



Crómio (VI) no couro: causas, prevenção e avaliação

BÁRBARA MOREIRA BARROS

Julho de 2018

Crómio (VI) no couro: causas, prevenção e avaliação

Bárbara Moreira Barros

Julho de 2018

A large, light gray decorative graphic consisting of concentric circles and a central arrow pointing to the right, positioned behind the orientation text.

Orientação: Prof. António Ribeiro (ISEP - DEQ) | Eng.^a Sofia Dias (Dias Ruivo)

Agradecimentos

Primeiramente gostaria de agradecer a todas as pessoas que me possibilitaram a realização deste estágio curricular na empresa “Dias Ruivo – Curtumes e Produtos Industriais, Lda.” e assim, desenvolver a tese de mestrado.

Aos sócios Manuel Dias, Emília Dias e Maria Dias por me receberem e permitirem desenvolver o meu estudo na sua empresa.

Agradeço também à Dr.^a Ana Dias e à Engenheira Sofia Dias por toda a disponibilidade e auxílio prestado no decorrer de todo o estágio.

Gostaria de agradecer também a todos os colaboradores da Dias Ruivo, mas em especial à Yelda e ao Jorge pela permanente disponibilidade que sempre tiveram e pela forma como sempre me ajudaram no decorrer de todo o trabalho.

Um agradecimento especial ao Engenheiro Alfredo Crispim, pela ajuda excepcional, apoio e dedicação em todo este percurso.

Ao Filipe, por toda a paciência que sempre teve e por nunca me ter negado a sua ajuda, que foi imprescindível.

À Cris, à Elanice e ao Patrício pela ajuda e cooperação que tiveram comigo na recta final deste percurso.

Por último, mas não menos importante, agradeço à minha família e aos meus grandes amigos, por me terem acompanhado, apoiado em todas as etapas da minha vida e contribuído para todo o meu sucesso.

Resumo

O presente relatório traduz o trabalho realizado na empresa “Dias Ruivo – Curtumes e Produtos Industriais, Lda.” por forma à realização da tese de mestrado em Engenharia Química.

Esta dissertação teve como tema “Crómio (VI) no couro: causas, prevenção e avaliação” e, tal como o título sugere, os seus objectivos principais foram estudar as causas que levam ao aparecimento de crómio hexavalente na pele e as medidas a adoptar no processo produtivo para que tal não aconteça. Sendo o crómio hexavalente um agente tóxico e cancerígeno, é de enorme importância realizar este estudo.

Numa fase inicial procedeu-se à familiarização com as normas ISO 17075 – Determinação química do teor de Crómio (VI) no couro – Método colorimétrico e ISO 4684 – Determinação da matéria volátil em couro, ambas normalmente exigidas para a avaliação de crómio (VI) e absolutamente necessárias como suporte a este estudo. No sentido de verificar a credibilidade de todos os resultados obtidos, houve a necessidade de estudar a precisão do método colorimétrico, determinando-se assim a sua repetibilidade na gama de trabalho utilizada. Após essa análise, verificou-se então que o método é preciso e que todos os resultados obtidos são confiáveis.

Posteriormente, passou-se para uma fase exploratória, tendo-se realizado o controlo de qualidade de diversas matérias-primas, produtos intermédios e produtos acabados, adquiridos e produzidos pela empresa, a fim de verificar se as peles não continham crómio (VI) acima do valor legislado e também para adquirir experiência na sua determinação.

De seguida, iniciou-se o estudo de causas que levam ao aparecimento de crómio hexavalente no couro. Assim, estudaram-se diversos compostos (água oxigenada, amoníaco, gorduras e crómio como agente de recurtume) e realizou-se a secagem da pele a diferentes temperaturas (70, 80 e 90°C).

Por fim, estudaram-se diversos factores (lavagens à pele, utilização de ácido fórmico no final do processo, utilização de extractos vegetais, utilização de sulfito de sódio na etapa de neutralização e tempo de armazenamento das peles) para verificar quais as medidas a serem adoptadas no processo produtivo de couro para que o aparecimento de crómio (VI) não ocorra.

No final deste trabalho verificou-se que a água oxigenada e o amoníaco propiciam o aparecimento de crómio hexavalente na pele. Relativamente às medidas preventivas, constatou-se que todos os factores estudados tiveram influência positiva na prevenção/eliminação de crómio hexavalente na pele. Verificou-se também que o

extracto de tara surte um maior efeito na redução de crómio (VI) comparativamente ao extracto de mimosa, apesar de tanto um como outro serem bastante eficazes.

Palavras-chave: couro, crómio (VI), causas, prevenção.

Abstract

This report presents the work realized in “Dias Ruivo – Curtumes e Produtos Industriais, Lda.” to fulfill the requirements for the degree of Master of Chemical Engineering.

This thesis has “Chromium (VI) in leather: causes, prevention and evaluation” as the main subject. As the title suggests, the main objectives were to study the causes which leads the hexavalent chromium to appear in leather, also the measures adopted in the manufacturing process in a way which this compound does not form. The hexavalent chromium is toxic and carcinogenic, so it is from an extreme importance to study it in a field which it can easily develop.

In an initial phase, was made a familiarization with ISO 17075 - Chemical determination of Chromium (VI) content in leather - Colorimetric method and ISO 4684 - Determination of volatile matter in leather, both normally required for the evaluation of chromium (VI) and absolutely necessary to support this study. In order to verify the credibility of all the results obtained, it was necessary to study the precision of the colorimetric method, thus determining its repeatability in the range of work used. After this analysis, it was verified that the method is accurate and that all the results obtained are reliable.

Subsequently, an exploratory phase was carried out and quality control of various raw materials, intermediate products and finished products, purchased and produced by the company, was carried out to verify that the skins did not contain chromium (VI) above of the legislated value and to acquire experience in its determination.

After that, the study of the causes leading to the appearance of hexavalent chromium in leather was started. Thus, various compounds (hydrogen peroxide, ammonia, fats and chromium as retanning agent) were studied and the skin was dried at different temperatures (70, 80 and 90 °C).

Finally, several factors (skin washings, use of formic acid at the end of the process, use of plant extracts, use of sodium sulphite in the neutralization step and storage time of the skins) were studied to verify the actions to be adopted in the leather production process so that the appearance of chromium (VI) does not occur.

In the final phase of this work, it was verified that hydrogen peroxide and ammoniac provide the appearance of hexavalent chromium in leather. Relatively to the preventive measures, it was noted that all the studied factors had a positive influence in prevention/elimination of the hexavalent chromium in leather. Also was noted that the tara

extract have a greater effect in the reduction of chromium (VI) in comparison with the mimosa extract, therefore they are both effectives.

Keywords: leather, chromium (VI), causes, prevention.

Índice Geral

1. INTRODUÇÃO	2
1.1. ENQUADRAMENTO	2
1.2. OBJECTIVOS	2
1.3. APRESENTAÇÃO DA EMPRESA	2
1.4. ORGANIZAÇÃO DA DISSERTAÇÃO	4
2. ESTADO DA ARTE	6
2.1. INDÚSTRIA DE CURTUMES	6
2.1.1. <i>Indústria de curtumes em Portugal</i>	7
2.2. A PELE COMO MATÉRIA-PRIMA.....	7
2.2.1. <i>Estrutura</i>	7
2.2.2. <i>Proteínas</i>	8
2.2.3. <i>Composição</i>	9
2.3. PROCESSO DA INDÚSTRIA DE CURTUMES	10
2.3.1. <i>Ribeira</i>	10
2.3.2. <i>Curtume</i>	11
2.3.3. <i>Tinturaria</i>	12
2.3.4. <i>Acabamento</i>	13
2.3.5. <i>Tipos de curtume</i>	17
2.3.5.1. Curtume vegetal	17
2.3.5.2. Curtume mineral.....	17
2.3.5.3. Curtume sintético	19
2.4. IMPACTO AMBIENTAL DA INDÚSTRIA DE CURTUMES	19
2.4.1. <i>Efluentes líquidos</i>	20
2.4.2. <i>Efluentes gasosos</i>	21
2.4.3. <i>Resíduos sólidos</i>	21
2.4.4. <i>Tratamento dos efluentes</i>	22
2.4.5. <i>Minimização do impacto ambiental</i>	23
2.5. CRÓMIO	24
2.5.1. <i>Aparecimento de crómio hexavalente na pele</i>	25
2.5.1.1. Oxidação favorecida por pH elevado	25
2.5.1.2. Foto-envelhecimento.....	26
2.5.1.3. Utilização de agentes de engorduramento produzidos a partir de óleos insaturados	26
2.5.2. <i>Prevenção e eliminação de crómio (VI) na pele</i>	27
2.5.2.1. Aplicação de antioxidantes.....	27
2.5.2.2. Aplicação de pigmentos durante a etapa de acabamento	28
2.5.2.3. Nanopartículas de óxido de zinco	28
2.6. DETERMINAÇÃO DE CRÓMIO HEXAVALENTE NO COURO	28
2.6.1. <i>Método colorimétrico</i>	29

2.6.2.	<i>Extracção em fase sólida</i>	30
3.	TRABALHO DESENVOLVIDO	32
3.1.	AVALIAÇÃO DE CRÓMIO (VI) EM COURO	32
3.1.1.	<i>ISO 17075 – 1 – Determinação química do teor de crómio (VI) em couro – Método colorimétrico</i>	32
3.1.1.1.	Preparação da curva de calibração.....	33
3.1.1.2.	Preparação das amostras	33
3.1.1.3.	Preparação do branco.....	33
3.1.1.4.	Determinação de crómio (VI)	33
3.1.1.5.	Determinação da taxa de recuperação	35
3.1.1.6.	Influência do material SPE	37
3.1.2.	<i>Avaliação da repetibilidade do método colorimétrico</i>	38
3.1.3.	<i>ISO 4684 – Determinação da matéria volátil em couro</i>	39
3.2.	DETERMINAÇÃO DE CRÓMIO (VI) EM <i>WET-BLUE</i> , <i>CRUST</i> E COURO ACABADO	40
3.3.	ESTUDO DAS CAUSAS DO APARECIMENTO DE CRÓMIO (VI) NO COURO	40
3.3.1.	<i>Água oxigenada</i>	40
3.3.2.	<i>Amoníaco</i>	41
3.3.3.	<i>Gordura animal</i>	42
3.3.4.	<i>Recurtume a crómio</i>	42
3.3.5.	<i>Efeito da temperatura</i>	43
3.4.	ESTUDO DE MEDIDAS DE PREVENÇÃO DA FORMAÇÃO DE CRÓMIO HEXAVALENTE	43
3.4.1.	<i>Sulfito de sódio</i>	43
3.4.2.	<i>Extractos vegetais</i>	44
3.4.3.	<i>Lavagens</i>	44
3.4.4.	<i>Fixação com ácido fórmico</i>	44
3.4.5.	<i>Armazenamento</i>	44
4.	RESULTADOS E DISCUSSÃO	48
4.1.	AVALIAÇÃO DA REPETIBILIDADE DO MÉTODO COLORIMÉTRICO	48
4.2.	INFLUÊNCIA DO MATERIAL SPE	50
4.3.	DETERMINAÇÃO DE CRÓMIO (VI) EM <i>WET-BLUE</i> , <i>CRUST</i> E COURO ACABADO.....	51
4.4.	DETERMINAÇÃO DAS CAUSAS DE APARECIMENTO DE CRÓMIO (VI) EM COURO	52
4.4.1.	<i>Água oxigenada</i>	53
4.4.2.	<i>Amoníaco</i>	53
4.4.3.	<i>Gorduras</i>	54
4.4.4.	<i>Recurtume a crómio</i>	55
4.4.5.	<i>Efeito da temperatura</i>	56
4.5.	DETERMINAÇÃO DE MEDIDAS DE PREVENÇÃO DA FORMAÇÃO DE CRÓMIO HEXAVALENTE.....	57
4.5.1.	<i>Efeito da lavagem intermédia e do sulfito de sódio</i>	58
4.5.2.	<i>Efeito do ácido fórmico e dos extractos vegetais</i>	62
4.5.3.	<i>Efeito da lavagem intermédia, ácido fórmico e extractos vegetais</i>	64
4.5.4.	<i>Extractos vegetais</i>	70

4.5.5. Fixação com ácido fórmico.....	71
4.5.6. Efeito do tempo de armazenamento	72
5. CONCLUSÃO.....	76
REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	80
ANEXOS.....	86
ANEXO A – PREPARAÇÃO DE SOLUÇÕES	86
A.1. Solução extracção	86
A.2. Solução de difenilcarbazida (DPC).....	86
A.3. Solução de ácido fosfórico	86
A.4. Solução stock de crómio (VI).....	86
A.5. Solução standard de crómio (VI)	86
ANEXO B – CURVA DE CALIBRAÇÃO.....	87
ANEXO C – EXEMPLOS DE CÁLCULO.....	89
C.1. Exemplo de cálculo do coeficiente de variação para a avaliação da repetibilidade	89
C.2. Exemplo de cálculo da determinação da influência do material SPE.....	89
C.3. Exemplo de cálculo da matéria volátil	89
C.4. Exemplo de cálculo da determinação de crómio (VI).....	90
C.5. Exemplo de cálculo da determinação da taxa de recuperação	91
ANEXO D – RECEITAS	92
D.1. Pele padrão	92
D.2. Água oxigenada no final do processo	93
D.3. Amoníaco	94
D.4. Gorduras.....	95
D.5. Recurtume a crómio	96
D.6. Neutralização com sulfito de sódio.....	97
D.7. Água oxigenada no início do processo	98
D.8. Amoníaco e ácido fórmico.....	99
ANEXO E - CARACTERÍSTICAS DOS COMPONENTES UTILIZADOS NAS RECEITAS	100

Índice de Figuras

Figura 1.1 - Logótipo da empresa "Dias Ruivo" [1].	3
Figura 1.2 - Instalações (vista do exterior) da empresa "Dias Ruivo" [2].	3
Figura 1.3 - Natur Batido.	4
Figura 1.4 - Python.	4
Figura 1.5 - Verniz Liso.	4
Figura 2.1 - Produtos derivados da indústria de curtume [4].	6
Figura 2.2 - Estrutura histológica da pele [9].	8
Figura 2.3 - Fórmula geral de um aminoácido [10].	9
Figura 2.4 - Estrutura molecular do colagénio [11].	9
Figura 2.5 - Composição de uma pele animal (bovino) [8].	10
Figura 2.6 - Representação esquemática do processo de fabrico de um couro.	15
Figura 2.7 - Diagrama de fluxo do processo produtivo de um couro.	16
Figura 2.8 - Carga poluente por tonelada de peles.	19
Figura 2.9 - Mecanismo de formação de compostos oxidativos [23].	26
Figura 2.10 - Mecanismo de oxidação de taninos [24].	27
Figura 2.11 - Representação esquemática de um espectrofotómetro.	29
Figura 2.12 - Etapas envolvidas na extracção em fase sólida [34].	30
Figura 3.1 - Representação esquemática do procedimento usado na determinação da taxa de recuperação.	36
Figura 3.2 - Representação esquemática do procedimento usado na determinação da influência do material de SPE.	38
Figura 3.3 - Representação esquemática da inclusão de água oxigenada no início do processo.	41
Figura 3.4 - Representação esquemática da inclusão de água oxigenada no final do processo.	41
Figura 3.5 - Representação esquemática da inclusão de amoníaco no final do processo.	42
Figura 4.1 - Gráfico de barras com a evolução da concentração de crómio (VI) ao longo das diversas etapas da produção de uma pele.	58
Figura 4.2 - Gráfico de barras com a evolução da concentração de crómio (VI) ao longo das etapas processuais de uma pele contaminada com 1% de água oxigenada.	59
Figura 4.3 - Gráfico de barras com a evolução da concentração de crómio (VI) ao longo das etapas processuais de uma pele contaminada com 1,5% de água oxigenada.	61

Figura 4.4 - Gráfico de barras com a evolução da concentração de crómio (VI) ao longo das etapas processuais de uma pele contaminada com 2% de água oxigenada.	62
Figura 4.5 - Gráfico de barras com a evolução da concentração de crómio (VI) ao longo das etapas processuais de uma pele contaminada com 3% de água oxigenada.	63
Figura 4.6 - Gráfico de barras com a evolução da concentração de crómio (VI) ao longo das etapas processuais de uma pele contaminada com 0,5% de água oxigenada.	65
Figura 4.7 - Gráfico de barras com a evolução da concentração de crómio (VI) ao longo das etapas processuais de uma pele contaminada com 1% de água oxigenada.	66
Figura 4.8 - Gráfico de barras com a evolução da concentração de crómio (VI) ao longo das etapas processuais de uma pele contaminada com 1,5% de água oxigenada.	68
Figura 4.9 - Gráfico de barras com a evolução da concentração de crómio (VI) ao longo das etapas processuais de uma pele contaminada com 2% de água oxigenada.	69
Figura 4.10 - Gráfico de barras com a influência dos extractos vegetais tara e mimosa na prevenção/eliminação de crómio hexavalente.	70
Figura 4.11 - Influência do ácido fórmico na diminuição de crómio (VI) da pele.	72
Figura 4.12 - Influência do tempo de armazenamento na diminuição de crómio hexavalente.	73
Figura B.1 - Curva de calibração obtida para a determinação de crómio (VI).	88

Índice de Tabelas

Tabela 2.1 - Distribuição percentual da carga poluente em cada etapa do processo.....	20
Tabela 2.2 - Quantidade de água consumida (m ³) em cada etapa do processo, por tonelada de pele produzida.....	21
Tabela 2.3 - Normas de descarga das águas residuais do sector dos curtumes [17].....	22
Tabela 2.4 - Valores limites admissíveis dos componentes de um resíduo sólido para poder ser colocado em aterro de resíduos sólidos não perigosos [18].....	23
Tabela 4.1 - Valores obtidos em sete réplicas de uma amostra com baixa concentração de crómio (VI), em mg/kg.....	48
Tabela 4.2 - Valores obtidos em sete réplicas de uma amostra com, aproximadamente, 6,0 mg/kg de crómio (VI).....	49
Tabela 4.3 - Valores obtidos em sete réplicas de uma amostra com, aproximadamente, 40,0 mg/kg de crómio (VI).....	49
Tabela 4.4 - Valores obtidos em sete réplicas de uma amostra com, aproximadamente, 57,0 mg/kg de crómio (VI).....	50
Tabela 4.5 - Resultados obtidos para o estudo da influência do material SPE.	50
Tabela 4.6 - Conteúdo de crómio hexavalente (mg/kg de couro seco) e respectiva matéria volátil (%) e taxa de recuperação (%) determinados em <i>wet-blue</i> , <i>crust</i> e couro acabado, provenientes de diferentes origens.	51
Tabela 4.7 - Conteúdo de crómio hexavalente (mg/kg de couro seco) e respectiva matéria volátil (%) determinados em <i>wet-blue</i> , <i>crust</i> e couro acabado, provenientes da Argélia (lote – 980).	52
Tabela 4.8 - Valor obtido na determinação de crómio (VI), em mg/kg, para a pele padrão.	52
Tabela 4.9 - Valores de concentração de crómio (VI), expressos em mg/kg, matéria volátil e taxa de recuperação, expressos em %, para as diversas concentrações de água oxigenada.	53
Tabela 4.10 - Valores de concentração de crómio (VI), expressos em mg/kg, matéria volátil, ácido fórmico adicionado e taxa de recuperação, expressos em %, para as diversas concentrações de amoníaco.	54
Tabela 4.11 - Valores de concentração de crómio (VI), expressos em mg/kg, matéria volátil e taxa de recuperação, expressos em %, para as diversas concentrações de <i>Sulphicol C</i>	55

Tabela 4.12 - Valores de concentração de crómio (VI), expressos em mg/kg, matéria volátil e taxa de recuperação, expressos em %, para as diversas concentrações de <i>Indinol</i>	55
Tabela 4.13 - Valores obtidos na determinação de crómio (VI), matéria volátil e taxa de recuperação, nos ensaios com recurtume a crómio.....	56
Tabela 4.14 - Valores obtidos na determinação de crómio (VI), matéria volátil e taxa de recuperação, para as diferentes temperaturas de secagem.....	56
Tabela 4.15 - Valores obtidos na determinação de crómio (VI), em mg/kg, matéria volátil e taxa de recuperação, em %, para a pele-padrão.	57
Tabela 4.16 - Valores obtidos na determinação de crómio (VI), em mg/kg, matéria volátil e taxa de recuperação da matriz, em %, para cada etapa processual no ensaio realizado com 1% de água oxigenada.....	58
Tabela 4.17 - Valores obtidos na determinação de crómio (VI), em mg/kg, matéria volátil e taxa de recuperação da matriz, em %, para cada etapa processual no ensaio realizado com 1,5% de água oxigenada.....	60
Tabela 4.18 - Valores obtidos na determinação de crómio (VI), em mg/kg, matéria volátil e taxa de recuperação da matriz, em %, para cada etapa processual no ensaio realizado com 2% de água oxigenada.....	61
Tabela 4.19 - Valores obtidos na determinação de crómio (VI), em mg/kg, matéria volátil e taxa de recuperação da matriz, em %, para cada etapa processual no ensaio realizado com 3% de água oxigenada.....	63
Tabela 4.20 - Valores obtidos na determinação de crómio (VI), em mg/kg, matéria volátil e taxa de recuperação da matriz, em %, para cada etapa processual no ensaio realizado com 0,5% de água oxigenada.....	64
Tabela 4.21 - Valores obtidos na determinação de crómio (VI), em mg/kg, matéria volátil e taxa de recuperação da matriz, em %, para cada etapa processual no ensaio realizado com 1% de água oxigenada.....	66
Tabela 4.22 - Valores obtidos na determinação de crómio (VI), em mg/kg, matéria volátil e taxa de recuperação da matriz, em %, para cada etapa processual no ensaio realizado com 1,5% de água oxigenada.....	67
Tabela 4.23 - Valores obtidos na determinação de crómio (VI), em mg/kg, matéria volátil e taxa de recuperação da matriz, em %, para cada etapa processual no ensaio realizado com 2% de água oxigenada.....	68
Tabela 4.24 - Resultados obtidos na determinação de crómio (VI) relativos à tara e mimoso na prevenção de crómio hexavalente.	70

Tabela 4.25 - Valores obtidos na determinação de crómio (VI), em mg/kg, matéria volátil e taxa de recuperação da matriz, em %, para o ensaio realizado com 5% de amoníaco e 5% de ácido fórmico.	71
Tabela 4.26 - Resultados obtidos da concentração de crómio hexavalente (mg/kg) nas três peles submetidas a períodos de armazenamento.	72
Tabela B.1 - Valores de absorvância e concentração de Cr ⁶⁺ obtidos para cada solução-padrão, em mg/L, com base no volume de solução <i>standard</i> de Cr ⁶⁺ adicionado a cada solução padrão, em mL.	87
Tabela C.1 - Registo dos valores da massa de amostra pesada (g), das absorvâncias lidas a 540 nm para as soluções com e sem DPC e das matérias voláteis obtidas (%), para os ensaios 1 e 2.	90
Tabela C.2 - Valores das absorvâncias lidas a 540 nm para a amostra e para a matriz, com e sem DPC.	91
Tabela D.1 - Receita utilizada na produção da pele que serviu como padrão.	92
Tabela D.2 - Receita utilizada na produção da pele que teve como estudo a água oxigenada, tendo por base a pele padrão.	93
Tabela D.3 - Receita utilizada na produção da pele que teve como estudo o amoníaco, tendo por base a pele padrão.	94
Tabela D.4 - Receita utilizada na produção da pele que teve como estudo as agentes engordurantes – Sulphirol C e Indinol.	95
Tabela D.5 - Receita utilizada na produção das duas peles que tiveram como estudo o recurtume a crómio.	96
Tabela D.6 - Receita utilizada na produção da pele que teve como estudo o sulfito de sódio na prevenção de crómio hexavalente.	97
Tabela D.7 - Receita utilizada na produção da pele que teve como estudo as lavagens, o ácido fórmico e os extractos vegetais na prevenção de crómio hexavalente, utilizando água oxigenada no início do processo para contaminar a pele com crómio (VI).	98
Tabela D.8 - Receita utilizada na produção da pele que teve como estudo o ácido fórmico na prevenção de crómio hexavalente, utilizando amoníaco no final do processo para contaminar a pele com crómio (VI).	99

Siglas e Acrónimos

CBO₅ – carência bioquímica de oxigénio (5 dias de incubação)

COD – carbono orgânico dissolvido

CQO – carência química de oxigénio

COV's – compostos orgânicos voláteis

DPC – 1,5-difenilcarbazida

ISO – *International Standard Organization*

SDT – Sólidos dissolvidos totais

SPE – Extração em fase sólida

SST – Sólidos suspensos totais

u.m.a. – unidade de massa atómica

UV - Ultravioleta

Capítulo 1

Introdução

1. Introdução

Neste capítulo, é feito o enquadramento desta tese de mestrado, são identificados os seus objectivos, é feita uma breve apresentação da empresa onde foi realizado este estudo e, finalmente, apresenta-se a forma como se organizou esta dissertação.

1.1. Enquadramento

Esta dissertação foi realizada no âmbito da unidade curricular de Dissertação/Estágio do Mestrado em Engenharia Química do Instituto Superior de Engenharia do Porto. O estágio curricular decorreu na empresa “Dias Ruivo – Curtumes e Produtos Industriais, Lda.”, com o tema “Crómio (VI) no couro: causas, prevenção e avaliação”. Paralelamente a este estudo, colaborou-se também com o laboratório de análises da empresa, dando apoio nessa área. Este estágio teve a duração de, aproximadamente, um ano curricular, tendo-se iniciado em Outubro de 2017 e terminado em Julho de 2018.

1.2. Objectivos

Esta dissertação teve como tema “Crómio (VI) no couro: causas, prevenção e avaliação”, sendo que os objectivos específicos deste estudo foram:

- Determinar a presença de crómio (VI) em *wet-blue*, *crust* e couro acabado;
- Provocar a existência de crómio (VI) no couro, com o objectivo de estudar as causas inerentes ao seu aparecimento;
- Estudar medidas a adoptar para a prevenção do aparecimento de crómio hexavalente no couro.

Como objectivos mais abrangentes, este estágio permitiu:

- Adquirir experiência em ambiente empresarial;
- Testar a capacidade de adaptação pessoal;
- Aplicar, de forma prática, os conteúdos/conhecimentos adquiridos ao longo da licenciatura e mestrado em engenharia química;
- Estudar e aplicar as várias técnicas e metodologias de análise aplicadas em curtumes.

1.3. Apresentação da empresa

A empresa “Dias Ruivo – Curtumes e Produtos Industriais, Lda.” foi fundada em 1936 e, desde então, dedica-se à produção de peles de elevada qualidade, destinadas às indústrias de calçado, marroquinaria e estofos de mobiliário [1].

Esta empresa, situada em Avintes, tem sofrido melhorias contínuas ao longo dos anos, com vista ao aumento da sua capacidade e competitividade [1]. Nas **Figuras 1.1 e 1.2** podem-se observar o logótipo da empresa e as suas instalações, respectivamente.



Figura 1.1 - Logótipo da empresa "Dias Ruivo" [1].



Figura 1.2 - Instalações (vista do exterior) da empresa "Dias Ruivo" [2].

A “Dias Ruivo” dedica-se diariamente à produção de uma enorme variedade de peles, numa vasta gama de texturas e cores, sendo lançados novos artigos a cada estação do ano, por forma a colmatar as necessidades do mercado da moda (nacional e internacional). A participação assídua por parte desta empresa em feiras internacionais de moda e couro, permite apresentar a vasta gama de artigos a potenciais clientes, assim como, promover uma relação próxima com *designers* e estilistas que se inspiram nas colecções da empresa e que servem também como inspiração para estas colecções [1].

Para a qualidade e originalidade de todos os artigos produzidos por esta unidade industrial, contribuem décadas de pesquisa, investigação, experiências, *feedback* por parte dos clientes e, sobretudo, a observação do comportamento dos produtos ao longo do tempo. Para além disso, a “Dias Ruivo” conta com uma equipa eficiente e versátil, que trabalha com objectivos de inovação, originalidade, qualidade e rapidez [1].

O facto de esta empresa possuir um laboratório de testes físicos e químicos, permite garantir a qualidade e a fiabilidade de todos os produtos, assim como o desenvolvimento de novos artigos com base no *know-how* adquirido ao longo de tantos anos.

Esta empresa não descarta a sustentabilidade, orgulhando-se de trabalhar com “soluções amigas do ambiente”, fazendo um uso comedido dos recursos naturais. Todos os resíduos produzidos durante o processo são monitorizados periodicamente, por forma a verificar o cumprimento da legislação em vigor. Posteriormente, são encaminhados para organismos de gestão de resíduos [1].

Um dos grandes objectivos desta unidade industrial é continuar a garantir a máxima qualidade dos seus produtos, mantendo a confiança depositada por parte dos seus clientes.

Nas **Figuras 1.3, 1.4 e 1.5** encontram-se alguns artigos produzidos pela “Dias Ruivo”.



Figura 1.3 - Natur Batido.



Figura 1.4 - Python.



Figura 1.5 - Verniz Liso.

1.4. Organização da dissertação

Esta dissertação está dividida em diferentes capítulos. No capítulo 1, denominado de Introdução, é feito um enquadramento do trabalho, definição de objectivos, apresentação da empresa e explicação de como a dissertação está estruturada.

No capítulo 2, denominado de Estado da Arte, é abordada a indústria dos curtumes, as fases envolvidas no seu processo, o impacto ambiental associado a esta indústria, a formação e prevenção de crómio (VI) no couro e o método para a sua determinação.

No capítulo 3, denominado de Trabalho Desenvolvido, são enunciados os estudos realizados, equipamentos utilizados para obtenção de resultados, bem como os procedimentos utilizados.

