



# LEATHER TEC NEWS

Agosto de 2019

## Nesta edição:

- Síntese, caracterização e aplicação de novos poliuretanos aquosos de cor natural com base em taninos de Valonea

- Avaliação do Hidrolisado de Colagénio no Desempenho das Propriedades de Diferentes Couros Curtidos a Wet-White

- *Índia reduz as taxas de exportação sobre couros Wet-Blue*

- *Indústria Britânica do Couro em 2018*

## Síntese, caracterização e aplicação de novos poliuretanos aquosos de cor natural com base em taninos de Valonea

No Um novo poliuretano aquoso de coloração natural baseado em tanino de valonea foi sintetizado e caracterizado com sucesso. Um estudo estrutural do polímero por espectroscopia FTIR (Fourier Transform Infra Red) confirmou a incorporação de tanino de valonea na estrutura de base do PU (poliuretano). A dispersão do tanino de valonea e a homogeneidade da superfície das amostras de PU foram confirmadas por análise através de microscopia por varrimento de elétrons – SEM. A cromaticidade e a diferença de cor foram posteriormente verificadas bem como a intensidade de cor e uniformidade dos filmes tratados. Os resultados de análise termogravimétrica (TGA) indicaram que as amostras de PU sintetizadas exibiam uma temperatura de decomposição térmica melhorada. A análise do tamanho de partículas,

ensaios mecânicos e absorção de água das amostras de PU sintetizadas mostraram ainda o efeito de estrutura reticulada no segmento da cadeia molecular. Além disso, a solidez da cor e a resistência à flexão do revestimento de couro terminado com PU sintetizado foi melhor com a de mistura de taninos de valonea.

Fonte: Journal of the Society of Leather Technologies and Chemist – Março 2019 – Vol.103 p. 135 à 141



## Avaliação do Hidrolisado de Colagénio no Desempenho das Propriedades de Diferentes Couros Curtidos a Wet-White

*“...Os couros sem  
crómio têm  
vantagens ...”*

*“...produzir  
couros Wet-  
White ..”*

*“...mecânicas  
usando  
hidrolisados de  
colagénio ...no  
processo de  
curtume  
...”*

A curtimenta de peles é uma das mais antigas artes da humanidade, tornando a matéria-prima resistente à putrefação, calor e efeitos químicos. A curtimenta com sulfato básico de crómio é o processo comercialmente mais utilizado. A razão da versatilidade do método baseia-se na elevada estabilidade e nas características superiores da pele. Embora esta preferência seja sustentada pela estabilidade hidrotérmica, calor e luz e bom tingimento, alguns inconvenientes do método como a acumulação de metais pesados, parâmetros de descarga elevados em termos de cloretos, sulfatos, sólidos suspensos totais, crómio e outros sais metálicos são considerados os principais obstáculos para a sustentabilidade deste método versátil. Em particular, a quantidade de efluentes, a qualidade das lamas e a possibilidade de formação de compostos de crómio hexavalente em produtos e nos resíduos de lamas ao longo do tempo, têm direcionado a indústria para outras alternativas.

As rigorosas normas estabelecidas pelos regulamentos, bem como o profundo interesse pelas tecnologias limpas levou os curtidores a aumentar os seus esforços para desenvolver agentes de curtimenta livres de crómio. Os couros sem crómio têm vantagens, como a isenção de crómio nos efluentes, originando aparas recicláveis e produtos finais para aplicações agrícolas, sem risco de formação de Cr (VI), melhor classificação no pré-curtume e couros brilhantes de cor clara. Portanto mercados diferentes,

exigem que o fabrico de couro sem crómio tenha propriedades comparáveis às do couro curtido a crómio, como o toque, enchimento, suavidade e estabilidade hidrotérmica.

A curtimenta a Wet-White que consiste em sais de zircónio (IV) e alumínio (III) com alta durabilidade e resistência e, alternativas orgânicas que usam fosfónio, aldeídos e alguns taninos sintéticos, ambos os tipos com características mais eco friendly e biodegradáveis parecem ser a principal opção para a indústria. No entanto, propriedades como elevada estabilidade hidrotérmica, resistência à tração e espessura não podem ser alcançados por qualquer método de curtimenta único alternativo.

O objetivo deste estudo foi produzir couros Wet-White com melhores propriedades físicas e físico-mecânicas usando hidrolisados de colagénio com forte reatividade no processo de curtume combinado com diferentes curtimentas a Wet-White. Graças à capacidade de enchimento dos hidrolisados, procurou-se aumentar a suavidade e melhorar a biodegradabilidade, aumentando a componente orgânica.

