Revista Portuguesa de Química, vol. I, 1958, págs. 209 a 228

A INDÚSTRIA DE CURTUMES

Evolução e Aspectos Químicos

ACTIVIDADES DOS NÚCLEOS

Conferência realizada no Núcleo de Coimbra
em 24-3-1958

por

ANTÓNIO PERES CORREIA AMADO

CAPÍTULO I

Breve Esboço Histórico

Não pode fixar-se, com precisão, a data remota em que o homem utilizou, pela primeira vez, o couro.

Admite-se que na era dos glaciares, há cerca de 500.000 anos, já os homens primitivos se defendiam dos rigores do tempo envolvendo o corpo em peles de animais, abatidos para fins de alimentação ou mesmo com a finalidade exclusiva de os despojarem de um agasalho natural.

As primitivas peles, usadas tal como saiam do animal, entravam em putrefacção e teriam uma duração mais ou menos precária, consoante o clima, o grau de decomposição das gorduras e a sua quantidade, etc.

Pouco a pouco, o homem dirigiu os seus esforços no sentido de prolongar a durabilidade desse precioso recurso. Assim, as peles teriam sido sucessivamente limpas de aderências e secas ao sol.

Entre os achados arqueológicos que enriquecem os museus de couro, espalhados por todo o mundo, encontram-se pedras largas, delgadas, com uma aresta mais afiada, a que se atribui a função de raspadeiras.

Com elas teriam os primitivos homens alisado as peles após a esfola, libertando aderências e gorduras que a experiência de anos tinha considerado nocivas.

Secas pela exposição ao sol, as peles ficavam endurecidas e hirtas. Para as tornar flexíveis e macias, aplicavam-se possìvelmente, em rude fricção, miolos de animais, ricos em matérias gordas.

Assim se imprimiram às peles as primeiras características de durabilidade e relativo conforto.

A curtimenta, porém, só apareceu muitos anos depois e seria, como tantas descobertas do homem, resultante do acaso.

A primeira «fábrica» de curtimenta por processos vegetais foi, porventura, um charco ou lagoa onde apodreciam folhas, cascas, raízes, troncos de velhas árvores que libertavam, pela imersão, os taninos e ácido tânico que continham

e estes realizavam, lentamente, uma autentica curtimenta. Deste modo, o couro transformava-se em matéria imputrescível e oferecia ao homem infinitas possibilidades, de sorte que cada geração o aperfeiçoava e adaptava às variadas necessidades da civilização, imprimindo-lhe feições sempre novas que ainda hoje são páginas vivas da história.

No antigo Egipto os artigos do couro constituiam um dos mais importantes negócios. Já não era a primitiva capa que protegia de gelos e intemperies. Multiplicava-se nos objectos de adorno e do uso comum, sandálias, cintos, arreios, vasos, couraças, cadeiras, etc.

As múmias eram, por vezes, transportadas em liteiras com um docel de couro macio pintado de azul suave.

Os Romanos, calçados e vestidos de couro, fomentaram na Ibéria, na Bretanha, na Gália, o florescimento da indústria de curtumes, utilizando os agentes de curtição que a flora local proporcionava. Na Bretanha recorriam os curtidores à casca de carvalho que abundava nas suas imensas florestas. Na Ibéria utilizava-se em grande escala o Sumagre.

Com o correr dos tempos, a curtimenta por taninos vegetais definiu-se em normas e práticas que subsistem ainda nos nossos dias.

O processo comum de curtir consistia em lavar as peles em água corrente e deixá-las, em seguida, durante vários dias, em banhos envelhecidos de água de cal, operação prévia da descabelagem.

Depois de tratadas pela cal e depiladas, as peles eram novamente lavadas e mergulhadas num banho tanante obtido pela maceração de cascas de carvalho, folhas de sumagre, raízes, caules, etc. Nesse banho se curtiam, na longa permanência que durava mêses. Secavam-se, depois, ao ar e, por fim, engorduravam-se com óleos e sebo, tornando-se impermeáveis e flexíveis.

A curtimenta vegetal que, como acima dizemos, conserva ainda nos nossos dias as mesmas linhas gerais que a caracterisaram durante muitos séculos, não foi o único processo que o génio dos homens descobriu para adaptar aos usos da vida corrente essa magnífica matéria-prima que é o couro.

Os índios, por exemplo, faziam grandes queimadas nos campos e as cinzas e lexívias residuais eram aproveitadas para a descabelagem dos couros.

A curtimenta realizava-se graças à acção antiséptica do fumo de madeira que simultâneamente as secava e preservava da decomposição.

Os couros fumados são ainda usados pelos índios da América e até por outros povos mais civilizados.

Também a curtimenta mineral, pelo alúmen, remonta aos mais recuados tempos, igualmente obra do acaso, resultante da imersão de peles em banho de água contendo alúmen ou da fortuita substituição do alúmen pelo sal comum.

Os egípcios conheciam este processo de curtimenta e aplicavam-no em determinados produtos. As peles ficavam brancas, flexíveis, muito resistentes ao rasgo mas permeáveis à água, o que restringia bastante a sua aplicação.

Na Assíria e Babilónia usava-se, segundo se narra em caracteres cuneiformes, um processo de curtimenta mixta, à custa de alúmen e nós de galha. Remedeavam-se, deste modo, os inconvenientes da curtimenta mineral pura, mantendo-se, todavia, algumas das suas incontestáveis vantagens. Ainda hoje se pode observar, nos típicos bairros de curtidores de Bagdad, este processo de curtimenta mixta.

