

RECURTIMENTO DE COURO COM PRODUTOS À BASE DE PROTEÍNAS

Míriam Cooper, Soriene Bordignon and Mariliz Gutterres²

Departamento de Engenharia Química, Universidade Federal do Rio Grande do Sul,
Laboratório de Estudos em Couro e Meio Ambiente (LACOURO)
Rua Luiz Englert, s/nº - Porto Alegre/RS - Brazil, CEP: 90040-040
Telefone: +55-51-33083954, Fax: +55-51-33083277, e-mail: miricoop@enq.ufrgs.br,
mariliz@enq.ufrgs.br

RESUMO

En muchos procesos de la fabricación del cuero se usan emulsionantes de diferentes estructuras químicas. En este trabajo nos gustaría presentar nuestros resultados sobre el uso de tensioactivos basados en óxido de amina en varias etapas de la fabricación del cuero, como en el remojo, desengrase y lavado de la lana. Los emulsionantes basados en óxido de amina pueden aplicarse en un intervalo amplio de pH, incluso en condiciones catiónicas. Están libres de compuestos de azufre, alcoxilados o alcoholes grasos y pueden usarse solos o en combinación con otras clases de emulsionantes. Desde el punto de vista de la sostenibilidad también tienen importantes ventajas que afectan especialmente a la biodegradabilidad y una excelente eficacia general.

Keywords: couro, recurtimento, proteínas hidrolisadas, colágeno, queratina..

1. INTRODUÇÃO

O recurtimento de couros é uma etapa do processamento cujo principal objetivo é conferir enchimento e deixar as características desejadas de aparência e toque do couro o mais uniforme possível, de forma a prover uma base para as operações de tingimento e engraxe.

As formulações de recurtimento são baseadas na combinação de taninos sintéticos, taninos vegetais, aldeídos e polímeros. Os recurtentes baseados em acrilatos e resinas poliméricas são os que mais crescem no mercado devido ao seu grande poder de penetração e dispersão, enquanto o glutaraldeído é um agente curtente efetivo que produz couros com boas propriedades de maciez. Já os taninos vegetais são compostos polifenólicos de grande complexidade e de estruturas diversas, que ligam-se à proteína através de seus grupos

fenólicos, formando ligações de hidrogênio com os grupos funcionais do colágeno.

Outros produtos que estão sendo utilizados como agentes de recurtimento são os hidrolisados de natureza proteica à base de colágeno e queratina (Cantera e Buljan, 1997; Jianzhong et al., 2003; Galarza et al., 2009; Silva e Gutterres, 2007 e 2010; Karthikeyan et al., 2007 e 2011; Sundar et al., 2011; Wentao e Guoying, 2011; Costa et al., 2011). Um dos resíduos sólidos gerados no processamento do couro são os pelos. A depilação sem destruição do pelo, a qual é possível no processo enzimático, além de diminuir a carga poluidora do efluente gerado, permite a recuperação do pelo rico em queratina. Enzimas também podem ser utilizadas no processo de depilação, na remoção do pelo (sem destruição deste) e epiderme, remoção de componentes residuais, remoção/dispersão de componentes adiposos e redução na carga dos efluentes. As enzimas podem ser utilizadas sozinhas (Dettmer, 2012) ou em combinação com auxiliares químicos de depilação (Souza, 2012).

A maior fonte de queratina disponível no mercado hoje provém de pena de aves. A indústria utiliza hidrolisados de queratina de pelos de porcos e cascos de animais e hidrolisados obtidos através de queratinases microbianas. Estudos com proteínas, como a queratina, demonstraram a capacidade desta na obtenção de biofilmes como uma alternativa para agregar valor a esta matéria-prima, que também apresenta potencial para a produção de recurtentes, no processamento do couro (Martelli, 2005; Moore, 2006; Plácido, 2007; Karthikeyan et al., 2007, Yamauchi et al. 1996). Costa et al. (2011) obtiveram, a partir de pelos bovinos preservados através do processo hair-saving, sujeitos a diferentes condições de hidrólise, hidrolisados de queratina que posteriormente foram aplicados em substituição a uma resina acrílica utilizada

em processos de recurtimento padrão. Após a aplicação dos diferentes recurtentes, resina acrílica, queratina hidrolisada, produtos da condensação do hidrolisado de queratina com 33 % e 50 % de glutaraldeído, respectivamente, os autores observaram que o couro apresentou um aspecto muito semelhante em todos os ensaios, embora com um toque mais duro.

