura.

Efetuada a determinação do teor de gordura na pele, por extração Soxhlet com éter de petróleo, verificou-se um teor de gordura na pele bastante superior quando a emulsão é feita em água destilada (6,6%), se comparado com o obtido em emulsão feita com água dura (3,3%).

Assim sendo, pode-se concluir que a dureza da água (incluindo a presença de cloretos e compostos de ferro) usada no engorduramento da pele tem um impacto considerável. Uma baixa dureza promove a proteção do meio ambiente (as águas residuais do processo de engorduramento do couro são menos poluídas) e melhora as propriedades do couro (maciez). Também ajuda a reduzir as quantidades de agentes de engorduramento necessárias. Portanto, deve-se medir a dureza da água e, possivelmente, suavizá-la antes da operação de engorduramento.

Fonte: Journal of the Society of Leather Technologists and Chemists – Novembro-Dezembro/2017 – Pág. 296 a 302

## Processos Compactos

Os processos compactos permitem executar o recurtume com tempos de operação e consumos de água e produtos químicos bem inferiores ao que acontece nos processos tradicionais. A isto está muitas vezes associada uma considerável redução do consumo de produtos químicos, dada a baixa relação de banho que ocorre neste tipo de processamento dito compacto.

Os processos de recurtume / engorduramento / tingimento envolvem habitualmente o tratamento das peles curtidas em 7 a 10 banhos diferentes, incluindo lavagens. Os processos compactos envolvem a realização de 3 a 4 banhos.

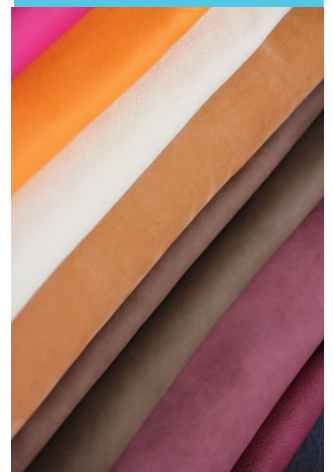
Os princípios associados aos processos compactos são os seguintes:

- Baixas relações de banho ( b banhos curtos ).
- Neutralizações atravessadas, com auxílio de sequestrantes, tais como polifosfatos de sódio.
- Realização de tingimento, recurtume e engorduramento no mesmo banho, utilizando produtos de elevada estabilidade aos eletrólitos, assim como dispersantes e tensioativos, para facilitar a rápida penetração dos produtos ao longo da espessura da pele e a homogeneidade do tratamento, evitando a formação de manchas.
- No caso de se processarem peles finas ( pele pequena ou artigos em pele de bovino com espessuras inferiores a 1,4 mm ), é conveniente a adição de um deslizante, para evitar que as peles se enrolem, dado a baixa relação de banho existente.
- Ter em atenção a compatibilidade dos produtos utilizados. Não colocar no mesmo banho produtos aniónicos e catiónicos!

Comparando os processos ( compactos e padrão ), existe um ligeiro prejuízo na carga poluente dos efluentes dos processos compactos quando comparados com o processo padrão. Isto está naturalmente associado ao facto de se dosear uma quantidade aproximadamente igual de produtos químicos em menos banhos, mais concentrados do que acontece no processo padrão.

No entanto, as características das peles obtidas por processos compactos, como toque e firmeza de flor, são semelhantes às do processo padrão.

*“... Os processos compactos permitem executar o recurtume com tempos de operação e consumos de água e produtos químicos bem inferiores ao que acontece nos processos tradicionais. .... ”*



*“ ... as peles obtidas por processos compactos cumprem os requisitos de qualidade normalmente exigidos. ... ”*

No que diz respeito às propriedades físico-mecânicas, nomeadamente a resistência da flor à extensão e a resistência ao rasgo, verifica-se que as peles obtidas por processos compactos cumprem os requisitos de qualidade normalmente exigidos.