Aliás, o alúmen desempenhou também largo papel como mordente na tinturaria dos couros.

Porque, à medida que os povos se civilizavam e criavam hábitos de conforto e de luxo, o couro correspondia sempre às necessidades de cada época, revelando possibilidades infinitas.

Datam da 11.ª dinastia egípcia, 2.400 ou 2.200 A. C., os primeiros couros pintados de que há notícia.

O Quermes, insecto vermelho provàvelmente descoberto pelos egípcios cerca de 2.800 A. C., era aplicado na coloração dos tecidos e dos couros, assim como a cochonilha. O alúmen ajudava a sua fixação.

Outras cores eram aplicadas nos couros, como o amarelo obtido da casca da romã, o azul, o verde, etc.

O azul provinha do anil. A fonte produtora do verde é desconhecida, supondo-se que essa cor fosse obtida à custa do amarelo e do índigo embora este, já conhecido em Tebas 3.000 A. C. fosse, isoladamente, de difícil ou nula aplicação na tinturaria dos couros.

Os árabes, grandes curtidores, aplicaram largamente o couro e legaram-nos documentos preciosíssimos. Enriqueceram a pintura com novos tons e processos.

Cordova, de característica feição mourisca, celebrizou-se pelos seus couros gravados, pelas tapeçarias desenhadas sobre peles de cabra, pintadas a ouro e prata, em valiosos trabalhos de minúcia e arte.

O couro foi também veículo da cultura pois o pergaminho que os monges medievais pacientemente cobriram de formosas iluminuras, era feito de pele de carneiro, paciente e delicadamente preparada pelos curtidores. A indústria teve, na idade média, a sua organização corporativa.

Sofreu, nos fins do século XVIII, as influências da era industrial e as próprias guerras estimularam o seu progresso, fomentando o encurtamento dos tempos de curtimenta para que pudessem satisfazer-se as necessidades dos exércitos em marcha.

A lavoura, os transportes, o mobiliário, o vestuário, as indústrias gráficas pediram o seu concurso e a velha indústria, aparentemente rotineira e sórdida, teve sempre um produto para cada finalidade. Empírica, tradicional, tem um cunho artístico, uma feição universalista que nunca é de mais encarecer.

Depois, a Ciência começou a interessar-se por ela e a descobrir um amplo campo de observação e de estudo.

Em 1763, Dr. Lewis admitiu que em certos tecidos vegetais existiam «princípios adstringentes» que tinham a propriedade de contrair uma fibra animal tornando-a imputrescível. Tais princípios, devidos sempre a uma e a mesma causa, eram solúveis na água e davam colorações determinadas com os sais de ferro.

Mais tarde, Humphrey Davy, inventor da lâmpada orientadora dos mineiros, observou, com ela, várias espécies de matérias tanantes vegetais, como cascas de hemlock, mimosa, madeira de castanheiro e de quebracho, mirabolamo, etc.

Todas estas substâncias contêm o mesmo princípio básico mas revelam propriedades diferentes e darão, consequentemente, características particulares à curtimenta. Outros cientistas como Marquer, Mounet e Durand trabalharam no sentido de obter o isolamento dos «princípios adstringentes», o que só foi conseguido em 1777/1778, utilizando-se a nós de galha.

A esse princípio foi chamado *ácido tânico*. Subsistiu, todavia, uma certa confusão porque tal ácido vinha acompanhado de fenóis não tânicos, capazes de dar uma coloração idêntica com os sais de ferro. Shell, em 1786, isolou, definitivamente, o ácido gálhico, partindo da mesma fonte.

Davy isolou a catequina e demonstrou que ela não era adstringente e, por isso, não curtia. Estas descobertas despertaram grande interesse científico e os taninos foram, em seguida, estudados e caracterizados.

Embora refratária a Inovações e fundamentalmente tradicionalista, a indústria evoluiu pouco a pouco.

Em 1806 aparece a primeira máquina de dividir ou serrar o couro e outras máquinas se sucedem adequadas às várias operações do ciclo da curtimenta.

Novas matérias tanantes são postas à disposição da indústria e a aplicação dos ácidos, visando o aceleramento dos tempos da curtimenta, faz-se em escala crescente.

Perkins descobre, em 1856, as tintas artificiais e a indústria de curtumes encontra novas e mais acessíveis fontes para tingir os seus produtos destinados aos mais variados fins.

Depois, na América, descobre-se a curtimenta pelos sais de crómio e a arte de curtir alicerça-se cada vez mais em bases científicas, ampliando as suas possibilidades e despertando um interesse cada vez mais acentuado tanto na química pura como na química aplicada.

Em 1897 teve logar em Londres o 1.º Congresso dos Químicos da Indústria de Curtumes (1) com a prestigiosa presença do ilustre professor Procter, do Colégio de Yorkshire. Outros nomes ilustres como Parker, director dos Laboratórios de Pesquisas, e Seymour Jones deram brilho a este Congresso no qual se fixaram as normas oficiais para a análise de extractos e matérias tanantes.

Em França, é o Sindicato de Couros e Peles que estimula o desenvolvimento científico da indústria, subsidiando, em 1899, a criação da «Ecole de Tannerie de Lyon», dirigida por Louis Meunier. Este insigne professor dedica a sua atenção à curtimenta ao crómio, no que se refere ao índice de floculação das soluções crómicas, neutralização do couro ao crómio, engorduramento e fixação do $Cr_2 O_3$ na pele, etc.