Para Cantera e Buljan (1997) e Galarza et al. (2009), a recuperação do pelo como um novo material pode ser apresentada em dois grupos alternativos: sem hidrólise e com aplicação de hidrólise, subdividida em hidrólise avançada de proteínas (até a ruptura de cadeias polipeptídicas) e processamento para as queratinas regeneradas. As proteínas solubilizadas recuperadas têm sido utilizadas no acabamento de couros em substituição à caseína. O produto também foi utilizado como agente recurtente, com propriedades de enchimento para a fabricação de couros e peles, macios e firmes, de bovinos, caprinos e ovinos.

Um recurtente à base de proteínas obtido de pelos bovinos pelo método de depilação com preservação dos mesmos foi utilizado como agente de enchimento e aplicado em couros wet blue. Segundo os autores, Wentao e Guoying (2011), os resultados do recurtimento mostraram que o enchimento, a maciez e a elasticidade, assim como a espessura do couro recurtido com o produto tiveram aumento e o couro recurtido tinha flor fina e firme. Ainda observam que o agente de enchimento proporcionou melhoramento no tingimento e nas resistências à ruptura e ao rasgamento.

Silva e Gutterres (2007, 2010) utilizaram hidrolisado proteico de colágeno como produto recurtente. Os resultados obtidos por estes autores indicam a possibilidade do uso de proteínas hidrolisadas combinadas com glutaraldeído a fim de obter couros de boa qualidade, porém, as propriedades físico-mecânicas foram reduzidas. Outros estudos foram realizados por Jianzhong et al.(2003), modificando o hidrolisado com monômeros vinílicos, obtendo couros com bom enchimento e alongamento.

Para Galarza et al. (2009) e Cantera e Buljan (1997), as proteínas recuperadas dos banhos de depilação de peles poderiam substituir a caseína nos processos de acabamento do couro.

Estes autores relatam ainda que estes hidrolisados de queratina, obtidos através dos pelos bovinos, foram aplicados no recurtimento, na produção de diferentes tipos de couros macios, firmes e com propriedades de enchimento. Estudos de Karthikeyan et al. (2007) afirmam que a queratina hidrolisada tem ação seletiva no enchimento e pode ser usada juntamente com outros agentes de recurtimento, influencia a lubrificação e melhora a suavidade e a maciez do couro. Em estudos recentes, Karthikeyan et al. (2011) prepararam uma matriz de sílica e queratina, extraída de penas de frango, onde silicato de sódio converte a queratina em um produto solúvel em água, agregando propriedades tais como caráter antimicrobiano e com ação recurtente similar à da queratina hidrolisada convencional.

Diante disso, este trabalho tem por objetivo verificar a utilização de produtos à base de proteínas como recurtentes em amostras de couro bovino wet blue, aplicando formulações de acabamento molhado e comparando os produtos em teste com recurtentes do tipo tanino sintético, tanino vegetal, poliácido glutaraldeído, combinações destes recurtentes com os produtos proteicos; e verificar as propriedades conferidas ao couro.

2. MATERIAIS E MÉTODOS

As amostras de couros foram recurtidas com hidrolisado proteico à base de colágeno (HPC) e queratina hidrolisada em pó (QHP). Os demais recurtentes utilizados foram tanino vegetal TV (extrato de mimosa natural), tanino sintético TS (produto de condensação de ácidos sulfônicos aromáticos), dispersão aquosa de polímero acrílico/poliácido glutaraldeído em solução aquosa (GTA, na concentração de 50 %). Um ensaio sem adição de recurtentes foi realizado como prova em branco (BB).