Apresenta-se o seguinte exemplo de comparação entre um processo padrão e um processo compacto equivalente:

<b>Processo Padrão</b>	<b>Processo Compacto</b>
Consumo de energia elétrica	Consumo de energia elétrica
72,5 kWh / ton WB	62,5 kWh / ton WB
Consumo de energia térmica	Consumo de energia térmica
360.000 kcal / ton WB	115.000 kcal / ton WB
Consumo de água	Consumo de água
18 m <sup>3</sup> / ton WB	8 m <sup>3</sup> / ton WB

### **Solidez à Luz de Artigos em Pele ditos “Naturais”**

**– Nubucks, Anilinas, ...**

Antigamente o corante era visto pelos curtidores como um produto químico com o objetivo de dar cor à pele, sendo o seu custo o fator principal na escolha do corante a utilizar, sem se ter em conta as suas propriedades químicas.

Nos dias de hoje, o mercado é muito exigente, sendo habitualmente uma encomenda de determinado artigo em pele acompanhada por uma complexa lista de requisitos. Entre estes, encontram-se os valores de solidez da cor, em particular a solidez à luz. Vários fatores concorrem para a obtenção de uma boa resistência da cor à exposição à luz. Um fator fundamental é a escolha do corante. Sendo assim, do ponto de vista da empresa de curtumes, os valores de solidez de um corante são hoje tão importantes como o seu custo.

A solidez à luz de um corante encontra-se diretamente relacionada com o seu grupo cromóforo – conjunto de átomos de uma molécula responsáveis pela sua cor. Existem diversos grupos cromóforos, sendo o mais importante no setor de curtumes o grupo azóico, ou azo.

A degradação do tingimento pela ação da luz, depende não apenas do corante utilizado, mas também dos produtos químicos usados nas operações de curtume, recurtume, engorduramento, etc. O processo de degradação do corante ocorre quando a luz fornece energia à pele, energia que faz com que as moléculas dos produtos químicos que a pele contém passem de um estado estacionário ou estável a um estado excitado ou instável. A partir deste estado excitado surgem reações fotoquímicas que provocam a destruição das moléculas.

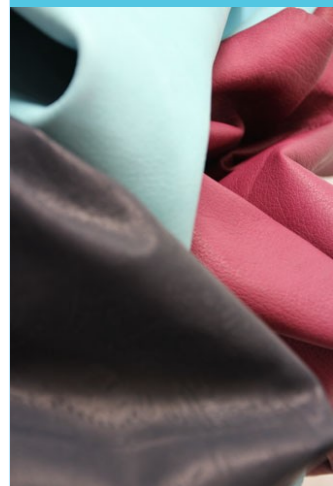
Artigos em pele como nubucks, camurças, nappas anilina, etc. são muito sensíveis à degradação do tingimento por ação da luz, dado que não possuem suficiente acabamento, que permita a proteção da flor contra a radiação UV. Este constrangimento processual e a elevada e crescente exigência dos clientes em áreas como o calçado e a marroquinaria, levaram à realização de um completo estudo sobre este tema, que de seguida se apresenta.

O referido estudo foi composto essencialmente por duas fases:

- Desenvolvimento de um crust otimizado do ponto de vista da sua solidez à luz.
- Teste de corantes provenientes de várias gamas disponíveis no mercado – corantes de aplicação em foulon e corantes de acabamento.

#### Desenvolvimento de um *crust* otimizado do ponto de vista da sua solidez à luz

O *nubuck* é um tipo de artigo que não envolve a aplicação de composições de acabamento que permitam a proteção da flor contra a radiação UV. Este constrangimento processual em conjunto com a elevada e crescente exigência dos clientes deste sector, impulsionou a realização de trabalhos de I&D no sentido de ultrapassar as referidas limitações.



Foi assim desenvolvido um trabalho no sentido de aumentar a solidez à luz no tingimento com corantes ácidos em artigos nubuckados. Para tal, foi desenvolvida uma formulação base para produção de um crust que possa ser lixado e depois tingido, cuja solidez à luz de base seja já muito elevada. Para este efeito, foram selecionados produtos de neutralização, recurtume e engorduramento que, teoricamente, em conjunto, geram uma solidez à luz ótima.

Após numerosos ensaios, foi finalizado o desenvolvimento do crust otimizado quanto à solidez à luz. Embora o corante tenha importância fundamental na solidez à luz que se obtém, a base sobre a qual é efetuado o tingimento é muito importante, pois muitos dos produtos que se utilizam no recurtume e engorduramento, como os extratos vegetais, alguns taninos sintéticos e resinas de condensação com formaldeído, e certas gorduras de origem animal, pioram significativamente a solidez do artigo.