Na Áustria e na Alemanha, já, nessa época, a curtimenta tinha a sua expressão científica pois tinha-se fundado o Instituto de Pesquisas de Viena e a Escola de Freiberg (2).

Cerca de 1915, durante a 1.ª Grande Guerra mundial, a Intendência Militar francesa chamou o professor Meunier para lhe confiar a criação de um laboratório destinado à análise de curtidos, principalmente da sola.

O fabrico rápido, impulsionado pela necessidade de abastecer os exércitos, deu grande impulso à indústria. O processo, descoberto pelo professor italiano Secconde Durio, consistia na aplicação de extractos tanantes concentrados e da utilização de um bombo ou foulon para curtir.

Passava-se da fase estática dos banhos parados durante mêses para a fase dinâmica da sua movimentação.

Este processo permitia modificar em proporções consideráveis a relação entre a pele e as substâncias tanantes consentindo, mesmo, a introdução de substâncias estranhas, por vezes com objectivos fraudulentos (aumento de peso).

A criação de normas oficiais e de laboratórios de análises vinha fazer face a estes inconvenientes, defendendo a qualidade dos produtos do couro, sobretudo da sola.

A evolução continuou até aos nossos dias. Hoje, a Indústria de Curtumes ocupa um lugar importante e o valor da sua produção anual não deve ser inferior a 2 biliões de dollares.

Conserva, por carácter específico, um sector antiquado onde os couros se curtem ainda por processos velhos de muitos séculos.

Mas, na generalidade, a indústria está actualizada, é altamente técnica e continua a absorver a atenção de químicos muito notáveis.

---

(1) Nesta data formou-se a «Associação Internacional dos Químicos do Couro», refundida em 1917. Eis a tradução do texto integral do artigo 1.º dos Estatutos que regem esta prestigiosa Associação:

> «A *International Association of Leather Trade's Chemists (I. A. L. T. C.)* foi fundada em Londres em 28 de Setembro de 1897, com o objectivo de estabelecer métodos internacionais standard para a avaliação dos materiais usados nas indústrias do couro especialmente no que respeita à extracção de amostras de vulto aos processos de análises empregados e a forma pela qual os seus resultados devem ser apresentados.
>
> Aspira também a fomentar e promover um conhecimento técnico e científico na indústria e, especialmente, ao melhoramento dos métodos científicos de análise e dos processos de fabrico.
>
> Ela tentará também elevar e proteger o prestígio dos químicos da indústria do couro e especialmente os seus membros.»

Tendo o carácter original desta associação sido destruído pela guerra, foi decidido em 1917 formar uma nova Sociedade com idênticos objectivos, a qual, devido ao seu rápido desenvolvimento, assumiu em 1925 o título de *The International Society of Leather Trade's Chemists (I. S. L. T. C.)*.

(2) A *Versuchsanstalt für Lederindustrie, WIEN*, foi fundada em 1 de Janeiro de 1874 sendo Eitner o seu primeiro Director (de 1874 a 1910). Seguiram-se, na orientação do prestigioso centro de estudos do couro, Kahnstein, Smaic, Salomon, Sagoschen e ainda Stiasny, Cassaleuri, Otto Gerngrons, etc. A *Deutsche Gerberschule, Freiberg i/Sa* foi fundada em 1 de Maio de 1889 e teve entre os seus directores J. Peter Courtier, Prof. Fried Haenlein, W. Vogel, Prof. Fritz Stahlter, etc. Nela colaboraram também os ilustres W. Appelins e Prof. J. Paessler.

CAPÍTULO II

Fenómenos Químicos da Curtimenta

A química do couro é um dos ramos mais atraentes da Química Industrial mas também um dos mais complexos.

Essa complexidade está inerente às próprias substâncias que entram em reacção e que se encontram no estado coloidal sendo por consequencia mal definida.

O carácter de hermetismo e de rotina que é peculiar da indústria de curtumes dificultou consideràvelmente o estudo científico dos fenómenos da curtimenta.

Os operários e técnicos furtaram-se, no início, à colaboração com os químicos e estudiosos.

Por sua vez, estes nem sempre compreenderam a mentalidade do curtidor, desprezaram o importante factor pessoal da intuição que determina o sucesso ou insucesso do trabalho de curtir.

Na verdade, a curtimenta não pode reduzir-se a um conjunto de regras científicas, friamente ordenadas.

O comportamento das peles é tão variado e subtil que é necessário possuir um sexto sentido para apreender graduações de espessura, de aspecto, de flexibilidade, de resistência, de uniformidade, que nenhum aparelho de precisão consegue registar.

Assim, os estudos dos químicos foram longos, custosos e extretamente ingratos. O químico que se debruçar sobre esta indústria tem que possuir grandes conhecimentos teóricos, ser capaz de se aperfeiçoar na ciência pura, ter habilidade para adaptar aos aparelhos delicados e precisos as condições grosseiras da indústria e saber dar real valor ao ponto de vista prático do curtidor.

Vejamos, a traços gerais, o encadeamento dos fenómenos de transformação das peles, matéria orgânica putrescível, em produtos curtidos, de grande durabilidade, adaptados aos mais diversos usos da vida comum.

1 – *Histologia da pele*

É óbvio que a histologia da pele tem uma importância capital na fabricação de curtidos.

Como se sabe, histològicamente a pele é constituída por duas partes fundamentais: a *epiderme*, região externa pouco desenvolvida, formando uma pequena orla fina e muitas vezes corada, onde estão inseridos os pelos e outras formações epidérmicas, e a *derme*, camada branca que ocupa a maior parte da espessura da pele.

Esta estrutura varia muito com a idade do animal sendo nos fetos de tal modo simples que estes dificilimente se podem usar na curtimenta (3).

Cerca de 80 % da matéria seca da pele é constituída por Proteínas.

Este facto é fundamental para todos os processos envolvidos na conversão da pele em couro.

Todas as proteínas pertencem a um dos dois grandes grupos: fibrosas e globulares e ambos eles aparecem na pele.

O *corion* ou *derme*, emaranhado de fibras brancas de colagénio, é a principal porção da pele susceptível de se transformar em couro.

Esta proteína fibrosa é a mais importante da pele porquanto a sua reacção com os agentes tanantes constitui a base fundamental da curtimenta.

A espessura dessas fibras é muito maior do lado do carnaz e mais fina junto à flor da pele.

---

(3) Salienta-se aqui a arte dos antigos curtidores que conseguiam fabricar pergaminho de peles de feto.

Todas as proteínas são constituídas por cadeias polipeptídicas, de estrutura polimérica. Quando se aquece um polipéptido ou uma proteína com alcalis ou ácidos fortes, ou até mesmo tratando-o com certas enzimas, as ligações polipeptídicas hidrolizam-se formando-se o respectivo amino-ácido.

Presentemente, conhecem-se 21 destes ácidos (4), entrando na constituição das proteínas comuns e todos, com excepção da glicina, possuem um ou mais átomos de carbono assimétrico.

Na molécula proteica podemos considerar 4 tipos de ligações: covalente, electrovalentes, de hidrogénio e «de van der Waals», as quais entram em actividade nas diferentes fases da curtimenta.

Na constituição do colagénio, parte fundamental da pele para fins de curtição, aparecem a prolina, a hidroxiprolina, a glicina e, em pequena escala, amino-ácidos aromáticos. O colagénio é muito rico em azoto devido, especialmente, à glicina.

Caracteriza-se, fundamentalmente, pela grande capacidade de hidratação e inchaço, pela acção prolongada da água fervente transforma-se em gelatina.

A reticulina aparece intimamente ligada ao colagénio, com fibras morfològicamente iguais. Localiza-se, na sua maior quantidade, sobre a flor.

Detenhamo-nos agora sobre a *epiderme*.

Todo o sistema epidermal é constituído por um conjunto de proteínas conhecidas pelo nome de queratinas.

Porque a sua missão específica é cobrir e proteger, essas proteínas são insolúveis na água, nas soluções de sais neutros, alcalis e sais diluídos.

Podemos sistematisá-las em dois grandes grupos: queratinas macias e queratinas duras.

As primeiras constituem a epiderme e são as menos condensáveis e, em geral, resistem menos à acção das máquinas.

As segundas, altamente condensáveis, formam os cabelos, as unhas, etc.

A quantidade de queratinas existentes na pele varia muito com a idade do animal.

(As peles finas, por exemplo, apresentam uma proporção de epiderme em relação ao peso total muito superior à das peles grossas). Contêm grande quantidade de enxofre, em virtude de entrarem na sua constituição 2 amino-ácidos (5) que o possuem na respectiva constituição.

É a elevada quantidade de cistina existente nas queratinas que dá a estas as propriedade características da insolubilidade e pouco inchaço.

A elastina, caracterizada por ser muito elástica, constitui a parte fundamental da epiderme. É insolúvel e resiste à acção da água fervente. Morfológica e histològicamente difere muito do colagénio.

É amarelada, resiste mais à acção dos alcalis, dos ácidos e, ordinàriamente, às enzimas proteolíticas.

Indicámos as principais proteínas fibrosas da pele. Na constituição desta aparecem também proteínas globulares, embora em pequena escala. Entre estas, salientam-se as albuminas e as globulinas, as primeiras insolúveis e as segundas insolúveis na água mas solúveis em soluções diluídas de sais. Ambas coagulam pelo calor.

A desnaturação das proteínas globulares é, talvez, a única propriedade que interessa aos curtidores.

A coagulação por aquecimento das suas soluções é uma das formas mais óbvias de desnaturação. À parte a sua aplicação em certas fases do acabamento dos couros curtidos, são indesejáveis na curtimenta pròpriamente dita.

---

(4) Glicina, alanina, leucina, isoleucina, valina, serina, treonina, metionina, cistina, cisteína, prolina, hidroxiprolina, fenilalamina, tirosina, triptofano, arginina, histidina, lisina, hidroxilisina, ácido aspártico e ácido glutâmico.

(5) Cistina e metionina.

2 – Trabalhos prévios da Curtimenta – Ribeira

O trabalho de conversão da pele em couro inicia-se com uma série de operações conhecidas por «trabalhos de ribeira». É possível que esta designação provenha da prática primitiva que consistia em mergulhar inicialmente as peles nos cursos de agua corrente, à beira dos quais se localizavam, em geral, as oficinas de curtir.

O *molho* é a primeira operação da ribeira e tem por fim remover as matérias estranhas e restituir à pele a humidade perdida no decurso da armazenagem. Durante esta operação é removida parte das proteínas globulares existentes da estrutura fibrosa da pele.

Segue-se a *descabelagem* e a *encalagem*.