Pedaços de couro bovino wet blue, medindo aproximadamente 20 x 20 cm foram cortados de uma mesma pele animal. Os experimentos foram conduzidos em sistema de fulões de bancada, onde em cada um foram colocados dois pedaços de couro tomados de duas regiões diferentes da pele.

As formulações utilizadas nos experimentos partiram de uma formulação padrão indicada por uma empresa local, parceira neste trabalho.

A quantidade de produtos químicos utilizada nas formulações de acabamento molhado foi baseada na massa de couro. Em todos os experimentos, os pedaços de couro (com massa em torno de 300 g) foram lavados com 200 % de água e 0,1 % de ácido fórmico por 20 min, mediu-se o pH e esgotou-se o banho após esta etapa. Depois de 90 min, a amostra foi desacidulada com 150 % de água, 2 % de formiato de sódio e 0,5 % de bicarbonato de sódio. Esgotado o banho e medido o pH, a amostra de couro foi novamente lavada com 100 % de água e 8 % de óleo à base de lecitina por 40 min, mantendo-se o banho a 50 °C. Na sequência, mais 1 % de ácido fórmico foi adicionado, deixando o fulão rodar por mais 15 min. Esgotado o banho e medido o pH, na etapa de recurtimento, foi adicionada uma quantidade de 100 % de água e o recurtente a ser testado, na concentração de 15 % por 40 min, com exceção da prova em branco sem adição de recurtente nesta etapa. Após, 100 % de água e 1 % de ácido fórmico foram adicionados por 20 min, mantendo-se o fulão na temperatura de 50 °C. O pH final do processo foi medido, as amostras de couro foram lavadas e o banho foi recolhido. As amostras de couro recurtidas foram secas em secador de uso laboratorial, à temperatura ambiente.

Para cada recurtente testado espera-se um resultado diferente no couro em relação à maciez, à cor e às propriedades físico-mecânicas.

2.1 ANÁLISES

Ao longo de todo o processo foram realizadas medidas de pH dos banhos nas etapas de desacidulação, engraxe/recurtimento e fixação do recurtimento. Após recurtimento e secagem das amostras, as espessuras foram medidas e comparadas entre si para avaliação da habilidade dos produtos à base de proteínas em dar enchimento ao couro, comparadas também com outros recurtentes, e utilizadas para os cálculos das propriedades físico-mecânicas dos couros.

Os testes de resistência à tração (tensão máxima de ruptura e alongamento na ruptura) e o teste de rasgamento progressivo foram realizados na Máquina Universal de Ensaio AME-5kN, para corpos de prova de couro cortados tanto no sentido paralelo quanto no sentido perpendicular à linha dorsal, após as

amostras permanecerem em ambiente climatizado por 24h. Os ensaios de tração e alongamento na ruptura seguiram a norma NBR 11041/2012, a qual determina a força máxima necessária para romper o couro e, simultaneamente, verifica o alongamento no momento da ruptura, conferindo-se a elasticidade e o comportamento viscoelástico dos couros. A determinação da força de rasgamento progressivo, de acordo com a norma NBR 11055/2005, é utilizada para determinação da distensão da flor de um couro até a sua ruptura.

A maciez dos couros recurtidos foi quantificada por meio de medidas de rigidez à flexão somente no lado flor, utilizando-se o equipamento Softometer KWS, da Wolf-Messtechnik GmbH. Este aparelho mede a força necessária para flexionar o couro até um determinado ângulo. Uma amostra de 5,0 x 7,5 cm é presa no aparelho e levada à posição vertical, ficando em contato com a célula de medição. A amostra é inclinada em um ângulo de 30°, sendo medida a força na célula. A rigidez à flexão é expressa como o quociente entre a força de flexão e a espessura das amostras.

