



## INFLUÊNCIA DO ACABAMENTO MOLHADO E DO ENVELHECIMENTO DO COURO NA OXIDAÇÃO DE CROMO

Wagner Fernando Fuck<sup>1</sup>, Mariliz Gutterres Soares<sup>1</sup>, Nilson Romeu Marcilio<sup>2</sup>

<sup>1</sup> Laboratório de Estudos em Couro e Meio Ambiente

<sup>2</sup> Laboratório de Processamento de Resíduos

Departamento de Engenharia Química, Universidade Federal do Rio Grande do Sul (UFRGS)  
R. Eng. Luis Englert, s/n. Campus Central. CEP: 90040-040 - Porto Alegre - RS - BRASIL,  
E-MAIL: {[wagner.fuck@ufrgs.br](mailto:wagner.fuck@ufrgs.br), [mariliz@enq.ufrgs.br](mailto:mariliz@enq.ufrgs.br)}

### Palavras Chaves:

**Resumo:** A crescente importância dos conceitos ambientais e consciência dos consumidores perante aos produtos utilizados está exigindo uma nova postura das indústrias e prestadoras de serviços. Em virtude do conteúdo de substâncias perigosas ou tóxicas que podem ser utilizadas torna-se necessário intensificar as pesquisas e aprimoramento técnico dos processos. Neste contexto, surgem discussões sobre a utilização de cromo como constituinte básico no couro, visto que existe a possibilidade deste ser oxidado do estado trivalente para o hexavalente, com potencial carcinogênico, e ser acumulado no corpo. É conhecido que essa oxidação é influenciada pelo pH de neutralização, tipo de óleo de engraxe e secagem, mas também existem indicações de formas de evitar esta oxidação. A partir dessas informações, este trabalho tem como propósito estabelecer relações e verificar a influência dessas variáveis na formação de Cr<sup>+6</sup> no couro, e de outras que são a quantidade de cromo ofertada no curtimento, o teor de cromo solúvel (não fixado quimicamente ao colágeno), tipo de recurtimento e o envelhecimento acelerado.

### 1 Introdução

Para dar início a este trabalho, foi necessário realizar uma vasta revisão bibliográfica em livros, artigos, revistas e demais publicações. Os conceitos utilizados estão descritos a seguir.

#### 1.1 Pele

A maior parte da pele fresca, cerca de 60 a 70%, é constituída por água. Na pele estão presentes várias proteínas, sendo a mais importante o colágeno, e quantidades pequenas de queratina, elastina, albumina e globulina [1]. Praticamente 33% da proteína total dos corpos dos mamíferos é colágeno.

As fibras das proteínas da pele natural podem deslizar-se facilmente entre si devido à fluidez da água presente, o que garante sua

maleabilidade e elasticidade.

Na transformação da pele em couro ocorrem interações químicas, físicas e físico-químicas entre os elementos estruturais do colágeno e substâncias adicionadas nos processos de curtimento, recurtimento e engraxe. No lugar de uma determinada quantidade de água, são depositados e fixados quimicamente produtos curtentes [2].

A força de atração que une as fibras proteicas é devida aos grupos amino e carboxila, formando uma ponte salina (característica ácida do grupo NH<sub>3</sub><sup>+</sup> atrai característica básica do grupo COO<sup>-</sup>), como pode ser visualizado na Figura 1 a seguir:

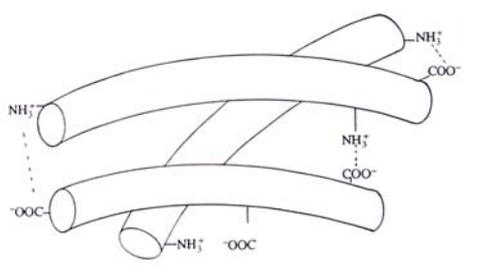


Figura 1: Fibras proteicas

### 1.2 Etapas de Produção do Couro

A preparação de couros compreende três etapas essenciais: operação de ribeira, curtimento e acabamento.