O hidrolisado de colagénio é uma proteína estrutural de cadeia linear branca e transparente que tem propriedades atrativas como a biodegradabilidade, a fraca antigenicidade e a biocompatibilidade. A hidrólise do colagénio dos resíduos de couro não é apenas uma solução para a eliminação de resíduos

sólidos, mas também uma nova abordagem para utilizar colagénio. Os hidrolisados de colagénio têm tendência a complexar qualquer outro produto químico devido a ter grupos hidroxilo, carboxilo e amino reativos. Além disso, forças de interação entre cadeias peptídicas contendo ligações iónicas, ligações de hidrogénio, forças Van der Waals e ligações hidrofóbicas promove muitas ligações cruzadas entre o hidrolisado e outros complexos, tais como com o couro.

Os hidrolisados de colagénio obtidos por hidrólise enzimática da produção da gelatina foram usados e tais subprodutos foram destinados a gerar valor acrescentado para a reutilização no processo de curtimenta a Wet-White. Após avaliação das propriedades do hidrolisado de colagénio, concluiu-se que este aumenta a estabilidade térmica, formando ligações estáveis com o colagénio e é um bom agente de enchimento dependendo do teor de carbono orgânico e também funciona como um bom auxiliar de curtimenta por complexação com agentes de curtimenta Wet-White. As porções de colagénio hidrolisado solúvel em água foram adicionadas diretamente nos foulons e dissolvidas durante o processo. Os ensaios foram realizados em peles piqueladas.

O conhecimento do carácter das ligações entrecruzadas é de grande importância para a química dos curtumes. A formação de tais ligações diminui a solubilidade do colagénio, que aumenta a temperatura de contração e influencia muitas outras propriedades, tais como a espessura, a resistência à tração, a densidade aparente e o alongamento. Os resultados mostram o aumento da densida-

de aparente do couro com o aumento da quantidade de hidrolisado de colagénio no processo de curtume com diferentes agentes de curtimenta Wet-White. O menor valor de densidade dos couros foi observado no couro curtido com fosfónio que não contém hidrolisado de colagénio, enquanto o maior valor de densidade foi obtido em couros curtidos com alumínio contendo 7% de hidrolisado.

Quando os resultados da resistência à tração são examinados; os menores valores de resistência à tração dos couros foram obtidos nos couros curtidos com aldeídos e os maiores valores de resistência à tração foram obtidos nos couros curtidos com fosfónio. Como resultado da avaliação da resistência à tração, foi determinado que os hidrolisados de colagénio usados como auxiliares do curtume em diferentes couros curtidos não afetam significativamente os valores de resistência à tração.

Os resultados de alongamento mostraram que o uso de hidrolisado de colagénio no processo de curtume reduz a taxa de expansão do couro. A expansão da pele é um parâmetro que representa a firmeza da pele. O processo de curtimenta significa que, devido à fixação da proteína de colagénio, depois de completar o curtume, uma acentuada diminuição no alongamento é esperada que ocorra. Os resultados obtidos a partir de couro curtido mostram que uma diminuição no alongamento corresponde à quantidade de hidrolisado de colagénio oferecido. O menor valor de alongamento foi obtido em couros curtidos com aldeído que não continha hidrolisado de colagénio e o

*“...A hidrólise do colagénio dos resíduos de couro não é apenas uma solução para a eliminação de resíduos sólidos, mas também uma nova abordagem para utilizar colagénio ...”*

*“... a resistência dos diferentes couros curtidos aumentaram com a adição do hidrolisado de colagénio. ...”*

valor mais alto de alongamento foi obtido em couros curtidos com alumínio contendo 7% de hidrolisado de colagénio.

Quando os resultados da determinação do efeito dos hidrolisados de colagénio nos couros foram examinados; os menores aumentos de espessura dos couros foram obtidos nos couros curtidos e os valores mais altos de aumento de espessura foram obtidos em couros curtidos com fosfónio. A maior espessura foi encontrada em couros curtidos com fosfónio com 15% de hidrolisado de colagénio com um valor de 55,49%. Por outro lado, o maior efeito de enchimento foi determinado por sais de alumínio e 15% de hidrolisado com uma melhoria de 147,7%.

As amostras de couro com a menor temperatura de contração foram obtidos em couros curtidos com alumínio e amostras com maior estabilidade hidrotérmica foram retirados dos couros curtidos com fosfónio. A razão para esta situação pode ser explicada pelo poder dos agentes curtientes. Enquanto os sais de alumínio podem estabelecer apenas atração eletrostática com uma energia de ligação de menos de 40kj/mol, os sais de fosfónio podem ser capazes de formar fortes ligações covalentes entre grupos

amino de colagénio com alta energia de ligação. Quando os efeitos dos hidrolisados de colagénio na estabilidade hidrotermal foram examinados, verificou-se que 10% e 15% dos hidrolisados aumentaram a temperatura de contração dos couros. Entre as amostras, a temperatura de desnaturação (Td) mais alta foi observada em couros curtidos com fosfónio (76°C), seguido por aldeído (73,36°C), zircónio (72,91°C), e couros curtidos com alumínio (65,22°C).