No capítulo 4, denominado Resultados e Discussão, são apresentados e discutidos todos os resultados obtidos.

No capítulo 5, denominado de Conclusão, apresentam-se as conclusões acerca de todo o trabalho realizado.

Capítulo 2

Estado da Arte

2. Estado da Arte

Nesta secção, são abordados diversos temas relacionados com a indústria dos curtumes, de modo a que se compreenda melhor alguns conceitos explorados nesta dissertação. Esses temas incluem: indústria de curtumes, a pele como matéria-prima, processo de curtume, impacto ambiental desta indústria e utilização de crómio no processo de curtume, bem como as implicações que advêm do seu uso. Para além disto, também é realizada uma abordagem ao método de análise utilizado.

2.1. Indústria de curtumes

A produção de peles e couros é uma das actividades mais antigas exercidas pelo Homem, em que as peles eram removidas do animal depois de este ser caçado, com o principal objectivo de obtenção de carne para alimentação. Posteriormente, essas peles eram secas (ao fogo ou ao sol), por forma a conservarem-se. O objectivo principal era usar essa pele com pêlo como vestuário, por forma a proteger o Homem das condições climáticas [3].

Hoje em dia, devido ao conhecimento físico-químico adquirido nesta área, utiliza-se um conjunto muito diversificado de técnicas e produtos, capazes de conferir ao couro propriedades que seriam impensáveis há alguns anos atrás [3].

A indústria de curtumes é das que mais impacto ambiental negativo provoca, pois produz quantidades elevadas de resíduos. Esta indústria visa transformar a pele animal – matéria-prima facilmente putrescível – em couro – material flexível, imputrescível, utilizado em diversas áreas, nomeadamente na moda (vestuário e calçado), na tapeçaria, em acessórios (malas, cintos, etc.), estofos e em muitas outras [4]. Na **Figura 2.1** estão representados os produtos derivados da indústria de curtume.

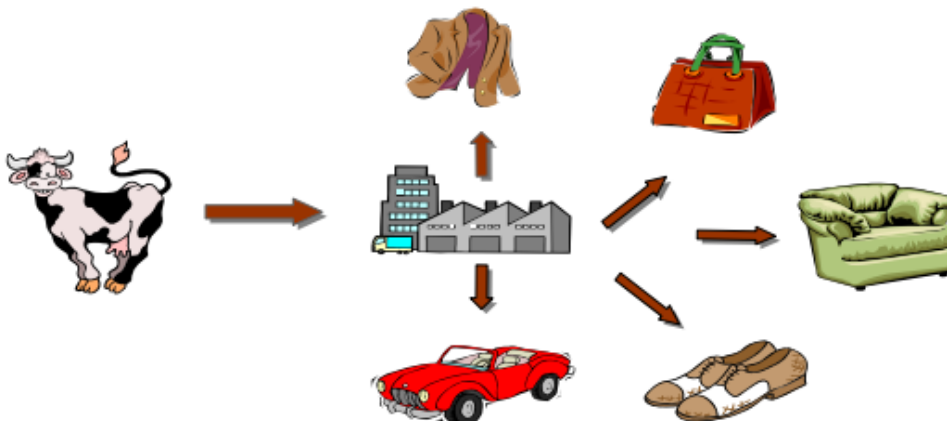


Figura 2.1 - Produtos derivados da indústria de curtume [4].

Na indústria de curtumes, produz-se couro a partir de peles de animais, resultantes do seu abate para produção de carne, o que resulta no aproveitamento de

toneladas de peles que seriam depositadas em aterros, evitando assim a sua degradação. Assim sendo, a indústria de curtumes dá um destino a um produto que poderia resultar num resíduo. No entanto, esta actividade gera enormes quantidades de efluentes líquidos e resíduos sólidos, na maioria das vezes não biodegradáveis e nocivas para os ecossistemas [4].

2.1.1. Indústria de curtumes em Portugal

Em Portugal, a indústria de curtumes começou a ganhar interesse nos séculos XVI e XVII, nas zonas de Guimarães, Porto e Alcanena, sendo esta última a zona que hoje representa o maior pólo deste sector em Portugal. No entanto, só em meados do século XIX é que esta indústria nasceu verdadeiramente em Portugal, como resultado da revolução industrial, em que a mecanização começou a substituir a manufactura artesanal, aumentando a produção global. No século XX a indústria continuou a evoluir, tendo-se substituído o curtume vegetal pelo curtume com crómio, realizando-se também investimentos na modernização e aumento da capacidade produtiva [5].

Actualmente, entre 85 e 90% da produção nacional de couro destina-se à indústria de calçado e a restante percentagem abrange a confecção de vestuário, estofos, etc., sendo a região de Alcanena a que mais contribui para essa produção [6].

2.2. A pele como matéria-prima

A pele utilizada como matéria-prima para a produção de couro provém de origem animal, sendo a pele de bovino, caprino e ovino as mais comumente usadas em Portugal [6].

A pele é uma camada externa do corpo dos animais, predominantemente proteica, que tem diversas funções, tais como: recobrir o corpo do animal, ajudar a regular a temperatura do corpo, proteger o organismo de influências externas (bactérias), excretar substâncias e receber impulsos sensoriais do exterior [6, 7].

2.2.1. Estrutura

A pele encontra-se dividida em três camadas: epiderme, derme e tecido subcutâneo. A epiderme corresponde à camada superior, fina e estratificada, composta por um conjunto de células dispostas em camadas, constituindo cerca de 1% da espessura total da pele. A derme constitui cerca de 85% da espessura total da pele e representa a camada intermédia, encontrando-se dividida em duas camadas: papilar e reticular. A camada papilar encontra-se mais próxima da epiderme e é constituída por folículos pilosos, glândulas sebáceas e sudoríferas, capilares sanguíneos e nervos

sensoriais. Na indústria de curtumes costuma-se designar esta camada por “flor”. A camada reticular possui vasos sanguíneos e nervos. O tecido subcutâneo ou hipoderme, camada inferior, constitui 14% da espessura da pele e é constituído, essencialmente, por tecidos adiposos ricos em gordura, mas também por vasos sanguíneos, nervos e músculos. Esta camada inferior é habitualmente designada por “carnaz” [6, 7, 8].

A derme é a parte da pele que é usada para a produção de couro, sendo que a epiderme e o tecido subcutâneo são eliminados ao longo do processo produtivo, na etapa de caleiro e na etapa de descarna, respectivamente [6, 7, 8].

Na **Figura 2.2** está representada a estrutura histológica da pele.

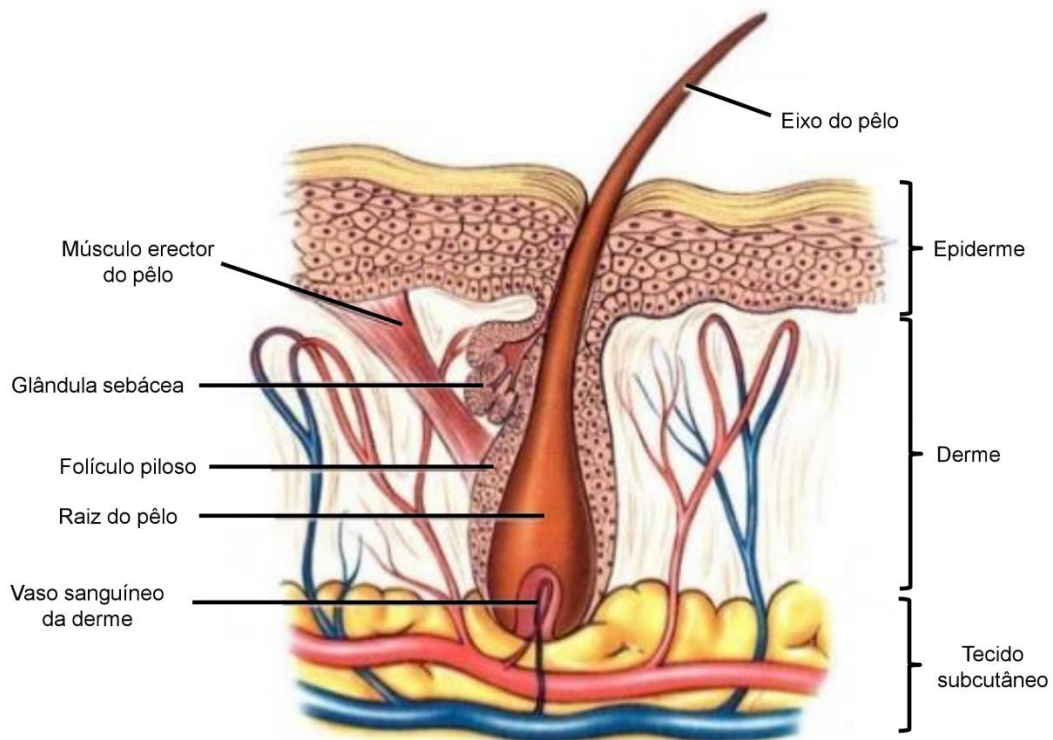


Figura 2.2 - Estrutura histológica da pele [9].

2.2.2. Proteínas

A pele animal possui diversas proteínas, que estão divididas em globulares e fibrosas. As proteínas globulares englobam a albumina e a globulina. Estas proteínas são removidas na etapa de ribeira. Das proteínas fibrosas fazem parte o colagénio, a elastina e a queratina, sendo que esta última está presente no pêlo (epiderme). O colagénio é a principal proteína da derme, parte da pele usada na produção de couro [10].

O colagénio é composto por três cadeias polipeptídicas em forma helicoidal (tripla hélice), constituindo grupos de aminoácidos ligados entre si por ligações peptídicas [8, 10]. Existem 20 tipos de aminoácidos na estrutura do colagénio [10]. Os aminoácidos são

constituintes das proteínas e contêm um grupo amina ($-\text{NH}_2$), um grupo carboxilo ($-\text{COOH}$) e um radical ($-\text{R}$) [10]. A sua fórmula geral está representada na **Figura 2.3**.

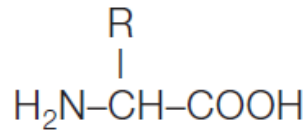


Figura 2.3 - Fórmula geral de um aminoácido [10].

O colagénio caracteriza-se por apresentar na sua constituição: glicina (GLY), prolina (PRO) – por norma surge após a glicina – e hidroxiprolina (HYP) – normalmente aparece após a prolina [8, 10]. Normalmente o colagénio possui a seguinte sequência: -GLY-PRO-HYP-GLY-, conforme se pode visualizar na **Figura 2.4** [8].

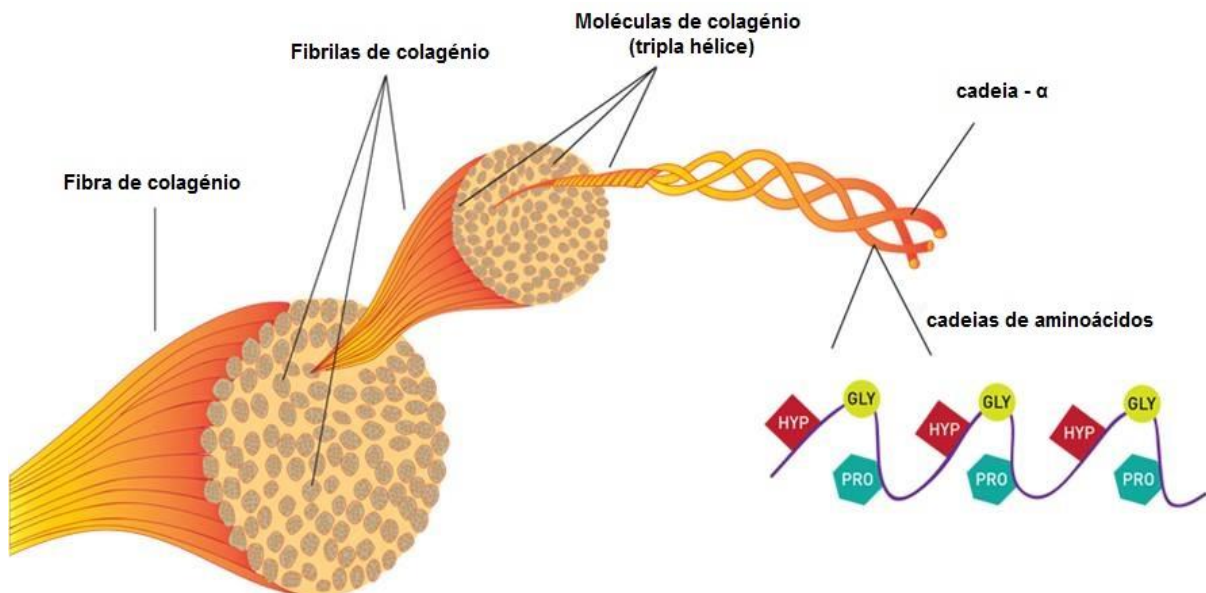


Figura 2.4 - Estrutura molecular do colagénio [11].

Em termos físicos, a pele é constituída por fibrilas de colagénio, que no seu conjunto dão origem a fibras de colagénio entrelaçadas entre si. O objectivo do curtume é separar essas fibras, remover a matéria indesejável e garantir a preservação e estabilidade da pele, mantendo as suas características mais desejáveis [8].

2.2.3. Composição

A pele é maioritariamente constituída por água (cerca de 64%) e por proteínas (33%), as quais estão divididas em dois grupos: proteínas estruturais ou fibrosas e proteínas não-estruturais ou globulares, sendo que o colagénio é a proteína mais importante para a indústria de curtumes, tal como explicado anteriormente. Para além de água e proteínas,

a pele também possui outros componentes na sua composição, apresentados na **Figura 2.5**.

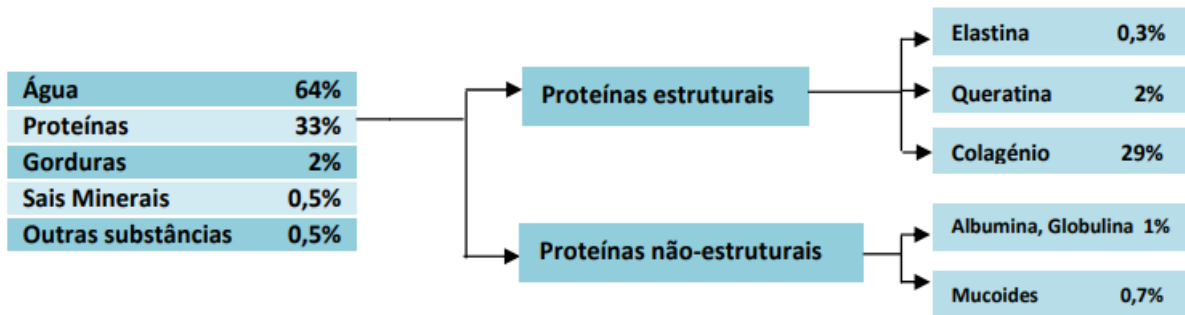


Figura 2.5 - Composição de uma pele animal (bovino) [8].

2.3. Processo da indústria de curtumes

O processo da indústria de curtumes é um processo complexo que tem por objectivo transformar um produto natural, conferindo-lhe propriedades apropriadas ao seu uso. O produto final deste processo é designado, vulgarmente, por couro.

Inicialmente, os fornecedores de peles em bruto devem proceder à conservação das peles. Esta, por norma, é realizada empilhando as peles intercaladas com camadas de sal, pois este oferece resistência aos microrganismos e provoca a desidratação das peles, eliminando a água e parte das proteínas solúveis. Por vezes também se usam insecticidas e/ou bactericidas como meio auxiliar de conservação [6, 8, 13].

Após recepção das peles por parte da empresa produtora de couro, é realizada uma classificação das peles, em função do seu peso e da sua origem. Por vezes, é necessário aparar as peles, resultando um resíduo sólido denominado aparas de cabelo [4, 6, 12].

O processo produtivo da indústria de curtumes envolve um conjunto de etapas que são apresentadas seguidamente com mais pormenor, sendo a ribeira, o curtume, a tinturaria e o acabamento, as principais fases do processo [4, 12].

2.3.1. Ribeira

Esta fase tem como finalidade a limpeza da pele, a sua reidratação, bem como prepará-la para reagir adequadamente com os produtos químicos das etapas seguintes. Estas operações realizam-se em meio aquoso dentro de fulões [4, 6, 8].

Esta etapa subdivide-se em:

- **Molho:** esta operação procura repor a quantidade de água que a pele tinha antes de iniciar a sua conservação. Ao mesmo tempo, esta etapa elimina a sujidade, sangue, sal e alguma matéria proteica. O processo é realizado em fulões e são

utilizados: tensoactivos, enzimas, bactericidas, soda cáustica, carbonato de sódio, água, etc. [4, 6, 8, 12].

Caso esta operação seja mal efectuada, a pele pode ficar com problemas, tais como: flor quebradiça, zonas rígidas e couro um pouco duro [8].

- **Caleiro:** consiste num tratamento da pele em meio alcalino, onde se utiliza sulfureto de sódio e cal hidratada, como produtos principais, e aminas, enzimas, desengordurantes, sulfidrato de sódio, etc., como produtos auxiliares. Nesta etapa verifica-se a destruição do pêlo e da epiderme da pele, bem como o seu inchamento e o relaxamento da estrutura fibrosa, além de uma saponificação parcial da gordura natural [4, 6, 8, 12].

Após esta etapa, é realizada uma lavagem com água para eliminar as substâncias provenientes da depilação [4].

- **Descarna mecânica:** é um processo de remoção mecânica do tecido subcutâneo e adiposo, por acção de um rolo de lâminas, com a finalidade de facilitar a penetração dos produtos nas etapas seguintes. Nesta etapa produzem-se resíduos sólidos, os quais são vulgarmente denominados por raspa tripa [4, 6, 8, 12].

Caso se efectue uma má descarna podem ocorrer problemas, como por exemplo: cortes na pele, veias muito pronunciadas e marcas do cilindro de transporte [6].

2.3.2. Curtume

As peles provenientes da etapa de ribeira – peles em tripa – seguem para a fase de curtume, onde são tratadas em meio aquoso, por forma a ficarem estáveis termicamente e a resistirem à putrefacção. Esta etapa está subdividida em várias fases:

- **Desencalagem:** tem como finalidade a eliminação da cal e dos produtos alcalinos do interior da pele, através de lavagens e produtos químicos – desencalantes, como sais de amónio, bissulfito de sódio, etc – que reagem com a cal, originando produtos de alta solubilidade, que são facilmente removidos nas lavagens posteriores. Durante este processo, o pH é reduzido (passando de 12 para 8, aproximadamente), por forma a criar condições favoráveis para a actuação de enzimas na fase posterior – a purga [4, 6, 8, 12].
- **Purga:** tratamento enzimático, realizado no mesmo banho da desencalagem, que tem como objectivo a eliminação das proteínas presentes na pele (excepto o colagénio), bem como restos de epiderme, pêlo e gorduras. Esta etapa relaxa a estrutura da pele e melhora a textura do couro. Após esta operação executam-se sempre uma ou duas lavagens à pele [4, 6, 8, 12].

- **Piquelagem:** tem por finalidade preparar as fibras de colagénio para uma fácil penetração dos agentes de curtume. Para isso é necessário reduzir o valor de pH para aproximadamente 3, de modo a que o agente de curtume penetre totalmente nas camadas internas da pele, e não apenas na superfície. A acidificação da pele pode levar a um inchamento do colagénio, sendo por isso adicionado cloreto de sódio, por forma a evitar esse inchamento ácido. A realização de uma piquelagem inadequada pode conduzir a vários problemas, tais como: estalamento da flor, baixa resistência e dificuldade em realizar o curtume [4, 6, 8, 12].
- **Curtume:** é o processo de conversão da pele instável num material estável e imputrescível, conferindo à pele estabilidade térmica, resistência e outras propriedades específicas. A obtenção de tais propriedades é conseguida através de agentes de curtume, que estabelecem ligações transversais entre as cadeias proteicas [4, 6, 8, 12].
- **Escorrimento:** operação mecânica, em que a pele é espremida entre dois filtros rotativos, com o objectivo de remover a água em excesso e facilitar a operação de rebaixamento [4, 6, 8, 12].
- **Divisão e rebaixamento:** nesta fase, a pele é submetida a operações mecânicas, no sentido de ajustar a espessura pretendida do produto final [4, 6, 8, 12].
 - **Divisão:** tem por finalidade cortar a pele em duas camadas, através de uma lâmina de aço. A camada superior ou externa – que continha os pêlos do animal – é designada de “flor” e é a zona mais nobre; a camada inferior – lado da carne – designada por carnaz, também poderá ser reaproveitada após uma adequada separação, de onde resultarão resíduos denominados retalhos curtidos.

A divisão pode ser realizada nesta fase – divisão em curtido – ou após a etapa de descarna – divisão em tripa.
 - **Rebaixamento:** consiste em raspar a pele pelo lado da carne (carnaz) através de um rolo de lâminas até se obter a espessura final pretendida.

2.3.3. Tinturaria

Após a etapa de curtume, a pele é submetida a um conjunto de tratamentos sequenciais com o objectivo de lhe conferir as características desejadas. Esses tratamentos são [4, 8, 12]:

- **Neutralização:** consiste na eliminação dos ácidos contidos na pele e no ajuste do pH, de forma a garantir uma adequada acção dos produtos de recurtume, tingimento e engorduramento. Se a neutralização for insuficiente, o interior da pele poderá não ser neutralizado, originando problemas na difusão dos produtos

adicionados nas etapas posteriores, o que faz com que haja uma sobrecarga na flor. Se a neutralização for excessiva, poderá provocar uma “descurtição” na superfície da pele, levando a problemas como: soltura de flor e tingimento pouco intenso.

- **Recurtume:** tem como finalidade conferir ao couro determinadas características, dependendo do artigo a fabricar, tais como: textura, maciez, enchimento, etc..
- **Tingimento:** tem como objectivo conferir à pele curtida uma determinada coloração, que pode ser apenas à superfície como em toda a sua espessura, utilizando corantes, que podem ser de origem natural ou sintética. Quanto mais frio for o banho (25-30°C), melhor é a penetração dos corantes; a temperaturas mais elevadas (60-70°C) os corantes fixam-se superficialmente e com maior rapidez.
- **Engorduramento:** esta operação incorpora substâncias gordas na pele, lubrificando a flor e a estrutura interna. Esta operação é de extrema importância, pois previne que a pele ao secar não fique dura, conferindo maleabilidade, flexibilidade e um toque mais macio e suave. Permite também corrigir e/ou regular propriedades físicas do couro, como por exemplo, resistência à tracção e ao rasgamento.
- **Escorrimento e alisamento:** as peles são espremidas e alisadas (estiradas) com o objectivo de se retirar o excesso de água à pele, atenuando as rugas e outras irregularidades, preparando-a assim para a secagem. Esta etapa pode ser realizada em máquinas de escorrer e alisar, que espremem e esticam as peles, aumentando a área do couro.
- **Secagem:** Nesta etapa a pele é seca, reduzindo-se a sua humidade, podendo essa secagem ser realizada por aplicação de vácuo, ao ar ambiente ou em estufa. Actualmente, esta operação inicia-se com uma secagem em vazio, em que se retira da pele grande parte da quantidade de água, através de aquecimento e efeito de vácuo. Seguidamente, penduram-se as peles em varas fixas ou móveis, para secarem ao ar. Por vezes, também se introduzem as peles em túneis de secagem para acelerar o processo, através de ventilação e calor. No final desta etapa a pele toma a designação de *crust*.

2.3.4. Acabamento

Nesta fase, a pele é submetida a um conjunto de operações com a finalidade de a tornar mais resistente superficialmente, valorizá-la, melhorando o seu aspecto, e conferir os efeitos desejados. Seguidamente são apresentadas algumas dessas operações [4, 8, 12]:

- **Amaciamento:** consiste num batimento mecânico da pele, por forma a torná-la mais macia e mais maleável, uma vez que depois da secagem a pele fica um pouco dura.
- **Aparação:** nesta etapa faz-se uma ligeira aparação da pele para melhorar o seu aspecto e para facilitar algumas operações mecânicas que se realizarão posteriormente. No final desta etapa produz-se um resíduo sólido, vulgarmente conhecido por aparas *crust*.
- **Lixagem:** acção mecânica de uma lixa apropriada aplicada na pele, com a finalidade de conferir ao artigo um aspecto característico e/ou preparar a pele para as aplicações de acabamento.
- **Pintura e Prensagem:** esta etapa permite conferir à pele certas propriedades, como por exemplo: cor superficial, brilho, gravação, etc.. Para isso são aplicadas composições químicas adequadas (pigmentos, ceras, resinas, etc) consoante o produto pretendido. A prensagem é feita aplicando uma pressão em prensa aquecida.
No final deste processo tem-se então a pele acabada ou o couro propriamente dito.
- **Classificação e Medição:** por fim, as peles são medidas e classificadas de acordo com o tipo de defeitos.

Na **Figura 2.6** encontra-se uma representação esquemática do processo de fabrico de um couro e na **Figura 2.7** um diagrama de fluxo do processo produtivo. Este diagrama pode sofrer alterações na sequência e no tipo de operações realizadas, consoante o produto final pretendido ou a política de cada empresa.



Conservação das peles

Recepção e classificação das peles



Ribeira

- Molho
- Caleiro
- Descarna mecânica

Curtume

- Desencalagem
 - Purga
- Piquelagem
- Curtume
- Escorrimento
- Divisão e Rebaixamento



Tinturaria

- Neutralização
- Recurtume
- Tingimento
- Engorduramento
- Escorrimento e Alisamento
- Secagem

Acabamento

- Amaciamento
- Aparação
- Lixagem
- Pintura e Prensagem
- Classificação e Medição



Figura 2.6 - Representação esquemática do processo de fabrico de um couro.

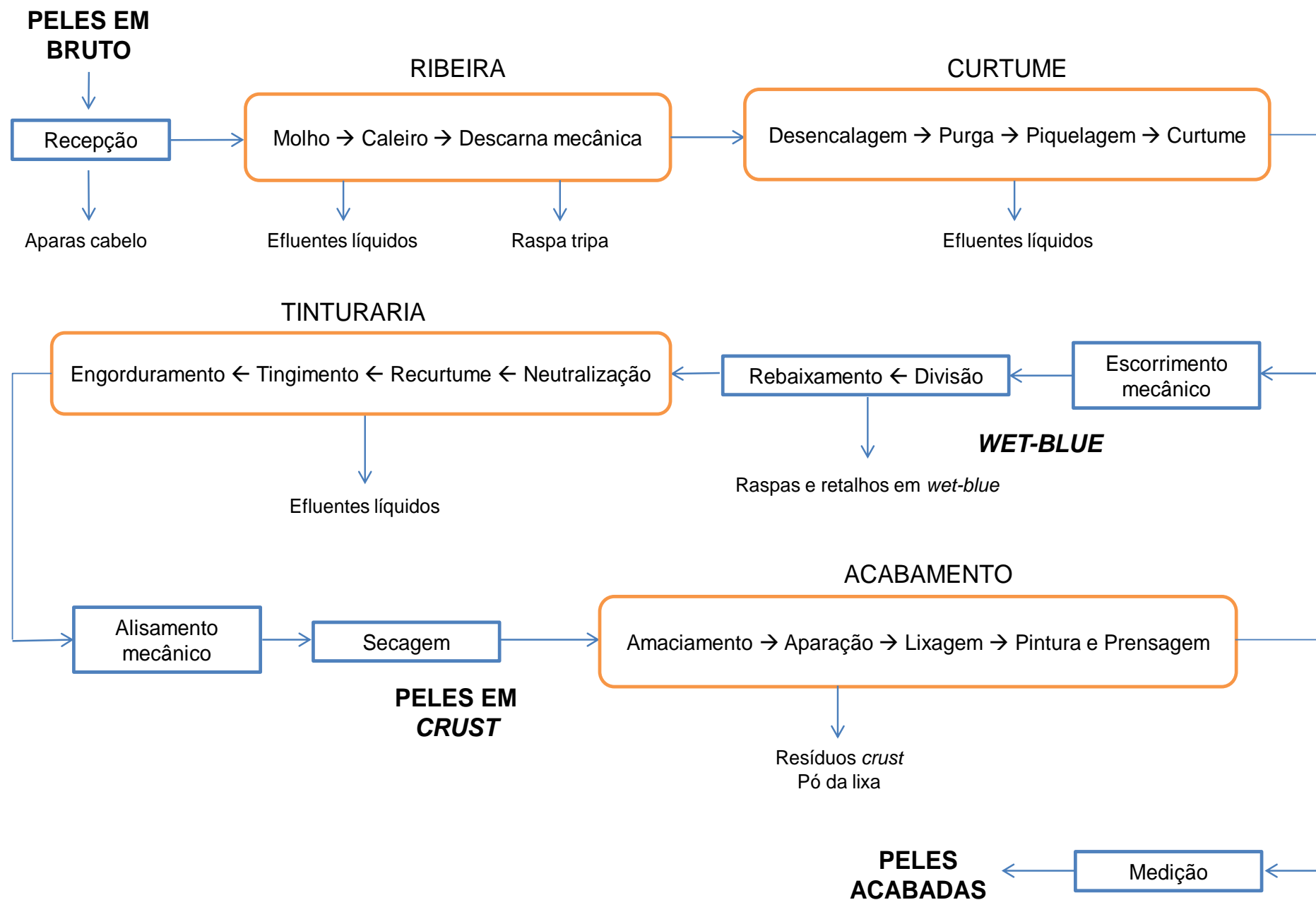


Figura 2.7 - Diagrama de fluxo do processo produtivo de um couro.

2.3.5. Tipos de curtume

O principal objectivo do curtume é transformar a pele, material natural putrescível, em couro, material nobre, imputrescível com estabilidade térmica, adequado para diversas aplicações.

Existem diversos tipos de curtume, que dependem do tipo de produto usado, assim como do produto final pretendido, sendo geralmente classificados da seguinte forma:

- Vegetal
- Mineral
- Sintético.

Para o processo de curtume é necessário ter conhecimento prévio sobre a aplicação final do couro e as características pretendidas.

2.3.5.1. Curtume vegetal

O curtume vegetal representou durante muitos anos a forma de curtir mais utilizada, mas o aparecimento do curtume com crómio veio substituir em grande parte este tipo de curtume. No entanto, o curtume vegetal continua a ser empregue em artigos para os quais é insubstituível, como por exemplo, na produção de solas, em que confere à pele elevada resistência e dureza [8, 12].

Neste tipo de curtume são usados agentes orgânicos vegetais, normalmente designados por taninos, sendo os extractos de mimosa, castanheiro e quebracho os mais utilizados [4, 14]. O processo de curtume com extractos vegetais compreende duas etapas – a penetração dos taninos até ao interior da pele e a fixação destes no colagénio, que é realizada com um aumento de temperatura e tempo, o que faz com que este tipo de curtume seja muito demorado, e por isso, substituído de forma a colmatar as actuais exigências do fabrico moderno [4].

Um couro com curtume totalmente vegetal apresentará características semelhantes a um vegetal, por exemplo: maior sensibilidade ao calor, maior absorção de água e maior sensibilidade à luz [14].

2.3.5.2. Curtume mineral

O curtume mineral é o processo mais utilizado actualmente para curtir a pele, sendo o crómio, o alumínio, o zircónio e o titânio, os agentes de curtume mineral mais conhecidos [4, 8, 12]. No entanto, o curtume mineral mais utilizado é à base de crómio e o produto utilizado é o sulfato básico de crómio, encontrando-se o crómio na forma trivalente [13]. Por este motivo, este tipo de curtume é muitas vezes designado por curtume ao crómio [14].

O crómio é conhecido como sendo o melhor estabilizador do colagénio, devido à formação de ligações transversais com a proteína, formando complexos com os grupos carboxílicos [8].

O processo de curtume ocorre em duas etapas: primeiramente a difusão do agente de curtume na pele e depois, a sua fixação. Ambas as etapas estão intimamente ligadas à basicidade do sal de crómio utilizado. O aumento da basicidade do sal diminui a difusão deste na pele, no entanto, aumenta a sua fixação à proteína. Isto acontece devido à alta reactividade do agente de curtume frente às fibras, que quando é de alta basicidade tende a fixar-se às fibras da camada externa da pele, impedindo a difusão para as camadas mais internas, devido à formação de uma espécie de barreira [7, 8].

Assim sendo, as peles piqueladas entram no banho de curtume com um pH entre 2 e 3, por forma a garantir que a taxa de reacção entre a proteína e o sal seja reduzida, permitindo assim a difusão do agente de curtume nas camadas internas da pele e não apenas na superfície. Após a penetração completa, o pH é elevado gradualmente, através da adição de produtos alcalinos, como por exemplo, bicarbonato de sódio. Com esta basificação consegue-se então que o complexo de crómio reaja com a proteína, ligando-se o crómio directamente ao grupo carboxílico do colagénio [7, 8].

Nas etapas iniciais, o sal de crómio apresenta uma basicidade inferior ou igual a 33%, para garantir a penetração do crómio no interior da pele e evitar um curtimento superficial. Nas etapas finais, aumenta-se a basicidade do sal de crómio para valores entre 50 e 60%, através da adição de produtos alcalinos, para promover a fixação do agente de curtume na pele [7].

A eficácia da fixação de crómio na pele aumenta com o aumento da temperatura e do pH. Nesta etapa, a temperatura de trabalho deve estar compreendida entre 35 e 40°C, a fim de melhorar a absorção dos sais de crómio [8]. A temperaturas acima de 55°C observa-se um decréscimo na taxa de penetração de crómio na pele [7].

No final, a pele curtida com crómio é denominada de *wet-blue*, devido ao aspecto que apresenta – húmida e azul. Esta coloração deriva dos complexos de crómio (III) formados na reacção com a proteína da pele [8].

Este processo é muito utilizado a nível mundial, devido ao curto tempo de processo e à qualidade conferida ao couro, porém tem um impacto ambiental muito negativo.

Um couro de curtume totalmente mineral terá características mais parecidas a um mineral, como por exemplo, maior resistência ao calor, à água e à luz [14].

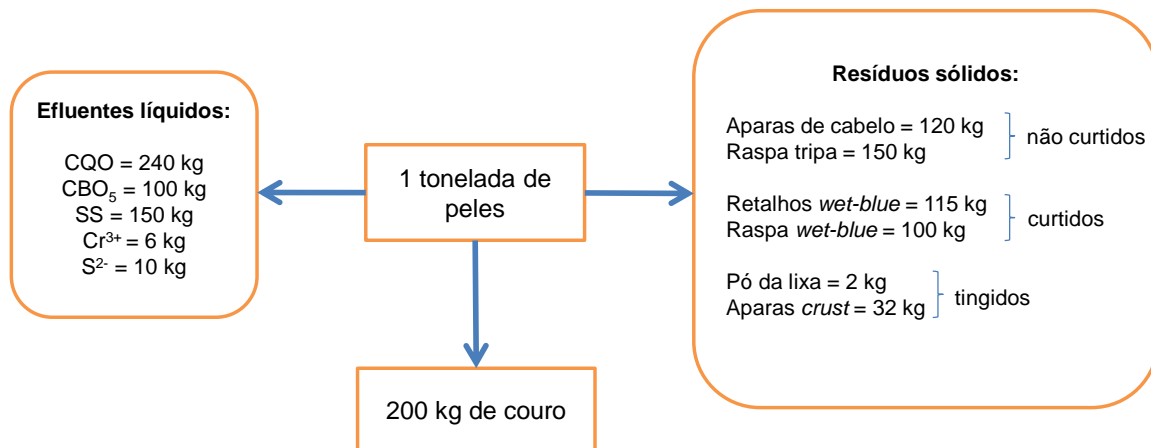
2.3.5.3. Curtume sintético

No curtume sintético são usados agentes orgânicos não vegetais, tais como: agentes sintéticos, aldeídos, óleo de peixe, entre outros [4, 14]. Estes agentes são utilizados como auxiliares do curtume vegetal e do curtume com crómio, podendo também funcionar como agentes complementares às etapas de recurtume e tinturaria [8, 12, 15]. No final, a pele curtida com este tipo de agentes é denominada de *wet-white*, devido à coloração branca que a pele adquire [15].

Este tipo de curtume tem vindo a crescer no sector automóvel [14].

2.4. Impacto ambiental da indústria de curtumes

A indústria de curtumes é responsável por uma grande emissão de resíduos sólidos e efluentes líquidos e gasosos. Tal facto, deve-se à elevada quantidade de água e de produtos químicos utilizados durante o processo produtivo. Para além disso, esta indústria é responsável pela utilização de grandes quantidades de energia, cerca de 2600 a 11700 kWh por tonelada de pele, sendo esta dividida em energia eléctrica e energia térmica [13,15]. A primeira é utilizada para colocar os equipamentos em funcionamento e para a própria iluminação da empresa. A segunda utiliza-se no aquecimento de água para o tratamento dos couros e na sua secagem [16]. As quantidades de efluentes líquidos e resíduos sólidos produzidos por esta indústria, tendo por base uma tonelada de peles, encontram-se representadas na **Figura 2.8** [4, 12].



Legenda:

CQO – carência química de oxigénio
CBO – carência bioquímica de oxigénio
SS – sólidos suspensos

Figura 2.8 - Carga poluente por tonelada de peles.

O processamento de uma tonelada de peles salgadas origina apenas 200 kg de couro acabado e produz, aproximadamente, 506 kg de efluentes líquidos e 519 kg de resíduos sólidos. Isto permite verificar que se trata de um processo com baixo rendimento, na ordem dos 20%, contrabalançando com um elevado potencial de poluição.

2.4.1. Efluentes líquidos

Os efluentes líquidos provêm dos banhos e das lavagens a que são submetidas as peles e apresentam um elevado teor em crómio, sulfuretos, sólidos suspensos (pêlos, fibras, sujidade), CBO_5 e CQO [4]. A maioria dos efluentes líquidos é produzida nas etapas de molho e caleiro (67,6%), seguida da etapa de curtume (21,7%) e acabamento (10,7%) [13]. Na **Tabela 2.1** encontra-se a distribuição percentual da carga poluente em cada etapa do processo produtivo de um couro, tendo por base uma tonelada de pele [4].

Tabela 2.1 - Distribuição percentual da carga poluente em cada etapa do processo.

	Total (kg/t)	Ribeira (%)	Curtume (%)	Tinturaria/ Acabamento (%)	Lavagens (%)
CBO_5	35,0 – 105,0	51 - 74	6	3 – 4	16 – 40
CQO	87,5 – 280,0	47 – 66	6	4	23 – 43
Sólidos totais	528,0 – 875,0	67 – 70	15 - 18	1 - 2	13 – 14
Sólidos dissolvidos	458,0 – 735,0	63 – 70	16 - 20	1 - 2	13 – 15
Sólidos suspensos	70,0 – 140,0	62 – 88	6 - 9	1	2 – 31
Cloretos (Cl)	210,0 – 332,5	61 - 76	13	-	11 – 26
Crómio total	3,5 – 8,8	-	86	-	14

Após análise da **Tabela 2.1** é possível verificar que a etapa de ribeira é a que produz uma maior carga poluente, tal como descrito anteriormente. Tal facto já seria de esperar, uma vez que nas etapas de molho e caleiro se eliminam materiais indesejáveis como sangue, bosta, sal, pêlo, epiderme, etc.. Nesta etapa, os efluentes caracterizam-se por possuírem sulfuretos, cal, restos de tecidos animais, proteínas, insecticidas, entre outros. Relativamente aos resíduos de crómio produzidos, estes têm a sua maior incidência na fase de curtume e pós-curtume, devido à utilização no curtume [13].

Esta indústria consome elevadas quantidades de água, uma vez que a maior parte das etapas são realizadas em fase aquosa. Para além disso, é utilizada como meio para a adição de reagentes e também nas lavagens a que a pele é submetida ao longo do processo. Por cada quilograma de peles produzidas, gastam-se em média cerca de 35

a 40 litros de água. Na **Tabela 2.2** encontram-se os valores de água consumida, em m³, por tonelada de pele produzida, para cada etapa do processo [4].

Tabela 2.2 - Quantidade de água consumida (m³) em cada etapa do processo, por tonelada de pele produzida.

Etapa	Quantidade de água consumida (m ³)
Molho	9,0 – 12,0
Caleiro	4,0 - 6,0
Desencalagem	1,5 – 2,0
Piquelagem	1,0 – 1,5
Curtume	1,5 – 2,0
Tinturaria	2,0 – 4,0
Lavagens	11,5 – 13,0

Após análise da **Tabela 2.2** pode-se verificar que as lavagens e a etapa de molho são as que mais contribuem para o consumo de água neste processo.

2.4.2. Efluentes gasosos

Na etapa de caleiro, os principais gases libertados são o amoníaco e o gás sulfídrico, que geram odores desagradáveis, devido à degradação da matéria orgânica presente nos resíduos e nos efluentes [6, 13]. Nesta etapa, geram-se efluentes gasosos altamente tóxicos devido à transformação de sulfuretos em gás sulfídrico, por acção de ácidos ou microrganismos [6].

A fase de acabamento gera elevadas quantidades de compostos orgânicos voláteis (COV's) [6, 13]. Estes podem ser removidos através de tecnologias depuradoras adequadas, assim como o amoníaco e o gás sulfídrico [13].

2.4.3. Resíduos sólidos

Os resíduos sólidos produzidos são essencialmente derivados das partes da pele que são removidas durante as diferentes fases do processo, com o objectivo de obter a espessura final desejada. Destes resíduos fazem parte raspas, aparas e pó e dividem-se em duas classes: resíduos curtidos e resíduos não curtidos [4].

Os resíduos não curtidos são constituídos por proteínas, gorduras, pêlos e matéria mineral. Estes obtêm-se nas etapas iniciais do processo, onde ocorre a depilação do animal, a descarna e cortes na pele em tripa. Estes resíduos requerem um tratamento específico, por forma a evitar a sua putrefacção e ocorrência de odores desagradáveis, não sendo aconselhada a sua deposição em aterros sanitários e a sua utilização como adubos agrícolas [4].

Os resíduos curtidos têm a sua forma alterada e estabilizada e são muito menos biodegradáveis em relação aos resíduos não curtidos, uma vez que possuem crómio na sua estrutura. Os resíduos com crómio são extremamente poluentes, necessitando de um tratamento especial de forma a cumprir os valores legislados [4].

2.4.4. Tratamento dos efluentes

Os efluentes líquidos produzidos devem sofrer um conjunto de tratamentos, por forma a cumprirem a legislação ambiental. Primeiramente, juntam-se todos os efluentes líquidos provenientes de cada etapa, por forma a permitir a reciclagem das águas, à excepção dos efluentes com crómio que sofrem um tratamento específico [13].

Seguidamente, é feita a separação dos resíduos sólidos através de uma gradagem e de uma tamisagem, onde se separam primeiramente os resíduos com uma maior granulometria e depois as partículas de menor tamanho [13].

Antes de se realizar a homogeneização dos efluentes, deve-se proceder à oxidação dos sulfuretos, por forma a evitar a libertação de gás sulfídrico. Após este procedimento, os efluentes são então homogeneizados e submetidos a um tratamento primário, onde são removidas substâncias orgânicas e metais, como o crómio. De seguida, dá-se um tratamento secundário, onde se elimina matéria residual resultante do tratamento primário [13].

Após o tratamento de efluentes, é necessário que os parâmetros cumpram os valores máximos admissíveis. Na **Tabela 2.3** indicam-se as normas específicas de descarga das águas residuais do sector dos curtumes [17].

Tabela 2.3 - Normas de descarga das águas residuais do sector dos curtumes [17].

Parâmetro	Expressão dos resultados	Valor máximo admissível
pH	Escala Sorensen	6 – 9
SST	mg/L	100
CBO ₅	mg/L O ₂	150
Sulfuretos	mg/L S	1
Crómio total	mg/L Cr	2

Relativamente aos resíduos sólidos, estes também devem cumprir valores limite para admissão em aterros para resíduos não perigosos. Na **Tabela 2.4** encontram-se os valores limites admissíveis que diversos componentes devem ter para que os resíduos sólidos provenientes desta indústria possam ser colocados em aterros de resíduos não perigosos.

Tabela 2.4 - Valores limites admissíveis dos componentes de um resíduo sólido para poder ser colocado em aterro de resíduos sólidos não perigosos [18].

Componente	Valor limite admissível (mg/kg de matéria seca)
Arsénio (As)	5
Bário (Ba)	100
Cádmio (Cd)	2
Crómio total (Cr)	20
Cobre (Cu)	50
Mercúrio (Hg)	0,5
Molibdénio (Mo)	10
Níquel (Ni)	10
Chumbo (Pb)	10
Antimónio (Sb)	0,7
Selénio (Se)	0,5
Zinco (Zn)	50
Cloreto	50 000
Fluoreto	250
Sulfato	20 000
COD (carbono orgânico dissolvido)	1000
SDT (sólidos dissolvidos totais)	60 000

2.4.5. Minimização do impacto ambiental

Nos últimos anos, tem sido feito muito trabalho de investigação na indústria de curtumes, por forma a minimizar o impacto ambiental negativo provocado por este sector, tentando desenvolver tecnologias limpas que permitam reduzir a carga poluente que é provocada.

Já foi referido anteriormente que o processo de produção de couro consome quantidades elevadas de água. Existem algumas medidas que podem ser aplicadas por forma a minimizar esses consumos, das quais se destacam: a realização de banhos curtos, a redução do número de lavagens, a reutilização da água dos banhos e a substituição de lavagens contínuas por lavagens descontínuas/por carga [4, 13].

Relativamente aos produtos químicos, estes podem ser reaproveitados através da reutilização dos reagentes dos banhos. Para além disso, para minimizar o impacto ambiental provocado por estes compostos, poderá substituir-se o sulfureto de sódio e a cal por aminas e enzimas, ou reduzir as suas quantidades utilizadas [4, 12, 13].

Em relação à utilização de crómio como agente de curtume, uma das medidas para a sua minimização seria fazer a sua reciclagem, por forma a reduzir o seu teor nos efluentes [12]. Outra medida é fazer a sua substituição por outros produtos menos poluentes, como taninos ou agentes sintéticos. No entanto, a qualidade e características do couro ficam alteradas [13].

Para minimizar os resíduos sólidos produzidos, tem-se como alternativa a sua aplicação em subprodutos. Hoje em dia, algumas empresas optam por realizar a depilação sem destruição do pêlo. Esta medida, para além de reduzir a carga orgânica do efluente, também permite o seu aproveitamento para subprodutos, por exemplo em pincéis [12, 13]. Os restantes resíduos sólidos - na sua maioria aparas - podem ser aproveitados para obtenção de couro de segunda linha, fabrico de pequenos artigos em couro ou mesmo placas de fibras de couro prensadas para serem usadas como isolante acústico e térmico [13].

No sentido de minimizar a carga poluente nesta indústria, a União Europeia realizou um documento onde refere as melhores técnicas disponíveis, sendo elas [19]:

- Utilização de técnicas que produzam poucos resíduos.
- Utilização de substâncias menos perigosas.
- Desenvolvimento de técnicas de valorização e reciclagem das substâncias produzidas e utilizadas nos processos, e, eventualmente, dos resíduos.
- Processos, equipamentos ou métodos de laboração comparáveis que tenham sido experimentados com êxito à escala industrial.
- Progresso tecnológico e evolução dos conhecimentos científicos.
- Natureza, efeitos e volume das emissões em causa.
- Data de entrada em funcionamento das instalações novas ou já existentes.
- Tempo necessário para a instalação de uma melhor técnica disponível.
- Consumo e natureza das matérias-primas (incluindo a água) utilizadas nos processos e eficiência energética.
- Necessidade de prevenir ou reduzir ao mínimo o impacto global das emissões e dos riscos para o ambiente.
- Necessidade de prevenir os acidentes e de reduzir as suas consequências para o ambiente.
- Informações publicadas pela União Europeia ou por outras organizações internacionais.

2.5. Crómio

O crómio, de símbolo químico Cr, é o 24^o elemento da tabela periódica e possui uma massa atómica de 52 u.m.a., sendo o 21^o elemento mais abundante na crosta terrestre [20]. Este metal de transição é um bom condutor de calor e electricidade. Uma das suas características principais é ser altamente resistente à corrosão, uma vez que no seu estado puro, não reage quimicamente com muitas substâncias. Por este motivo é que é tão utilizado em metalurgia como revestimento para outros metais [21].

O crómio pode apresentar-se sob forma de várias valências, desde Cr^{2+} a Cr^{6+} , sendo que as formas trivalente e hexavalente são as mais utilizadas e mais estáveis [22].

O crómio trivalente é muito utilizado nas indústrias de curtume, cerâmica e vidro. Nesta forma, não é considerado tóxico, sendo mesmo essencial ao metabolismo humano, pois tem como função degradar açúcares, gorduras e proteínas. Um défice de Cr^{3+} pode provocar diabetes, insuficiência renal e mau funcionamento do sistema nervoso [22].

O crómio hexavalente é maioritariamente usado nas indústrias de tintas, corantes, explosivos e papel. Ao contrário da forma trivalente, o crómio na forma hexavalente é considerado tóxico e cancerígeno. A sua ingestão acidental pode provocar insuficiência renal aguda, caracterizada por perda de proteínas e sangue na urina e a exposição prolongada a este composto pode levar ao aparecimento de cancro nos pulmões, alergias na pele, dermatite e úlceras [20, 22].

2.5.1. Aparecimento de crómio hexavalente na pele

Durante a vida útil de um couro vai ocorrendo o seu envelhecimento devido à exposição a condições ambientais que o favoreçam, tais como: calor, luz e humidade. Estes factores degradam a pele levando à oxidação do crómio (III) a crómio (VI) [23].

O crómio hexavalente é uma substância de uso restrito por apresentar um risco nocivo para a saúde, como por exemplo, alergias na pele e cancro, quando presente em artigos de couro [7, 24].

A formação de crómio (VI) no couro pode dever-se a vários motivos [25]:

- Oxidação favorecida por elevado pH de neutralização;
- Foto-envelhecimento: oxidação provocada pela luz;
- Utilização de agentes de engorduramento produzidos a partir de óleos insaturados;
- Utilização de amónia e bicarbonato de sódio antes do processo de tingimento, pois contribuem para o aumento de pH;
- Percentagem de sal de crómio utilizada no processo de curtume, pois quanto maior essa percentagem, maior é a probabilidade de ocorrer a formação de crómio (VI).
- Exposição do couro a elevadas temperaturas, pois aceleram o processo de oxidação.

2.5.1.1. Oxidação favorecida por pH elevado

Após a etapa de neutralização, o couro pode apresentar crómio (VI) na sua constituição, se esta for realizada com um pH elevado. Em soluções ácidas, o crómio (III) dificilmente oxida, devido ao seu potencial de redução normal (+1,33V). Por outro lado,

em soluções básicas, o potencial de redução normal é próximo de zero (-0,13V), fazendo com que haja possibilidade de ocorrer oxidação do crómio (III) para crómio (VI). Esta formação de crómio (VI) é reversível, podendo então reduzir-se a crómio (III) [24, 26].

Uma possível alternativa é a adição de ácido fórmico, por forma a baixar o valor de pH, uma vez que em meio ácido o crómio (VI) não é estável [24].

Outra possibilidade de eliminar grande parte do crómio hexavalente é efectuando lavagens à pele, uma vez que os iões cromato não se fixam nela e são solúveis em água. Para além disso, à medida que as lavagens ocorrem, também se dá a redução de crómio (VI) em crómio (III) [24, 26].

2.5.1.2. Foto-envelhecimento

De acordo com diferentes estudos, a presença de luz solar, nomeadamente os raios UVA, provoca o envelhecimento do couro, levando à oxidação do crómio (III) a crómio (VI).

Algumas substâncias, como os lípidos insaturados, podem originar radicais livres quando expostos à radiação UV. Ao reagirem com o oxigénio, estas moléculas vão-se desenvolver continuamente, formando compostos muito reactivos. A formação destas espécies é um dos factores que provoca a formação de crómio (VI) no couro quando este é exposto à luz [24]. Na **Figura 2.9** está representado o mecanismo de formação de compostos oxidativos [23].

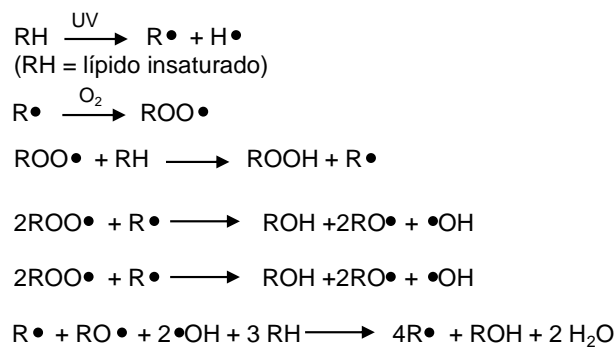


Figura 2.9 - Mecanismo de formação de compostos oxidativos [23].

2.5.1.3. Utilização de agentes de engorduramento produzidos a partir de óleos insaturados

Tem sido muito discutido que os agentes de engorduramento obtidos a partir de óleos insaturados aumentam a probabilidade de formação de crómio (VI) por oxidação do crómio (III).

Os lípidos insaturados, ao serem oxidados, produzem peróxidos que, por sua vez, levam à oxidação do crómio (III) em crómio (VI). Experiências mostraram que o teor de crómio (VI) no couro é inferior ao limite máximo admissível (3 mg/kg) quando não foram

utilizados lípidos insaturados no processo de engorduramento. No entanto, esse limite foi largamente ultrapassado quando se utilizaram agentes gordurosos com uma ou mais ligações duplas [27].

Os lípidos insaturados aceleram a formação de crómio (VI). Isto é devido ao facto dos iões crómio funcionarem como catalisadores de oxidação de lípidos insaturados, o que faz com que estes originem peróxidos, que, por sua vez, aceleram o processo de oxidação do crómio (III) a crómio (VI) [27].

2.5.2. Prevenção e eliminação de crómio (VI) na pele

A formação de crómio (VI) resultante da oxidação de crómio (III) durante o processo de curtume pode ser evitada por diversas formas, nomeadamente através de:

- Aplicação de antioxidantes;
- Aplicação de pigmentos durante a etapa de acabamento;
- Utilização de nanopartículas de óxido de zinco no processo de acabamento.

2.5.2.1. Aplicação de antioxidantes

Os antioxidantes são compostos que atrasam ou impedem a oxidação de outros compostos, ao tornarem instáveis os radicais livres, deformando-os ou quelando os metais. Os antioxidantes têm vindo a ganhar força na indústria das peles para eliminar componentes prejudiciais [23].

Dentro dos compostos antioxidantes destacam-se os extractos vegetais, como por exemplo, tara, quebracho, mimosa, entre outros. Vários estudos demonstraram que recurtir a pele com extractos vegetais é uma forma simples, económica e eficiente de reduzir a formação de crómio (VI) [24].

Os taninos atuam como antioxidantes ao capturar os radicais mais reactivos e transformando-os em substâncias estáveis. Assim, a propagação de radicais livres é interrompida e a oxidação de crómio (III) em crómio (VI) fica inibida [24, 26, 28]. Este mecanismo pode ser verificado pela **Figura 2.10** [24].

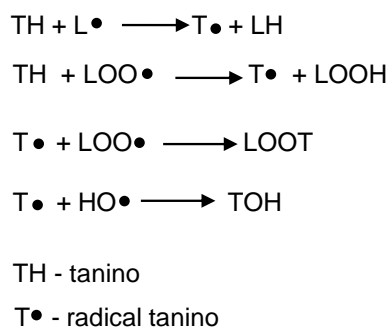


Figura 2.10 - Mecanismo de oxidação de taninos [24].

2.5.2.2. **Aplicação de pigmentos durante a etapa de acabamento**

Os pigmentos têm a capacidade de absorver e dispersar a luz. Assim, a formação de crómio (VI) será menor num couro em que tenham sido usados pigmentos na fase de acabamento, uma vez que quando a luz incide sobre ele, não causará envelhecimento, pois o pigmento tem a capacidade de absorver a luz que incidiu [24].

2.5.2.3. **Nanopartículas de óxido de zinco**

Hoje em dia, os fotocatalisadores são muito usados como bloqueadores dos raios solares e como absorvedores de raios UV. O óxido de zinco é um fotocatalisador que pode ser usado no acabamento do couro para eliminar o foto-envelhecimento, devido à sua capacidade de oxidação na presença de luz ultravioleta [23].

Várias pesquisas demonstraram que a propriedade fotocatalítica do óxido de zinco tem maior poder de actuação na presença de metais de transição, como o crómio, e que desempenha uma acção antioxidante, factor muito importante para prevenir a formação de crómio (VI) em couros [23].

Assim sendo, o óxido de zinco representa um efeito importante na prevenção do envelhecimento resultante dos raios UV, graças à sua actividade fotocatalítica, protecção UV e propriedades antioxidantes, o que faz com que a formação de crómio (VI) em couros fique reduzida [23].

2.6. **Determinação de crómio hexavalente no couro**

Para o estudo das causas e prevenção de crómio hexavalente no couro, é necessário determinar o seu conteúdo. Uma vez que esse valor é expresso em base seca, torna-se também necessário determinar a matéria volátil presente no produto em análise.

A determinação de crómio hexavalente é realizada de acordo com a norma ISO 17075 – Parte 1 – Determinação química do teor de crómio (VI) em couro – Método colorimétrico [29]. Neste método é utilizada a técnica de espectrofotometria para a determinação do elemento em causa, e para a preparação da amostra utiliza-se a técnica de extracção em fase sólida (SPE).

A determinação da matéria volátil é realizada de acordo com a norma ISO 4684 – Determinação da matéria volátil em couros [30].

Uma vez que não é possível determinar apenas a humidade num couro, opta-se por determinar a totalidade da matéria volátil presente neste produto. Tal facto deve-se à presença de outras substâncias voláteis, e também de taninos e gorduras que oxidam com a temperatura.

2.6.1. Método colorimétrico

Para a determinação de crómio hexavalente em couro recorre-se ao método colorimétrico. Assim sendo, abordar-se-ão alguns conceitos acerca deste método.

A colorimetria é uma técnica espectrofotométrica, que utiliza a luz para medir concentrações de espécies químicas no espectro de luz visível (380 - 780 nm), através de um equipamento denominado de espectrofotómetro [31].

Um espectrofotómetro é composto por uma fonte de luz que é responsável pela emissão de radiação. Esta radiação atinge um monocromador, que é um componente que tem como função dividir a luz incidente nos diferentes comprimentos de onda que a compõem. Após o monocromador existe uma fenda que é ajustável para o comprimento de onda onde se pretende realizar a análise. A amostra, que é colocada dentro de uma célula fotométrica, é atingida pela fracção de luz correspondente ao comprimento de onda seleccionado. Quando a luz atinge a amostra, uma parte é absorvida pelo analito e outra parte é dispersada. A luz que é absorvida pelo analito é designada por absorvância, sendo o seu valor obtido através de um detector [32].

Na **Figura 2.11** estão representados os componentes de um espectrofotómetro, bem como o modo de funcionamento.

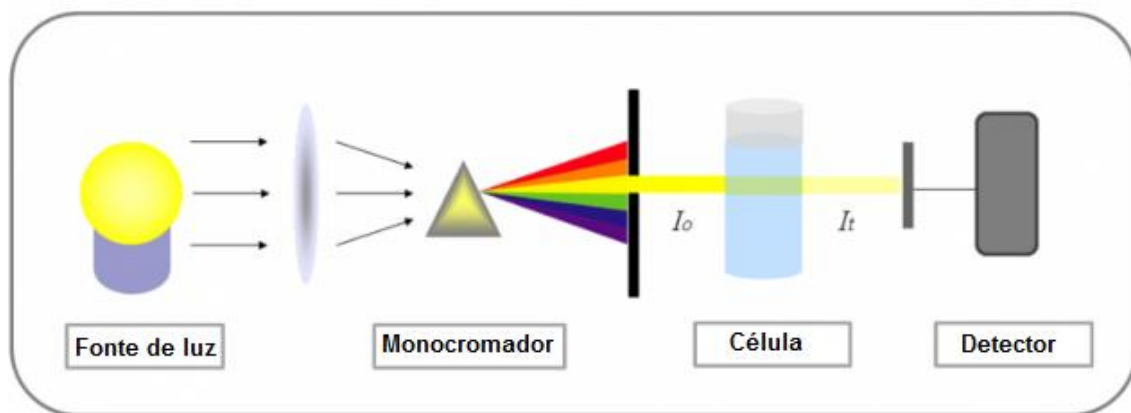


Figura 2.11 - Representação esquemática de um espectrofotómetro.

A absorvância é obtida com base na Lei de Beer, que é utilizada para radiações monocromáticas, sendo a absorvância directamente proporcional à absorvidade molar do analito (a), ao percurso óptico (b) e à concentração do analito (c) [32].

A partir da absorvância obtida para uma amostra, é possível determinar a concentração do analito, com base numa recta de calibração previamente realizada [31].

A curva de calibração é um gráfico que relaciona o sinal do equipamento em função de concentrações conhecidas do analito a analisar. Para obter esta curva é necessário preparar soluções-padrão desse analito, medindo-se de seguida o sinal

destas soluções no espectrofotómetro. Através da curva de calibração obtém-se uma equação da recta de forma $y = a + bx$, em que **a** representa a ordenada na origem e **b** representa o declive da recta [33].

2.6.2. Extracção em fase sólida

Tal como descrito anteriormente, para determinar o crómio (VI) em couro é necessário realizar a preparação da amostra que se pretende analisar. A técnica utilizada para essa preparação é a extracção em fase sólida, cujos conceitos são abordados seguidamente.

A extracção em fase sólida (SPE) é uma técnica de separação sólido-líquido usada para extrair analitos semivoláteis e não voláteis de amostras líquidas, mas também para amostras sólidas pré-extraídas com solventes [32]. Esta técnica envolve quatro etapas [31]:

- Condicionamento da coluna – tem como objectivos limpar o sorvente e promover uma boa interacção entre a amostra e o sorvente;
- Introdução da amostra – a amostra é colocada no topo do cartucho e aspirada com vácuo, de forma a penetrar no cartucho;
- Lavagem com solvente – tem por objectivo remover os interferentes mas não o analito;
- Eluição – tem por objectivo eluir o analito de interesse, utilizando-se um pequeno volume de eluente.

Na **Figura 2.12** está representado um esquema das etapas envolvidas na extracção em fase sólida.

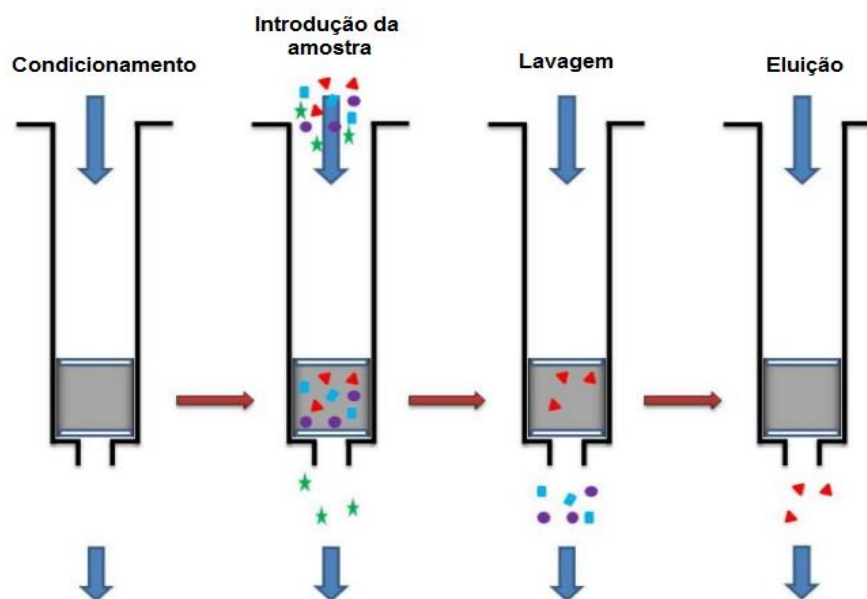


Figura 2.12 - Etapas envolvidas na extracção em fase sólida [34].

Capítulo 3

Trabalho desenvolvido

3. Trabalho desenvolvido

Tendo esta dissertação como objectivos principais procurar as causas do aparecimento de crómio hexavalente no couro e as medidas a serem adoptadas para prevenir o seu aparecimento, foram realizados diversos ensaios no sentido de procurar responder a estes objectivos. Neste capítulo apresentam-se esses ensaios, assim como todo o trabalho experimental realizado.

3.1. Avaliação de crómio (VI) em couro

A avaliação do crómio hexavalente no couro é normalmente efectuada de acordo com a norma ISO 17075, juntamente com a determinação da sua matéria volátil pela norma ISO 4684.

3.1.1. ISO 17075 – 1 – Determinação química do teor de crómio (VI) em couro – Método colorimétrico

O crómio (VI) é extraído da amostra na presença de uma solução tampão de fosfato. A amostra é introduzida numa coluna SPE (extracção em fase sólida) por forma a remover substâncias coloridas que possam interferir com a análise [29].

Neste método colorimétrico é utilizado o composto 1,5-difenilcarbazida, que na presença do ião Cr^{6+} forma um complexo molecular. Se o crómio (VI) estiver presente na amostra, ao reagir com o composto 1,5-difenilcarbazida, forma um complexo de cor rosa-violeta. A absorvância é medida espectrofotometricamente a 540 nm, uma vez que neste comprimento de onda a absorvância é máxima [29].

Para a realização da curva de calibração e para a posterior análise de amostras, é necessário preparar um conjunto de soluções, sendo elas: solução *stock* de crómio (VI) (1000 mg/L), solução *standard* de crómio (VI) (1 mg/L e 8 mg/L), solução extracção, solução de ácido fosfórico e solução de difenilcarbazida (DPC). O procedimento de preparação destas soluções encontra-se no **Anexo A**.

Para além do material corrente de laboratório, foram utilizados os seguintes equipamentos e materiais:

- Espectrofotómetro: Agilent Technologies – Cary 60 UV-Vis
- Célula fotométrica de quartzo 40 mm: Hellma Analytics
- Balança analítica: KERN ALJ – 310 – 4A
- Bomba de vácuo: Büchi – Vacuum Pump – V-100
- Coluna de polipropileno com cartucho de fase reversa C18
- Filtro de *nylon* com 0,45 μm de porosidade

- Agitador mecânico: Edmund Bühler GmbH
- Ultra-sons: Grant – XUB 12.

3.1.1.1. Preparação da curva de calibração

Para obter a curva de calibração é necessário preparar, no mínimo, seis soluções-padrão da solução *standard* (1 mg/L) em balões volumétricos de 25,00 mL. O volume de solução *standard* a usar em cada balão deve estar compreendido entre 0,5 a 15 mL. Neste caso, foram preparadas sete soluções-padrão com os seguintes volumes de solução *standard*: 0,5, 1, 2, 3, 4, 5 e 6 mL. Primeiramente, adiciona-se a cada balão volumétrico o respectivo volume de solução *standard* e adicionam-se 0,5 mL de ácido fosfórico e 0,5 mL da solução DPC a cada balão. Seguidamente, perfaz-se o volume de cada balão com solução extracção. Por fim, agita-se cada balão e aguarda-se (15 ± 5) min até à leitura das absorvâncias a 540 nm.

Isto permite obter a curva de calibração para esta análise, em que o eixo das abcissas (x) corresponde à concentração de cada padrão e o eixo das ordenadas (y) ao sinal obtido (absorvância). Essa curva de calibração encontra-se no **Anexo B**.

3.1.1.2. Preparação das amostras

Pesar, aproximadamente, ($2 \pm 0,1$) g de pele, previamente cortada em pequenas peças de 3 mm por 5 mm. Pipetar 100,00 mL de solução extracção para um frasco de 250 mL e desgaseificar durante 5 minutos a um caudal de (50 ± 10) mL/min. Adicionar a pele pesada a este frasco e colocar em agitação a (100 ± 10) min⁻¹ durante 3 h \pm 5 min, por forma a extrair o crómio (VI).

Após completar as 3 horas de extracção, filtrar o conteúdo do frasco através de uma seringa acoplada a uma membrana filtrante. Verificar o pH da solução que deve estar compreendido entre 7,0 e 8,0. Caso contrário, terá que se recomeçar o procedimento de novo.

3.1.1.3. Preparação do branco

Colocar, aproximadamente, três quartos da solução extracção num balão volumétrico de 25,00 mL e adicionar 0,5 mL da solução de ácido fosfórico e 0,5 mL da solução de DPC, perfazendo o volume do balão com a solução extracção. Por fim, agita-se cada balão e aguarda-se (15 ± 5) min até à leitura da absorvância a 540 nm.

3.1.1.4. Determinação de crómio (VI)

Antes de passar a amostra pela coluna SPE é necessário realizar um pré-tratamento, por forma a condicionar a coluna. Esse pré-tratamento é realizado da seguinte forma: primeiramente lava-se o cartucho com 5,00 mL de metanol, depois com

5,00 mL de água desionizada e directamente depois com 10,00 mL de solução extracção. É importante não deixar o cartucho secar durante e após este pré-tratamento.

Após condicionamento da coluna, transferem-se 10,00 mL (V_1) da amostra para um balão volumétrico de 25,00 mL, passando primeiramente pelo cartucho, com o auxílio de um sistema SPE com um sistema de vácuo. Seguidamente, lava-se o cartucho com 10,00 mL da solução extracção para o mesmo balão volumétrico. Por fim, perfaz-se o volume do balão com solução extracção. Esta solução denomina-se de S_1 .

Pipetam-se 10,00 mL (V_3) da solução preparada anteriormente (S_1) para um balão volumétrico de 25,00 mL. Adicionam-se 0,5 mL da solução de ácido fosfórico e 0,5 mL da solução de DPC. Perfaz-se o volume do balão com solução extracção (V_4) e agita-se. Após solução em repouso durante (15 ± 5) min faz-se a leitura da absorvância a 540 nm numa célula com 40 mm de comprimento. O valor da absorvância obtido é denominado de A_1 .

Pipetam-se 10,00 mL da solução S_1 para um balão volumétrico de 25,00 mL e adicionam-se 0,5 mL da solução de ácido fosfórico. Perfaz-se o volume do balão com solução extracção e agita-se. Após solução em repouso durante (15 ± 5) min faz-se a leitura da absorvância a 540 nm numa célula com 40 mm de comprimento. O valor da absorvância obtido é denominado de A_2 .

A concentração de crómio hexavalente na amostra é dada pela equação **3.1**.

$$w_{Cr(VI)} = \frac{(A_1 - A_2) \cdot V_0 \cdot V_4 \cdot V_2}{V_1 \cdot V_3 \cdot m \cdot F} \quad (3.1)$$

em que:

$w_{Cr(VI)}$ – fracção mássica, expressa em mg/kg, de crómio (VI) extraído do couro

A_1 – absorvância da amostra com solução DPC

A_2 – absorvância da amostra sem solução DPC

F – declive da curva de calibração (y/x), expresso em mL/ μ g

m – massa de pele pesada, expressa em g

V_0 – volume extraído da amostra inicial, expresso em mL

V_1 – volume pipetado do volume extraído da amostra inicial (V_0), expresso em mL

V_2 – volume total do balão volumétrico preenchido (S_1), após a passagem de 10,00 mL da amostra e da solução extracção pela coluna SPE, expresso em mL

V_3 – volume pipetado da solução S_1 , expresso em mL

V_4 – volume total do balão volumétrico, com o volume pipetado da solução S_1 , expresso em mL.

O resultado expresso em base seca é dado pela equação **3.2**.

$$W_{Cr(VI) \text{ em base seca}} = W_{Cr(VI)} \times D \quad (3.2)$$

em que D é o factor de conversão para matéria seca, dado pela equação **3.3**

$$D = \frac{100}{100 - w} \quad (3.3)$$

em que w corresponde à fracção mássica de matéria volátil determinada usando a norma ISO 4684, expressa em percentagem.

3.1.1.5. Determinação da taxa de recuperação

A determinação da taxa de recuperação é importante para fornecer informações sobre possíveis efeitos matriciais que podem influenciar os resultados.

Inicialmente, prepara-se uma solução de 8 mg/kg de crómio (VI). Para isso, pipetam-se 0,8 mL da solução *stock* de crómio (VI) para um balão volumétrico de 100,00 mL e perfaz-se o seu volume com solução extracção.

Pipetam-se 10,00 mL da amostra para um tubo e adicionam-se 0,2 mL da solução preparada anteriormente. Agita-se.

Transfere-se o conteúdo desse tubo para um balão volumétrico de 25,00 mL, passando primeiramente pelo cartucho com o auxílio de um sistema SPE com um sistema de vácuo. Seguidamente, lava-se o cartucho com 10,00 mL da solução extracção para o mesmo balão volumétrico. Por fim, perfaz-se o volume do balão com solução extracção. Esta solução pode ser denominada de M_1 .

Pipetam-se 10,00 mL da solução preparada anteriormente (M_1) para um balão volumétrico de 25,00 mL. Adicionam-se 0,5 mL da solução de ácido fosfórico e 0,5 mL da solução de DPC. Perfaz-se o volume do balão com solução extracção e agita-se. Após a solução estar em repouso durante (15 ± 5) min, faz-se a leitura da absorvância a 540 nm numa célula com 40 mm de comprimento. O valor da absorvância obtido é denominado de A_{15} .

Pipetam-se 10,00 mL da solução M_1 para um balão volumétrico de 25,00 mL e adicionam-se 0,5 mL da solução de ácido fosfórico. Perfaz-se o volume do balão com solução extracção e agita-se. Após solução estar em repouso durante (15 ± 5) min, faz-se a leitura da absorvância a 540 nm numa célula com 40 mm de comprimento. O valor da absorvância obtido é denominado de A_{2s} . Na **Figura 3.1** encontra-se a representação esquemática do procedimento utilizado para a determinação da taxa de recuperação, bem como a evolução da concentração de crómio (VI) ao longo das diversas diluições.

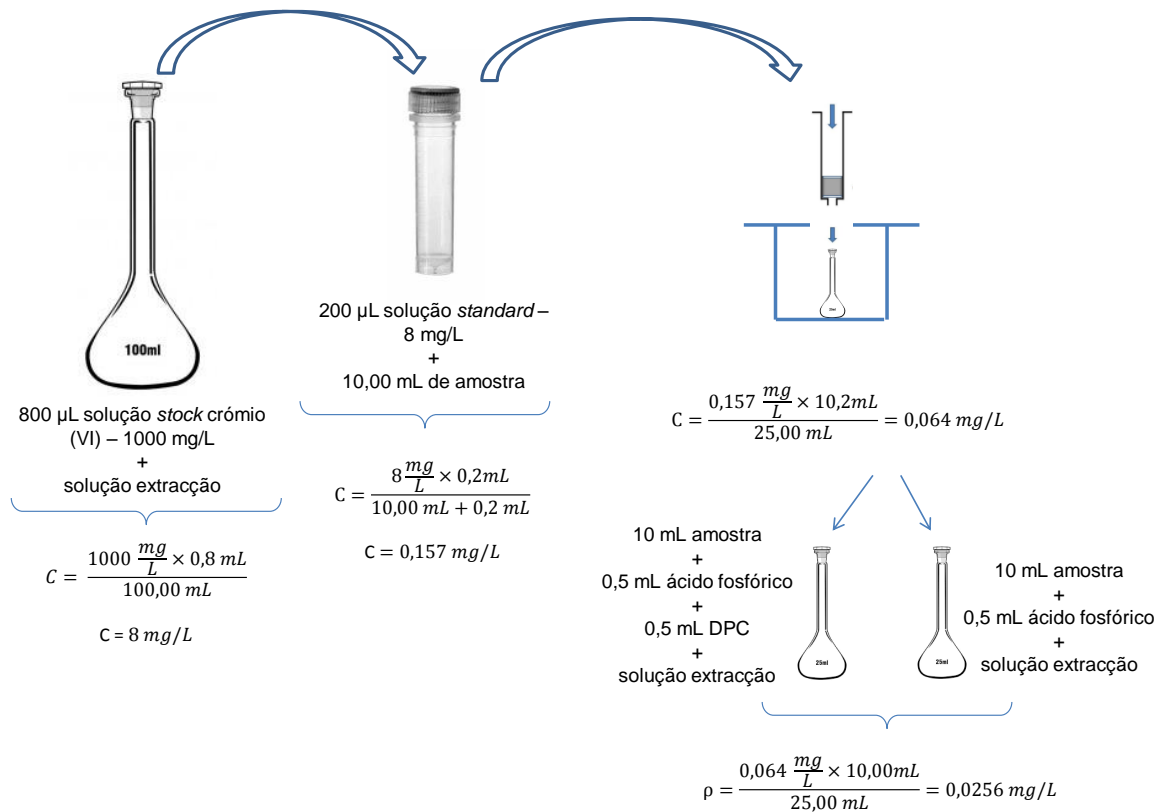


Figura 3.1 - Representação esquemática do procedimento usado na determinação da taxa de recuperação.

A **Figura 3.1** ilustra as diversas diluições que são realizadas a partir da solução *standard* de 8 mg/L de crómio (VI). No final, após serem pipetados 10,00 mL da solução que passa pela coluna para os balões volumétricos de 25,00 mL, a concentração mássica de crómio (VI) (ρ) adicionada a cada amostra é:

$$\rho = 8 \left(\frac{mg}{L} \right) \times \frac{0,2 mL}{10,2 mL} \times \frac{10,2 mL}{25,00 mL} \times \frac{10,00 mL}{25,00 mL} = 0,0256 mg/L$$

A taxa de recuperação é dada pela equação **3.4**.

$$\eta = \frac{(A_{1s} - A_{2s}) - (A_1 - A_2)}{\rho \cdot F} \times 100 \quad (3.4)$$

em que:

η - taxa de recuperação, em percentagem (%)

ρ – concentração mássica de crómio (VI), expressa em $\mu\text{g/mL}$

F – declive da curva de calibração, expresso em $\text{mL}/\mu\text{g}$

A_{1s} – absorvância da solução depois da adição de crómio (VI) e DPC

A_{2s} – absorvância da solução depois da adição de crómio (VI) sem adição de DPC

A_1 – absorvância da amostra com DPC

A_2 – absorvância da amostra sem DPC

3.1.1.6. Influência do material SPE

A determinação da influência do material usado para a extracção em fase sólida é muito importante para poder verificar se o material a usar é adequado para a análise em causa ou se deverá ser substituído. Se esta determinação for superior a 90% significa que o material está apto a ser usado. Caso esse valor seja igual ou inferior a 90%, significa que o material não é adequado e deverá ser substituído.

Para determinar a influência do material SPE é necessário preparar primeiramente uma solução de concentração 1 mg/L de Cr^{6+} . Então, pipetam-se 100 μL da solução *standard* de crómio (VI) para um balão volumétrico de 100,00 mL, perfazendo-se o seu volume com solução extracção.

Seguidamente, pipetam-se 500 μL dessa solução para um balão volumétrico de 25,00 mL, perfazendo-se o seu volume com solução extracção. Desse balão de 25,00 mL pipetam-se directamente 10,00 mL para outro balão de 25,00 mL (**A1**) e outros 10,00 mL que são introduzidos na coluna de SPE passando de seguida para outro balão de 25,00 mL (**A2**). São adicionados a ambos os balões 0,5 mL da solução de ácido fosfórico e 0,5 mL da solução de DPC, perfazendo o volume de cada balão com solução extracção. No final, agitam-se os balões e aguardam-se (15 ± 5) min até à leitura das suas absorvâncias. Na **Figura 3.2** encontra-se a representação esquemática do procedimento utilizado para a determinação da influência do material de SPE.

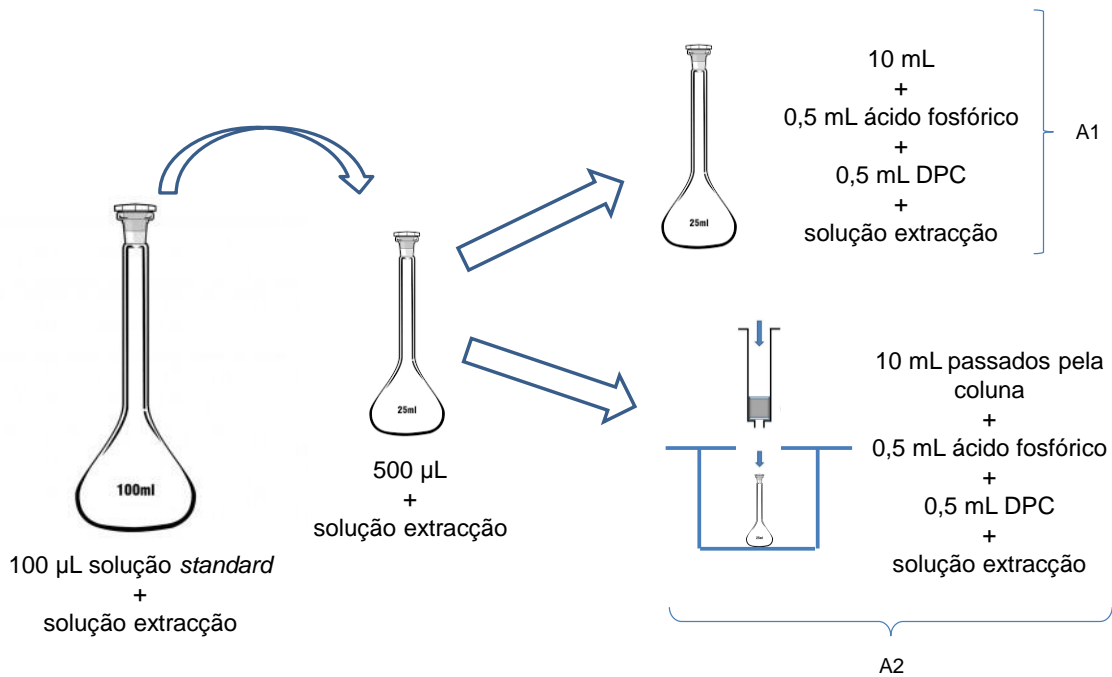


Figura 3.2 - Representação esquemática do procedimento usado na determinação da influência do material de SPE.

O cálculo da influência do material SPE é dado pela equação 3.5.

$$\eta = \frac{A2}{A1} \times 100 \quad (3.5)$$

em que:

η - taxa de recuperação, em percentagem (%)

A1 – absorvância da solução pipetada directamente para o balão volumétrico

A2 – absorvância da solução que passou inicialmente pela coluna de SPE.

3.1.2. Avaliação da repetibilidade do método colorimétrico

Para verificar a viabilidade dos resultados obtidos na determinação de crómio hexavalente pelo método colorimétrico, decidiu-se avaliar a repetibilidade do método.

A repetibilidade representa a precisão de um método efectuado em condições semelhantes, isto é, representa a precisão para diferentes ensaios efectuados para uma mesma amostra ou padrão, nas mesmas condições, sendo estas [33]:

- Mesmo laboratório
- Mesmo analista
- Mesmo equipamento
- Mesmos reagentes

- Curto intervalo de tempo.

Para determinar a repetibilidade do método efectuaram-se sete ensaios sobre a mesma amostra, nas condições definidas, tendo-se determinado o coeficiente de variação de repetibilidade, CV_r , pela equação **3.6** [35]:

$$CV_r(\%) = \frac{S_r}{\bar{x}} \times 100 \quad (3.6)$$

em que:

S_r – desvio-padrão associado aos resultados obtidos

\bar{x} – média dos resultados obtidos.

3.1.3. ISO 4684 – Determinação da matéria volátil em couro

Para a determinação da matéria volátil, as amostras são colocadas numa estufa (marca: memmert, modelo: UF75) a (102 ± 2) °C até se obter massa constante. A matéria volátil é expressa como a razão entre a massa perdida e a massa inicial da amostra [31].

Assim, começa-se por pesar o recipiente de pesagem vazio numa balança analítica. De seguida, pesam-se cerca de 3,000 g de amostra para esse recipiente, colocando-se de seguida na estufa a (102 ± 2) °C durante 5 horas. Ao fim deste tempo, o recipiente de pesagem é colocado no exsiccador por 30 minutos registando-se depois a sua massa. Coloca-se novamente o recipiente na estufa a (102 ± 2) °C durante uma hora. Ao fim dessa hora, o recipiente é transferido para o exsiccador durante 30 minutos, voltando-se a fazer a sua pesagem.

Repete-se o processo de secagem, arrefecimento e pesagem, com tempos de secagem de uma hora, até obtenção de uma perda de massa que não exceda 3 mg, ou se o tempo de secagem atingir 8 horas.

A percentagem de matéria volátil é dada pela equação **3.7**.

$$w = \frac{(m_1 - m_2)}{m_1} \times 100 \quad (3.7)$$

em que:

w – fracção mássica da matéria volátil, expressa em %

m_1 – massa da amostra inicial, expressa em g

m_2 – massa da amostra após secagem total, expressa em g.

A análise de cada amostra é realizada em duplicado, sendo os resultados aceitáveis se a diferença entre eles não exceder 0,2%.

3.2. **Determinação de Crómio (VI) em *wet-blue*, *crust* e couro acabado**

Inicialmente, foi realizado um controlo de qualidade à matéria-prima (*wet-blue*), ao produto intermédio (*crust*) e ao produto acabado (couro), tendo-se então determinado o conteúdo de crómio (VI) em cada um destes produtos para diferentes origens de matéria-prima.

Paralelamente a esse estudo, também foi realizado o controlo de qualidade em *wet-blue*, *crust* e couro acabado proveniente do lote que serviu de base para os estudos posteriores.

Todas estas determinações tiveram como objectivo perceber se algum dos artigos adquiridos, e também produzidos pela empresa, continham quantidades de crómio (VI) acima do valor permitido, assim como a familiarização com o método utilizado na sua análise.

3.3. **Estudo das causas do aparecimento de crómio (VI) no couro**

Na indústria de curtumes existem diversas práticas que conduzem a uma maior probabilidade de formação de crómio hexavalente, nomeadamente [36]:

- Utilização de sais de crómio no recurtume;
- Realização de neutralizações com sais de amónia;
- Utilização de amoníaco no tingimento;
- Utilização de gorduras de origem animal;
- Envelhecimento do couro, através da sua exposição a radiação UV.

No sentido de procurar algumas das causas do aparecimento de crómio (VI) no couro, foi necessário utilizar diversos agentes e condições para poder realizar a sua provocação. Assim, realizaram-se diversos ensaios utilizando-se água oxigenada, amoníaco, gorduras animais, crómio como agente de recurtume e secagem do couro a temperaturas elevadas.

3.3.1. **Água oxigenada**

A água oxigenada é uma solução aquosa de peróxido de hidrogénio e, apesar de não ser muito usual, pode ser utilizada para branquear a pele. Em reacções de oxidação-redução, este composto pode actuar como agente oxidante ou como agente redutor. Se o meio for ácido, a água oxigenada é um agente redutor; porém, em meio alcalino é

oxidante. Assim sendo, achou-se por bem este composto ser objecto de estudo nesta dissertação, e verificar qual o seu comportamento.

Para avaliar a influência da água oxigenada no aparecimento de crómio hexavalente, foi testada a sua inclusão no início do processo, como demonstrado pela **Figura 3.3**; e no final do processo, ou seja, após a etapa de tinturaria, como demonstrado pela **Figura 3.4**.

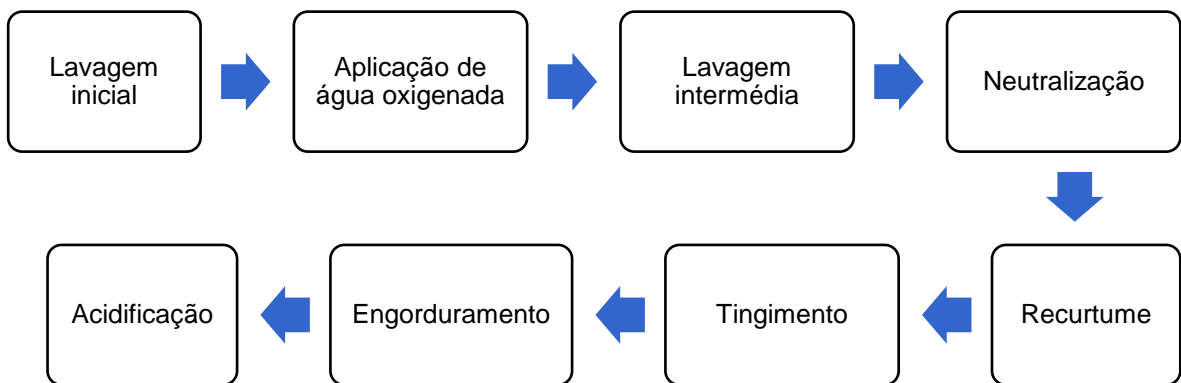


Figura 3.3 - Representação esquemática da inclusão de água oxigenada no início do processo.

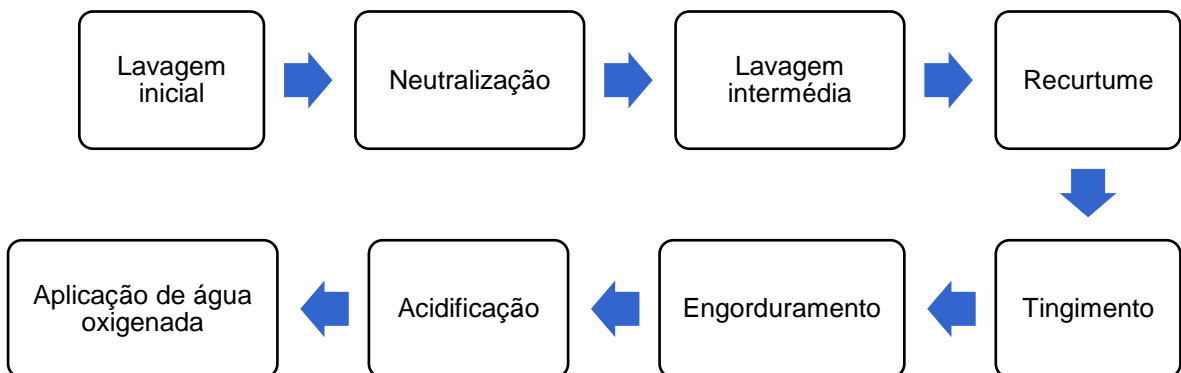


Figura 3.4 - Representação esquemática da inclusão de água oxigenada no final do processo.

O impacto da água oxigenada no início do processo foi testado para concentrações de 0,5%, 1%, 1,5%, 2% e 3%. No final do processo foram testadas as seguintes concentrações: 2,5%, 3% e 10%.

3.3.2. Amoníaco

O amoníaco é utilizado nesta indústria com dois objectivos - auxiliar a penetração dos corantes na pele na etapa de tingimento ou no final do processo, quando é necessário desmontar o corante da pele para correcção da sua cor. Foram realizados vários ensaios com este composto, alterando a sua concentração entre eles, por forma a verificar que impacto oferece na passagem de crómio (III) a (VI).

Em todos os ensaios realizados utilizou-se sempre 1% de amoníaco na etapa de tingimento. Para verificar a influência do amoníaco no aparecimento de crómio (VI) realizaram-se ensaios com 5%, 6% e 6,5% deste composto no final do processo, pois estas concentrações tão elevadas só se utilizam no caso de ser necessário desmontar o corante da pele. Essas concentrações dizem respeito à massa inicial da pele, no estado de *wet-blue*. É de salientar que após a utilização de amoníaco é sempre utilizado ácido fórmico para voltar a fixar os componentes à pele.

Na **Figura 3.5** encontra-se uma representação esquemática da inclusão de amoníaco no final do processo, ou seja, após a etapa de tinturaria.

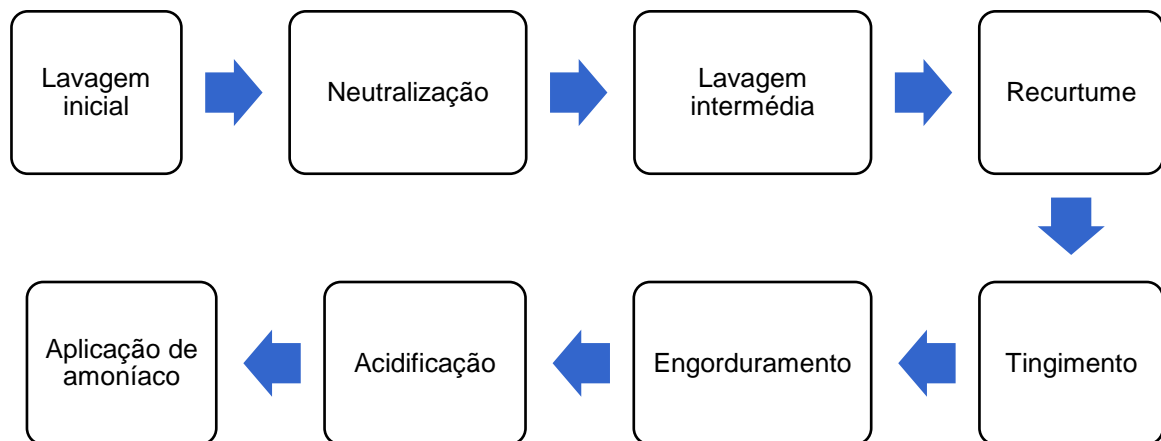


Figura 3.5 - Representação esquemática da inclusão de amoníaco no final do processo.

3.3.3. Gordura animal

Para estudar o efeito que os lípidos insaturados têm na formação de crómio hexavalente, foram realizados ensaios em que se utilizaram gorduras animais, como óleos de peixe, na etapa de engorduramento. Utilizaram-se dois tipos de óleos diferentes – *Sulphirol C* e *Indinol*. No primeiro realizaram-se dois ensaios, sendo a percentagem de gordura utilizada de 5% e 15%. No segundo realizaram-se três ensaios, em que a quantidade de gordura utilizada foi de 5%, 10% e 15%.

3.3.4. Recurtume a crómio

Para complementar o estudo das possíveis causas de aparecimento de crómio (VI) no couro, realizaram-se dois ensaios em que se utilizaram sais de crómio na etapa de recurtume. Este ensaio permitiu despistar se a percentagem de sais de crómio usados na etapa de recurtume por parte desta empresa é passível de originar crómio hexavalente. A percentagem de crómio utilizada para ambos os ensaios foi a mesma usada na habitual produção de couro por parte desta empresa, ou seja, 2% de *Cromitan*

FM (sulfato básico de crómio com 40% de basicidade), um produto de crómio sintético - 6% de DVS 12 Super e um complexo de crómio activado - 4% de DVS 200 F.

3.3.5. Efeito da temperatura

Para terminar o estudo das causas do aparecimento de crómio (VI) no couro, realizou-se a secagem da pele em estufa a temperaturas elevadas, nomeadamente: 70, 80 e 90°C. É conhecido que a exposição do couro a altas temperaturas acelera o processo de oxidação, daí ser possível a passagem de crómio (III) a (VI).

3.4. Estudo de medidas de prevenção da formação de crómio hexavalente

Na indústria de curtumes existem diversas práticas que evitam a formação de crómio hexavalente, nas quais se destacam [36, 37]:

- Evitar a utilização de sais de amónia nas operações de neutralização, fazendo a sua substituição preferencialmente por sais de bissulfito;
- Evitar a utilização de amoníaco nas operações de tingimento;
- Utilizar extracto de tara no recurtume, numa determinada quantidade mínima;
- Incorporar lecitina na emulsão de engorduramento, numa determinada quantidade mínima, sempre que possível;
- Utilizar produtos com a função específica de prevenção da formação de crómio (VI), que podem ser aplicados na lavagem final do recurtume;

No sentido de encontrar algumas medidas preventivas no aparecimento de crómio (VI) no couro, foi necessário estudar diversos factores inerentes ao processo que possam reduzir/eliminar este composto. Assim, os factores estudados foram:

- Utilização de sulfito de sódio na etapa de neutralização;
- Utilização de extractos de tara e mimosa no final do recurtume;
- Realização de lavagens vigorosas durante o processo de recurtume;
- O impacto da aplicação de ácido fórmico no final do processo de recurtume;
- A influência do tempo de armazenamento das peles.

3.4.1. Sulfito de sódio

O sulfito de sódio é um agente redutor, motivo pelo qual se utilizou este composto para estudar a sua influência na eliminação de crómio (VI) no couro.

Realizaram-se três ensaios utilizando-se 1% deste composto na etapa de neutralização, fazendo-se variar a concentração de água oxigenada utilizada no processo. Os ensaios foram realizados com concentrações de água oxigenada de 1%, 1,5% e 2%, por forma a verificar se o sulfito de sódio consegue eliminar elevadas concentrações de crómio hexavalente.

Neste caso, substituiu-se a habitual neutralização realizada com 1% de formiato de sódio e 1% de bicarbonato de sódio, por 1% de sulfito de sódio e 1% de bicarbonato de sódio.

3.4.2. Extractos vegetais

Os extractos vegetais que se estudaram foram a tara e a mimosa, pois são compostos antioxidantes que têm o poder de eliminar o crómio (VI) presente na pele.

Estes extractos foram aplicados a todas as peles em que se verificou a presença de crómio hexavalente.

3.4.3. Lavagens

As lavagens estão presentes ao longo de todo o processo de recurtume. Neste estudo, as lavagens com mais influência foram efectuadas após a aplicação de água oxigenada, após a neutralização e no final do processo de recurtume.

O estudo das lavagens na prevenção de crómio hexavalente foi de grande importância, uma vez que os iões cromato são solúveis em água. Isto significa que, ao despejar os banhos, grande parte do crómio (VI) é arrastado com a água, não se fixando na pele.

3.4.4. Fixação com ácido fórmico

O ácido fórmico é aplicado em diversas etapas do processo (recurtume, tingimento e engorduramento) com o objectivo de fixar todos os componentes à pele e para que se atinja o pH desejado. Salienta-se que, neste estudo, o ácido fórmico apenas foi adicionado no final do processo, ou seja, após a etapa de engorduramento.

Uma vez que o pH é um dos factores que mais influencia a formação de crómio (VI), e como o ácido fórmico altera este parâmetro, houve necessidade de estudar a influência deste ácido na prevenção de crómio hexavalente.

3.4.5. Armazenamento

Para avaliar o efeito que o armazenamento tem na prevenção de crómio (VI) foram realizadas análises a três peles. Essas peles, no estado de *wet-blue*, foram colocadas no fulão, onde se adicionou água oxigenada para provocar o aparecimento de crómio hexavalente. Posteriormente, retiraram-se as peles do fulão, espremeram-se e

secaram em vácuo durante 2 minutos e algumas horas na estufa a 35°C. Por fim, estas peles foram analisadas após este processo e ao fim de diferentes períodos de armazenamento (3, 36 e 42 dias).

As peles foram armazenadas, desde a primeira análise até à análise seguinte, nas condições laboratoriais, com uma humidade relativa média de 51% e uma temperatura média de 22,4°C.

Capítulo 4

Resultados e discussão

4. Resultados e discussão

Nesta secção são apresentados e discutidos os resultados obtidos para os diferentes estudos realizados. É de salientar que todos os resultados apresentados relativamente à determinação de crómio (VI), matéria volátil e taxa de recuperação matricial, correspondem à média de ensaios realizados em duplicado.

4.1. Avaliação da repetibilidade do método colorimétrico

Para verificar se os resultados obtidos na determinação de crómio hexavalente pelo método adoptado são fiáveis, optou-se por avaliar a repetibilidade deste. Assim sendo, estudou-se este parâmetro para uma amostra com baixa concentração em crómio (VI) e noutras amostras com concentração mais elevada. Na **Tabela 4.1** encontram-se registados os valores das concentrações de crómio (VI) para cada réplica efectuada numa amostra com baixa concentração de crómio (VI), assim como a média e o desvio-padrão obtidos.

Tabela 4.1 - Valores obtidos em sete réplicas de uma amostra com baixa concentração de crómio (VI), em mg/kg.

Ensaio	Concentração de crómio (VI) (mg/kg)
1	1,0
2	0,9
3	0,8
4	0,8
5	0,8
6	0,9
7	0,8
Média	0,8
Desvio-padrão	0,073

Após análise da **Tabela 4.1** pode-se verificar que o valor da concentração de crómio (VI) é semelhante em todos os ensaios. O coeficiente de variação obtido foi de 8,6% (ver **Anexo C.1**), o que significa que o método é preciso, uma vez que o valor obtido é inferior a 10%.

Na **Tabela 4.2** encontram-se registados os valores das concentrações de crómio (VI) para cada réplica efectuada numa amostra com concentração de crómio (VI) de aproximadamente 6,0 mg/kg, assim como a média e o desvio-padrão obtidos.

Tabela 4.2 - Valores obtidos em sete réplicas de uma amostra com, aproximadamente, 6,0 mg/kg de crómio (VI).

Ensaio	Concentração de crómio (VI) (mg/kg)
1	6,1
2	6,0
3	5,6
4	5,7
5	6,1
6	6,3
7	5,9
Média	6,0
Desvio-padrão	0,232

Após análise da **Tabela 4.2** pode-se verificar que o valor da concentração de crómio (VI) não difere muito de ensaio para ensaio. O coeficiente de variação obtido foi de 3,8%, o que significa que o método é preciso, uma vez que o valor obtido é inferior a 10%.

Na **Tabela 4.3** encontram-se registados os valores das concentrações de crómio (VI) para cada réplica efectuada numa amostra com concentração de crómio (VI) de aproximadamente 40,0 mg/kg, assim como a média e o desvio-padrão obtidos.

Tabela 4.3 - Valores obtidos em sete réplicas de uma amostra com, aproximadamente, 40,0 mg/kg de crómio (VI).

Ensaio	Concentração de crómio (VI) (mg/kg)
1	40,2
2	38,7
3	39,0
4	40,8
5	40,2
6	41,0
7	38,7
Média	39,8
Desvio-padrão	0,912

Após análise da **Tabela 4.3** pode-se verificar que a concentração de crómio (VI) nesta pele estudada varia de 38,7 mg/kg a 41,0 mg/kg, tendo-se obtido um coeficiente de variação de 2,3%, o que significa que o método é preciso, uma vez que o valor obtido é inferior a 10%.

Na **Tabela 4.4** encontram-se registados os valores das concentrações de crómio (VI) para cada réplica efectuada numa amostra com concentração de crómio (VI) de aproximadamente 57,0 mg/kg, assim como a média e o desvio-padrão obtidos.

Tabela 4.4 - Valores obtidos em sete réplicas de uma amostra com, aproximadamente, 57,0 mg/kg de crómio (VI).

Ensaio	Concentração de crómio (VI) (mg/kg)
1	57,2
2	58,1
3	57,2
4	56,6
5	56,7
6	58,0
7	57,4
Média	57,3
Desvio-padrão	0,536

Após análise da **Tabela 4.4** pode-se verificar que os valores das concentrações de crómio (VI) obtidos para esta amostra de pele são próximos entre si, tendo-se obtido um coeficiente de variação de 0,9%, o que significa que o método é preciso, uma vez que o valor obtido é inferior a 10%.

Após se ter determinado a precisão para quatro amostras distintas, cuja concentração de crómio (VI) variou de 0,8 mg/kg até 57,3 mg/kg, verificou-se que este método utilizado é preciso, uma vez que nesta gama de concentrações o coeficiente de variação nunca ultrapassou os 10%. Assim sendo, pode-se confiar em todos os resultados obtidos para as análises efectuadas.

4.2. Influência do material SPE

Para verificar se o material usado na extração em fase sólida é adequado, fizeram-se duas determinações da sua influência, com um intervalo de dois meses entre elas. Na **Tabela 4.5** estão representados os resultados obtidos nessas determinações.

Tabela 4.5 - Resultados obtidos para o estudo da influência do material SPE.

Ensaio	Absorvância da amostra que não passou pela coluna (A1)	Absorvância da amostra que passou pela coluna (A2)	Taxa de recuperação (%)
1	0,0226	0,0231	102
2	0,0263	0,0244	93

Pela análise da **Tabela 4.5** pode-se verificar, que em ambos os ensaios, a taxa de recuperação foi superior a 90%. Isto significa que o material utilizado para realizar a

extração em fase sólida é adequado. No **Anexo C.2** encontra-se o exemplo de cálculo para a taxa de recuperação do material SPE.

4.3. Determinação de crómio (VI) em *wet-blue*, *crust* e couro acabado

Inicialmente foi realizado um controlo de qualidade à matéria-prima (*wet-blue*), ao produto intermédio (*crust*) e ao produto acabado (couro).

Na **Tabela 4.6** encontram-se os resultados da determinação de crómio hexavalente em cada produto, da matéria volátil e da taxa de recuperação matricial, de acordo com a respectiva origem. Salienta-se que o couro obtido proveniente de origem egípcia já é adquirido sob a forma de *crust* e não em *wet-blue*. Nos **Anexos C.3, C.4 e C.5** encontram-se os exemplos de cálculo para a determinação da matéria volátil, de crómio (VI) e da taxa de recuperação, respectivamente.

Tabela 4.6 - Conteúdo de crómio hexavalente (mg/kg de couro seco) e respectiva matéria volátil (%) e taxa de recuperação (%) determinados em *wet-blue*, *crust* e couro acabado, provenientes de diferentes origens.

WET-BLUE	Líbano	Argélia (986)	Portugal	Brasil	Egipto
Cr (VI) (mg/kg)	1,6	1,7	1,6	1,9	-
Matéria volátil (%)	17,7	18,2	17,6	15,9	-
Taxa de recuperação (%)	95,3	93,8	96,1	88,3	-
CRUST					
Cr (VI) (mg/kg)	1,7	1,5	2,1	1,5	1,8
Matéria volátil (%)	13,0	13,5	17,5	14,6	17,1
Taxa de recuperação (%)	92,5	93,6	94,1	97,0	95,0
COURO ACABADO					
Cr (VI) (mg/kg)	1,7	1,6	1,7	1,7	1,5
Matéria volátil (%)	14,0	13,0	12,2	12,2	15,8
Taxa de recuperação (%)	96,2	91,8	92,8	89,9	93,8

Após a análise da **Tabela 4.6** é possível observar que todas as amostras se encontram abaixo do valor limite de crómio (VI) para couro, ou seja, <3 mg/kg. Sendo assim, verifica-se que o *wet-blue* utilizado pela Dias Ruivo está conforme quanto ao teor de crómio (VI), e que o *crust* e couro acabado produzidos pela empresa Dias Ruivo são isentos de crómio hexavalente acima do valor legislado.

Paralelamente a este estudo, também foi realizado o controlo de qualidade em *wet-blue*, *crust* e couro acabado proveniente do lote que serviu de base para os estudos posteriores. Na **Tabela 4.7** encontram-se os resultados da determinação de crómio hexavalente, com *wet-blue* proveniente da Argélia (lote 980).

Tabela 4.7 - Conteúdo de crómio hexavalente (mg/kg de couro seco) e respectiva matéria volátil (%) determinados em wet-blue, crust e couro acabado, provenientes da Argélia (lote – 980).

WET-BLUE	ARGÉLIA (980)
Cr (VI) (mg/kg)	1,6
Matéria volátil (%)	17,0
Taxa de recuperação (%)	96,1
CRUST	
Cr (VI) (mg/kg)	1,9
Matéria volátil (%)	16,0
Taxa de recuperação (%)	96,1
COURO ACABADO	
Cr (VI) (mg/kg)	1,8
Matéria volátil (%)	11,2
Taxa de recuperação (%)	96,2

Após a análise da **Tabela 4.7**, pode-se constatar que nenhuma amostra analisada continha crómio (VI) acima do valor aceitável. Assim sendo, aceitou-se este lote para realizar os ensaios posteriores.

4.4. Determinação das causas de aparecimento de crómio (VI) em couro

Após constatação de que as peles produzidas pela empresa Dias Ruivo estavam isentas de crómio (VI), avançou-se para a segunda parte do estudo – a sua provocação. Este estudo pretende identificar as condições que propiciam o aparecimento de crómio (VI) nas peles, tendo sido estudados diversos compostos: água oxigenada, amoníaco, agentes engordurantes e crómio como agente de recurtume. Para complementar este estudo também se estudou o processo de envelhecimento da pele, tendo-se realizado a sua secagem a diversas temperaturas: 70, 80 e 90°C.

Inicialmente, preparou-se uma pele padrão (ver **Anexo D.1**) com o intuito de a usar como base na maioria dos estudos. Assim sendo, tornou-se necessário determinar o conteúdo de crómio (VI) nesta pele, cujo resultado se encontra na **Tabela 4.8**.

Tabela 4.8 - Valor obtido na determinação de crómio (VI), em mg/kg, para a pele padrão.

	PADRÃO
Cr (VI) (mg/kg)	1,0
Matéria volátil (%)	15,8
Taxa de recuperação (%)	94,9

Após análise da **Tabela 4.8** verifica-se que a concentração de crómio (VI) na pele padrão é inferior ao valor legislado, tal como seria de esperar. Assim, constata-se que

todas as concentrações de crómio (VI) superiores a 1,0 mg/kg obtidas nos estudos posteriores, advêm da utilização dos produtos em causa.

4.4.1. Água oxigenada

Após produção da pele padrão, adicionou-se água oxigenada nas concentrações (% m/m) de 2,5%, 3% e 10%. As receitas referentes a estas peles encontram-se no **Anexo D.2**.

Na **Tabela 4.9** encontram-se registados os valores da concentração de crómio (VI) referentes às diferentes percentagens de água oxigenada utilizadas, assim como os valores obtidos para a matéria volátil e para a taxa de recuperação da matriz.

Tabela 4.9 - Valores de concentração de crómio (VI), expressos em mg/kg, matéria volátil e taxa de recuperação, expressos em %, para as diversas concentrações de água oxigenada.

ÁGUA OXIGENADA	2,5%	3%	10%
Cr (VI) (mg/kg)	20,4	27,9	27,7
Matéria volátil (%)	16,6	17,0	17,5
Taxa de recuperação (%)	92,2	98,4	93,7

Após análise da **Tabela 4.9** pode-se verificar que a água oxigenada actuou como agente oxidante, provocando a oxidação do crómio (III) ao estado hexavalente, uma vez que o valor da concentração de crómio (VI) para os três ensaios excedeu o valor máximo legislado (3 mg/kg).

Neste caso, a água oxigenada comporta-se como agente oxidante, pois o seu potencial de redução normal em meio ácido (+1,77V) é superior ao potencial de redução normal do ião Cr^{3+} (+1,33V) [38]. Assim sendo, ocorreu a redução do peróxido de hidrogénio a água e a oxidação do ião Cr^{3+} a Cr^{6+} .

Também se pode verificar que, com o aumento da concentração de 2,5% para 3%, houve um aumento na concentração de crómio (VI), o que seria de esperar. No entanto, na passagem de 3% para 10% isso não se verificou, devido ao facto de a pele, a partir de 3% de água oxigenada, atingir um estado de saturação, o que faz com que a concentração de crómio hexavalente não se altere, independentemente da concentração adicionada de água oxigenada.

4.4.2. Amoníaco

Para além de água oxigenada, também se realizaram ensaios com amoníaco, variando as suas concentrações, para verificar a influência deste composto no aparecimento de crómio hexavalente. Assim, após produção da pele padrão, adicionou-se amoníaco nas concentrações de 5%, 6% e 6,5% (m/m). As receitas referentes a estas peles encontram-se no **Anexo D.3**.

Na **Tabela 4.10** é possível visualizar as concentrações de crómio (VI) obtidas após adição de amoníaco às peles-padrão. Visualizam-se também as percentagens de matéria volátil, ácido fórmico adicionado e a taxa de recuperação da matriz.

Tabela 4.10 - Valores de concentração de crómio (VI), expressos em mg/kg, matéria volátil, ácido fórmico adicionado e taxa de recuperação, expressos em %, para as diversas concentrações de amoníaco.

AMONÍACO	5%	6%	6,5%
Cr (VI) (mg/kg)	2,6	1,7	1,8
Matéria volátil (%)	18,9	17,2	17,3
Ácido fórmico adicionado (%)	5	6,5	8,5
Taxa de recuperação (%)	95,3	94,1	98,5

Pela análise da **Tabela 4.10** pode-se constatar que o amoníaco não surtiu o efeito desejado, pois em nenhum ensaio se conseguiu que a concentração de crómio (VI) fosse superior a 3 mg/kg. Tal facto deve-se à determinação da concentração de crómio (VI) ter sido realizada no final da produção da pele, ou seja, após se ter adicionado ácido fórmico no final do processo.

Apesar disso, seria de esperar que a concentração de crómio hexavalente antes da adição de ácido fórmico fosse elevada, isto porque o meio encontrava-se com um pH de, aproximadamente, 9. Sendo assim, é provável que tenha ocorrido oxidação de crómio (III) a crómio (VI), uma vez que o amoníaco funcionou como tampão, permitindo que o pH do meio se mantivesse alcalino. Por sua vez, o oxigénio existente dentro do fulão possui um potencial de redução normal em meio alcalino superior (+0,40V) ao potencial de redução normal do crómio neste meio (-0,13V), o que fez com que este gás tenha funcionado como oxidante na reacção [38].

Após a adição de ácido fórmico, o pH do meio diminuiu bruscamente, o que provocou a redução do crómio (VI) a crómio (III), pois o seu potencial de redução normal subiu para 1,33V, sendo superior ao potencial de redução normal do oxigénio (1,23V) [38].

A concentração de ácido fórmico adicionada aumentou à medida que se aumentou a concentração de amoníaco. Assim sendo, fica explicado o facto de a pele com 5% de amoníaco apresentar mais crómio (VI) do que as peles com 6% e 6,5%.

4.4.3. Gorduras

Para estudar a influência dos agentes engordurantes no aparecimento de crómio (VI) não se partiu da pele-padrão. Produziram-se peles em que se substituíram as gorduras utilizadas na pele-padrão por outras. Assim, foram estudadas duas gorduras – *Sulphirol C* e *Indinol* – para verificar a influência no aparecimento de crómio (VI). Na primeira, estudou-se essa influência com concentrações de 5% e 15%. Na segunda,

estudou-se para três concentrações: 5%, 10% e 15%. As receitas referentes a estas peles encontram-se no **Anexo D.4**.

Nas **Tabelas 4.11 e 4.12** encontram-se as concentrações de crómio (VI) obtidas para os ensaios realizados com a gordura *Sulphirol C* e *Indinol*, respectivamente. Em ambas as tabelas encontram-se também as percentagens de matéria volátil e da taxa de recuperação da matriz.

Tabela 4.11 - Valores de concentração de crómio (VI), expressos em mg/kg, matéria volátil e taxa de recuperação, expressos em %, para as diversas concentrações de *Sulphirol C*.

SULPHIROL C	5%	15%
Cr (VI) (mg/kg)	1,4	1,3
Matéria volátil (%)	15,9	13,3
Taxa de recuperação (%)	98,4	96,0

Tabela 4.12 - Valores de concentração de crómio (VI), expressos em mg/kg, matéria volátil e taxa de recuperação, expressos em %, para as diversas concentrações de *Indinol*.

INDINOL	5%	10%	15%
Cr (VI) (mg/kg)	1,8	1,7	1,7
Matéria volátil (%)	16,8	17,4	17,5
Taxa de recuperação (%)	96,6	99,6	83,4

Pela análise das **Tabelas 4.11 e 4.12** pode-se verificar que para ambas as gorduras não ocorreu formação de crómio hexavalente acima do valor legislado, independentemente da concentração aplicada.

As gorduras animais utilizadas não permitiram obter os resultados esperados, pois estas são sulfatadas por forma a que não ocorra a formação de crómio (VI) aquando do seu uso. Ao serem sulfatadas, estas gorduras passam a ter um efeito redutor.

4.4.4. Recurtume a crómio

Para estudar a influência do crómio como agente de recurtume no aparecimento de crómio (VI) não se partiu da pele-padrão. Produziram-se duas peles em que se substituíram os habituais agentes de recurtume por compostos de crómio. As receitas referentes a estas peles encontram-se no **Anexo D.5**.

Na **Tabela 4.13** estão apresentados os valores obtidos da concentração de crómio (VI), matéria volátil e taxa de recuperação, para estes ensaios.

Tabela 4.13 - Valores obtidos na determinação de crómio (VI), matéria volátil e taxa de recuperação, nos ensaios com recurtume a crómio.

1º ENSAIO	2% Cromitan FM 6% DVS 12 Super 4% DVS 200 F
Cr (VI) (mg/kg)	1,6
Matéria volátil (%)	17,8
Taxa de recuperação (%)	93,8
2º ENSAIO	
Cr (VI) (mg/kg)	1,0
Matéria volátil (%)	18,2
Taxa de recuperação (%)	94,6

Pela análise da **Tabela 4.13** pode verificar-se que o recurtume a crómio não provoca o aparecimento de crómio (VI). Sendo o *Cromitan FM* um sal básico de crómio com alta basicidade (40%), a sua fixação à pele é elevada. Assim, o crómio apresenta-se numa forma bastante estável, tornando-se menos reactivo, o que faz com que não sofra oxidação. Este efeito também ocorre com a utilização do composto DVS 200 F, uma vez que também se fixa muito bem na pele, permitindo obter banhos exaustos. Paralelamente, o uso de DVS 12 Super também evita a formação de crómio (VI), pois é um sal de crómio com tanino sintético, contribuindo este último para a inibição da oxidação do crómio (III).

4.4.5. Efeito da temperatura

Para além de todos os compostos estudados, estudou-se também a influência do calor no aparecimento de crómio hexavalente. Para isso, submeteram-se as peles-padrão a uma secagem com temperatura elevada. As temperaturas estudadas foram de 70, 80 e 90°C.

Na **Tabela 4.14** encontram-se registados os valores obtidos na determinação de crómio (VI), matéria volátil e taxa de recuperação para as diversas temperaturas de secagem.

Tabela 4.14 - Valores obtidos na determinação de crómio (VI), matéria volátil e taxa de recuperação, para as diferentes temperaturas de secagem.

TEMPERATURA DE SECAGEM	70°C	80°C	90°C
Cr (VI) (mg/kg)	1,4	1,8	2,0
Matéria volátil (%)	12,4	11,9	10,5
Taxa de recuperação (%)	96,5	96,8	96,5

Pela análise da **Tabela 4.14** pode verificar-se que à medida que a temperatura de secagem da pele aumenta, também aumenta a concentração de crómio hexavalente. No entanto, nenhuma pele apresenta crómio (VI) no valor acima legislado, o que significa

que estas temperaturas de secagem não promovem o aparecimento de crómio hexavalente, devendo ter sido testadas temperaturas mais elevadas. Uma das razões para não se terem atingido os resultados esperados, foi o facto de não se terem reunido todas as condições necessárias para o efeito, como por exemplo, a incidência de raios ultravioleta na pele.