Estas duas operações aparecem vulgarmente juntas porque, na prática, quase sempre se fazem simultâneamente. A primeira abrange todos os tratamentos que vizam o relaxamento do tecido epidérmico para efeito da posterior remoção de cabelo, por processos manuais ou mecânicos. Esta operação faz-se hoje, em geral, com um alcali (cal) e uma substância redutora, vulgarmente o sulfureto de sódio (6).

A *encalagem* engloba todos os tratamentos que provocam uma modificação das fibras dérmicas por hidrolise do colagénio.

Durante essa operação, a reticolina perde muito azoto, contràriamente ao que sucede ao colagénio, dando-se a sua purificação e modificação das fibras.

Wood afirmava que uma das acções da encalagem era dissolver as substâncias interfibrilares, separando-se, então, as fibras.

Mais tarde, *Roddy* estudou a actuação do SNa_2 e da cal sobre as peles e concluiu que o sulfureto exercia uma acção desnaturizante sobre as proteínas globulares, albuminas e globulinas, dando-se a sua eliminação.

Segundo *McLanghlin*, a encalagem tinha em vista 4 grandes objectivos:

1.º – Actuar quìmicamente sobre a epiderme da pele permitindo a total remoção do cabelo;
2.º – Saponificar parcialmente as gorduras da pele;
3.º – Provocar o inchaço da pele;
4.º – Predispor as peles para receberem convenientemente o curtume.

Vem, em seguida, a *Purga* e *Desencalagem*.

Estas operações podem fazer-se simultâneamente no mesmo banho. A «purga» ou «lixo» é uma das operações mais curiosas e importantes. É a única em que só as bactérias ou processos enzimáticos podem actuar e nunca ser substituídos por produtos químicos.

A desencalagem é feita à custa de substâncias desencalantes tais como sais ácidos, sais amoniacais, ácidos orgânicos e inorgânicos, etc.

As finalidades destas operações são as seguintes:

1.º – Regular o valor do pH das peles;
2.º – Reduzir a proporções convenientes o inchaço provocado pela cal;
3.º – Peptizar as fibras;
4.º – Remover as proteínas e degradar outros produtos.

Os parágrafos 1.º e 2.º, desencalagem pròpriamente dita, podem ser considerados como uma neutralização, o 3.º é uma acção parcialmente química e parcialmente enzimática, o 4.º é uma acção dominantemente enzimática.

Após esta operação, as peles apresentam propriedades totalmente diferentes das que adquiriram na encalagem.

---

(6) Até há pouco anos julgava-se que a cal actuava sobre a raiz do cabelo por uma acção puramente química. Hoje atribui-se-lhe, também, uma importante acção bacteriológica pois os banhos de cal já usados apresentam ao exame miscroscópio grande densidade de bacterias.

O grão torna-se macio, liso e sedoso e o tecido fica flácido e poroso.

Do cuidado desta operação e da sua técnica particular dependem as condições finais do curtido, principalmente no que respeita ao toque ou consistência.

Segundo Wilson e Merril, durante a purga (que entra em jogo quando o pH foi levado, pela acção neutralizante da desencalagem, a um valor conveniente) dá-se uma forte digestão das queratoses, à custa das enzimas pancreáticas, proteolíticas e lipolíticas.

A hidrólise das matérias queratinosas será, assim, a função mais importante da purga.

Da pele saem, então, detritos indesejáveis como raízes de cabelo, cabelos finos, pigmentos, gorduras, glândulas cebácias e tecidos celulares decompostos.

Compreende-se a importância que a eliminação destes detritos representa para as fases posteriores da curtimenta e acabamento das peles.

A purga provoca um verdadeiro colapso no colagénio, obrigando à exedução das mucosidades e resíduos acima mencionados.

Todavia, o mecanismo desta importante operação não está ainda suficientemente esclarecida.

À purga, sucede-se a

PICLAGEM

operação pela qual a pele absorve grandes quantidades de ácido, impedindo-se o seu inchaço pela adição duma quantidade razoável dum sal neutro, vulgarmente o cloreto de sódio.

Este tratamento é essencial para a curtimenta mineral, porque impede a precipitação e insolubilização dos sais de crómio nas fibras da pele.

Assim terminam os trabalhos da ribeira no decorrer dos quais se expurgam das peles não só as aderências que a conspurcavam (poeiras, excrementos, gorduras, etc., etc.) como ainda os seus elementos naturais, superficiais ou profundos, que não interessam aos fins da curtimenta.

Simultâneamente, faz-se uma preparação para as fases subsequentes, perdispondo os tecidos para a absorpção de substâncias curtientes e suas complexas combinações.

Como a curtimenta das peles não é um fenómeno isolado mas um encadeamento de fenómenos todos ìntimamente relacionados, é na ribeira que começa, verdadeiramente, a qualidade do produto porque das operações aqui realizadas, até mesmo as de natureza mecânica, depende o êxito ou insucesso das que se seguem e, em última análise, a qualidade do produto.

3 – *Operações da Curtimenta*

a) *Curtimenta vegetal*

Já dissemos que subsiste ainda, em todo o mundo, um sector da indústria de curtumes em que a curtimenta se faz por velhos processos que datam de há milhares de anos.

As peles, depois das operações da ribeira, são mergulhadas em infusões de cascas, raízes ou caules vegetais, ricos de substâncias tâninosas e aí se realiza a sua curtimenta.

Químicos de grande renome têm-se debruçado sobre esta difícil e ainda um pouco misteriosa operação da curtimenta, interpretando-a à base da ciência.