As operações de ribeira realizam a remoção da maioria das estruturas e substâncias não formadoras do couro, como a epiderme, hipoderme e material interfibrilar. Esta etapa é constituída pelo remolho, depilação, caleiro, desencalagem, purga e píquel.

O curtimento é a etapa onde a pele torna-se imputrescível devido a adição de substâncias curtentes.

Nas etapas de acabamento estão incluídos os processos de acabamento molhado, pré-acabamento e acabamento propriamente dito. As finalidades do acabamento são manter, ou melhorar, o aspecto do couro e atender às especificações do produto final, como cor, resistências físico-mecânica, físicoquímica e microbiológica, maciez e toque do artigo, por exemplo.

Na industrialização, geralmente unifica-se os trabalhos de ribeira para todos os tipos de couro até o curtimento e diferencia os tipos de artigos nos processos de recurtimento e acabamento. Assim, racionaliza-se processos e permite classificar otimamente os couros para os tipos distintos de artigos [1].

### 1.3 Curtimento

No curtimento, as peles adquirem estabilidade, recebendo o nome de couro. Essa estabilidade consiste na resistência à putrefação e à ação de microorganismos e enzimas. Além disso, modifica-se acentuadamente a estabilidade da estrutura frente à água quente ou até fervente [3].

O processo de curtimento ocorre em dois estágios: a difusão das moléculas de curtente na pele para os locais onde serão posteriormente fixadas. Quanto mais uniforme o material curtente é

depositado e fixado na estrutura das fibras melhor a qualidade do couro obtido [1].

O curtimento ao cromo tem ocupado aproximadamente todas as áreas da produção de couro devido ao fácil processamento, fácil acesso e às excelentes propriedades que este confere ao couro.

Apesar de existirem outros produtos alternativos que podem ser usados no curtimento de peles, nenhum deles supera o cromo nas propriedades que este confere ao produto final, principalmente a alta estabilidade hidrotérmica.

Os sais básicos de cromo são capazes de formar macromoléculas que se ligam à cadeia polipeptídica do colagênio. Estas interações podem ser vistas nas Figuras 2 e 3 a seguir

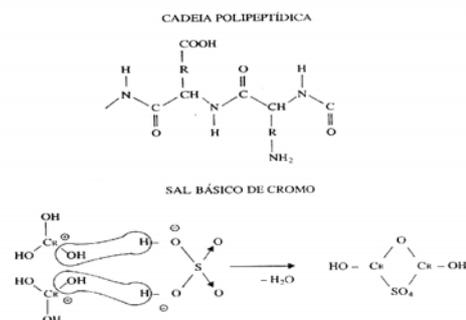


Figura 2: Cadeia Polipeptídica e Sal de Cromo

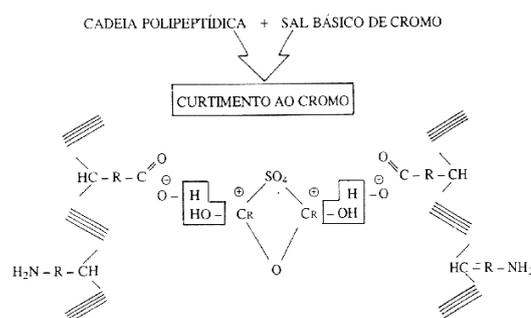


Figura 3: Mecanismo de curtimento ao cromo.

Couro livre de cromo tem ganho de forma gradual importância comercial, particularmente para aplicações de estofamentos em automóveis. Porém, em muitos aspectos, o couro livre de cromo é inferior a couro curtido ao cromo.