4.5. Determinação de medidas de prevenção da formação de crómio hexavalente

Este estudo pretende identificar as condições que propiciam o desaparecimento de crómio (VI) nas peles, tendo sido estudados diversos compostos: sulfito de sódio (na etapa de neutralização), extractos vegetais (tara e mimosa), ácido fórmico e água (resultante das lavagens que se efectuam ao longo do processo). Para além disso, também se estudou a influência do tempo de armazenamento das peles na prevenção da formação de crómio (VI).

Para a realização do estudo das medidas de prevenção do aparecimento de crómio (VI) foi necessário analisar as peles em cada etapa do seu processo produtivo. Assim sendo, produziu-se inicialmente uma pele padrão, em que se determinou a concentração de crómio hexavalente em cada etapa do processo, ou seja: neutralização (realizada com formato de sódio e bicarbonato de sódio), recurtume, 1% de amoníaco, tingimento, engorduramento, acidificação e lavagem final. Na **Tabela 4.15** encontram-se os resultados da determinação de crómio (VI), matéria volátil e taxa de recuperação da matriz obtidos na pele-padrão.

Tabela 4.15 - Valores obtidos na determinação de crómio (VI), em mg/kg, matéria volátil e taxa de recuperação, em %, para a pele-padrão.

Etapas	Cr (VI) (mg/kg)	Matéria volátil (%)	Taxa de recuperação (%)
Neutralização	1,3	21,9	92,5
Recurtume	1,0	20,7	99,3
1% NH ₃	1,1	19,9	95,0
Tingimento	1,4	21,5	95,3
Engorduramento	1,1	21,0	95,6
Ácido fórmico	1,1	20,5	83,0
Lavagem final	1,0	21,1	94,9

Na **Figura 4.1** encontra-se um gráfico de barras onde é possível visualizar com maior clareza a evolução da concentração de crómio (VI) nas diversas etapas do processo produtivo.

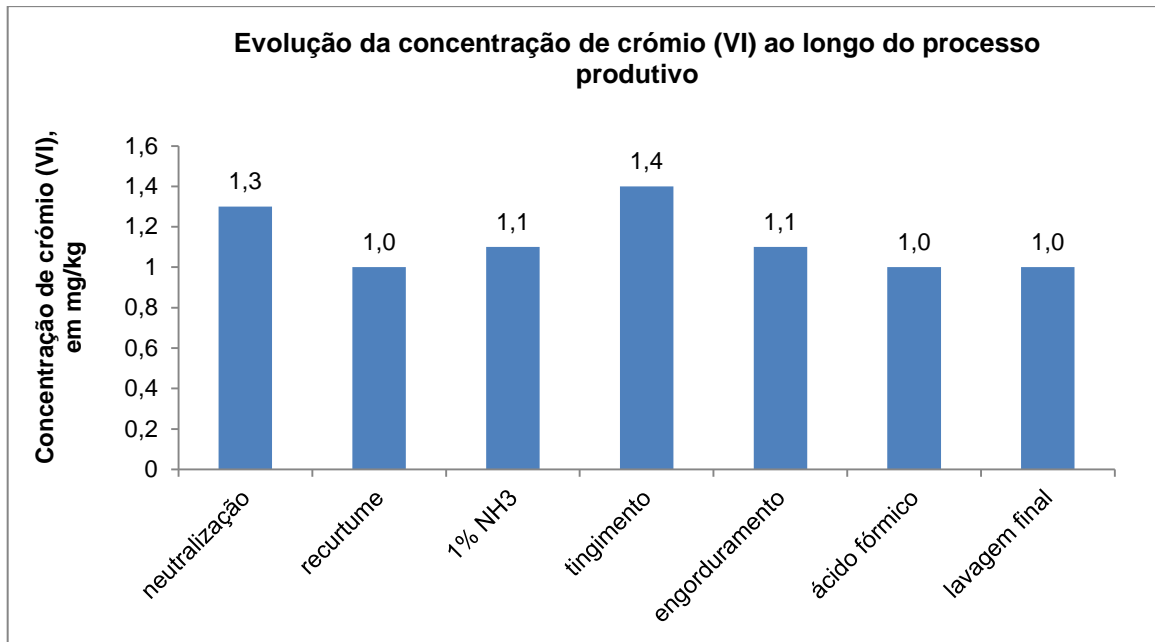


Figura 4.1 - Gráfico de barras com a evolução da concentração de crómio (VI) ao longo das diversas etapas da produção de uma pele.

Como se pode visualizar pela análise da **Figura 4.1**, a concentração de crómio (VI) ao longo das diferentes etapas do processo produtivo de uma pele tem variações pouco significativas.

4.5.1. Efeito da lavagem intermédia e do sulfito de sódio

Para testar o efeito que a lavagem intermédia e o sulfito de sódio têm na prevenção de crómio hexavalente foram realizados três ensaios com concentrações distintas de água oxigenada. Primeiramente, provocou-se o aparecimento de crómio (VI) nas peles com água oxigenada em concentrações de 1%, 1,5% e 2%. Seguidamente, realizou-se uma lavagem de 30 minutos para se verificar o impacto que a água tem na diminuição do crómio hexavalente. A seguir a essa lavagem realizou-se a neutralização com 1% de sulfito de sódio e 1% de bicarbonato de sódio. As receitas referentes à produção destas peles encontram-se no **Anexo D.6**. Na **Tabela 4.16** encontram-se os valores obtidos na determinação de crómio (VI), matéria volátil e taxa de recuperação em cada etapa do processo, numa pele com 1% de água oxigenada.

Tabela 4.16 - Valores obtidos na determinação de crómio (VI), em mg/kg, matéria volátil e taxa de recuperação da matriz, em %, para cada etapa processual no ensaio realizado com 1% de água oxigenada.

Etapas	Cr (VI) (mg/kg)	Matéria volátil (%)	Taxa de recuperação (%)
1% Água oxigenada	46,9	16,7	89,0
Lavagem (30 minutos)	7,3	17,3	103,8
Neutralização (sulfito de sódio)	0,8	18,5	83,1

Recurtume	0,8	17,5	91,1
1% NH ₃	0,7	17,9	84,5
Tingimento	0,5	18,4	80,2
Engorduramento	0,9	17,0	97,0
Ácido fórmico	0,7	16,5	99,1
Lavagem final	0,8	15,4	96,1

Na **Figura 4.2** encontra-se um gráfico de barras onde é possível visualizar a evolução da concentração de crómio (VI) ao longo das diversas etapas do processo produtivo, numa pele com 1% de água oxigenada e com uma neutralização realizada com 1% de sulfito de sódio e 1% de bicarbonato de sódio.

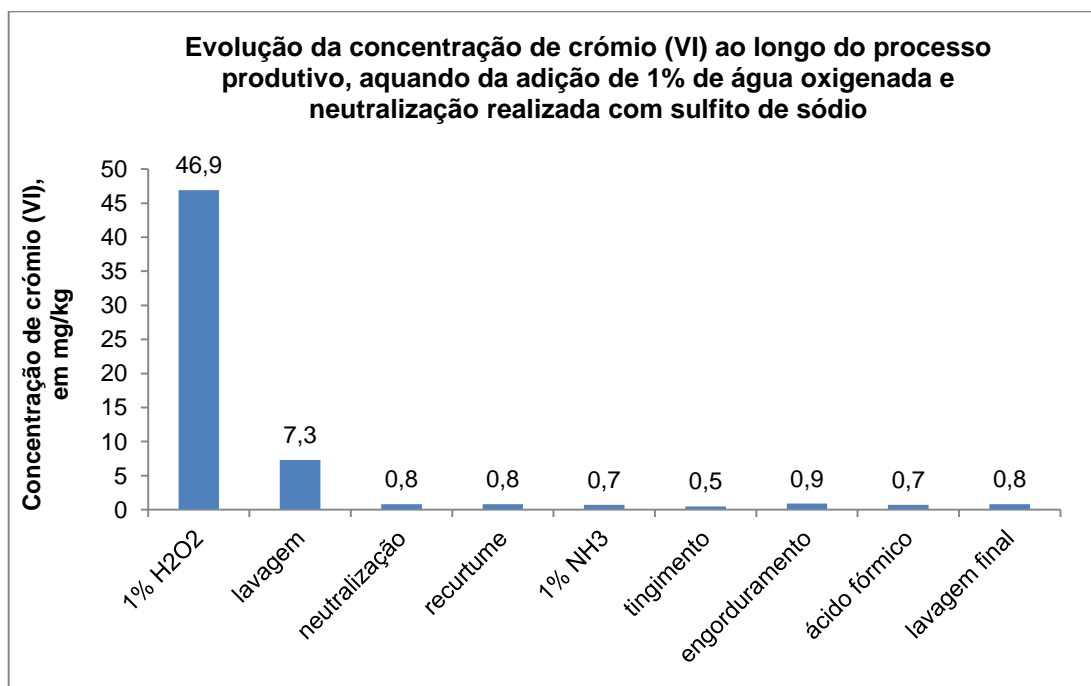


Figura 4.2 - Gráfico de barras com a evolução da concentração de crómio (VI) ao longo das etapas processuais de uma pele contaminada com 1% de água oxigenada.

Após análise da **Tabela 4.16** e da **Figura 4.2** pode-se verificar que a lavagem intermédia tem um papel muito importante na diminuição do crómio hexavalente, uma vez que a sua concentração inicial era de 46,9 mg/kg e com a lavagem diminuiu para 7,3 mg/kg. A água remove uma grande parte do crómio (VI) que está à superfície da pele, pois os iões cromato são solúveis em água e são arrastados quando o banho é despejado.

Também se verifica que a neutralização realizada com sulfito de sódio tem um efeito muito significativo na prevenção de crómio (VI). Pode-se visualizar que a concentração de crómio (VI) após a lavagem era de 7,3 mg/kg e com o sulfito de sódio

passou para 0,8 mg/kg, ou seja, a pele ficou isenta de crómio hexavalente acima do valor legislado.

Em meio ácido, o sulfito de sódio dissocia-se, dando origem a dióxido de enxofre. Este, por sua vez, ao reagir com o crómio no estado hexavalente, possui carácter redutor, pois tem um potencial de redução normal inferior (+0,17V) ao do crómio (+1,33V) [38]. Assim sendo, ocorreu a redução do crómio (VI) a crómio (III).

Na **Tabela 4.17** encontram-se os valores obtidos na determinação de crómio (VI), matéria volátil e taxa de recuperação em cada etapa do processo, numa pele com 1,5% de água oxigenada.

Tabela 4.17 - Valores obtidos na determinação de crómio (VI), em mg/kg, matéria volátil e taxa de recuperação da matriz, em %, para cada etapa processual no ensaio realizado com 1,5% de água oxigenada.

Etapas	Cr (VI) (mg/kg)	Matéria volátil (%)	Taxa de recuperação (%)
1,5% Água oxigenada	71,9	18,5	113,7
Lavagem (30 minutos)	21,2	18,0	99,0
Neutralização (sulfito de sódio)	0,9	17,1	83,6
Recurtume	0,9	17,5	87,5
1% NH ₃	1,1	18,0	88,4
Tingimento	1,1	21,6	90,1
Engorduramento	1,5	19,8	95,8
Ácido fórmico	1,0	18,1	94,2
Lavagem final	1,1	17,9	80,9

Na **Figura 4.3** encontra-se um gráfico de barras onde é possível visualizar a evolução da concentração de crómio (VI) ao longo das diversas etapas do processo produtivo, numa pele com 1,5% de água oxigenada e com uma neutralização realizada com 1% de sulfito de sódio e 1% de bicarbonato de sódio.

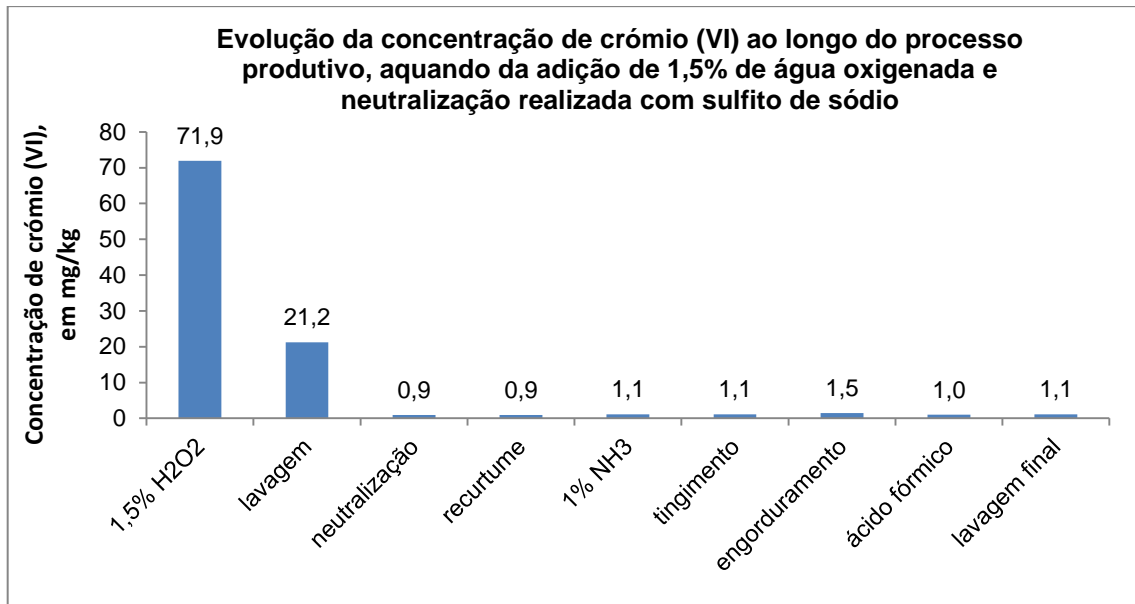


Figura 4.3 - Gráfico de barras com a evolução da concentração de crómio (VI) ao longo das etapas processuais de uma pele contaminada com 1,5% de água oxigenada.

Após análise da **Tabela 4.17** e da **Figura 4.3** pode-se visualizar exactamente o mesmo que na pele com 1% de água oxigenada, exactamente pelas mesmas razões explicadas anteriormente.

Na **Tabela 4.18** encontram-se os valores obtidos na determinação de crómio (VI), matéria volátil e taxa de recuperação em cada etapa do processo, numa pele com 2% de água oxigenada.

Tabela 4.18 - Valores obtidos na determinação de crómio (VI), em mg/kg, matéria volátil e taxa de recuperação da matriz, em %, para cada etapa processual no ensaio realizado com 2% de água oxigenada.

Etapas	Cr (VI) (mg/kg)	Matéria volátil (%)	Taxa de recuperação (%)
2% Água oxigenada	30,3	19,5	99,8
Lavagem (30 minutos)	5,4	19,0	98,7
Neutralização (sulfito de sódio)	0,8	18,7	93,0
Recurtume	0,8	18,5	90,7
1% NH ₃	1,0	17,9	88,2
Tingimento	1,0	20,2	89,6
Engorduramento	1,3	19,6	95,2
Ácido fórmico	0,9	18,0	93,9
Lavagem final	1,0	17,8	82,3

Na **Figura 4.4** encontra-se um gráfico de barras onde é possível visualizar a evolução da concentração de crómio (VI) ao longo das diversas etapas do processo produtivo, numa pele com 2% de água oxigenada e com uma neutralização realizada com 1% de sulfito de sódio e 1% de bicarbonato de sódio.

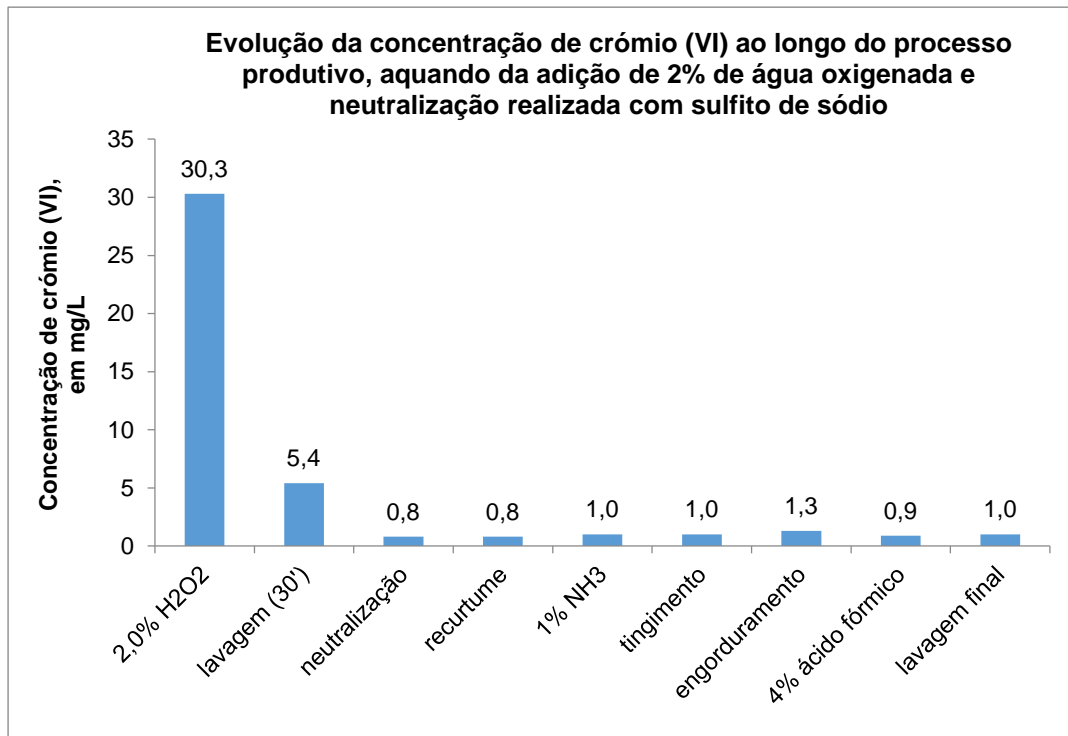


Figura 4.4 - Gráfico de barras com a evolução da concentração de crómio (VI) ao longo das etapas processuais de uma pele contaminada com 2% de água oxigenada.

Após análise da **Tabela 4.18** e da **Figura 4.4** pode-se visualizar exactamente o mesmo que nas peles com 1% e 2% de água oxigenada, exactamente pelas mesmas razões explicadas anteriormente.

Assim, pode-se concluir que independentemente da concentração de crómio (VI) que a pele possua, a lavagem e a neutralização com sulfito de sódio vão ser sempre preponderantes na diminuição dessa concentração.

4.5.2. Efeito do ácido fórmico e dos extractos vegetais

Para testar o efeito que o ácido fórmico e os extractos vegetais – tara e mimosa - têm na prevenção de crómio hexavalente foi realizado um ensaio com concentração de 3% de água oxigenada, cuja receita se encontra no **Anexo D.7**. O uso de água oxigenada tem como objectivo implementar o crómio (VI) na pele, para posteriormente se poder verificar que papel é que os outros compostos adicionados têm na eliminação desse composto. Na **Tabela 4.19** encontram-se os valores obtidos na determinação de

crómio (VI), matéria volátil e taxa de recuperação em cada etapa do processo, numa pele com 3% de água oxigenada.

Tabela 4.19 - Valores obtidos na determinação de crómio (VI), em mg/kg, matéria volátil e taxa de recuperação da matriz, em %, para cada etapa processual no ensaio realizado com 3% de água oxigenada.

Etapas	Cr (VI) (mg/kg)	Matéria volátil (%)	Taxa de recuperação (%)
3% Água oxigenada	>75	18,5	94,4
Neutralização	>75	19,5	102,0
Recurtume	>75	19,0	87,9
1% NH ₃	>75	20,1	99,5
Tingimento	>75	20,4	105,9
Engorduramento	>75	24,1	107,8
Ácido fórmico	59,2	17,0	80,2
Lavagem final	60,4	17,1	82,9
4% Tara	1,1	16,5	83,1
4% Mimosa	1,8	16,7	85,4

Na **Figura 4.5** encontra-se um gráfico de barras onde é possível visualizar a evolução da concentração de crómio (VI) ao longo das diversas etapas do processo produtivo, numa pele com 3% de água oxigenada e com uma neutralização realizada com 1% de formiato de sódio.

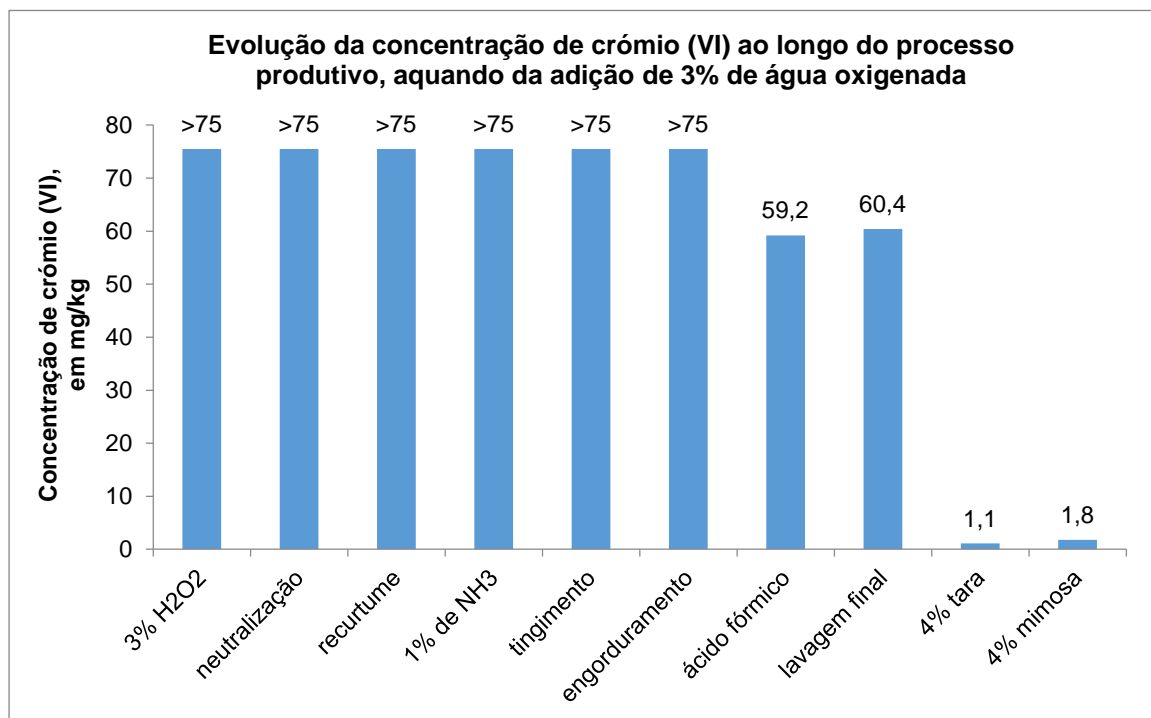


Figura 4.5 - Gráfico de barras com a evolução da concentração de crómio (VI) ao longo das etapas processuais de uma pele contaminada com 3% de água oxigenada.

Após análise da **Tabela 4.19** e da **Figura 4.3** pode-se verificar que o ácido fórmico tem um papel muito importante na diminuição do crómio hexavalente, uma vez que antes da sua aplicação a concentração de crómio (VI) na pele ultrapassava os 75 mg/kg, e após a adição desse composto essa concentração reduziu para 59,2 mg/kg. Isto acontece porque o potencial de redução normal do crómio em meio ácido é superior (+1,33V) ao potencial de redução normal do ácido fórmico neste meio (-0,20V), o que faz com que o crómio (VI) sofra redução [38].

Também se pode verificar o papel que os extractos vegetais tara e mimosa têm na prevenção de crómio hexavalente. Por serem compostos antioxidantes, eles capturam os radicais mais reactivos, transformando-os em substâncias estáveis. Assim, a propagação de radicais livres é interrompida e a oxidação de crómio (III) em crómio (VI) fica inibida. Deste modo, na etapa final, quando a pele continha 60,4 mg/kg de crómio hexavalente, ao serem implementados os extractos tara e mimosa, a concentração de crómio (VI) diminuiu para 1,1 e 1,8 mg/kg, respectivamente.

4.5.3. Efeito da lavagem intermédia, ácido fórmico e extractos vegetais

Para além do ensaio realizado com 3% de água oxigenada para testar o efeito que o ácido fórmico e os extractos vegetais têm na prevenção de crómio hexavalente, também se realizaram ensaios com 0,5%, 1%, 1,5% e 2% de água oxigenada, mas nestes ensaios também se incluiu como objecto de estudo a lavagem intermédia. As receitas referentes à produção destas peles encontram-se no **Anexo D.7**.

Na **Tabela 4.20** encontram-se os valores obtidos na determinação de crómio (VI), matéria volátil e taxa de recuperação em cada etapa do processo, numa pele com 0,5% de água oxigenada e neutralização realizada com 1% de formiato de sódio.

Tabela 4.20 - Valores obtidos na determinação de crómio (VI), em mg/kg, matéria volátil e taxa de recuperação da matriz, em %, para cada etapa processual no ensaio realizado com 0,5% de água oxigenada.

Etapas	Cr (VI) (mg/kg)	Matéria volátil (%)	Taxa de recuperação (%)
0,5% Água oxigenada	10,1	19,5	98,5
Lavagem (30 minutos)	5,3	23,6	96,7
Neutralização	17,0	26,4	98,8
Recurtume	21,4	19,7	95,2
1% NH ₃	17,3	19,3	96,0
Tingimento	23,0	19,0	92,9
Engorduramento	6,8	17,4	94,4
Ácido fórmico	2,7	17,3	105,4
Lavagem final	3,2	16,9	99,4
4% Tara	1,0	14,5	96,8
4% Mimosa	1,5	15,2	93,7

Na **Figura 4.6** encontra-se um gráfico de barras onde é possível visualizar a evolução da concentração de crómio (VI) ao longo das diversas etapas do processo produtivo, numa pele com 0,5% de água oxigenada e com uma neutralização realizada com 1% de formiato de sódio.

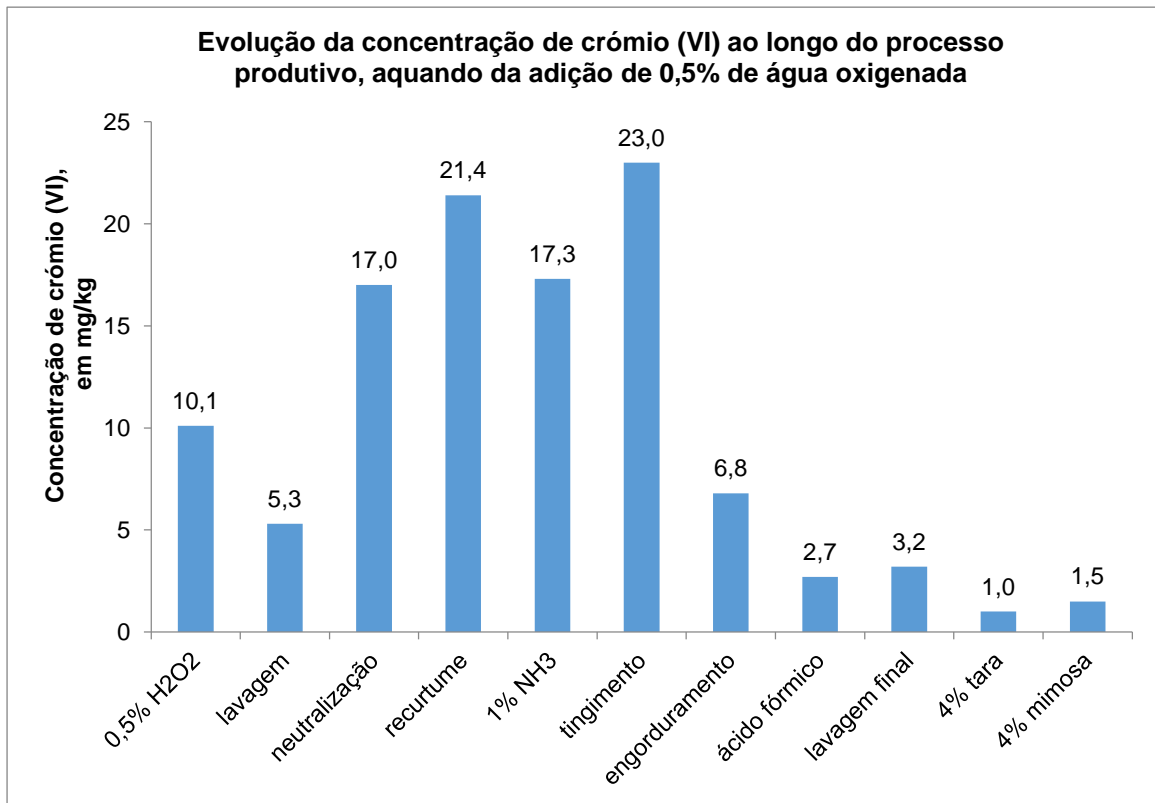


Figura 4.6 - Gráfico de barras com a evolução da concentração de crómio (VI) ao longo das etapas processuais de uma pele contaminada com 0,5% de água oxigenada.

Pela análise da **Tabela 4.20** e da **Figura 4.6** pode verificar-se que a lavagem intermédia, o ácido fórmico e os extractos vegetais, tal como constatado anteriormente, têm um papel fundamental na redução do crómio hexavalente, tendo a lavagem reduzido a sua concentração de 10,1 mg/kg para 5,3 mg/kg, o ácido fórmico reduzido de 6,8 mg/kg para 2,7 mg/kg e os extractos vegetais tara e mimosa reduzido de 3,2 mg/kg para 1,0 mg/kg e 1,5 mg/kg, respectivamente.

Também se pode verificar que a neutralização, quando realizada com formiato de sódio e bicarbonato de sódio, aumenta a concentração de crómio (VI) na pele, caso este já esteja presente nesta. Este aumento pode dever-se ao facto de o bicarbonato promover um aumento do pH do meio até 6,7. Este aumento de pH, juntamente com outros constituintes da pele, potencia a oxidação do crómio.