Dessa interpretação e estudo, resultaram grandes progressos para a indústria e a feição química que hoje a caracteriza no seu sector mais evoluído.

Durante muito tempo julgou-se que a curtimenta era simplesmente um processo físico na qual a propriedade adstringente dos taninos existentes em certos tecidos vegetais dava peles duras e contraídas tornadas, assim, imputrescíveis.

Sabe-se hoje que essa interpretação estava errada visto que a curtimenta resulta de verdadeiras reacções químicas entre a matéria tanante e a pele.

Seguin (1796) foi o 1.º a verificar que existia na casca de carvalho um princípio susceptível de se combinar com a pele para a transformar em couro.

A Seguin se deve o termo «tanino» com o qual identificou o referido princípio.

Proust, Davey e outros químicos interessaram-se pelo estudo dos taninos vegetais e evidenciaram muitas das propriedades que os caracterizam.

Todavia, só muito tempo depois Fischer, de colaboração com Bergamn e Karl Freudenberg, empreendeu investigações sistemáticas no estudo químico do ácido galhotânico.

Bergman e Freudenberg ligaram os seus nomes prestigiosos ao progresso científico da curtimenta, o primeiro fazendo trabalhos persistentes sobre proteínas e enzimas, o segundo analisando metòdicamente vários tipos de taninos.

Hoje as propriedades fundamentais dos taninos são conhecidas e delas destacamos as seguintes como as mais importantes para a indústria:

a) Combinam-se com a substância dérmica da pele tornando-a imputrescível;
b) Precipitam com a gelatina;
c) Dão colorações e precipitações com os sais metálicos, especialmente com os de ferro, etc.

As substâncias activas responsáveis pelo curtume são de natureza fenólica.
Os taninos, polifenois de estrutura complexa, podem classificar-se em:

a) Taninos hidrolisáveis;
b) Taninos condensados.

O mais conhecido dos taninos hidrolisáveis é o pirogalhol que dá com os sais férricos uma coloração azul escura.

Encontram-se no castanheiro, sumagre, valónea, mirabolamo, noz de galhas, dividivi, etc., produtos que a indústria largamente aplica, seja sob a forma de cascas trituradas ou ainda sob a forma de extractos concentrados.

Quanto aos taninos condensáveis, são mais estáveis do que os hidrolisáveis.

São também conhecidos pelo nome de flavotaninos.

Não são decomponíveis por hidrolise. Submetidos à destilação seca da madeira dão a pirocatequina, do que resulta serem também designados por «Taninos Catéquicos».

Por oxidação e polimerização dão produtos vermelhos, insolúveis na água, conhecidos pelo nome de flobafenos. Com os sais férricos dão colorações verde-escuras.

Pertencem aos taninos condensados os que existem no quebracho, mimosa, mangrove, etc.

A reacção mais característica para distinguir estes dois tipos de taninos é a do aldeído fórmico em presença do ácido clorídico.

Aquecendo uma solução dum extracto tânico fortemente acidificada com ácido clorídico e juntando-lhe formol, os taninos condensáveis pricipitam enquanto os hidrolisáveis se mantêm em solução.

Na prática, os taninos têm uma grande importância para os curtidores devido à sua adstringência característica (7).

O quebracho possui grande adstringência e por isso grande afinidade para a pele.

Já o gambier e sumagre são pouco adstringentes e, em consequência, de reduzida afinidade.

É óbvio que a fixação ou combinação dos taninos, ou seja dizer-se a curtimenta, depende de vários factores sendo a concentração hidroniónica talvez a mais importante. A fixação é bastante mais activa para valores de pH baixos.

---

(7) A adstringência dos taninos depende, além de outros factores dos seguintes: peso molécular do tanino, grau de pureza, (relação entre o tanino e solúveis totais), concentração hidroniónica da solução, carga eléctrica das partículas, natureza dos aniões e sais neutros presentes, etc.

Thomas e os seus colaboradores interpretam a curtimenta como sendo a electroneutralização de 2 componentes portadores de cargas opostas: o colagénio com carga positiva, os taninos com carga electronegativa.

A fixação do tanino é máxima quando o colagénio atinge maior diferença de potencial, isto é quando a sua carga positiva é mais elevada.

Aplicando ácidos fortes e fracos para obter o mesmo valor do pH, constataram que a fixação do tanino é inversamente proporcional à constante de ionização dos ácidos e por isso tal fixação é maior quando se empregam ácidos fracos.

A fixação é máxima para valores de pH relativamente baixos.

A acidez vai influir, como é lógico, no aspecto final do couro, no seu peso e noutras características.

Mas não é só a acidez que tem influência na fixação dos taninos: a temperatura, a natureza das matérias tanantes e as condições em que são aplicadas, a concentração, etc., desempenham, igualmente, um papel muito importante e, porventura, acrescentam novas dificuldades à ciência e arte de curtir, ainda misteriosa e impenetrável em alguns dos seus aspectos.

Num esboço rápido mencionaremos algumas teorias que pretendem explicar a curtimenta:

SEGUIN, em 1795, sugere que se trata apenas de um sal proveniente de reacção da pele (substância básica) com matérias tanantes (substância ácida).

KNAPP, em 1858 admite que a curtimenta é um fenómeno puramente físico no qual o tanino forma um revestimento à volta das fibras conjuntivas da pele.

Para STIASNY trata-se dum fenómeno de absorção de substâncias semi-coloidais que tem por consequência final a transformação dos grupos liófilos do colagénio em grupos liófobos.