3. RESULTADOS E DISCUSSÃO

Embora alguns estudos afirmem que hidrolisados de queratina podem ser utilizados juntamente com outros recurtentes (Karthikeyan et al., 2007), neste trabalho foi observado que algumas misturas não foram possíveis, indicando possíveis reações entre os produtos ou mesmo uma repulsão elétrica (aglomeração) entre os mesmos. A combinação possível foi da queratina hidrolisada em pó com o poliácido. As análises foram realizadas para um conjunto de 4 corpos de prova para cada couro recurtido, obtendo-se o valor médio das medidas e seu respectivo desvio padrão.

Os resultados de enchimento medido através da espessura média dos couros são mostrados na Figura 1 com os desvios padrões assinalados. Ambos os produtos proteicos, queratina hidrolisada em pó (QHP) e hidrolisado proteico à base de colagênio (HPC), bem como o glutaraldeído (GTA) apresentaram ganhos em espessura menores em relação aos demais recurtentes utilizados. Os recurtimentos com tanino sintético (TS),

poliacrilato (PA) e tanino vegetal (TV) resultaram em couros com mais enchimento, juntamente com a combinação de queratina hidrolisada e poliacrilato (QHP + PA).

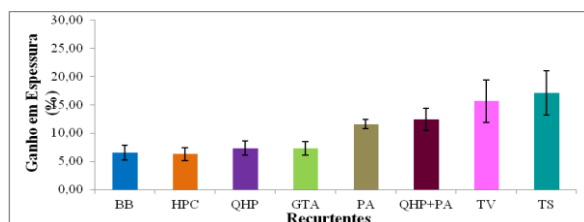


Figura 1: Ganho em espessura (%) das amostras dos couros recurtidos

Nas Figuras 2 a 5 são apresentados os resultados das análises de resistência físico-mecânica dos couros. As médias e os desvios padrões foram calculados separadamente levando em consideração os valores correspondentes aos sentidos paralelo e perpendicular à linha dorsal.

A utilização de hidrolisado proteico à base de colagênio (HPC) como agente recurtente proporcionou o couro com maior resistência ao rasgamento progressivo. A queratina hidrolisada em pó (QHP), em relação ao ensaio em branco sem recurtimento (BB), apresentou maior resistência ao rasgamento progressivo, com comportamento similar ao glutaraldeído (GTA) e tanino sintético (TS). A combinação de queratina hidrolisada em pó e poliacrilato (QHP+PA) não melhorou as propriedades do couro em relação ao ensaio somente com o poliacrilato (PA). O recurtimento com tanino vegetal (TV) foi o mais fraco de todos, com resistência ao rasgamento progressivo semelhante ao ensaio em branco sem recurtimento.

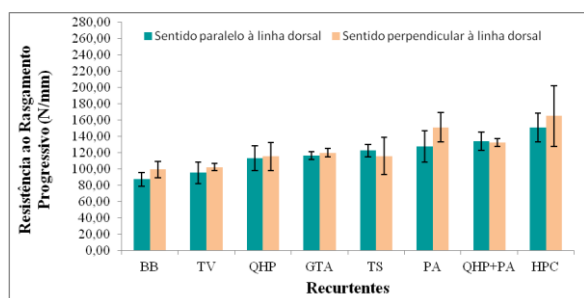


Figura 2: Resistência ao rasgamento progressivo (N/mm) dos couros recurtidos

De acordo com a Figura 3, o ensaio utilizando hidrolisado proteico à base de colagênio (HPC) como recurtente apresentou menor alongamento na ruptura em relação ao couro sem recurtimento (BB) e demais produtos testados. Resultados obtidos por Costa et al.