O sistema de curtimento de semimetal é um exemplo que está ganhando importância como alternativa para curtimento de cromo. Muitos

## VI-OKTOBER FÓRUM – PPGEQ

23, 24 E 25 DE OUTUBRO DE 2007

relatórios estão disponíveis relativo ao sistema de curtimento combinando vegetal-alumínio, mas o mecanismo de interação entre o alumínio e as moléculas de curtimento vegetais não foi elucidado em detalhes [4].

Radiação ultravioleta e calor são mais prejudiciais ao couro livre de cromo que para couro curtido ao cromo, especialmente com respeito à resistência de cor de corantes e às propriedades mecânicas. O papel de umidade e sua interação com radiação UV e temperatura em propriedades de couro não está claro à indústria de couro. [5]

As etapas de difusão e fixação do curtente estão intimamente ligadas a basicidade do sal de cromo utilizado. Com aumento da basicidade do curtente, aumenta-se a fixação do sal nas camadas externas da pele, conferindo maior poder curtente. No entanto, diminui-se a difusão para as camadas mais internas.

Comumente, usam-se curtentes de cromo com basicidade de 33% ou menor para garantir a penetração do cromo e evitar um curtimento superficial. Após, aumenta-se a basicidade dos sais de cromo a fim de fixar o curtente na pele, através da adição de compostos alcalinos até atingir a basicidade entre 45 e 50%. Os basificantes mais utilizados são bicarbonato de sódio e o óxido de magnésio.

As peles piqueladas ao entrarem no banho de curtimento apresentam pH entre 2 e 3, de forma que a taxa de reação entre a proteína e o cromo é bastante pequena. Esta condição permite que os complexos de cromo possam penetrar na matriz colagênica sem que haja deposição sobre a superfície. Após a penetração completa, ou atravessamento, o pH é gradualmente elevado pela adição dos produtos alcalinos. Com a basificação do composto durante o curtimento, tem-se a reação do complexo de cromo com proteína, na qual o cromo se liga diretamente ao grupo carboxílico do colagênio [6].

### 1.4 Acabamento

As finalidades do acabamento são manter, ou melhorar, o aspecto do couro e atender às especificações do produto final (como cor, resistências físico-mecânica, físicoquímica e microbiológica, maciez e toque do artigo, por exemplo). Nas etapas de acabamento estão incluídos os processos de acabamento molhado, pré-acabamento e acabamento propriamente dito. Neste trabalho, serão elucidados variáveis dos processos de acabamento molhado.

### 1.4.1 Desacidulação

A neutralização ou desacidulação visa ajustar o pH do couro e abrandar sua carga catiônica para que haja compatibilidade entre a carga do substrato, couro, e os agentes com carga aniônica, tais como recurtentes, corantes e agentes de engraxe[3]. Esta operação tem objetivo de diminuir a presença dos grupos  $SO_4$  ligados ao sulfato de cromo que liberam ácidos livres e adequar o couro ao funcionamento ideal das operações de recurtimento, tingimento e engraxe. Os ácidos livres podem diminuir a resistência dos couros.

A desacidulação é executada com o emprego de sais de ácidos fracos, como sais de ácidos carboxílicos e sais derivados do ácido carbônico de forma a não prejudicar a fibra do couro.

A escolha dos agentes de neutralização, bem como o pH final é realizado em função do tipo de couro a ser produzido. Neutralizações intensas são necessárias para a produção de couros macios, enquanto que para couros mais firmes, a neutralização é efetuada apenas até uma certa profundidade [7].

Os problemas relacionados com uma desacidulação insuficiente podem ser: recurtentes adstringentes se difundem apenas nas camadas superficiais; as emulsões de óleos de engraxe rompem-se antecipadamente e levam a formação de manchas; e os ácidos livres presentes podem formar depósitos nas camadas superficiais levando à corrosão de equipamentos empregados no processamento futuro.

### 1.4.2 Recurtimento

O recurtimento é a etapa onde diferencia-se o couro que se quer obter no final e onde deve-se corrigir os defeitos (flor solta, couros armados desparelhos, etc)

As vantagens do recurtimento são:

- igualização de espessura
- ganho em superfície após secagem
- menor soltura de flor
- lixabilidade da camada flor
- facilitar o acabamento
- fabricação de couros gravados com flor
- preço de venda mais alto

As substâncias mais comumente utilizadas no recurtimento são taninos vegetais, taninos sintéticos e sais de cromo. Também são utilizados resinas, aldeídos, parafinas sulfocloradas, silicatos

## VI-OKTOBER FÓRUM – PPGEQ

23, 24 E 25 DE OUTUBRO DE 2007

e sais de outros minerais como alumínio, zircônio e ferro.

Existem fatores que influenciam no recurtimento. O produto que atua primeiro sobre o couro determina as propriedades da sua superfície. Os produtos adicionados mais tarde, e que tenham mesmo caráter da carga, penetram nas zonas mais profundas.

As temperaturas baixas promovem a penetração mais profunda e as temperaturas altas, a fixação superficial.

Em banho curto a penetração no interior da pele é maior que com banhos longos.

Quanto menor o pH, mais superficial a fixação de corantes aniônicos e mais forte.

Quanto mais tempo de rodagem, maior a penetração dos recurtentes, porém podem ocasionar flor nobucada e solta.

### 1.4.3 Tingimento

O tingimento é um processo empregado para conferir coloração desejada e melhorar o aspecto dos couros. Nesse processo, são usados corantes, substâncias com características de possuir cor e se fixar ao substrato. Nesta etapa, como nas anteriores, devem ser favorecidas as condições de difusão e fixação.

No processo de tingimento, atuam afinidades ou repulsões das cargas tanto do couro quanto do corante. A reatividade entre eles será maior ou menos dependendo da diferença das cargas do couro e o corante.

Pressupõem-se três tipos de ligações [1]:

- Enlaces eletrostáticos ou salinos entre os grupos amino livres da proteína e os grupos sulfônico dos corantes
- Pontes de Hidrogênio entre os hidrogênios ativos do corante e os centros de alta densidade eletrônica sobre a proteína ou entre os hidrogênios ativos do couro e enlaces azo do corante
- Forças de Van der Waals entre corantes e proteína
- Entaces covalentes entre corante e complexo de cromo.

### 1.4.4 Engraxe

Com esta etapa são encerradas as etapas de acabamento molhado.

O engraxe têm como finalidade promover a absorção e fixação das substâncias engraxantes nos espaços que eram ocupados pela água antes da secagem. Esse efeito lubrificante, diminui o atrito

entre as fibras e fibrilas individuais, devolvendo ao couro a flexibilidade, elasticidade e toque. Diminui-se a fragilidade e a característica quebradiça das fibras curtidas e aumenta-se a resistência ao rasgamento e elasticidade [1].

As preparações de engraxe comerciais apresentam-se, principalmente, na forma de Linker, mistura de óleos e agentes emulgadores. As substâncias de engraxe são constituídas de componentes hidrofóbicos e componentes hidrofílicos.

Os componentes hidrofóbicos são a a porção emulgável do sistema. Sua matéria prima pode ser de origem biológica (sebos, gorduras animais, óleos de peixe, de rícino e diversos óleos vegetais) e não biológica (parafinas, óleos minerais, vaselinas, olefinas, alquil-benzóis, éteres polivinílicos e hidrocarbonetos clorados e sulfoclorados).

Os componentes hidrofílicos são responsáveis pela emulsionabilidade do sistema em água, constituído por emulgadores sintéticos e não iônicos, e em alguns casos catiônicos, sozinhos ou combinados, ou ainda por óleos auto-emulsionantes, produzidos através da conversão química (sulfonação) dos óleos sintéticos, animais ou vegetais.

### 1.5 Preocupação Ambiental

Nos últimos 15 anos, houve um significativo aumento na consciência do tipo e nível de componentes químicos nos produtos de consumo.

Em particular, legislações, etiquetas ecológicas independentes, marcas e varejistas estão restringindo escalas inteiras de substâncias químicas no uso no couro [8].

Pode se caracterizar uma lista de seis substâncias químicas restritas no calçado: aminas aromáticas (Azo corantes), cromo hexavalente ( $\text{Cr}^{+6}$ ), pentaclorofenol, cádmio, formaldeído e polifenilas bromadas. Atualmente, países membros da União Européia são os mais avançados referentes à preocupação quanto a caracterização, comercialização e uso de substâncias restritas.

### 1.6 Cromo Hexavalente

O termo metal pesado descreve qualquer elemento metálico com uma densidade relativamente alta, que seja tóxico ou venenoso a baixas concentrações. São considerados perigosos porque são bio-acumulativos. O  $\text{Cr}^{+6}$  possui toxicidade muito superior a do  $\text{Cr}^{+3}$ , usado na rotina dos curtumes produtores de wet blue.

## VI-OKTOBER FÓRUM – PPGEQ

23, 24 E 25 DE OUTUBRO DE 2007

A presença de cromo hexavalente em produtos de couro se tornou uma fonte de preocupação à indústria coureira.

A oxidação do  $\text{Cr}^{+3}$  em  $\text{Cr}^{+6}$  normalmente ocorre em presença de fortes agentes de oxidação em ambientes ácidos, mas também pode existir em presença de fracos agentes oxidantes em pH alto. No processamento do couro, a neutralização é a etapa quando tais condições são criadas [9].

Em geral, o conteúdo de  $\text{Cr}^{+6}$  em couros secos ao ar estava abaixo do limite de detecção. Após aquecimento por  $80^\circ\text{C}$  em 24 horas, as amostras tratadas com amônia ou bicarbonato de sódio continham cromato e, mesmo usando ácido ascórbico na acidificação (fixação) no final do processo de tingimento, não foi possível evitar a formação. O uso de um auxiliar redutor antes do tingimento, ao invés de amônia ou outro agente umectante alcalino forte, é recomendado para evitar a oxidação [9].

Engraxantes têm muita influência na formação de  $\text{Cr}^{+6}$  no couro. O maior efeito é evidenciado pelos óleos de peixe sulfatado e sulfitado e produtos com simples ou múltiplos ácidos graxos insaturados (livres ou esterificados). Agentes engraxantes naturais ou sintéticos sem as substâncias acima mencionadas não formam  $\text{Cr}^{+6}$ .

Polímeros ou agentes recorrentes sintéticos não tem efeito negativo, embora não supram a formação sob drásticas condições.

Em geral, recorrentes vegetais evitam a formação de  $\text{Cr}^{+6}$ . Além de mimosa quebracho e tara também mostraram uma influência positiva, mesmo quando os couros foram expostos à condições extremas tais com radiação ultravioleta e calor [9].

Existem fatores que podem causar a oxidação do cromo, outras que podem catalizá-las em presença de condições favoráveis, outros ainda que são inertes, fatores que podem inibi-la. Deve-se eliminar do ciclo de trabalho substâncias que podem formar radicais peróxidos para eliminar na raiz o processo de oxidação. Tais substâncias estão expressas a seguir [10]:

### ***Fatores que provocam oxidação***

- Óleos de peixe sulfitados ou de substâncias que apresentam ligações duplas
- Emprego de substâncias oxidantes

### ***Fatores que catalisam a oxidação***

- Altos valores de pH
- Baixos valores de umidade relativa durante a estocagem dos couros em armazém
- Enxugamento excessivamente drástico

### ***Fatores inertes***

- Polímeros
- Taninos sintéticos
- Engraxes sintéticos
- Quantidade (em %) de  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  fixado ao couro curtido

### ***Fatores que inibem a oxidação***

- Emprego de taninos vegetais (pelo menos 2% de seu peso rebaixado)
- Agentes redutores (sulfito, tiosulfato, sulfato de estanho, ácido ascórbico)
- Altos valores de umidade relativa no couro do armazenamento
- Baixos valores de pH
- Antioxidantes
- Desengraxe eficiente das graxas naturais do couro

### ***1.7 Método De Detecção***

Os limites de detecção na maioria dos países que restringem a presença de cromo VI é 10 ppm. Na Alemanha, o limite de detecção usado é 3 ppm.