Na **Tabela 4.21** encontram-se os valores obtidos na determinação de crómio (VI), matéria volátil e taxa de recuperação em cada etapa do processo, numa pele com 1% de

água oxigenada e neutralização realizada com 1% de formiato de sódio e 1% de bicarbonato de sódio.

Tabela 4.21 - Valores obtidos na determinação de crómio (VI), em mg/kg, matéria volátil e taxa de recuperação da matriz, em %, para cada etapa processual no ensaio realizado com 1% de água oxigenada.

Etapas	Cr (VI) (mg/kg)	Matéria volátil (%)	Taxa de recuperação (%)
1% Água oxigenada	21,5	21,2	98,5
Lavagem (30 minutos)	5,6	19,4	97,8
Neutralização	33,3	21,9	105,3
Recurtume	39,5	20,8	102,3
1% NH ₃	26,0	21,0	100,8
Tingimento	24,0	21,3	93,3
Engorduramento	26,7	21,1	93,0
Ácido fórmico	5,7	20,9	90,5
Lavagem final	8,8	21,3	94,8
4% Tara	1,4	16,0	87,5
4% Mimosa	1,9	17,5	93,5

Na **Figura 4.7** encontra-se um gráfico de barras onde é possível visualizar a evolução da concentração de crómio (VI) ao longo das diversas etapas do processo produtivo, numa pele com 1% de água oxigenada e com uma neutralização realizada com 1% de formiato de sódio e 1% de bicarbonato de sódio.

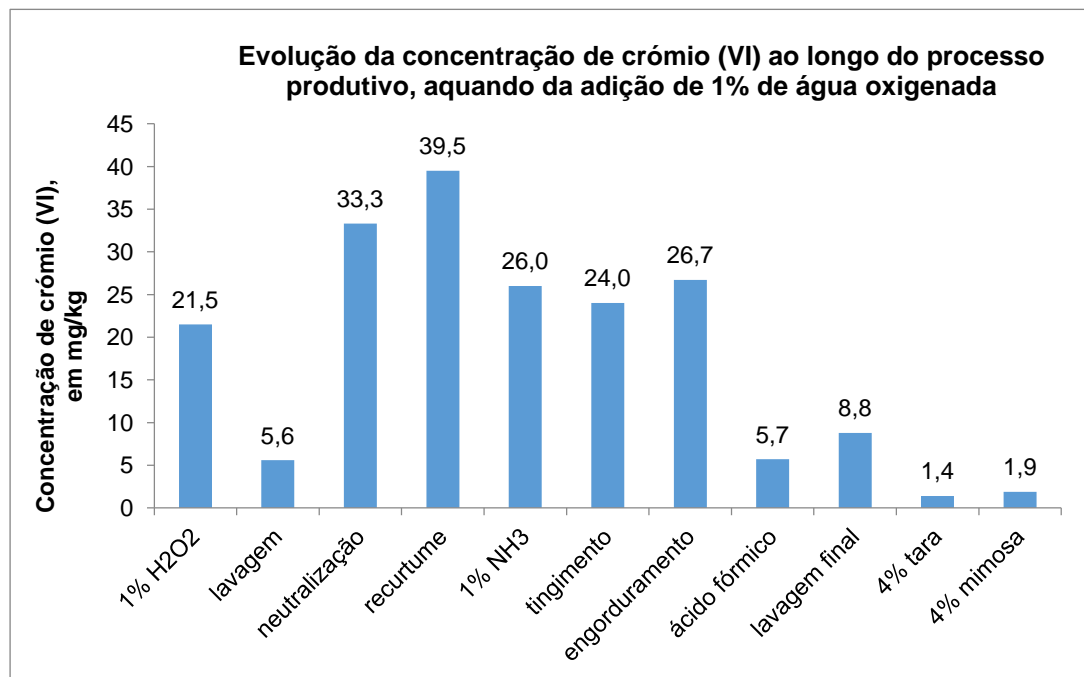


Figura 4.7 - Gráfico de barras com a evolução da concentração de crómio (VI) ao longo das etapas processuais de uma pele contaminada com 1% de água oxigenada.

Pela análise da **Tabela 4.21** e da **Figura 4.7** pode verificar-se exactamente o mesmo que na pele com 0,5% de água oxigenada, ou seja, que a lavagem intermédia reduziu a concentração de crómio (VI) que a pele continha inicialmente, que a neutralização realizada com formiato de sódio e bicarbonato de sódio propicia o aumento da concentração de crómio (VI) na pele e que o ácido fórmico e os extractos tara e mimososa diminuem significativamente.

Na **Tabela 4.22** encontram-se os valores obtidos na determinação de crómio (VI), matéria volátil e taxa de recuperação em cada etapa do processo, numa pele com 1,5% de água oxigenada e neutralização realizada com 1% de formiato de sódio e 1% de bicarbonato de sódio.

Tabela 4.22 - Valores obtidos na determinação de crómio (VI), em mg/kg, matéria volátil e taxa de recuperação da matriz, em %, para cada etapa processual no ensaio realizado com 1,5% de água oxigenada.

Etapas	Cr (VI) (mg/kg)	Matéria volátil (%)	Taxa de recuperação (%)
1,5% Água oxigenada	37,8	21,4	88,2
Lavagem (30 minutos)	20,9	21,1	84,7
Neutralização	35,7	20,9	98,4
Recurtume	24,5	21,0	92,2
1% NH ₃	24,6	20,7	97,3
Tingimento	18,3	18,8	91,1
Engorduramento	15,5	18,7	116,1
Ácido fórmico	2,0	18,4	100,2
Lavagem final	5,7	17,7	91,4
4% Tara	1,3	18,4	81,4
4% Mimososa	2,4	18,8	91,4

Na **Figura 4.8** encontra-se um gráfico de barras onde é possível visualizar a evolução da concentração de crómio (VI) ao longo das diversas etapas do processo produtivo, numa pele com 1,5% de água oxigenada e com uma neutralização realizada com 1% de formiato de sódio e 1% de bicarbonato de sódio.

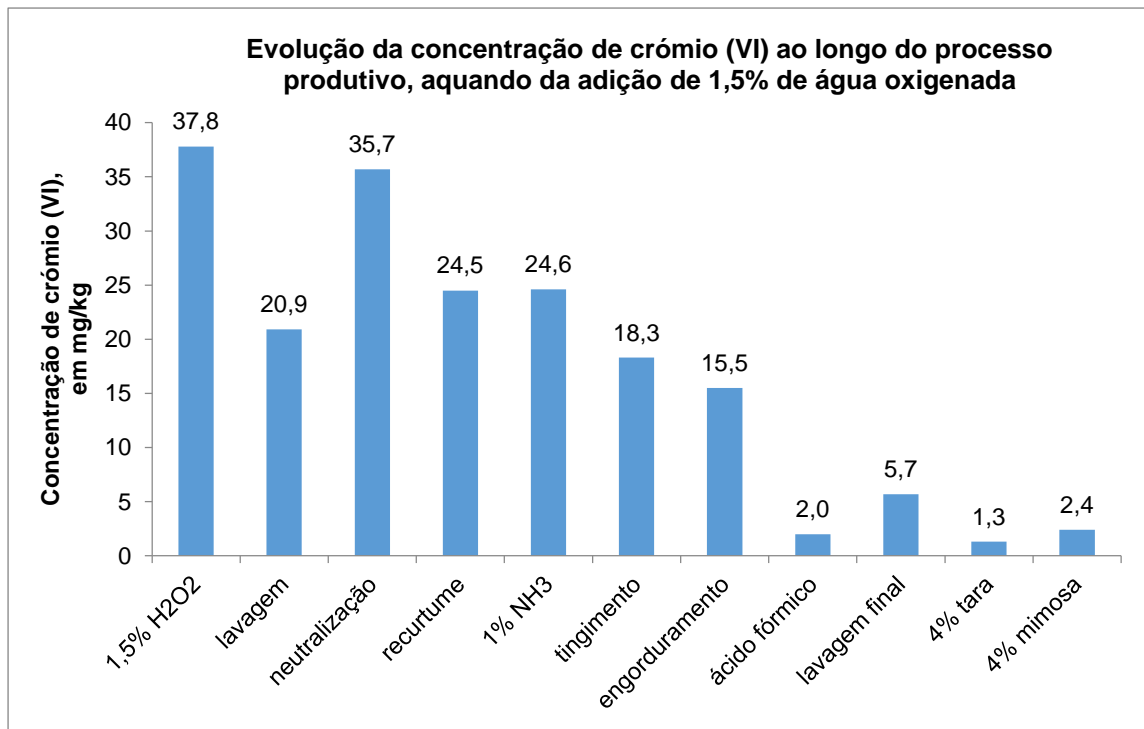


Figura 4.8 - Gráfico de barras com a evolução da concentração de crómio (VI) ao longo das etapas processuais de uma pele contaminada com 1,5% de água oxigenada.

Pela análise da **Tabela 4.22** e da **Figura 4.8** pode verificar-se exactamente o mesmo que nas peles com 0,5% e 1% de água oxigenada, ou seja, que a lavagem intermédia reduziu a concentração de crómio (VI) que a pele continha inicialmente, que a neutralização realizada com formiato de sódio e bicarbonato de sódio propicia o aumento da concentração de crómio (VI) na pele e que o ácido fórmico e os extractos tara e mimosa diminuem significativamente.

Na **Tabela 4.23** encontram-se os valores obtidos na determinação de crómio (VI), matéria volátil e taxa de recuperação em cada etapa do processo, numa pele com 2% de água oxigenada e neutralização realizada com 1% de formiato de sódio e 1% de bicarbonato de sódio.

Tabela 4.23 - Valores obtidos na determinação de crómio (VI), em mg/kg, matéria volátil e taxa de recuperação da matriz, em %, para cada etapa processual no ensaio realizado com 2% de água oxigenada.

Etapas	Cr (VI) (mg/kg)	Matéria volátil (%)	Taxa de recuperação (%)
2% Água oxigenada	58,1	19,5	83,3
Lavagem (30 minutos)	9,2	19,8	96,6
Neutralização	23,4	19,6	93,1
Recurtume	22,1	19,8	94,7
1% NH ₃	22,3	19,9	99,1
Tingimento	20,4	19,5	93,5
Engorduramento	16,3	19,4	89,3
Ácido fórmico	4,3	19,5	96,2

Lavagem final	5,7	19,2	95,4
4% Tara	1,3	18,4	81,4
4% Mimosa	2,4	18,8	91,4

Na **Figura 4.9** encontra-se um gráfico de barras onde é possível visualizar a evolução da concentração de crómio (VI) ao longo das diversas etapas do processo produtivo, numa pele com 2% de água oxigenada e com uma neutralização realizada com 1% de formiato de sódio e 1% de bicarbonato de sódio.

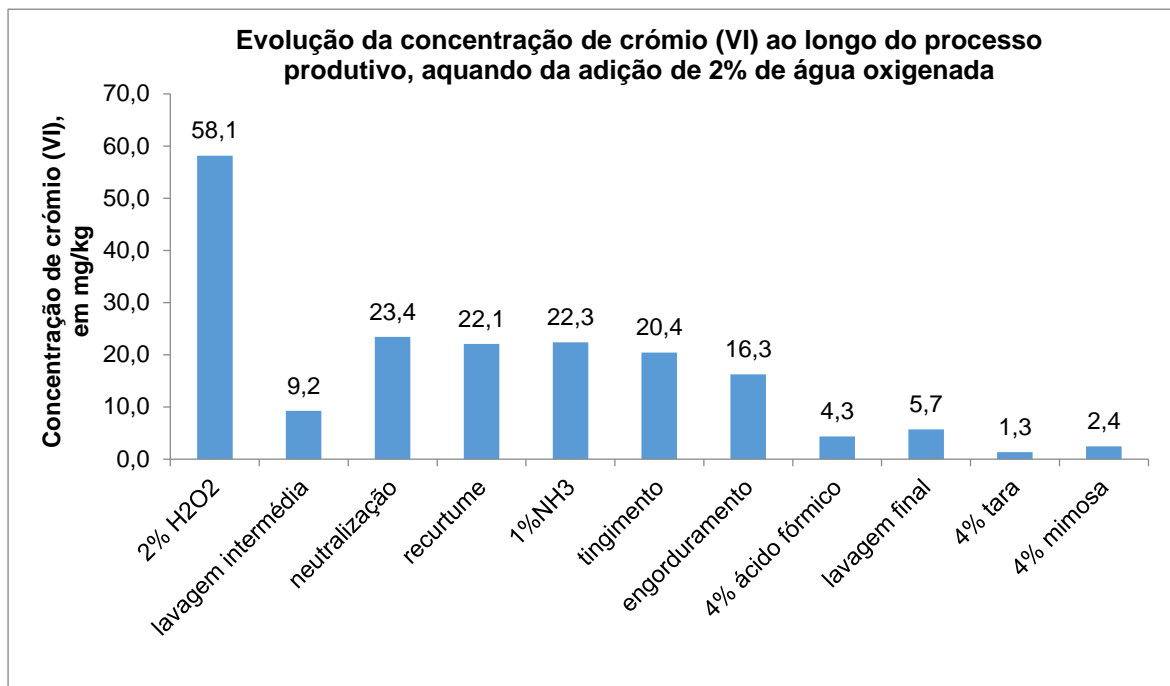


Figura 4.9 - Gráfico de barras com a evolução da concentração de crómio (VI) ao longo das etapas processuais de uma pele contaminada com 2% de água oxigenada.

Pela análise da **Tabela 4.23** e da **Figura 4.9** pode verificar-se exactamente o mesmo que nas peles com 0,5%, 1% e 1,5% de água oxigenada, ou seja, que a lavagem intermédia reduziu a concentração de crómio (VI) que a pele continha inicialmente, que a neutralização realizada com formiato de sódio e bicarbonato de sódio propicia o aumento da concentração de crómio (VI) na pele e que o ácido fórmico e os extractos tara e mimosa diminuem significativamente.

Assim sendo, pode-se concluir que independentemente da concentração de crómio (VI) que a pele possua, a lavagem intermédia, o ácido fórmico adicionado no final do processo e os extractos vegetais possuem um papel fundamental na prevenção/eliminação de crómio hexavalente da pele. Conclui-se também, que a neutralização com formiato de sódio e bicarbonato de sódio propicia o aumento de crómio (VI) na pele, caso esta já o contenha.

4.5.4. Extractos vegetais

Já se verificou anteriormente que os extractos vegetais têm alto poder antioxidante e por isso são óptimos compostos na prevenção/eliminação de crómio hexavalente da pele.

Na **Tabela 4.24** encontram-se os valores obtidos na determinação de crómio (VI), matéria volátil e taxa de recuperação em três peles com concentrações de água oxigenada de 2,5%, 3% e 10%, assim como os valores obtidos nas mesmas determinações para os extractos tara e mimosa. As receitas referentes à produção destas peles encontram-se no **Anexo D.2**.

Tabela 4.24 - Resultados obtidos na determinação de crómio (VI) relativos à tara e mimosa na prevenção de crómio hexavalente.

ÁGUA OXIGENADA	2,5%	3%	10%
Cr (VI) (mg/kg)	20,4	27,9	27,7
Matéria volátil (%)	16,6	17,0	17,5
Taxa de recuperação (%)	92,2	98,4	93,7
4% TARA			
Cr (VI) (mg/kg)	1,6	1,7	1,5
Matéria volátil (%)	17,5	15,8	17,2
Taxa de recuperação (%)	82,1	93,1	89,6
4% MIMOSA			
Cr (VI) (mg/kg)	2,2	2,4	2,3
Matéria volátil (%)	17,3	16,5	17,7
Taxa de recuperação (%)	91,0	88,2	87,0

Na **Figura 4.10** encontra-se um gráfico de barras onde é possível visualizar o papel dos extractos tara e mimosa na prevenção/eliminação de crómio (VI) nas peles.

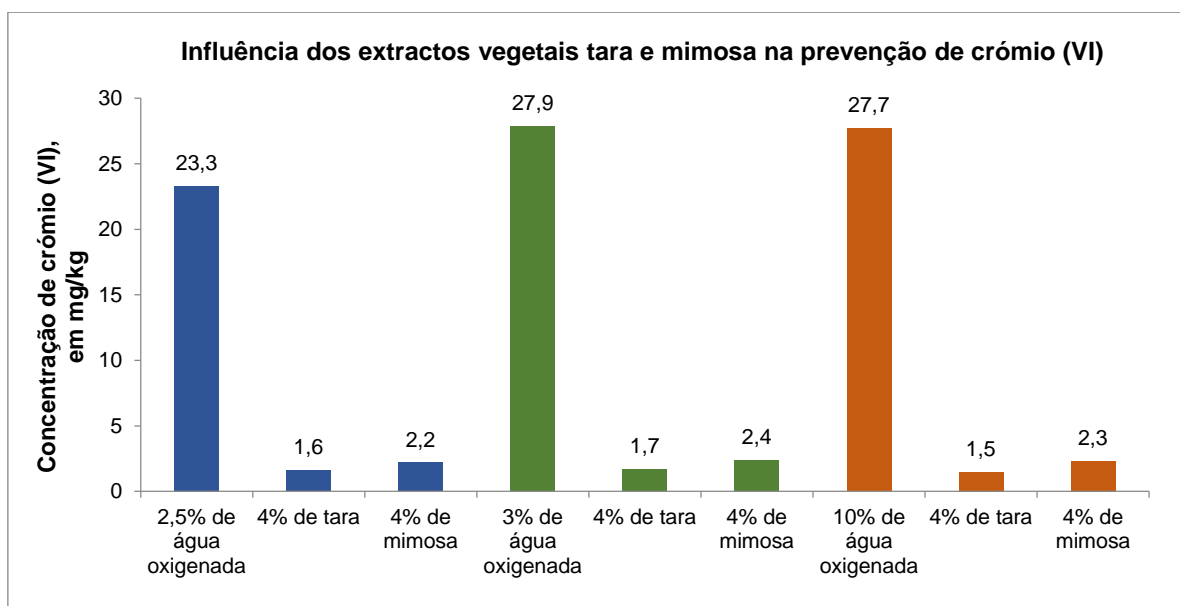


Figura 4.10 - Gráfico de barras com a influência dos extractos vegetais tara e mimosa na prevenção/eliminação de crómio hexavalente.

Pela análise da **Tabela 4.24** e da **Figura 4.10** pode verificar-se que a tara e a mimosa eliminam muito eficazmente o crómio (VI) contido numa pele. É notória a diminuição da concentração de crómio hexavalente nos três ensaios realizados. Pode-se verificar também, que a tara tem um efeito mais significativo do que a mimosa. Assim sendo, aconselha-se a realização do recurtume com este tipo de extractos.

4.5.5. Fixação com ácido fórmico

Já se verificou anteriormente que o ácido fórmico adicionado no final do processo tem um papel importante na diminuição de crómio hexavalente da pele. No entanto, foi realizado um ensaio para verificar a influência desse composto na prevenção de crómio (VI), quando este é provocado com amoníaco. Assim, adicionou-se 5% de amoníaco à pele, no final do seu processo e, seguidamente, adicionou-se a mesma percentagem de ácido fórmico. Por fim, determinou-se a concentração de crómio hexavalente na pele, antes e após a adição do ácido fórmico. A receita referente à produção desta pele encontra-se no **Anexo D.8**.

Na **Tabela 4.25** encontram-se os valores obtidos na determinação de crómio (VI), matéria volátil e taxa de recuperação para este ensaio.

Tabela 4.25 - Valores obtidos na determinação de crómio (VI), em mg/kg, matéria volátil e taxa de recuperação da matriz, em %, para o ensaio realizado com 5% de amoníaco e 5% de ácido fórmico.

5% NH₃	
Cr (VI) (mg/kg)	18,4
Matéria volátil (%)	17,3
Taxa de recuperação (%)	94,2
5% ÁCIDO FÓRMICO	
Cr (VI) (mg/kg)	1,6
Matéria volátil (%)	17,0
Taxa de recuperação (%)	87,7

Na **Figura 4.11** encontra-se um gráfico de barras onde é possível visualizar o papel do ácido fórmico na diminuição da concentração de crómio (VI) da pele.

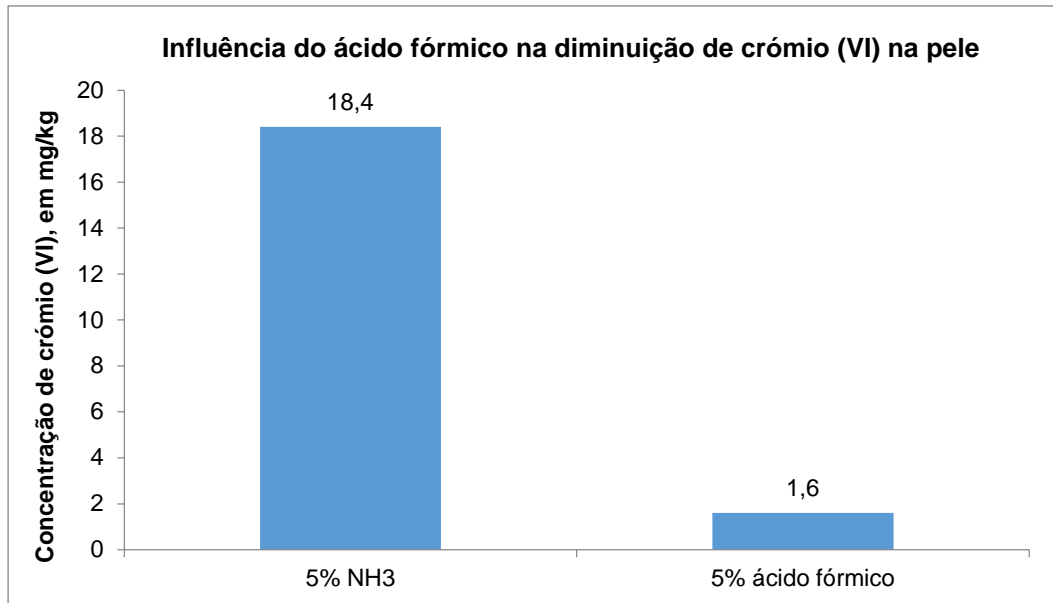


Figura 4.11 - Influência do ácido fórmico na diminuição de crómio (VI) da pele.

Pela análise da **Tabela 4.25** e da **Figura 4.11** pode verificar-se que, tal como constatado anteriormente, o ácido fórmico é um excelente composto na diminuição de crómio (VI) da pele. Verifica-se também que o amoníaco é uma das causas do aparecimento de crómio hexavalente, apesar de não se ter conseguido demonstrá-lo no subcapítulo anterior.

4.5.6. Efeito do tempo de armazenamento

Para testar o efeito que o armazenamento tem na prevenção de crómio hexavalente foram realizadas análises a três peles diferentes. Inicialmente, foi determinada a concentração de crómio hexavalente em cada uma dessas peles. Após diferentes períodos de armazenamento, estas peles foram novamente analisadas, por forma a verificar a influência do tempo de armazenamento na prevenção de crómio (VI).

Na **Tabela 4.26** encontram-se os valores obtidos na determinação de crómio (VI) antes e após diferentes períodos de armazenamento.

Tabela 4.26 - Resultados obtidos da concentração de crómio hexavalente (mg/kg) nas três peles submetidas a períodos de armazenamento.

Tempo decorrido entre análises (dias)	Concentração inicial de crómio hexavalente (mg/kg)	Concentração final de crómio hexavalente (mg/kg)	Diminuição da concentração de crómio hexavalente (mg/kg)
3	58,1	39,8	18,3
36	60,4	6,0	54,4
42	> 75 (189,6)	57,3	132,3

Na **Figura 4.12** encontra-se um gráfico de barras onde é possível visualizar a diminuição da concentração de crómio (VI) nas peles após um determinado período de armazenamento.

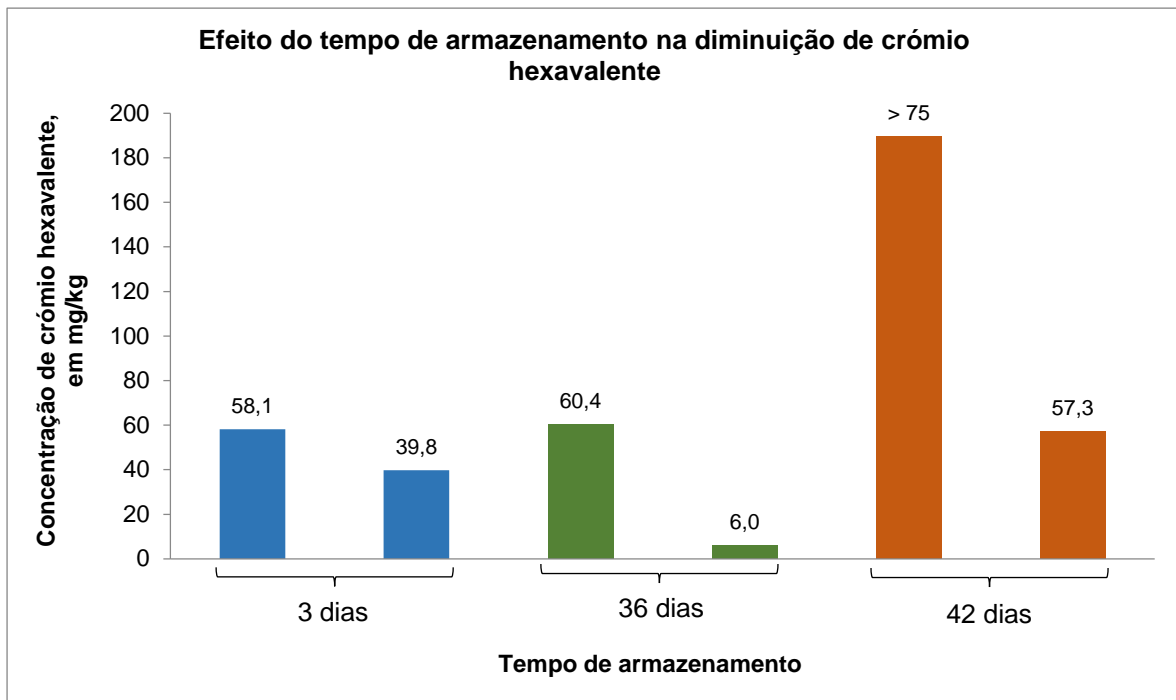


Figura 4.12 - Influência do tempo de armazenamento na diminuição de crómio hexavalente.

Após observação da **Tabela 4.26** e da **Figura 4.12**, pode-se verificar que quanto maior o período de armazenamento, maior a diminuição da concentração de crómio hexavalente na pele. Tal facto pode acontecer devido à tendência para que se atinja um equilíbrio no sentido da redução do crómio (VI), favorecido por um pH relativamente baixo, entre 3,8 e 4,2 e pelo teor de humidade da pele, que numa fase inicial se encontra a, aproximadamente, 20%.

Capítulo 5

Conclusão

5. Conclusão

Os objectivos principais deste trabalho foram estudar as causas que levam ao aparecimento de crómio hexavalente no couro e as medidas que devem ser aplicadas nesta indústria para que não ocorra o seu aparecimento, ou caso ocorra, para que possa ser eliminado ou minimizado.

Iniciou-se o trabalho com a realização do controlo de qualidade ao *wet-blue* adquirido pela empresa e do *crust* e couro acabado produzidos pela mesma, recorrendo à determinação da matéria volátil pela norma ISO 4684 e à determinação de crómio (VI) pela norma ISO 17075 – Parte 1. Para verificar se o método utilizado é preciso, determinou-se a sua repetibilidade na gama de trabalho utilizada. Após essa análise, constatou-se que o método é preciso e que os resultados obtidos são fiáveis.

Após esse estudo passou-se para a segunda parte do trabalho – determinar as causas que levam ao aparecimento de crómio hexavalente nas peles. Para isso estudaram-se cinco possíveis causas: uso de água oxigenada, amoníaco, gorduras insaturadas, agentes de base crómio no processo de recurtume/tinturaria e secagem das peles a temperaturas elevadas.

Concluiu-se que a água oxigenada e o amoníaco (quando utilizado em concentrações elevadas, por exemplo, 5%) provocam o aparecimento de crómio hexavalente.

Na terceira parte do trabalho estudaram-se cinco medidas a adoptar na prevenção do aparecimento de crómio (VI) no couro, tendo sido elas: realização de lavagens vigorosas à pele (a meio e no fim do processo), utilização de sulfito de sódio na etapa de neutralização, utilização de ácido fórmico no final do processo, utilização de extractos vegetais e o tempo de armazenamento das peles após produção.

Do estudo efectuado concluiu-se que todas as condições estudadas diminuem a concentração de crómio hexavalente presente na pele. No entanto, de todas as medidas estudadas, a utilização de sulfito de sódio e de extracto de tara são as que actuam com mais eficácia. Para além destas, o tempo de armazenamento também tem um efeito positivo na minimização de crómio (VI).

Como consideração final, aconselha-se a empresa a não utilizar água oxigenada e ter os devidos cuidados aquando da utilização de amoníaco nos seus processos, uma vez que estes promovem a formação de crómio hexavalente. Por outro lado, sugere-se a utilização de sulfito de sódio na neutralização, de ácido fórmico no final do processo, de extractos vegetais na etapa de recurtume, de lavagens vigorosas da pele no decorrer do processo e, embora não adequado sob o ponto de vista económico e financeiro, salienta-

se o efeito do tempo de armazenamento das peles após a sua produção, uma vez que todos estes factores ajudam a prevenir a formação de crómio (VI) no couro.