Para MCCANDLISH e ATKINS havia 2 tipos de reacção entre o colagénio e os taninos. A 1.ª, reacção ácido-base, passa-se entre o tanino e os grupos amínicos do colagénio; é responsável pelo tanino fixado e depende do valor do pH. A 2.ª é uma reacção de condensação de vários tipos, envolvendo a substituição da água pelos taninos, sendo esta responsável pelas matérias solúveis combinadas.

MEUNIER, FREUDENBERG, emitem também interpretações químicas do mesmo fenómeno.

Modernamente, GUSTAVSON admite que a curtimenta é devida às duas reacções seguintes:

a) Uma reacção entre o tanino adstringente, carregado negativamente, e os grupos básicos do colagénio, de carga positiva.
Esta reacção, que é fundamental, passa-se ràpidamente.

b) Uma reacção secundária, ocorrida entre os grupos peptídicos e independente do pH.

Assim pretendem os químicos classificar e compreender um fenómeno que os curtidores, hábil e pacientemente, provocam, com o fim de tornar imputrescível e útil um despojo que, abandonado a si próprio, não tarda em entrar em decomposição.

É ocioso estabelecr confronto entre a pele em tripa (*) e a pele curtida pois sabe-se que a primeira é putrescível e a segunda não; que o colagénio apresenta um carácter liófilo, sendo sensível ao inchamento conforme o pH do meio, tornando-se liófobo depois de curtido; que, submetida à acção da água fervente, a pele em tripa gelatina-se, o que não sucede depois de curtida, etc.

(*) É assim designada a pele já depilada e livre de gorduras e aderências (operações prévias da curtimenta), apta a receber a curtimenta.

Para esta transformação radical contribuem fenómenos de pura química, alguns ainda mal definidos.

E os curtidores, seguindo por processos de rotina e intuição ou fundamentando-se em bases científicas, agem num vasto campo cheio de surpresas.

b) *Curtimenta Mineral*

(Sais básicos de crómio)

A descoberta da curtimenta por sais básicos de crómio deve-se a SCHULTZ.

Já em 1858 Knapp verificara que os sais de crómio tinham a propriedade de curtir. Todavia, a aplicação prática desta descoberta e a sua introdução nos processos industriais só foi conseguida por Schultz, com tal divulgação e eficiência que os curtidores americanos começaram a adoptar este processo em grande escala.

Também nesta descoberta o acaso desempenhou papel predominante. Schultz, vendedor de anilinas para a industria textil, lembrou-se de experimentar sobre um bocado de pele em tripa determinado processo de aplicação de corantes à base dum mordente apropriado.

Surpreendido com os resultados obtidos (transformação da pele em tripa em couro curtido), aplicou-se, orientou convenientemente os ensaios, venceu as dificuldades iniciais e, por fim, o novo processo de curtir teve a sua expressão definitiva e prática. Todavia, só em 1905 se deu a este processo a interpretação química exacta.

Deve-se a *Eitner* essa interpretação, implícita na seguinte reacção estequiométrica:

$$K_2Cr_2O_7 + 6HCl + 3Na_2S_2O_3 \rightarrow 2KCl + 4NaCl + Na_2SO_4 + 2Cr(OH)SO4 + 2H_2O + 3S$$

Ao sal básico Cr(OH)SO4 que se forma já na fibra dérmica da pele, é atribuída a função ou capacidade de curtir.

O enxofre resultante da decomposição do tiossulfato deposita-se nos interstícios das fibras sobre a forma coloidal dando ao couro acabado uma grande flexibilidade e ainda a resistência a temperaturas elevadas, o que constitui vantagem apreciável nos couros que, em aplicações industriais, necessitem de ser vulcanizados.

Martin Dennis, também de nacionalidade americana, seguiu a linha de investigações de Knapp e conseguiu um processo de curtimenta mineral ùnicamente com um banho de sais básicos de crómio (9).

Este processo muito aperfeiçoado, é hoje predominantemente utilizado não só porque se torna de mais fácil verificação química como ainda por proporcionar certas vantagens na qualidade final do produto fabricado.

O desenvolvimento da química das proteínas e dos complexos do crómio ampliou o campo de conhecimentos na curtimenta por processos minerais.

Assim como sucede nos taninos, a curtimenta pelo crómio depende de variadíssimos factores, de entre os quais salientamos os seguintes: a natureza e composição da solução da piclagem, efeito dos iões presentes no banho, relação entre o peso das peles e a quantidade da solução tanante, temperatura do banho, percentagem de Cr_2O_3 e, fundamentalmente, a basicidade da solução de crómio e o seu valor de pH, etc.

Todos estes factores são susceptíveis de influenciar a fixação do crómio sobre a fibra dérmica e condicionam, por conseguinte, a qualidade final do produto fabricado.

E para conseguir condições que proporcionem uma curtimenta perfeita, uniforme, adequada aos vários aspectos em que o couro se apresenta, os curtidores modernos têm que possuir sólidos conhecimentos e fazer constantes verificações

(9) O processo Schultz é feito com 2 banhos, destinando-se o segundo a fazer a redução por meio de um sulfito.

químicas, acentuando-se assim o carácter verdadeiramente científico duma indústria apagada, aparentemente fácil e rotineira (10).

Vejamos agora, tal como fizemos para a curtimenta pelos taninos, as várias teorias que pretendem explicar a curtitimenta pelo crómio:

KNAPP, dentro do seu conceito de que a curtimenta é um fenómeno puramente físico, encara-a como sendo a cobertura da superfície externa das fibras da pele por um composto insolúvel de crómio, produzido por hidrolise.