(2011) mostraram valores de alongamento na ruptura de 56,6 % para resina acrílica; 64,9 % para queratina hidrolisada obtida de pelos bovinos e 53,0 % para glutaraldeído. Os resultados obtidos neste trabalho apresentaram, respectivamente, maiores valores de resistência à ruptura (81,4 %; 92,0 % e 80,3%).

Já a queratina hidrolisada em pó proporcionou elasticidade semelhante aos outros recurtentes utilizados.

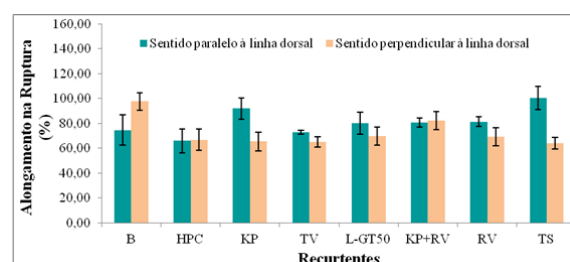


Figura 3: Alongamento na ruptura (%) dos couros recurtidos

Para a resistência à tração, os valores variaram de 18,04 N/mm² a 24,34 N/mm² para o sentido paralelo e entre 18,88 N/mm² a 25,96 N/mm² para o sentido perpendicular à linha dorsal. Esperava-se que, com a utilização de diferentes recurtentes, os couros apresentassem diferenças em relação à esta propriedade físico-mecânica, uma vez que cada produto tem uma característica própria.

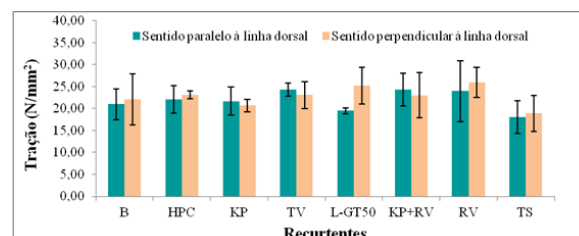


Figura 4: Resistência à tração (N/mm²) dos couros recurtidos

Hoinacki (1989) e Machado et al. (2012), relatam que os valores de referência da resistência de couro bovino curtido ao cromo, destinados à confecção de vestuários para tração são de, no mínimo, 9,80 N/mm²; alongamento na ruptura de, no mínimo, 60 % e rasgamento progressivo de 14,72 N/mm. Portanto, os resultados obtidos neste trabalho apresentaram valores superiores às médias recomendadas, de acordo com Hoinacki (1989). De acordo com BASF (2004), os valores de referência para couros curtidos ao cromo para vestuário, independentemente do recurtimento, devem ser de, no mínimo, 25 N/mm² para resistência à tração ou tensão; no

TOGETHER WE ARE STAHL

Now Clariant's Leather Business is part of Stahl. Together we will offer an increased level of service to the leather and performance coatings industries. As of now Stahl will cover the whole leather processing chain. Our expanded market coverage will result in clear advantages such as more innovation, greater expertise in sustainability and the best in class technical service. Today we combine all our talents, our skills, our ideas and our passion. We are Stahl.



WORLDWIDE COVERAGE

- 1 HQ
- 11 PLANTS
- 42 APPLICATION LABS / SALES OFFICES
- 1800+ EMPLOYEES



máximo, 60 % para alongamento na ruptura e no mínimo 35 N/mm para a resistência ao rasgamento progressivo. Comparando os dados obtidos neste trabalho com BASF (2004) estão muito próximo ao limite mínimo estabelecido para resistência à tração e superiores aos demais (alongamento na ruptura e rasgamento progressivo).

A maciez dos couros foi estimada através de medidas de rigidez à flexão, onde os resultados estão apresentados na Figura 5. Quanto menor a rigidez à flexão, maior é a maciez do couro.

Quanto à maciez, o hidrolisado proteico à base de colagênio apresentou um couro mais macio em relação à queratina hidrolisada em pó. Os taninos sintético e vegetal, o poliácrlato e a combinação de queratina hidrolisada e poliácrlato resultaram em couros mais macios que o recurtente proteico (QHP) e o couro resultante do ensaio em branco sem recurtimento, porém o desvio padrão foi alto nestes ensaios.

De acordo com Gutterres e Silva (2010), o glutaraldeído é um agente curtente efetivo que produz couros com boas propriedades de maciez. Estes autores utilizaram hidrolisados proteicos e glutaraldeído no recurtimento, seguido de tanino vegetal e o couro apresentou um grão mais firme e uma coloração mais clara, entretanto, houve redução das propriedades físico-mecânicas.

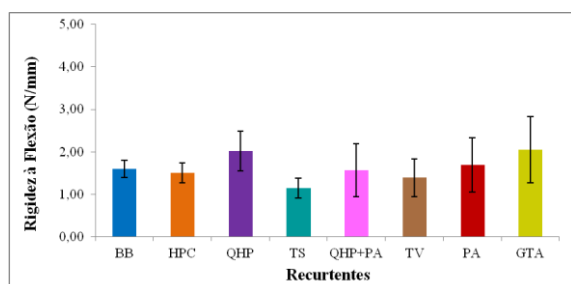


Figura 5: Rigidez à flexão (N/mm) dos couros recurtidos

6. REFERÊNCIAS

Associação Brasileira de Normas Técnicas NBR 11041/2012- Couro – Determinação da resistência à tensão e alongamento, Rio de Janeiro.

Associação Brasileira de Normas Técnicas NBR 11055/2005- Couro – Determinação da força de rasgamento progressivo, Rio de Janeiro.

CANTERA, C. S. and BULJAN, J., 1997, Overview: Hair – A new raw material, World Leather, 53-56p.

4. CONCLUSÕES

Os hidrolisados proteicos estudados apresentaram ganhos menores em espessura em relação aos demais recurtentes utilizados. Os resultados para rasgamento progressivo pelo uso do hidrolisado proteico à base de colagênio como recurtente apresentaram um couro com maior resistência e menor alongamento na ruptura em relação ao couro sem recurtimento e demais produtos testados. O uso da queratina hidrolisada em pó, em relação ao ensaio em branco sem recurtimento, apresentou maior resistência ao rasgamento progressivo e proporcionou maior elasticidade ao couro. Quanto à maciez, o hidrolisado proteico à base de colagênio apresentou um couro mais macio em relação à queratina hidrolisada em pó e ao ensaio em branco sem recurtimento. Portanto, os resultados obtidos neste trabalho mostram que é possível o investimento em técnicas de recuperação de materiais proteicos oriundos de subprodutos da indústria coureira, à base de queratina e colágeno. Estes hidrolisados proteicos podem retornar ao processo como novos insumos, visando uma gestão mais adequada de materiais, permitindo reduzir o impacto ambiental e aumentando a eficiência da indústria coureira na procura pela sustentabilidade.

5. AGRADECIMENTOS

Os autores agradecem às agências de fomento CAPES/PNPD Programa N° 02592/09-6, ao projeto CNPq UNIVERSAL N° 481132/2010-4 e ao Programa PqG FAPERGS 04/2012.

COSTA, J., PITREZ, P. R., ROCHA, C., FREITAS, O. M., CRISPIM, F., DELERUE-MATOS, C., GONÇALVES, M. P., CRISPIM, A., 2011, Estudo da obtenção do hidrolisado queratínico do pelo de bovino e sua aplicação como agente de recurtume, Em II Simpósio Internacional sobre Gerenciamento de Resíduos Agropecuários e Agroindustriais – II SIGERA, 4p.

DETTMER, A., ANJOS, P. S., GUTTERRES, M., 2013, Enzymes in the leather industry, Journal of American Leather Chemists Association, 108(7), 146-158p.

GALARZA, B. C., CAVELLO, I., GRECO, C. A., HOURS, R., SCHULDT, M. M., CANTERA, C. S., 2009, Alternative technologies for adding value to bovine hair waste, Journal of the Society of Leather Technologists and Chemists, 94, 26-32p.

GUTTERRES, M., 2007, Analysis of vegetable tanning absorption during the tannage of hide/hide powder, Journal of American Leather Chemists Association, 102(7), 216-221p.

GUTTERRES, M. and SILVA, I. V., 2010, Leather retanning with hydrolyzed protein, Journal of American Leather Chemists Association, 105, 195-202p.

JIANZHONG, M., LINGYUN, L., CHUNHUA, X., WENQI, W., ZONGSUI, Y., 2003, Protein retanning and filling agent from vinyl monomer graft modification of chrome shavings hydrolysate, Journal of the Society of Leather Technologists and Chemists, 88, 1-5p.

KARTHIKEYAN, R., BALAJI, S., SEHGAL, P. K., 2007, Industrial applications of keratins – a review, Journal of Scientific & Industrial Research, 66, 710-715p.

KARTHIKEYAN, R., BABU, N. K., MANDAL, A. B., SEHGAL, P. K., 2011, Keratin-silica matrix – a new protein filler from chicken feathers for retanning, Journal of American Leather Chemists Association, 105, 59-67p.

MACHADO, A. C., PRADO, M., FRANCO, M. L. R. S., GASPARINO, E., SILVA, S. C. C., VESCO, A. P., 2012, Couros de pés de frango curtidos com diferentes agentes curtentes: testes de resistência, Acta Tecnológica, 7(2), 38-43p.

MARTELLI, S., 2005; Obtenção e caracterização de filmes de queratina de penas de frango., Dissertação de Mestrado, Universidade Federal de Santa Catarina, Pós-Graduação em Engenharia de Alimentos, Florianópolis, Brasil, 95 p.

MOORE, G. R. P., MARTELLI, S. M., GANDOLFO, C. A., PIRES, T. N., LAURINDO, J. B., 2006, Queratina de penas de frango: extração, caracterização e obtenção de filmes, Ciência e Tecnologia de Alimentos, 26, 421-427p.

PLÁCIDO, G. R., 2007, Extração, caracterização e uso da queratina de penas de frango para a obtenção de filmes biodegradáveis, Tese de Doutorado. Universidade Federal de Santa Catarina, Pós-Graduação em Engenharia Química, Florianópolis, Brasil, 97 p.

SILVA, I. V., 2007, Utilização de hidrolisado proteico de couro como produto recurtente, Dissertação de Mestrado, Universidade Federal do Rio Grande do Sul, PPGEQ - Departamento de Engenharia Química, Porto Alegre, Brasil, 173 p.

SILVA, R. C., 2007, Influência da massa molar e estrutura de polímeros acrílicos mono dispersos como recurtentes em couros, Dissertação de Mestrado. Universidade Federal do Rio Grande do Sul, PPGEQ - Departamento de Engenharia Química, Porto Alegre, Brasil, Porto Alegre, 118 p.

SOUZA, F. R. and GUTTERRES, M., 2012, Application of enzymes in leather processing: a comparison between chemical and coenzymatic process, Brazilian Journal of Chemical Engineering, 29(3), 473-481p.

SUNDAR, V. J., MURALIDHARAN, C., MANDAL, A. B., 2011, Recovery and utilization of proteinous wastes of leather making: a review, *Environmental Science and Biotechnology*, 10, 151-163p.

WENTAO, L. and GUOYING, L., 2011, Utilization of bovine hairs recovered from the hair-save unhairing process for preparing the filling agent for retanning: environmental and economic considerations, In XXXI IULTCS Congress, Valencia (Spain).

YAMAUCHI, K., YAMAUCHI, A., KUSUNOKI, T.; KOHDA, A., KONISHI, Y., 1996, Preparation of stable aqueous solution of keratins, and physiochemical and biodegradational properties of films, *Journal of Biomedical Materials Research*, 31, 439-444p.