A caracterização do crust otimizado que se obteve é apresentada de seguida, incluindo o fator determinante, a solidez à luz.

Tabela 1 - Caracterização físico-mecânica de crust otimizado

Parâmetro / Unidades	Resultado
Resistência da flor à extensão – lastómetro Norma: ISO 3379:1976 Alongamento na rotura de flor / mm .....	8,7
Resistência ao rasgo – Baumman Norma: ISO 3377-2:2002 Carga de rotura / N .....	144
Resistência à tração e alongamento na rotura Norma: ISO 3376:2002 Alongamento máximo na rotura / % .....	62,7
Resistência à tração e alongamento na rotura Norma: ISO 3376:2002 Resistência à tração / N/mm <sup>2</sup> .....	17,4
Solidez à luz – lâmpada de Xénon Norma: ISO 105-B02 Solidez da cor / grau na escala de azuis .....	5-6

Os resultados obtidos foram muito satisfatórios, em particular o da solidez à luz, o objetivo deste trabalho.

Teste de corantes provenientes de várias gamas disponíveis no mercado – corantes de aplicação em foulon e corantes de acabamento

A outra componente do estudo da solidez à luz consistiu na criação de uma base de dados completa relativa à solidez à luz dos corantes disponibilizados no mercado pelos principais fornecedores – corantes de tingimento em foulon ( por esgotamento ) e de tingimento à pistola ( acabamento ). Assim, foram realizados 226 ensaios correspondentes a corantes de múltiplas gamas ( 106 com corantes de acabamento e 120 com corantes de foulon ). Foram testados corantes dos seguintes fornecedores: BASF; Indinor; SEICI; Clariant; TFL – Together for Leather; Colorantes Industriales; Stahl.

Após a determinação dos corantes com maior solidez à luz e com base no crust ótimo desenvolvido, utilizaram-se os referidos corantes para tingimento com obtenção de diferentes cores, tendo-se obtido os seguintes resultados no teste de solidez à luz:

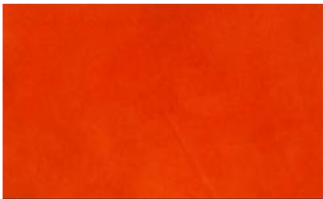



Tabela 2 – Solidez à luz das diferentes cores testadas

Cor	Solidez à luz ( Escala de azuis )
Violetas, azuis vivos, vermelhos vivos, escarlata, bege, verdes vivos, laranjas	Fraca ( entre 1 e 2/3 )
Castanhos-mel, verdes médios, amarelos	Média ( entre 3 e 4 )
Castanhos médios e escuros, cinzas escuros, azul marinho, preto	Média-alta ( entre 4/5 e 7 )

São apresentados de seguida alguns exemplos de cores obtidas com base no crust otimizado para obtenção de máxima solidez à luz.

*“ ... São apresentados de seguida alguns exemplos de cores obtidas com base no crust otimizado para obtenção de máxima solidez à luz.... ”*

**Tabela 3** - Cores obtidas com base no *crust* otimizado  
para obtenção de máxima solidez à luz

Cor	Fotografia	Solidez à luz ( grau na escala de azuis )
Laranja vivo ( corante reativo )		1
Vermelho vinho ( mistura de corantes ácidos )		2
Violeta ( corante ácido )		1
Castanho ( corante ácido )		5-6

*“ ... existem determinadas cores para as quais não é possível a obtenção de uma elevada solidez à luz, mesmo utilizando uma base de crust otimizada nesse sentido. ... ”*

No decurso dos resultados apresentados, verifica-se que, tendo em conta o estado de desenvolvimento tecnológico atual, existem determinadas cores para as quais não é possível a obtenção de uma elevada solidez à luz, mesmo utilizando uma base de crust otimizada nesse sentido. São estas cores:

- Violetas;
- Vermelhos vivos;
- Bege;
- Laranjas.
- Azuis vivos;
- Escarlate;
- Verdes vivos;

É possível uma solidez à luz muito boa (4/5 a 7) para as seguintes cores:

- Castanhos médios e escuros;
- Azul marinho;
- Cinzas escuros;
- Preto.