Métodos de análise do cromo hexavalente ( $\text{Cr}^{+6}$ ) na pele vêm sendo continuamente aprimorados com o propósito de eliminar erros e interferências.

O método alemão DIN para determinação de conteúdo de  $\text{Cr}^{+6}$  em couro é baseado no na extração de  $\text{Cr}^{+6}$  de amostras à pH 7,5 – 8,0 sob gás inerte. O  $\text{Cr}^{+6}$  em solução oxida 1,5 difenilcarbazida a um complexo vermelho / violeta com cromo, o qual pode ser quantificado fotometricamente a 540 nm. O mesmo princípio é usado no método IUC 18.

Extratos de couros fortemeste coloridos podem contribuir ao sinal de medida em determinação de espectrofotometria, resultando em falsas concentrações de  $\text{Cr}^{+6}$ . Nesses casos, deve-se limpar o extrato com a ajuda de carvão ativado ou cartuchos. Alguns especialistas questionam a confiabilidade desse método, embora 3 mg de  $\text{Cr}^{+6}$  / Kg de couro seco possa ser determinado sem nenhuma dúvida [9].

## VI-OKTOBER FÓRUM – PPGEQ

23, 24 E 25 DE OUTUBRO DE 2007

### 2. Metodologia / Materiais e Métodos

Para este trabalho, foi estabelecido uma série de condições que serão descritas a seguir.

#### 2.1 Peles Piqueladas

Foram adquiridas duas peles inteiras para os experimentos. Estas apresentavam-se no estado piquelada e dividida. Com elas, serão feitas as experiências que constituem o trabalho. Cuidadosamente, preparou-se o banho de piquel, assegurando o pH ideal de 2,5 – 3,0. Feito os banhos de piquel, deu-se início ao curtimento.

#### 2.2 Curtimento ao cromo

Cada pele foi curtida com diferentes quantidades de cromo. Uma representa o processo tradicional de curtimento, com oferta de 6% em relação ao seu peso e outra com 9%. Expressos na tabela 1. Os experimentos com 9% têm como finalidade analisar se o excesso de cromo pode influenciar na oxidação do estado trivalente para o hexavalente.

**Tabela 1: Experimentos de Curtimento das peles**

WET-BLUE	Oferta de Sal de Cromo (%)
Normal	6
Com Excesso de cromo	9

No decorrer dos experimentos, uma parte das amostras será envelhecida para simular o efeito de uma possível oxidação ao longo do tempo. Nestas, serão feitas as mesmas análises.

Após curtida, amostras de ambos os couros wet-blue serão processadas separadamente com três tipos de óleos diferentes (sulfatado, sulfitado e de peixe), com os três óleos juntos e os três óleos juntos e com mais oferta de cromo (recromada). Conforme indicado a seguir na tabela 2:

**Tabela 2: Influência dos óleos de engraxe**

RECROMAGEM	TIPO DE ÓLEO
SEM	1
SEM	2
SEM	3
SEM	MISTURA DOS ÓLEOS
COM	MISTURA DOS ÓLEOS

Numa segunda etapa, cada wet blue será recurtido, recromado e empregada a mistura dos óleos, conforme mostra a tabela 3.

**Tabela 3: Recurtimento**

Wet Blue	Recurtente	Recromagem	Tipo de Óleo
Normal	Tanino Sintético	COM	Mistura
Excesso	Tanino Sintético	COM	Mistura

#### 2.3 Envelhecimento

O envelhecimento acelerado das amostras de couro será procedido em estufa com uso de calor circulante durante três dias à 70°C, conforme a NBR 12830.

#### 2.4 Análise de matéria volátil

A determinação do teor de matéria volátil em peles e couros será procedida a fim de homogeneizar os resultados e expressá-los em base seca, conforme a NBR 11029.

#### 2.5 Análise de cromo Hexavalente

Esta análise é procedida conforme a ISO/FDIS 17075 - IULTCS / IUC 18.

Para análise de Cr<sup>+6</sup>, o couro é picado em pedaços de aproximadamente 1 mm<sup>2</sup> e colocado em extração com uma solução tampão de hidrogenofosfato de dipotássio tri hidratada em pH 8,0 e atmosfera inerte. A solução obtida é tratada com difenilcarbazida em meio ácido. Esta reação desenvolve cor rosa com faixa de absorvância em espectrofotômetro de ultravioleta no comprimento de onda de 540 nm. Quanto maior a tonalidade, maior a concentração de cromo hexavalente.

Faz-se a curva de calibração a fim de verificar a relação, linear, entre a absorvância e concentração de Cr<sup>+6</sup>.

#### 2.6 Verificação do método de análise

Para verificar se o método usado de detecção de cromo hexavalente apresenta resultados válidos, curtiu-se um pedaço da pele com 6% de chromossal B, contendo 26% de Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> Cr (III), e 1% de dicromato de potássio ( K<sub>2</sub>CrO<sub>7</sub>), fonte de Cr<sup>+6</sup>.

Analisa-se a amostra com os mesmos testes e verifica se o balanço de massa corresponde à quantidade de cromo presente no curtimento.

#### 2.7 Análise de Cromo Solúvel

A determinação de cromo solúvel, segundo a NBR 14176, será utilizada para verificar se existe uma relação entre a quantidade de cromo não ligado às fibras da pele e cromo hexavalente.

## VI-OKTOBER FÓRUM – PPGEQ

23, 24 E 25 DE OUTUBRO DE 2007

### 2.8 Determinação de cinza total sulfatada

Para realização e análises de cromo total no banho e na pele e cromo solúvel é necessário transformar os pedaços de pele em cinzas, conforme a NBR 11031

### 2.9 Análise de Cromo Total

#### 2.9.1 Na pele

A partir das cinzas obtidas, procede-se a digestão ácida das mesmas e titula-se com tiosulfato de sódio 0,1N utilizando amido como indicador, conforme a método A da NBR 11054.

#### 2.9.2 No Banho

Conforme a norma NBR 13341, todo cromo na amostra é oxidado a  $\text{Cr}^{+6}$  e titulado com tiosulfato de sódio 0,1 N até reduzir à  $\text{Cr}^{+3}$ .

Essa norma é recomendada para banhos residuais de cromo vindos do curtimento e recurtimento.

### 3. Resultados

Até o momento, foram realizados as análises das amostras de Wet-Blue normal e com excesso de cromo. Os dados referentes ao teor de cromo total, cromo solúvel e  $\text{Cr}^{+6}$  estão expressas nas tabelas 4 e 5. As análises são feitas em triplicata

**Tabela 4: Dados de Cromo Total e Solúvel do Wet Blue Normal**

Wet Blue Normal	Cromo Total (% b.s)	Cromo Solúvel (% b.s)	$\text{Cr}^{+6}$
Natural	3,2	0,14	n.d.
Envelhecido	3,01	0,08	n.d.

**Tabela 5: Dados de Cromo Total e Solúvel do Wet Blue com excesso de cromo**

Wet Blue com excesso de cromo	Cromo Total (% b.s)	Cromo Solúvel (% b.s)	$\text{Cr}^{+6}$
Natural	4,67	1,31	n.d.
Envelhecido		0,28	n.d.

\* n.d. valores não detectáveis: menores que 3 ppm

Os valores de cromo total permanentes no banho de curtimento estão na tabela 6.

**Tabela 6: Teor de cromo total remanescente no banho de curtimento**

Wet Blue	Cromo Total no Banho [ g/L ]
Normal	0,27
Excesso de Cromo	4,07

A curva produzida apresenta linearidade e reprodutividade satisfatória, conforme o gráfico 1:

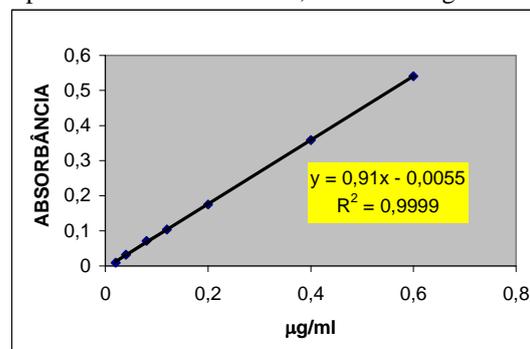


Gráfico 1: Curva De Calibração

Para a validação do método de análise de  $\text{Cr}^{+6}$ , foi curtido uma amostra de Wet – Blue com 6% de sal de cromo e 1% de dicromato de potássio. Aparentemente, certa quantidade de  $\text{Cr}^{+6}$  foi absorvido. Esta amostra será analisada conforme o método IULTCS / IUC 18 e verificará se o valor detectado de  $\text{Cr}^{+6}$  corresponde à quantidade utilizada.

### 4. Conclusão

Em ambos os couros, mesmo depois de envelhecidos, não foi detectada a presença de  $\text{Cr}^{+6}$ . As avaliações de eventual formação de cromo hexavalente de couros após os diversos tratamentos permitirão a indicação de controles a serem seguidos para prevenção deste tipo de problema na indústria do couro. É fato sua toxicidade ao organismo humano, porém o uso de sal básico de cromo é ainda indispensável para as características do couro. No entanto, deve-ser realizado de forma responsável e metódica, pois muitos interferentes podem alterar em falsos resultados, perdendo a seriedade da pesquisa.

### 5. Bibliografia

- [1] Gutterres, M. Apostilas de de aula: Tecnologia do Couro II A, 2007.
- [2] Henkel S.A. - Indústrias Químicas Mecanismo De Engraxe - Principais Parâmetros Laboratório de Desenvolvimento e Aplicação, ano
- [3] Hoinacki, e. et. al., - Manual Básico de Processamento do Couro – Porto Alegre, SENAI/RS, 1994. 402p.
- [4] Madhan, B., et al., Interaction of Aluminum and Hydrolysable Tannin Polyphenols: An Approach to Understanding the Mechanism of Aluminum Vegetable Combination Tannage - Volume: 101 Number: 9, 2006. Page: 317-323

**VI-OKTOBER FÓRUM – PPGEQ**

23, 24 E 25 DE OUTUBRO DE 2007

- [5] Cheng-Kung Liu, et. al., Environmental Effects On Chrome-Free Leather - Volume: 101 Number: 10, 2006. Page: 368-375.
- [6] Gutterres, M., Aproveitamento de Serragem de Couro Curtido ao Cromo para Obtenção de Compósitos Utilizados em Chapas, Dissertação de Mestrado, Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Porto Alegre, 1996.
- [7] BASF, Vade-Mécum do curtidor, 4a edição, revisada e ampliada, 2004. p. 109 a 128;
- [8] Hudson A. (2004), Current restricted substance testing - Leather international, pág.: 26
- [9] Hauber, C. Technical Report: Sources, Detection and Avoidance of Hexavalent Chromium in Leather and Leather Products – Unted Nations Industrial Development Organization, 1999;
- [10] Sammarco U., Tannery Química - Aspectos Tecnológicos, Ambientais e Toxicológicos no Moderno Trabalho do Couro.