Ou seja, os resultados mostram que a densidade, a temperatura de contração, a temperatura de desnaturação e a resistência dos diferentes couros curtidos aumentaram com a adição do hidrolisado de colagénio. As análises SEM mostram que as fibras de colagénio são dispersas após a curtimenta. Além disso, os hidrolisados de colagénio fazem com que as fibras se soltem, promovendo o enchimento do couro.

Fonte: Journal of the Society of Leather Technologists and Chemists – Maio-Junho/2019 – Vol. 103 – Pág. 129 a 134

## Índia reduz as taxas de exportação sobre couros Wet-Blue

O ministro Indiano das finanças Nirmala Sitharaman apresentou o primeiro orçamento do segundo governo do primeiro-ministro Narendra Modi em 5 de julho de 2019. Entre os principais anúncios foram concessões para startups e medidas para aumentar o investimento direto estrangeiro na Índia. O combustível e os metais preciosos como o ouro, por outro lado, ficarão mais caros para a população. Justificando estas medidas com um foco nas indústrias domésticas, o governo Modi 2.0 propôs aumentar ainda

mais os impostos alfandegários e os impostos especiais de consumo sobre a maioria das importações, enquanto diminui os impostos sobre as exportações, como a de couro. Os encargos do imposto de exportação sobre o couro curtido foram removidos. Couros e peles em bruto, couro, artigos curtidos e não curtidos de todos os tipos foram reduzidos de 60% para 40%.

Fonte: "LEATHERINSIDERS TEAM"

*"...Couros e peles em bruto, couro, artigos curtidos e não curtidos de todos os tipos foram reduzidos de 60% para 40% ..."*



## Indústria Britânica do Couro em 2018

A indústria de couro do Reino Unido é composta por produtores especializados e de ponta de couro para automóvel, estofos, gáspeas e sola de calçado, luvas, camurças de limpeza, couro equestre e couro em wet-blue.

De acordo com o último relatório da associação britânica da indústria de couro, 2018 foi um ano difícil para a indústria global do couro e o Reino Unido não foi exceção. No geral, as exportações totais, incluindo couros e peles em bruto, couro processado e acabado, caíram 14,9% em valor e 11,9% em volume, em comparação com 2017. A maior parte disso ocorreu devido à queda no valor das exportações de matéria-prima, que caíram 21,9%. Isto é comparável ao volume de exportações de matérias-primas, que caíram 12,8%. As quedas contrastantes em relação ao volume indicam claramente a forte tendência de queda nos preços globais de matérias-primas ao longo de 2018. Esse padrão foi inverso para couro semi processado, com quedas de 1,9% e 8,6% em valor e volume respetivamente. Dentro desta categoria, houve um aumento acentuado no valor e no volume das exportações de artigos semi processados em couro de bovinos, contrastando com quedas significativas nas exportações de artigos semi processados em couro de ovinos, caprinos e outras. Isso

sugere que a tendência pode ser devida a uma mudança na proporção das exportações de produtos incluídos nesta categoria, ou seja, wet-blue versus couro em crust, em vez de resistência à pressão negativa dos preços. As exportações de couro acabado (total) caíram 10% em valor, mas aumentaram 8,1% em volume, refletindo a queda nos preços do couro registada no resto do mundo. A exceção notável nessa categoria foram as exportações de couro de camurça de limpeza, que caíram 13,8% em valor e 21,6% em volume, sugerindo que, embora as vendas totais tenham caído, os preços foram mantidos ou melhorados. A associação afirmou que "para o mercado britânico especificamente, as incertezas em torno do Brexit terão, sem dúvida, um impacto em certos setores, mas seriam apenas uma das razões para os resultados negativos em comparação com 2017". Itália e China continuaram a ser os principais mercados de exportação de matérias-primas, representando 74,9% do total. As exportações para a Itália aumentaram 5,2% e as da China caíram mais de 6% em relação a 2017. A Turquia posicionou-se entre os cinco principais destinos de exportação, pois as exportações de pele de ovino aumentaram 91,3% e 127,6%, em valor e volume, respetivamente.

Fonte: "LEATHERINSIDERS TEAM" [6]

*"...o último relatório da associação britânica da indústria de couro, 2018 foi um ano difícil para a indústria global do couro e o Reino Unido não foi exceção...."*

Apartado 158 São Pedro ,2384-909 Alcanena

Telf: 249 889 190 | Fax: 249 889 199| Email: info@ctic.pt |

www.ctic.pt

Cofinanciado por:

