



República Federativa do Brasil  
Ministério do Desenvolvimento, Indústria  
e do Comércio Exterior  
Instituto Nacional da Propriedade Industrial.

(21) **PI0805603-0 A2**

(22) Data de Depósito: 24/12/2008  
(43) Data da Publicação: 14/09/2010  
(RPI 2071)



(51) *Int.Cl.:*  
C14C 3/06

(54) Título: **USO DE COMPLEXO DE CROMO NA INDÚSTRIA DE COURO**

(30) Prioridade Unionista: 25/12/2007 TR 2007/08916

(73) Titular(es): Soda Sanayi A.S

(72) Inventor(es): Asim Onculer, Tarik Erdal

(57) Resumo: USO DE COMPLEXO DE CROMO NA INDÚSTRIA DE COURO. A presente invenção refere-se ao processo de fabricação do sul- fato de cromo modificado, usado no processo de curtimento das peles de animais, e ao processo de curtimento ao cromo efetuado por utilização da dita substância química. Esta invenção desenvolve:- processos de fabricação de substância química de curtimento do cromo que não requerem piquei e basificação; - substância química de cromo e de curtimento, produzida de acordo com este processo; e - processos de curtimento ao cromo que utilizam a dita substância química e não requerem piquei e basificação. Como um resultado da reação dos sais de cromo mencionados na invenção com os ácidos mono e dicarboxílicos ou os sais destes ácidos, as características dos sais de cromo se alteram; com isso a invenção proporciona benefícios, tais como a eliminação do processo de piquel e o de basificação, a minimização da carga de tratamento de resíduo e a aceleração dos ditos processos no curtume.



Relatório Descritivo da Patente de Invenção para "USO DE COMPLEXO DE CROMO NA INDÚSTRIA DE COURO".

Campo da Invenção

A presente invenção refere-se ao processo de fabricação do sulfato de cromo, usado para curtir peles e couros crus, e ao processo de curtimento ao cromo, efetuado utilizando-se a dita substância química.

Técnica Anterior

No mundo, 90% das peles e dos couros crus são curtidos pelos sais de cromo (III). Os sais de cromo (III) são obtidos passando o dióxido de enxofre através da solução de bicromato de sódio. Eles são também produzidos por meio da redução do bicromato de sódio pelo açúcar em meio de ácido sulfúrico. Esta invenção está relacionada à fabricação da substância de curtimento de cromo (III) que mostra características diferentes em termos de curtir em relação ao sulfato básico de cromo.

As substâncias químicas de cromo utilizadas são coletivamente denominadas como "sulfato básico de cromo" e os produtos de sulfato básico de cromo são classificados de acordo com a sua % de basicidade. Em geral, três tipos de substâncias químicas de sulfato de cromo tendo basicidade de 33%, 42% e 50% são usados nos processos de curtimento no mundo. Embora os produtos tendo basicidade de 33% e 42% sejam aplicados no curtimento e no recurtimento ao cromo principais, os produtos tendo basicidade de 50% são normalmente preferidos no recurtimento. O termo de basicidade em % refere-se à quantidade de hidróxido dentro do sulfato básico de cromo. Por exemplo, no sulfato básico de cromo tendo basicidade de 33%, um hidróxido é atribuído para cada cromo e ele é simplesmente mostrado com a fórmula de  $Cr_2(OH)_2(SO_4)_3Na_2$ . Cada cromo é combinado com 1,25 hidróxido em um produto tendo basicidade de 42%. Embora a quantidade de hidróxido associado ao cromo aumente, a tendência do cromo de reagir com os grupos de ácido carboxílico da pele aumenta e a sua tendência de penetração na pele diminui (E. Heidemann (1993), Fundamental of Leather Manufacturing).

O cromo no sulfato básico de cromo usado no curtimento de pe-

le tanto une os grupos carboxila funcionais das proteínas na estrutura da fibra um ao outro, por utilização de sua capacidade de 6 ligações coordenadas, quanto constitui uma infra-estrutura para as substâncias químicas, tais como outras substâncias sintéticas e os taninos vegetais, os engraxes e o corante, que são usados posteriormente por meio de sua carga positiva. Portanto, é possível manufacturar couros contendo as características físicas e químicas requeridas (E. Heidemann (1993), Fundamental of Leather Manufacturing, Darmstadt).

Antes do processo com cromo efetuado utilizando os produtos existentes de sulfato básico de cromo, empreende-se um processo de píquel de modo a ser preparado para o processo com cromo. Durante o processo de píquel do tratamento da pele, aproximadamente 8% de sal, 0,5% de ácido fórmico e 1% de ácido sulfúrico são usados, dependendo do peso, por couro não curtido, da pele. Os sais usados impedem o intumescimento da pele no meio ácido e asseguram que as fibras da pele não sejam danificadas. Na literatura, existem estudos e produtos disponíveis onde é usado o sulfonato de naftaleno para minimizar ou eliminar o uso de sal, sem causar o intumescimento pelo ácido (Leather, 53, abril de 1999), (Patente U.S. Nº 7118603).

Os ácidos usados tornam o processo de píquel adequado para o uso de sulfato básico de cromo. Assim, ele capacita que o cromo usado não precipite no meio ácido (pH:2,8-3,0) e penetre no couro. Após a penetração do cromo na pele, efetua-se o processo de basificação através de um material alcalino, tal como o óxido de magnésio ou a soda. O propósito para a realização do processo de basificação é fixar o cromo no couro (Leather, 77, abril de 1996).

De acordo com o estudo da UNIDO, somente 49% do cromo pode ser utilizado no mundo, dependendo do processo com o cromo. A quantidade restante são os resíduos descarregados como líquido residual de cromo, aparas de couro, resíduos de lascas (Chromium Management in the Tanyard (2000), United Nations Industrial Development Organization). Portanto, encontram-se sérias dificuldades na purificação da água residual, além do fato de que o sulfato básico de cromo não pode ser usado efetiva-

mente.

As peles, tais como do gado, são usadas para produzir couro para estofados, sapato e vestimenta; e a pele de carneiro, a pele de cabra e a pele de porco são usadas para a fabricação dos couros para vestimenta e sapatos. Além disso, couros tendo sido processados de modo diferente são feitos de pele de carneiro, que mantém a lã sobre a sua parte superior.

- As manufaturas do couro a partir do gado, cabra, carneiro são semelhantes em termos do processo de fabricação e do equipamento empregado neste processo e, particularmente, têm as características a seguir. Podem haver algumas diferenças na aplicação, dependendo do tipo de pele bruta, espessura da pele e expectativas.

Na tecnologia atual de tratamento de pele,

- A pele bruta passa através dos processos de remolho, encalagem, depilação, desencalagem e maceração, respectivamente.

- Como uma preparação para a tanagem ao cromo principal, aplica-se o processo de píquel às peles maceradas, usando aproximadamente 60% de água, 6-8% de sal, 1% de ácido fórmico e 1% de ácido sulfúrico, com base no peso (peso por couro não curtido). O valor do pH é atingido em torno de 2,8-3,0.

- Após o processo de píquel, o pH está em um intervalo de 2,8-3,0. À medida que 5-8% de sulfato básico de cromo sobre o seu peso por couro não curtido são adicionados ao tambor de curtimento para o propósito da tanagem ao cromo, é controlado se o cromo penetrou efetivamente na seção transversal ou não. O processo é completado em 1-3 horas, dependendo da espessura da pele. Devido à fineza das peles, tanto o processo de píquel quanto a penetração do cromo são completados em um período relativamente mais curto.

- Após essa fase, o valor do pH é aumentado até um intervalo de 3,6-3,8, gradualmente. Portanto, o cromo começa a fixar na fibra da pele. 0,5% de óxido de magnésio pouco reativado ou 2% de bicarbonato de sódio ou soda podem ser usados no processo de basificação.

- Após a basificação, o tambor de curtimento corre por 6-8 horas.
- O banho é descarregado.

- O líquido residual contendo cromo é transferido para a unidade de tratamento de resíduo ou de reciclo de resíduo.

De acordo com o estudo da UNIDO, a eficiência do cromo no processo de curtimento é 49% em média. Em outras palavras, o sulfato básico de cromo e o processo de curtimento existentes fazem uso de 49% do cromo. A quantidade restante é descartada como aparas de couro, resíduos de lascas e líquido residual de cromo.

Comparado à técnica anterior, o sulfato de cromo que é desenvolvido com esta invenção não requer o processo de piquel e basificação e encurta a duração da tanagem ao cromo; elimina o uso de ácido sulfúrico e óxido de magnésio (ou bicarbonato de sódio), com isso resultando na diminuição da carga de resíduo. Além disso, atinge-se uma alta eficiência do cromo no processo desenvolvido com esta invenção.

O tratamento das peles de carneiro lanosas difere devido à lã que necessita ser protegida. No processo de peles de carneiro lanosas, os processos de encalagem e depilação não são empregados para o propósito da proteção da lã. Além disso, comparado com o processamento da pele, utiliza-se uma quantidade maior de banho ("float") (grande quantidade de água) para a criação de menos impacto mecânico, a fim de evitar que a lã emaranhe durante o processo de curtimento ao cromo. Portanto, a eficiência do cromo na tanagem ao cromo das peles de carneiro lanosas é relativamente menor em comparação com o tratamento de couros crus, peles de cabra e de carneiro. Geralmente, as seguintes etapas são seguidas no processo de curtimento convencional das peles de carneiro lanosas:

- As peles de carneiro lanosas piqueladas aguardam por pelo menos 3 dias,
  - 10 litros de água são usados para cada pele, o pH do banho é ajustado para 6,5-7,0 por aplicação de despiquelagem.
  - O processo de maceração é realizado como uma continuação dos processos de descarte e remoção de gorduras;
  - 10 litros de água são obtidos para cada pele após a lavagem e drenagem; um novo banho é formado e o cloreto de sódio é aplicado propor-

cionando 6-7 °Bé.

- 20-25 g de sulfato básico de cromo são adicionados para cada litro. Ademais, o agente de mascaramento de cromo, os taninos sintéticos e os engraxes podem ser usados;
- 5
- o pH é ajustado para 3,7-3,9 por meio do processo de basificação efetuado utilizando o bicarbonato de sódio 1-2 horas posteriormente;
  - o processo com cromo leva 8-10 horas;
  - o banho é descartado;
  - o líquido residual de cromo é transferido para a unidade de tra-
- 10 tamento de resíduo ou de reciclo de cromo;
- continuam-se os processos mecânicos, o recurtimento, o engraxe e o tingimento.

Estão disponíveis na literatura diversos estudos com um objetivo de aumentar a eficiência do cromo e eliminar os processos de píquel e basi-

15 ficação. Nas patentes US 4042321 e US 4978361, os ácidos dicarboxílicos na forma de pós são usados em mistura com o pó de sulfato básico de cromo para promover o esgotamento do cromo. A Patente US Nº 7063728 descreve um processo onde os ácidos fórmico, láctico e acético são usados no processo de píquel. A Patente US Nº 7118603 utiliza ácidos carboxílicos na

20 produção de taninos sintéticos aromáticos e acrílicos e estabelece que este produto usado com o sulfato básico de cromo aumenta a eficiência do cromo e elimina o processo de píquel. Em um outro estudo (US 4.919.680), o material de basificação na forma de pó é adicionado ao produto em pó obtido como um resultado da reação dos ácidos glutárico, succínico e adípico, a fim

25 de assegurar o esgotamento do cromo. Ela reivindica que o processo de píquel desenvolvido aumenta a eficiência do cromo. Nas patentes US 3.174.817 e WO 053170, o cromo é mascarado com ácidos mono e dicarboxílicos; e beneficiado com resistência à substância alcalina; e diferentemente, a patente WO 053170 faz uso de NaCl durante o processo com cromo sem

30 píquel.

Após os estudos conduzidos dentro do escopo desta invenção, para um processo sem píquel, atinge-se certo nível de resistência à subs-

tância alcalina como um resultado do mascaramento do cromo com os ácidos orgânicos. O dito nível de resistência à substância alcalina é definido como resistir à basicidade de 500% por 2 horas, quando a substância alcalina for adicionada à solução do sulfato de cromo inventado, ou seja, não criar  
 5 nenhuma precipitação do cromo ou turbidez na solução de cromo. Esta característica é de grande significado para a tanagem ao cromo. A resistência à substância alcalina criada diminui 2 horas após o sulfato de cromo em pó ser dissolvido. Como um resultado, o grau de fixação do cromo aumenta gradualmente à medida que a resistência à substância alcalina diminui com  
 10 o tempo. Assim, as propriedades físicas esperadas do couro, tais como maciez e flexibilidade, são aperfeiçoadas. Nos estudos sob esta invenção, é visto que a adição de um ácido forte é necessária para diminuir o mascaramento do cromo no final da tanagem ao cromo.

#### Objetivos para o Desenvolvimento da Invenção

15 No desenvolvimento do processo de fabricação da substância química de curtimento do cromo, o qual não necessita de píquel e basificação; e do processo de curtimento ao cromo com a dita substância química, os quais foram desenvolvidos com esta invenção, era visado;

- aumentar a eficiência do cromo no processo de curtimento de  
 20 couros crus, peles de cabras, peles de carneiros e peles de carneiros lanosas; e diminuir a carga de tratamento residual de líquidos residuais de cromo.

- diminuir a carga de resíduo por eliminação do uso de sal, ácido sulfúrico e agentes de basificação.

- acelerar o processo por remoção do processo de píquel e basifi-  
 25 cação,

- usar o sulfato básico de cromo em quantidades relativamente menores devido ao aumento na eficiência do cromo; e evitar o uso de substância química com a remoção do uso de sal, ácido sulfúrico e agentes de basificação.

#### 30 Descrição Detalhada da Invenção

Esta invenção desenvolve:

- processo de fabricação de sulfato de cromo modificado que não

necessita de piquel e basificação; e processo de fabricação de substância química curtente;

- substância química de sulfato de cromo modificado, manufaturada de acordo com este processo; e
- 5       • processo de curtimento ao cromo que utiliza a dita substância química e não necessita do processo de piquel e basificação.

O sulfato de cromo desenvolvido com esta invenção permite que a tanagem ao cromo comece aproximadamente em intervalo de pH de 5,0-8,5, por eliminação do uso de sal e ácido sulfúrico; e não requer o processo de basificação. O impedimento da precipitação do cromo nos ditos valores de pH, ao contrário de sua penetração na pele, depende da diminuição do interesse do sulfato de cromo tendo ligações químicas coordenadas com os ácidos orgânicos sobre os grupos carboxila da pele. Esta característica atribuída ao sulfato de cromo é um fator essencial na satisfação das expectativas para o sulfato de cromo.

10

15

Neste escopo, o complexo de cromo é estabelecido por ácidos orgânicos mono e dicarboxílicos no teor da substância química que é a matéria desta invenção. Estes ácidos orgânicos são selecionados entre o ácido fórmico, o ácido acético, o ácido propiônico, o ácido glicólico, o ácido láctico, o ácido oxálico, o ácido fumárico, o ácido ftálico, o ácido maléico, o ácido succínico, o ácido glutárico, o ácido adípico, o ácido málico, o ácido cítrico, o ácido tartárico ou o grupo que consiste nos sais destes ácidos ou forma de anidrido.

20

Quando comparados ao processo de tratamento do curtimento de pele existente, o processo de fabricação de cromo e a substância química curtente, os quais não requerem piquel e basificação, desenvolvidos com esta invenção, e o processo de curtimento ao cromo com esta substância química não somente eliminam o uso de sal e ácido sulfúrico, como também o processo de basificação, o qual é efetuado durante o processo com cromo.

25

Assim, a tanagem ao cromo leva um período de tempo relativamente mais curto, ao invés dos métodos atuais usados no processo de curtimento.

30

O produto a ser desenvolvido, conforme descrito na invenção,

pode ser usado no tratamento de peles e couros crus, desde que ele seja usado como descrito na invenção.

O produto de sulfato de cromo (substância química), que é a matéria da invenção e tem características técnicas que eliminam os estágios de piquel e basificação, é produzido de acordo com as seguintes etapas:

- o sulfato de cromo ou a sacarose reduzida por método inorgânico (por  $\text{SO}_2$ ) ou reduzida por método orgânico (por açúcar, glicose, melado) (Sharphouse, J.H. (1983) Leather Technician's Handbook pág. 185) tem um teor de óxido de cromo de 10-18% de  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  e uma basicidade de - (menos) 15 % a 38 % (método de Lehigh, Journal of the Society of Leather Technologists and Chemists, JSLTC, 1954, V. 38, Nº 1, Pág. 102),
- o pó de sulfato de cromo é preparado por adição de 0,1-1,0 mol de ácidos mono ou dicarboxílicos para cada mol de cromo à solução de sulfato de cromo. A resistência à substância alcalina do dito pó de sulfato de cromo deve ser 2 horas para a basicidade a 500%. Em outras palavras, um ou mais do que um ácido mono ou dicarboxílico, em intervalos de mols de 0,1 - 1,0 para cada mol de cromo, é usado para proporcionar a resistência à substância alcalina do pó de sulfato de cromo a ser obtida 500% por 2 horas. Portanto, o pó de sulfato de cromo modificado é obtido a partir da solução de sulfato de cromo modificado. A resistência à substância alcalina do pó de sulfato de cromo modificado mencionado é testada de acordo com o método a seguir.

#### Teste da Resistência à Substância Alcalina:

O sulfato de cromo em pó é pesado para ser 0,5 grama de  $\text{Cr}_2\text{O}_3$ . Ele é dissolvido em 100 ml de água destilada aquecida para 25°C. Até a basicidade da solução tornar-se 500%, o  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  a 3N aquecido até 25 °C é adicionado em uma velocidade de 8 ml/min, sob o misturador magnético. Após o término da adição, a duração inicia. Deve ser observado que a transparência não se altera por 2 horas.

Ácidos mono e dicarboxílicos orgânicos usados na fabricação do sulfato de cromo modificado, que é a matéria desta invenção: ácido fórmico, ácido acético, ácido propiônico, ácido glicólico, ácido láctico, ácido oxálico,

ácido fumárico, ácido ftálico, ácido maléico, ácido succínico, ácido glutárico, ácido adípico, ácido málico, ácido cítrico ou os sais destes ácidos e as formas de anidrido, tais como o anidrido ftálico e o anidrido maléico.

5 A aplicação do produto desenvolvido sob esta invenção na tanagem ao cromo principal é consideravelmente modificada, comparada ao processo usado na técnica anterior. A dita modificação primeiramente inclui a eliminação total dos processos de piquelagem e de basificação.

#### Aplicabilidade Industrial da Invenção

10 O processo de curtimento ao cromo que não requer o píquel e a basificação, desenvolvido sob esta invenção, começa após o processo de encalagem e maceração.

O processo de curtimento ao cromo desenvolvido sob esta invenção é aplicado à fabricação de peles, couros crus e peles de carneiros lanosas:

- 15
- o valor do pH da pele passada através dos processos de encalagem e maceração está no intervalo de 8,0-8,5. 50-100% de água, com base no peso por couro não curtido, são incorporados no tambor de curtimento e o sulfato de cromo modificado, desenvolvido com esta invenção, é liberado para o tambor na proporção de 2-8%, dependendo do tipo e da espessura
- 20 da pele e do couro cru. A penetração do sulfato de cromo modificado desenvolvido com esta invenção é assegurada. O período de penetração é aproximadamente 2-3 horas. As substâncias químicas clássicas de sulfato de cromo (produzidas de acordo com a técnica anterior), que têm basicidade de 33%, podem também ser adicionadas após a penetração, se considerado
- 25 necessário. O processo com cromo pode ser efetuado por 4-8 horas, dependendo do tipo e da espessura da pele. No final da tanagem ao cromo principal, visa-se atingir a temperatura do banho para ser 30-50°C devido ao impacto mecânico e o valor do pH do banho estar em um intervalo de 3,0-4,2,
- o banho é descarregado,
- 30
- lavados por 0,1 - 0,5 % de ácido sulfúrico concentrado e 50% de água,
  - os couros azuis-piscina são empilhados,

- Os processos restantes são continuados, como usual.

A aplicação do processo de tanagem ao cromo principal, desenvolvido com esta invenção, na fabricação da pele de carneiro lanosa, é como se segue:

- 5
- as peles de carneiros lanosas piqueladas aguardam por pelo menos 3 dias,
    - 10 litros de água são transferidos para cada pele lanosa, o pH do banho é ajustado para 6,5-7,0 pela aplicação de despiqueagem.
    - o processo de maceração é realizado como uma continuação
- 10 dos processos de descarte e remoção de gorduras;
- 10 litros de água são obtidos para cada pele após a lavagem e drenagem, um novo banho é formado e o cloreto de sódio não é aplicado;
  - 15 a 20 g do produto desenvolvido com esta invenção são adicionados para cada litro de banho. Ademais, os taninos sintéticos e os engraxes podem ser adicionados;
- 15
- o processo de basificação não é aplicado. O pH está automaticamente no intervalo de 3,2-3,8.
    - a tanagem ao cromo leva 2-6 horas;
    - o banho é descartado;
- 20
- eles são lavados por 0,1 - 0,5 % de ácido sulfúrico concentrado e 50% de água;
    - o líquido residual da tanagem ao cromo é transferido para a unidade de tratamento de resíduo ou de reciclo de cromo;
    - continuam-se os processos mecânicos, o recurtimento, o engraxe e o tingimento.
- 25

#### Exemplo 1

1000 kg de pele, para os quais se completam os processos de encalagem, depilação e descarte, são lavados no tambor de curtimento (diâmetro: 2 metros, largura: 2,25 m, e 10-12 rpm) por 150% de água (com base no peso por couro não curtido) e água a 35-38°C, por 10 minutos, para a

30 fabricação da parte superior do calçado.

Após a lavagem, a água é descartada, as peles são submetidas

à desencalagem por 3% de  $\text{NH}_4\text{Cl}$  e 0,5% de bissulfito de sódio, após obtenção em água a 70%, em temperatura de 32°C. Após tudo, o processo de maceração ocorre, adicionando-se 0,7% de material padrão de maceração enzimática por 30 minutos (pH: 8,0). Neste estágio, a seção transversão da pele não deve revelar cor rosa com o indicador de fenolftaleína. As peles são enxaguadas por água em uma temperatura de 18°C, por 10 minutos.

50% de água em uma temperatura de 20-25°C e 5-7% de sulfato de cromo descrito sob a invenção são adicionados ao tambor, e ele é corrido sob estas condições por 5-8 horas. No final da tanagem ao cromo, a temperatura está em torno de 35-40°C e o valor do pH está no intervalo de 3,2-3,8.

O sulfato de cromo modificado desta invenção é preparado como se segue: 963 quantidades (incluindo 10-18% de  $\text{Cr}_2\text{O}_3$ ), e preferivelmente 12% de  $\text{Cr}_2\text{O}_3$ , juntamente com 37 quantidades de anidrido maléico são misturadas à medida que dissolvidas em água. O valor da basicidade da solução aquosa de cromo pode mudar entre - (menos) 15% e 33%. Após a solução de sulfato de cromo transformar-se na forma de pó, ela deve ser resistente à basicidade a 500% por 2 horas.

Os ácidos orgânicos a seguir podem também ser usados no dito processo de fabricação, para eliminar os processos de píquel e basificação na fabricação da parte superior do calçado.

Ácido fórmico, ácido acético, ácido propiônico, ácido glicólico, ácido láctico, ácido oxálico, ácido fumárico, ácido ftálico, ácido maléico, ácido succínico, ácido glutárico, ácido adípico, ácido málico, ácido cítrico ou os sais destes ácidos e as formas de anidrido, tais como o anidrido ftálico e o anidrido maléico.

### Exemplo 2

1000 kg da pele, para os quais se completam os processos de encalagem e depilação, são tratados como no Projeto 1 e levados para o processo de tanagem ao cromo principal. O sulfato de cromo de 5-7% é proporcionado de acordo com o peso por couro não curtido e é levado avante como no Projeto 1.

955 quantidades (incluindo 10-18 % de  $\text{Cr}_2\text{O}_3$ ), e preferivelmente

12 % de  $\text{Cr}_2\text{O}_3$ , juntamente com 45 quantidades de ácido acético são misturadas. O valor da basicidade da solução aquosa de sulfato de cromo pode mudar entre - (menos) 10 % e 33 %. Após o sulfato de cromo líquido transformar-se na forma de pó, ele deve ser resistente à basicidade a 500% por 2 horas.

### Exemplo 3

1000 kg de pele de cabra, para os quais se completam os processos de depilação, encalagem, descarne e maceração, são lavados por 150% de água (com base no peso por couro não curtido) para a fabricação do calçado e o revestimento de couro a partir da pele de cabra.

Após a lavagem, a água é retirada, os couros não curtidos são submetidos à desencalagem por 3% de  $\text{NH}_4\text{Cl}$  e 0,5% de bissulfito de sódio, por 35 minutos, após obtenção em 50-70% de água, em temperatura de  $32^\circ\text{C}$ . Após tudo, o processo de maceração é empreendido com 0,7% de material padrão de maceração enzimática, por 30 minutos (pH: 8,0). Neste estágio, a seção transversal do couro não curtido não deve revelar cor rosa com o indicador de fenolftaleína. Os couros não curtidos são enxaguados por água em uma temperatura de  $18^\circ\text{C}$ , por 10 minutos.

50% de água, em uma temperatura de  $20\text{-}25^\circ\text{C}$ , e 5-7% de sulfato de cromo descrito sob a invenção são adicionados ao tambor, como no Projeto 1, e ele é corrido sob estas condições por 4-8 horas. No final da tagnagem ao cromo, a temperatura está em torno de  $35\text{-}40^\circ\text{C}$  e o valor do pH está no intervalo de 3,2-3,8. As últimas etapas são levadas avante, como usual.

### Exemplo 4

A aplicação da substância química curtente de sulfato de cromo, desenvolvida com esta invenção, na fabricação da pele de carneiro lanosa, é como se segue:

- as peles de carneiros lanosas piqueladas aguardam por pelo menos 3 dias,
- 10 litros de água são obtidos para cada pele, a despiquelagem é efetuada e o pH do banho é ajustado para 6,5-7,0,

- o processo de maceração é realizado como uma continuação dos processos de descarte e remoção de gorduras;
  - 10 litros de água são obtidos para cada pele após a lavagem e a drenagem; um novo banho é formado;
- 5
- 15-20 g do produto desenvolvido com esta invenção são adicionados para cada litro de banho. Ademais, os agentes de mascaramento, os taninos sintéticos e os engraxes podem ser adicionados;
  - o processo de basificação não é realizado. O pH está automaticamente no intervalo de 3,2-3,8.
- 10
- a tanagem ao cromo leva 2-6 horas;
  - o banho é descartado;
  - o couro é lavado por 50% de água e 0,1 - 0,5 % de ácido sulfúrico concentrado.
  - o líquido residual da tanagem ao cromo é transferido para a unidade de tratamento de resíduo ou de reciclo de cromo;
- 15
- continuam-se os processos mecânicos, o recurtimento, o engraxe e o tingimento.

#### Referências

- E. Heidemann (1993), Fundamental of Leather Manufacturing
- 20 A.Marsal, A,Rius e col. JSLTC vol. 89, pág. 232
- Peter M. Pojer, Chi P. Huynh, Leather,53, abril de 1999
- V. Chagne, F. Silvestre, Leather, 77, abril de 1996
- Chromium Management in the Tanyard (2000), United Nations Industrial Development Organization
- 25 Sharphouse, J.H. (1983) Leather Technician's Handbook pág.185

## REIVINDICAÇÕES

1. Processo de fabricação de substância química curtente de cromo, o qual não requer os processos de píquel e basificação, e sulfato de cromo modificado na forma líquida ou de pó, manufaturado com base neste  
5 processo, são caracterizados com os processos a seguir:

- a solução de sulfato de cromo usada na fabricação do sulfato de cromo modificado é obtida por métodos inorgânica ou organicamente redu-  
zidos. A solução de sulfato de cromo tem uma basicidade de - (menos) 15 %  
e 38 % e um teor de óxido de cromo de 10-18% de  $\text{Cr}_2\text{O}_3$ . O sulfato de cro-  
10 mo modificado é preparado usando ácidos mono ou dicarboxílicos em inter-  
valos de mols de 0,1 - 1,0 para cada mol de cromo em um modo que a resis-  
tência à substância alcalina do sulfato de cromo modificado na forma de pó  
seja resistente a 500% de basicidade por 2 horas;

- o pó de sulfato de cromo modificado é pesado para ser 0,5 gra-  
15 ma de  $\text{Cr}_2\text{O}_3$ ; dissolvido em 100 ml de água destilada aquecida para  $25^\circ\text{C}$ ; o  
 $\text{Na}_2\text{CO}_3$  a 3N aquecido até  $25^\circ\text{C}$  é adicionado em uma velocidade de 8  
ml/min, sob o misturador magnético, até que a basicidade da precipitação se  
torne 500%; a duração inicia após o término do processo de adição, e tes-  
tam-se os estágios da observação que a transparência não se altera por 2  
20 horas.

2. Processo de fabricação de substância química curtente de cromo, o qual não requer os processos de píquel e basificação, e sulfato de cromo modificado na forma líquida ou de pó, manufaturado com base neste processo de acordo com a reivindicação 1, caracterizados pelo fato de que  
25 os ácidos mono e dicarboxílicos orgânicos são compreendidos pelo ácido  
fórmico, ácido acético, ácido propiônico, ácido glicólico, ácido láctico, ácido  
oxálico, ácido fumárico, ácido tartárico, ácido ftálico, ácido maléico, ácido  
succínico, ácido glutárico, ácido adípico, ácido málico, ácido cítrico ou pelos  
sais destes ácidos e pelas formas de anidrido, tais como o anidrido ftálico e  
30 o anidrido maléico.

3. Processos de curtimento do cromo que não requerem o píquel e a basificação são caracterizados com as etapas a seguir de aplicação para

a fabricação de couros a partir de peles, couros crus e peles de carneiros lanosas.

• A água é adicionada ao tambor de curtimento em uma proporção de 50-100% de acordo com o peso por couro não curtido, processado através do processo de encalagem e maceração e tendo um valor de pH em um intervalo de 8,0-8,5 e adição de pó de sulfato de cromo modificado como definido na reivindicação 1 ou na reivindicação 2, em uma proporção de 2-8%, dependendo do tipo e da espessura da pele; a penetração do cromo é deixada por 2-3 horas; o processo com cromo pode ser efetuado por 4-8 horas, dependendo do tipo e da espessura da pele; e como um resultado do processo com cromo, assegura-se que a temperatura do banho no tambor esteja em torno de 30-50 °C devido ao impacto mecânico e o valor do pH do banho esteja em um intervalo de 3,0-4,2;

• o banho é drenado e lavado por 0,1 - 0,5 % de ácido sulfúrico concentrado e 50% de água;

• os couros azuis-piscina são empilhados,

4. Processos de curtimento do cromo que não requerem o píquel e a basificação de acordo com a reivindicação 3, e caracterizados pelo fato de que as substâncias químicas de sulfato de cromo tendo basicidade de 33% e produzidas de acordo com a técnica anterior são adicionadas após o processo de penetração.

5. Processos de curtimento ao cromo que não requerem o píquel e a basificação a serem usados na fabricação de peles de carneiros lanosas e caracterizados com as etapas a seguir:

• as peles piqueladas aguardam por pelo menos 3 dias,

• 10 litros de água são transferidos para o misturador de curtimento para cada pele e o pH do banho é ajustado para 6,5-7,0.

• o processo de maceração é realizado como uma continuação dos processos de descarte e remoção de gorduras;

• 10 litros de água são obtidos para cada pele por lavagem; um novo banho é formado e o cloreto de sódio não é aplicado;

• 15-20 g de pó de sulfato de cromo modificado, conforme descrito

na reivindicação 1 e na reivindicação 2, são adicionados para cada litro de banho.

- o processo de basificação não é realizado. O pH está automaticamente em um intervalo de 3,2-3,8.

- 5
- o processo com cromo é levado avante por 2-6 horas;
  - o banho é drenado e lavado por 0,1 - 0,5 % de ácido sulfúrico concentrado e 50% de água;
  - o líquido residual é transferido para a unidade de tratamento de resíduo ou de reciclo de cromo.

- 10
6. Processos de curtimento ao cromo que não requerem o píquel e a basificação de acordo com a reivindicação 5, e caracterizados pelo fato de que enquanto adicionam-se 15-20 gramas de pó de sulfato de definido como descrito na reivindicação 1 e na reivindicação 2, em cada litro, os taninos sintéticos e os engraxes podem também ser adicionados.

## RESUMO

Patente de Invenção: "**USO DE COMPLEXO DE CROMO NA INDÚSTRIA DE COURO**".

5 A presente invenção refere-se ao processo de fabricação do sulfato de cromo modificado, usado no processo de curtimento das peles de animais, e ao processo de curtimento ao cromo efetuado por utilização da dita substância química.

Esta invenção desenvolve:

- 10 • processos de fabricação de substância química de curtimento do cromo que não requerem píquel e basificação;
- substância química de cromo e de curtimento, produzida de acordo com este processo; e
- processos de curtimento ao cromo que utilizam a dita substância química e não requerem píquel e basificação.

15 Como um resultado da reação dos sais de cromo mencionados na invenção com os ácidos mono e dicarboxílicos ou os sais destes ácidos, as características do sais de cromo se alteram; com isso a invenção proporciona benefícios, tais como a eliminação do processo de píquel e o de basificação, a minimização da carga de tratamento de resíduo e a aceleração dos  
20 ditos processos no curtume.