Como sugestões para trabalhos futuros, sugere-se:

- O estudo da influência de outros extractos vegetais como forma de minimizar ou eliminar o crómio (VI);
- O estudo da realização da secagem da pele a temperaturas mais elevadas e do efeito da aplicação de raios UV como causa da ocorrência de crómio (VI);
- A utilização de outro agente redutor na etapa de neutralização como forma de minimizar ou eliminar o crómio (VI);
- O estudo da aplicação de um *spray* de um agente redutor na etapa de acabamento, como forma de minimizar ou eliminar o crómio (VI);
- O estudo da utilização de gorduras vegetais na etapa de engorduramento, como forma de minimizar ou eliminar a concentração de crómio (VI).

Referências

Bibliográficas

Referências bibliográficas

- [1] Dias Ruivo. <http://www.diasruivo.com> (acedido em 08-12-2017)
- [2] Panoramio – Photo of Fábrica de Curtumes Dias Ruivo.
- [3] Pinho, S, 2000. *Oxidação sob pressão de águas de cabine de pintura da indústria de calçado*. Tese de Mestrado em Engenharia do Ambiente. Faculdade de Engenharia da Universidade do Porto.
- [4] Morais, L, 2005. *Avaliação da tratabilidade de efluentes da indústria de curtumes por oxidação química e biológica*. Tese de Doutoramento em Engenharia Química. Faculdade de Engenharia da Universidade do Porto.
- [5] Centro Tecnológico das Indústrias do Couro – CTIC. *História do Curtume*. <http://www.ctic.pt/index.php/pt/ctic/curtumes-menu/historia-do-curtume> (acedido em 15-02-2018)
- [6] Costa, J., 2009. *Desenvolvimento de processo de depilação de pele caprina sem destruição do pêlo e avaliação do seu impacto ambiental*. Tese de Mestrado em Engenharia Química. Instituto Superior de Engenharia do Porto.
- [7] Fuck, W., 2008. *Influência do teor de cromo e do tipo de óleo na formação de cromo hexavalente no couro*. Dissertação de mestrado em Engenharia Química. Universidade Federal do Rio Grande do Sul.
- [8] Silva, M., 2008. *Estudo da estabilidade térmica da pele*. Tese de Mestrado em Engenharia Química. Instituto Superior de Engenharia do Porto.
- [9] Souza, H. *Pele e Anexos Cutâneos*. Faculdade Presidente António Carlos de Araguari. https://pt.slideshare.net/herbert_farma/aula-pele-gIndulas-plos-e-unhas (acedido em 15-02-2018)
- [10] Pocket Book for the Leather Technologist. Fourth edition, revised and enlarged. BASF. Germany.
- [11] RenewAlliance, 2016. *Hydrolyzed Collagen vs Amino Acids: Which Works Better?*. <https://www.renewalliance.com/blog/hydrolyzed-collagen-vs-amino-acids-which-works-better> (acedido em 16-02-2018)

- [12] Santos, T., 2005. Minimização do impacto ambiental do processo de curtume de pele de bovino. Tese de Mestrado em Engenharia Química. Instituto Superior de Engenharia do Porto.
- [13] Ganem, R., 2007. *Curtumes: Aspectos Ambientais*. Biblioteca Digital da Câmara dos Deputados.
- [14] Crispim, F., Ferreira, M. J. *A Curtimenta do Couro*. Centro Tecnológico das Indústrias do Couro. Centro Tecnológico do Calçado de Portugal.
- [15] Ferro, V., 2013. Desenvolvimento de um método expedito para avaliação da biodegradabilidade do couro. Tese de Mestrado em Engenharia do Ambiente. Faculdade de Ciências e Tecnologia da Universidade Nova de Lisboa.
- [16] Gutterres, M., 2003. *Desenvolvimento Sustentável em Curtumes*. Universidade Federal do Rio Grande do Sul.
- [17] Portaria n.º 512/92 de 22 de Junho. Diário da República – I Série-B, N.º 141.
- [18] Decreto-Lei n.º 183/2009 Diário da República, 1.ª série – N.º 153 – 10 de agosto de 2009.
- [19] Decreto-Lei n.º 127/2013 Diário da República, 1.ª série – N.º 167 – 30 de agosto de 2013.
- [20] Chandrasekar, R., Ganeshjeevan, R., Muralidharan, C., Mandal, A. B. *Possibilities of Hexavalent Chromium Generation and Plausible Preventive and Corrective Measures*. Central Leather Research Institute, Chennai, India.
- [21] Málaga, W. L., 2009. *Obtenção do Óxido de Cromo a Partir de Finos de uma Liga FeCr - alto carbono*. Tese de mestrado em Engenharia Metalúrgica e de Materiais. Pontifícia Universidade Católica do Rio de Janeiro.
- [22] Pina, F. *Tratamento de águas contaminadas com crómio(VI) por biossorção em algas marinhas*. Tese de Mestrado em Engenharia do Ambiente. Faculdade de Engenharia do Porto.
- [23] Yilmaz, B., Onem, E., Yorgancioglu, A., Bayramoglu, E., “UV Protection Against Photoageing of Garment Leathers by ZnO Nanoparticles: Application of Nano ZnO in Finishing Process as Photocatalyst”, SLTC Journal, volume 100, page 321.

- [24] Font, J., Cuadros, R., Reves, M., Costalópez, J., Marsal, A., "Influence of various factors on chromium (VI) formation by photoageing", *Journal of the Society of Leather Technologists and chemists*, Vol. 83, p. 300.
- [25] Basaran, B., Isik, N. *Cr(VI) formation in double-face sheepskins: effect of chromium level and ironing temperature*. *Journal of the Society of Leather Technologists and Chemists*, Vol. 91 p.4.
- [26] Font, J., Cuadros, R., Lalueza, J., Reves, M., Costalópez, J., Marsal, A. *Presence of chromium (VI) in sheepskins: influence of tannery processes*. *Journal of the Society of Leather Technologists and Chemists*, Vol. 82, p. 91.
- [27] Congzheng, Y., Xingyuan, M., Pengjie, L., Genxing, S., Yiping, Q. *Exploring the oxidation of chromium (III) to chromium (VI) by unsaturated lipids in leather*. *Journal of the Society of Leather Technologists and Chemists*, Vol. 91 p.116.
- [28] Palop, R., Ballús, O., Manich, A., Marsal, A. *Leather Ageing and Hexavalent Chromium Formation as a Function of the Fatliquoring Agent. Part III: Interaction with Synthetic and Vegetable Retanning Agents*. *SLTC Journal*, volume 94, page 70.
- [29] ISO 17075-1:2017 – Leather – Chemical determination of chromium (VI) content in leather – Part 1: Colorimetric method.
- [30] ISO 4684:2005 – Leather – Chemical tests – Determination of volatile matter.
- [31] Harris, D., 2012. *Análise Química Quantitativa*. 8ª Edição. LTC – Livros Técnicos e Científicos Editora Ltda. ISBN 978-85-216-2042-6.
- [32] Skoog, D. *Fundamentals of Analytical Chemistry*. 7ª Edição. Thomson Learning, Inc. USA, 1996.
- [33] Guia Relacre 13. *Validação de métodos internos de ensaio em análise química*. Edição: Fevereiro de 2010. ISBN: 972-8574-02-9.
- [34] Souza, G., 2014. *Desenvolvimento de método para determinação de drogas psicoativas e seus metabólitos em esgoto: suporte aos estudos de epidemiologia forense*. Dissertação de Mestrado. Universidade de Brasília – Instituto de Química.
- [35] Martins, A., 2016. *Implementação e validação de métodos analíticos*. Tese de Mestrado em Química. Faculdade de Ciências e Tecnologia da Universidade de Coimbra.

[36] Crispim, F., Gaião, J., Silva, N., 2015. *Boas práticas para o setor de curtumes*. Centro Tecnológico das Indústrias do Couro, Associação de Utilizadores do Sistema de Tratamento de Águas Residuais de Alcanena.

[37] C. Hauber, "Formation, Prevention and Determination of Cr(VI) in Leather", UNIDO, September 2000.

[38] Cabral, J., 1993. *Tabelas e Formulário de Química*. Porto.

Anexos

Anexos

Anexo A – Preparação de soluções

Para a determinação de crómio (VI) em couro é necessário proceder à preparação de um conjunto de soluções, tais como: solução extracção, solução de difenilcarbazida, solução de ácido fosfórico, solução *stock* de crómio (VI) e solução *standard* de crómio (VI). De seguida, apresenta-se o procedimento para a preparação de cada uma destas soluções.

A.1. Solução extracção

Dissolver 22,8 g de hidrogenofosfato de potássio ($K_2HPO_4 \cdot 3H_2O$) em 1000 mL de água desionizada e ajustar o pH para $8,0 \pm 0,1$ com ácido fosfórico. Desgaseificar a solução com árgon, azoto ou banho ultrasónico com um caudal de (50 ± 10) mL/min.

A.2. Solução de difenilcarbazida (DPC)

Dissolver 1,0 g de 1,5-difenilcarbazida ($CO(NHNHC_6H_5)_2$) em 100 mL de acetona ($(CH_3)_2CO$) e acidificar com uma gota de ácido acético glacial (CH_3COOH). Esta solução deve ser mantida num frasco escuro.

A.3. Solução de ácido fosfórico

Adicionar cerca de 200 mL de água desionizada para um balão volumétrico de 1000 mL. De seguida, adicionar a esse balão 700 mL de ácido orto-fosfórico ($\rho = 1,71$ g/mL) e perfazer com água desionizada.

A.4. Solução *stock* de crómio (VI)

Dissolver 2,829 g de dicromato de potássio ($K_2Cr_2O_7$), previamente seco a (102 ± 2) °C durante (16 ± 2) h, em água desionizada e transferir para um balão volumétrico de 1000 mL, perfazendo o seu volume com água desionizada. 1 mL desta solução contém 1 mg de crómio.

A.5. Solução *standard* de crómio (VI)

Pipetar 1 mL da solução *stock* de crómio (VI) para um balão volumétrico de 1000 mL, perfazendo o seu volume com solução extracção. 1 mL desta solução contém 1 µg de crómio.

Anexo B – Curva de calibração

Neste anexo é apresentada a curva de calibração utilizada para calcular as concentrações de crómio (VI) das amostras analisadas.

Na **Tabela B.1** encontram-se registados os valores do volume de solução *standard* de crómio (VI) adicionado a cada solução-padrão, a respectiva concentração de crómio (VI) de cada solução-padrão e das absorvâncias obtidas para cada solução-padrão a 540 nm.

Tabela B.1 - Valores de absorvância e concentração de Cr⁶⁺ obtidos para cada solução-padrão, em mg/L, com base no volume de solução *standard* de Cr⁶⁺ adicionado a cada solução padrão, em mL.

Padrão	Volume (mL) da solução <i>standard</i> de Cr ⁶⁺	Concentração (mg/L) de Cr ⁶⁺	Absorvância
1	0,50	0,020	0,0589
2	1,00	0,040	0,1182
3	2,00	0,080	0,2438
4	3,00	0,120	0,3768
5	4,00	0,160	0,5067
6	5,00	0,200	0,6369
7	6,00	0,240	0,7718

Na equação **B.1** encontra-se o exemplo de cálculo da concentração de crómio (VI), relativamente à solução-padrão 1:

$$[Cr^{6+}] = \frac{\text{Concentração da solução standard} \times \text{Volume de solução standard}}{\text{Volume do balão volumétrico}} \quad (\text{B.1})$$

$$[Cr^{6+}] = \frac{1,00 \left(\frac{mg}{L}\right) \times 0,50 (mL)}{25,00 (mL)} = 0,020 mg/L$$

Na **Figura B.1** encontra-se representada a curva de calibração obtida, tendo por base a Tabela B.1.

Pode-se verificar que a equação da recta obtida é: $y = 3,24683 x - 0,01131$, sendo que **y** corresponde ao valor da absorvância e **x** à concentração de crómio (VI), em mg/L, na amostra.

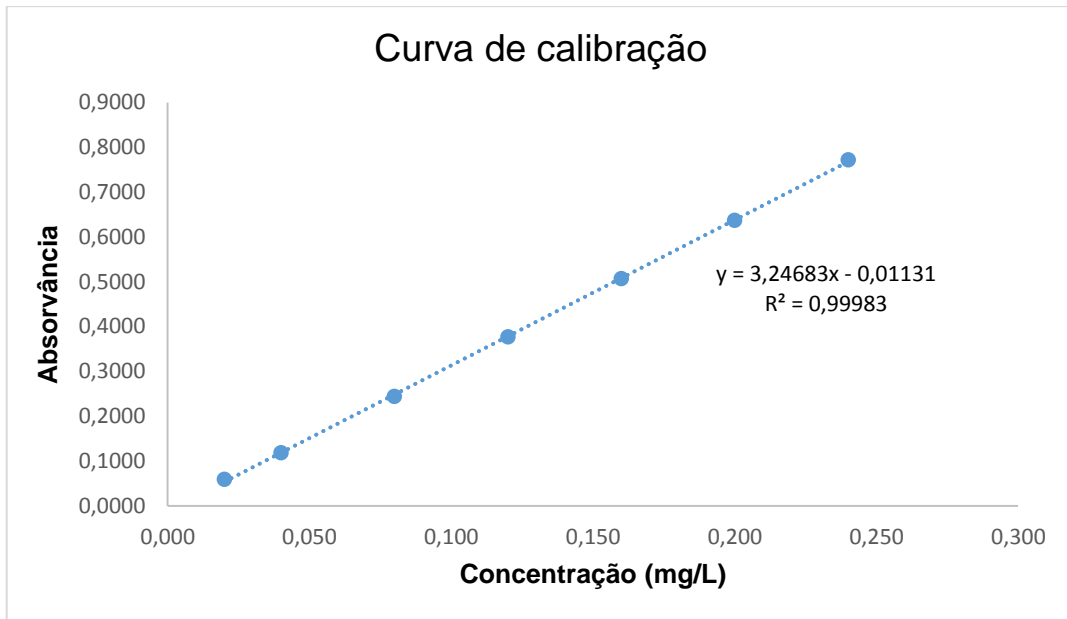


Figura B.1 - Curva de calibração obtida para a determinação de crómio (VI).

Anexo C – Exemplos de cálculo

Nesta secção são apresentados os exemplos de cálculo que permitiram chegar aos resultados expressos no capítulo 4.

C.1. Exemplo de cálculo do coeficiente de variação para a avaliação da repetibilidade

Tendo por base a equação 3.6 e os valores da Tabela 4.1 foi possível determinar o coeficiente de variação.

$$CV_r(\%) = \frac{S_r}{\bar{x}} \times 100 \quad (3.7)$$

$$CV_r(\%) = \frac{0,073}{0,8} \times 100 = 8,6\%$$

C.2. Exemplo de cálculo da determinação da influência do material SPE

Tendo por base a equação 3.5 e os valores da Tabela 4.3 foi possível determinar a taxa de recuperação referente ao material SPE.

$$\eta = \frac{A_2}{A_1} \times 100 \quad (3.8)$$

$$\eta = \frac{0,0231}{0,0226} \times 100 = 102\%$$

C.3. Exemplo de cálculo da matéria volátil

Este exemplo de cálculo é referente ao *wet-blue* com origem no Líbano, cujo resultado consta na Tabela 4.4. Para este cálculo recorre-se à equação 3.7.

A massa de amostra pesada inicialmente (m_1) foi de 3,0017 g. Ao fim de 6 horas de secagem na estufa registou-se uma perda de massa da amostra de 0,5312 g. Assim, a massa final da amostra (m_2) foi de 2,4705 g.

$$w = \frac{(m_1 - m_2)}{m_1} \times 100 \quad (3.7)$$

$$w = \frac{(3,0017 - 2,4705)}{3,0017} \times 100 = 17,7\%$$

C.4. Exemplo de cálculo da determinação de crómio (VI)

Este exemplo de cálculo é referente ao *wet-blue* com origem no Líbano, cujo resultado consta na **Tabela 4.4**. Para este cálculo recorre-se às equações **3.1**, **3.2** e **3.3**.

Na **Tabela C.1** encontram-se os valores relativos à massa de amostra pesada para cada ensaio, assim como as absorvâncias lidas a 540 nm para as soluções com e sem DPC e os valores de matéria volátil obtidos.

Tabela C.1 - Registo dos valores da massa de amostra pesada (g), das absorvâncias lidas a 540 nm para as soluções com e sem DPC e das matérias voláteis obtidas (%), para os ensaios 1 e 2.

Ensaio	Massa de amostra pesada (g)	Absorvância da solução com DPC (A ₁)	Absorvância da solução sem DPC (A ₂)	Matéria volátil (%)
1	2,0063	-0,0013	-0,0146	17,7
2	2,0021	-0,0007	-0,0145	17,6

$$w_{Cr(VI)} = \frac{(A_1 - A_2) \cdot V_0 \cdot V_4 \cdot V_2}{V_1 \cdot V_3 \cdot m \cdot F} \quad (3.9)$$

Ensaio 1:

$$w_{Cr(VI)} = \frac{(-0,0013 - (-0,0146)) \times 100 \times 25 \times 25}{10 \times 10 \times 2,0063 \times 3,24683} = 1,3 \text{ mg/kg}$$

$$w_{Cr(VI)} \text{ em base seca} = w_{Cr(VI)} \times D \quad (3.10)$$

$$D = \frac{100}{100 - w} \quad (3.11)$$

$$w_{Cr(VI)} \text{ em base seca} = 1,3 \times \frac{100}{(100 - 17,7)} = 1,6 \text{ mg/kg}$$

Ensaio 2:

$$w_{Cr(VI)} = \frac{(-0,0007 - (-0,0145)) \times 100 \times 25 \times 25}{10 \times 10 \times 2,0021 \times 3,24683} = 1,3 \text{ mg/kg}$$

$$w_{Cr(VI)} \text{ em base seca} = 1,3 \times \frac{100}{(100 - 17,6)} = 1,6 \text{ mg/kg}$$

Média:

$$w_{Cr(VI)} \text{ em base seca} = \frac{1,6 + 1,6}{2} = 1,6 \text{ mg/kg}$$

C.5. Exemplo de cálculo da determinação da taxa de recuperação

Este exemplo de cálculo é referente ao *wet-blue* com origem no Líbano, cujo resultado consta na **Tabela 4.4**. Para este cálculo recorre-se à equação **3.4**.

Na **Tabela C.2** encontram-se os valores das absorvâncias lidas a 540 nm para a amostra (com e sem DPC) e para a matriz (com e sem DPC).

Tabela C.2 - Valores das absorvâncias lidas a 540 nm para a amostra e para a matriz, com e sem DPC.

Ensaio	Absorvância da solução com DPC (A_1)	Absorvância da solução sem DPC (A_2)	Absorvância da solução matricial com DPC (A_{1s})	Absorvância da solução matricial sem DPC (A_{2s})
1	-0,0013	-0,0146	0,0789	-0,0134
2	-0,0007	-0,0145	0,0788	-0,0145

$$\eta = \frac{(A_{1s} - A_{2s}) - (A_1 - A_2)}{\rho \cdot F} \times 100 \quad (3.12)$$

Ensaio 1:

$$\eta = \frac{(0,0789 - (-0,0134)) - (-0,0013 - (-0,0146))}{0,0256 \times 3,24683} = 95,0\%$$

Ensaio 2:

$$\eta = \frac{(0,0788 - (-0,0145)) - (-0,0007 - (-0,0145))}{0,0256 \times 3,24683} = 95,6\%$$

Média:

$$\eta = \frac{95,0 + 95,6}{2} = 95,3\%$$

Anexo D – Receitas

Nesta secção são apresentadas as receitas utilizadas na produção das diversas peles que permitiram realizar todos os estudos. As características dos produtos mencionados nas receitas encontram-se especificadas no **Anexo E**.

D.1. Pele padrão

Tabela D.1 - Receita utilizada na produção da pele que serviu como padrão.

Operação	Quantidade (%)	Produto	Temperatura (°C)	Tempo (min.)
Lavar	300	Água	35	5
Despejar banho				
Neutralizar	150	Água	35	
	1	Formiato de sódio		
	1	Bicarbonato de sódio		60
Lavar e despejar banho				
Recurtir	50	Água	35	
	1	AB-2		
	4	MD990		
	2	Lecoren		15
Tingir	1	Amoníaco		5
	3	M7Polv		
	2	Melioderm Orange G		
	2	Beige LF		45
Engordurar	100	Água		
	1	HLG		
	5	IM24F		
	4	AB-2		90
	4%	Ácido fórmico	40	60
Despejar banho e lavar a pele				

D.2. Água oxigenada no final do processo

Tabela D.2 - Receita utilizada na produção da pele que teve como estudo a água oxigenada, tendo por base a pele padrão.

Operação	Quantidade (%)	Produto	Temperatura (°C)	Tempo (min.)
Lavar	300	Água	35	5
Despejar banho				
Neutralizar	150	Água	35	
	1	Formiato de sódio		
	1	Bicarbonato de sódio		60
Lavar e despejar banho				
Recurtir	50	Água	35	
	1	AB-2		
	4	MD990		
	2	Lecoren		15
Tingir	1	Amoníaco		5
	3	M7Polv		
	2	Melioder Orange G		
	2	Beige LF		45
Engordurar	100	Água		
	1	HLG		
	5	IM24F		
	4	AB-2		90
	4	Ácido fórmico	40	60
Despejar banho e lavar a pele				
Branquear	100	Água		
	2,5	Água oxigenada		60
Despejar banho e lavar a pele				
	4	Tara ou mimosa	35	60
	0,5	Ácido fórmico		60
Despejar banho e lavar a pele				

As receitas relativas ao estudo com 3% e 10% de água oxigenada são as mesmas que a anterior, alterando apenas a concentração de água oxigenada.

D.3. Amoníaco

Tabela D.3 - Receita utilizada na produção da pele que teve como estudo o amoníaco, tendo por base a pele padrão.

Operação	Quantidade (%)	Produto	Temperatura (°C)	Tempo (min.)
Lavar	300	Água	35	5
Despejar banho				
Neutralizar	150	Água	35	
	1	Formiato de sódio		
	1	Bicarbonato de sódio		60
Lavar e despejar banho				
Recurtir	50	Água	35	
	1	AB-2		
	4	MD990		
	2	Lecoren		15
Tingir	1	Amoníaco		5
	3	M7Polv		
	2	Melioderm Orange G		
	2	Beige LF		45
Engordurar	100	Água		
	1	HLG		
	5	IM24F		
	4	AB-2		90
	4	Ácido fórmico	40	60
Despejar banho e lavar a pele				
	100	Água		
	5	Amoníaco		60
	5	Ácido fórmico		60
Despejar banho e lavar a pele				

As receitas relativas ao estudo com 6% e 6,5% de amoníaco são as mesmas que a anterior, alterando apenas a concentração de amoníaco e de ácido fórmico, sendo este de 6,5% e 8,5%, respectivamente.

D.4. Gorduras

Tabela D.4 - Receita utilizada na produção da pele que teve como estudo as agentes engordurantes – Sulphirol C e Indinol.

Operação	Quantidade (%)	Produto	Temperatura (°C)	Tempo (min.)
Lavar	300	Água	35	5
Despejar banho				
Neutralizar	150	Água	35	
	1	Formiato de sódio		
	1	Bicarbonato de sódio		60
Lavar e despejar banho				
Recurtir	50	Água	35	
	1	AB-2		
	4	MD990		
	2	Lecoren		15
Tingir	1	Amoníaco		5
	3	M7Polv		
	2	Melioderm Orange G		
	2	Beige LF		45
Engordurar	100	Água		
	5	Sulphirol C ou Indinol		90
	4	Ácido fórmico	40	60
Despejar banho e lavar a pele				
Branquear	100	Água		
	2,5	Água oxigenada		60
Despejar banho e lavar a pele				

As receitas relativas ao estudo com 15% de Sulprirol C e 10% e 15% de Indinol são as mesmas que a anterior, alterando apenas a concentração do agente engordurante.

D.5. Recurtume a crómio

Tabela D.5 - Receita utilizada na produção das duas peles que tiveram como estudo o recurtume a crómio.

Operação	Quantidade (%)	Produto	Temperatura (°C)	Tempo (min.)
Lavar	300	Água	35	
	0,5	Fuidol 4 RF		
	0,5	Ácido fórmico		30
Despejar banho				
Recurtir	150	Água	35	
	2	Cromitan FM		60
	1	AB-2		5
	6	DVS 12 Super		
	4	DVS 200 F		180 + 1 noite
Neutralizar	50	Água	35	
	2	Plasil 2 ABF		30
	1,5	Formiato de sódio		
	0,5	Bicarbonato de sódio		60
Tingir	3	MD990		30
	1	Amoníaco		5
	3	M7Polv		
	2	Melioderm Orange G		
	2	Beige LF		45
Engordurar	100	Água		
	1	HLG		
	5	IM24F		
	4	AB-2		90
	4	Ácido fórmico	40	60
Despejar banho e lavar a pele				

D.6. Neutralização com sulfito de sódio

Tabela D.6 - Receita utilizada na produção da pele que teve como estudo o sulfito de sódio na prevenção de crómio hexavalente.

Operação	Quantidade (%)	Produto	Temperatura (°C)	Tempo (min.)
Lavar	300	Água	35	5
Despejar banho				
Branquear	100	Água	35	
	1	Água oxigenada		60
Neutralizar	150	Água	35	
	1	Sulfito de sódio		
	1	Bicarbonato de sódio		60
Lavar e despejar banho				
Recurtir	50	Água	35	
	1	AB-2		
	4	MD990		
	2	Lecoren		15
Tingir	1	Amoníaco		5
	3	M7Polv		
	2	Melioderm Orange G		
	2	Beige LF		45
Engordurar	100	Água		
	1	HLG		
	5	IM24F		
	4	AB-2		90
	4	Ácido fórmico	40	60
Despejar banho e lavar a pele				

A receita relativa ao estudo com 1,5% de água oxigenada é a mesma que a anterior, alterando apenas a concentração de água oxigenada.

Para a pele com 2% de água oxigenada, a receita é semelhante à anterior, excepto o tempo de lavagem inicial, que foi de 15 minutos, e a própria concentração de água oxigenada.

D.7. Água oxigenada no início do processo

Tabela D.7 - Receita utilizada na produção da pele que teve como estudo as lavagens, o ácido fórmico e os extractos vegetais na prevenção de crómio hexavalente, utilizando água oxigenada no início do processo para contaminar a pele com crómio (VI).

Operação	Quantidade (%)	Produto	Temperatura (°C)	Tempo (min.)
Lavar	300	Água	35	15
Despejar banho				
Branquear	100	Água	35	
	0,5	Água oxigenada		60
Neutralizar	150	Água	35	
	1	Formiato de sódio		
	1	Bicarbonato de sódio		60
Lavar e despejar banho				
Recurtir	50	Água	35	
	1	AB-2		
	4	MD990		
	2	Lecoren		15
Tingir	1	Amoníaco		5
	3	M7Polv		
	2	Melioderm Orange G		
	2	Beige LF		45
Engordurar	100	Água		
	1	HLG		
	5	IM24F		
	4	AB-2		90
	4	Ácido fórmico	40	60
Despejar banho e lavar a pele				
	4	Tara ou mimosa	35	60
	0,5	Ácido fórmico		60
Despejar banho e lavar a pele				

As receitas relativas a este estudo mas com 1%, 1,5%, 2% e 3% de água oxigenada são as mesmas que a anterior, alterando apenas a concentração de água oxigenada.

D.8. Amoníaco e ácido fórmico

Tabela D.8 - Receita utilizada na produção da pele que teve como estudo o ácido fórmico na prevenção de crómio hexavalente, utilizando amoníaco no final do processo para contaminar a pele com crómio (VI).

Operação	Quantidade (%)	Produto	Temperatura (°C)	Tempo (min.)
Lavar	300	Água	35	5
Despejar banho				
Neutralizar	150	Água	35	
	1	Formiato de sódio		
	1	Bicarbonato de sódio		60
Lavar e despejar banho				
Recurtir	50	Água	35	
	1	AB-2		
	4	MD990		
	2	Lecoren		15
Tingir	1	Amoníaco		5
	3	M7Polv		
	2	Melioderm Orange G		
	2	Beige LF		45
Engordurar	100	Água		
	1	HLG		
	5	IM24F		
	4	AB-2		90
	4	Ácido fórmico	40	60
Despejar banho e lavar a pele				
	100	Água		
	5	Amoníaco		60
	5	Ácido fórmico		60
Despejar banho e lavar a pele				

Anexo E - Características dos componentes utilizados nas receitas

AB-2: éster usado no engorduramento das peles. Confere maciez à pele e, ao mesmo tempo, firmeza.

Beige LF: corante

Cromitan FM: sulfato básico de crómio, com 24% de óxido de crómio e 40% de basicidade.

DVS 12 Super: complexo de crómio sintético. Confere às peles uma excelente maciez com flor firme, fina e com elevada resistência ao rasgamento.

DVS 200 F: complexo de crómio activado, que promove a produção de couros cheios.

Fuidol 4 RF: detergente utilizado na lavagem inicial, que limpa e elimina os sais presentes na pele. Este composto tem a capacidade de hidratar a pele, conferindo-lhe também, uma flor clara e bem aberta.

HLG: óleo com alta estabilidade e poder emulsionante.

IM24F: derivado alifático de alto peso molecular que aumenta consideravelmente a resistência à ruptura e rasgamento das peles. Também confere às peles um bom toque.

Lecoren: resina aniónica que tem a capacidade de homogeneizar e compactar a estrutura fibrosa dos couros.

MD990: resina sintética de estrutura polireactiva. É um derivado orgânico complexo de cadeia ramificada hidrossolúvel que tem a propriedade de conferir à pele elevada maciez.

Melioderm Orang G: corante

M7Polv: derivado sulfónico que permite que os corantes penetrem totalmente e rapidamente na pele. Tem a qualidade de não degradar os tons dos corantes. Permite obter peles mais macias.

Plasil 2 ABF: complexo orgânico com alto efeito tamponante. Confere aos couros um toque cheio e macio.