STIASNY considera-a uma fixação de ácido hidrolisado pela pele e uma absorção simultânea do crómio básico proveniente do licôr difundido através da pele.

A primeira teoria da interpretação química da curtmienta ao crómio deve-se a WILSON e tem, hoje, apenas um valor histório.

Para Wilson, o colagénio actuando como um ácido e o hidróxido como uma base combinavam-se para dar um sal muito estável, o colagenato de crómio.

Em 1922 THOMPSON e ATKINSON lançam uma nova teoria referente aos complexos aniónicos existentes nas soluções de crómio.

Estes combinam-se com a pele formando um sal.

SEYMOUR-JONES demonstrou que esta hipótese não pode aplicar-se, na generalidade, às peles curtidas com licores contendo complexos não aniónicos.

Todavia, a sugestão de Atkinson e Thompson teve, além de outros méritos, o de chamar a atenção dos químicos para os compostos aniónicos e para a necessidade de explicar a sua combinação com a pele.

Hoje podemos estabelecer dois conceitos gerais:

1.º – Reacções que envolvem ambos os grupos específicos dos reagentes.
2.º – Reacções que estão mais particularmente ligadas à deposição do crómio dentro das fibras colagénicas.

Da primeira é partidário Stiasny que afirma que só possuem propriedades tanantes os complexos de crómio que tenham na sua molécula grupos hidroxílicos e, assim, a interpretação da curtimenta pelo crómio é semelhante à da curtimenta por agentes vegetais.

Os grupos OH do agente tanante, vão ligar-se às fibras colagénicas da pele.

Os grupos liófilos do colagénio transformam-se, por efeito das reacções que se passam entre os seus grupos activos e os grupos OH do agente tanante, em grupos liófobos.

Quanto à segunda teoria, ELOIDE e SIEGMUND admitem que a curtimenta ao crómio a um banho é devida a um processo de deposição.

A pele fixa o ácido livre da solução de crómio tornando-se este fortemente básico.

A solução, com propriedades altamente curtientes, dissemina-se através das fibras da pele depositando um substractum de compostos de crómio que reagem com os centros activos das proteínas.

A curtimenta mineral por meio dos sais básicos de crómio constitui hoje a parte fundamental da indústria de curtumes e a sua descoberta representa um dos passos mais decisivos no progresso desta indústria.

Outros processos de curtir, todos obtidos à custa da investigação química, são modernamente usados.

Far-lhe-emos breve referência num dos capítulos seguintes, ficando, aqui, esboçados os métodos característicos e mais importantes da curtimenta.

---

(10) Uma prova muito comum a que os curtidores submetem os couros, para se certificarem se estão completamente curtidos consiste na prova de resistência à água fervente. Corta-se um pequeno círculo de couro cuja configuração se desenha, por contorno, num papel. Mete-se em água fervente e, ao fim de 3 minutos, ajusta-se ao desenho inicial e vê-se se houve contracção.

Um couro bem curtido não apresenta qualquer diminuição de superfície.

CAPÍTULO III

Trabalhos de Acabamento

Depois de curtidos, os couros sofrem as operações de acabamento que variam conforme o fim a que se destinam.

Estas operações, embora acentuadamente mecânicas, possuem também um aspecto químico que tem acompanhado a evolução da ciência.

O acabamento visa, principalmente, conferir ao couro as qualidades específicas que a sua ulterior aplicação prática exige.

Assim, procuram os curtidores tingir ou gravar os couros, dar-lhe mais flexibilidade pela impregnação de gorduras, torná-los mais ou menos espessos, rugosos ou lisos, uma infinidade de características a que não é alheio o aspecto comercial do produto.

Usam-se, para cobertura da superfície dos couros, pigmentos variados que podem ou não ser tingidos e devem ter em vista não só a função decorativa como a permeabilidade do couro ao ar e ao vapor de água, etc.

Tais pigmentos devem possuir rigidez, resistência e elasticidade, sendo estas características asseguradas, em geral, pelas caseínas, nos pigmentos solúveis a água, as resinas nos pigmentos plásticos e os ésteres nitrocelulósicos nas lacas celulósicas.

Certas propriedades de flexibilidade são ainda asseguradas com óleos sulfonados, sobretudo quando se utilizam as caseínas.

A aplicação dos pigmentos, no estado líquido, faz-se por fricção manual, com escovas de peluche, ou por jactos intensos, por meio de pistola de ar comprimido.

A porosidade natural do couro facilita a infiltração do plastificante na fibra dérmica mas a percentagem do pigmento deve ser convenientemente doseada de forma a constituir resistência à humidade e à fricção sem, contudo, prejudicar a flexibilidade e uniformidade da superfície coberta.

O pigmento plastificado depois da sua aplicação, constitui uma fina película que, em grande parte, se fixa nas irregularidades do grão da flor da pele.

Em geral, quanto mais fina é esta película maior é a sua resistência.

Há, todavia, casos em que é necessário aplicar um pigmento mais espesso que penetre até ao corium da pele.

Os acabamentos com base na caseína foram pela primeira vez aplicados durante a 1.ª grande guerra.

Seguiram-se-lhes os nitro-celulósicos, de grande resistência à fricção. Mais recentemente, apareceram os acabamentos plásticos em que se utilizam resinas sintéticas acrílicas.

Os pigmentos solúveis na água são feitos à base de proteínas (entre estas, destacam-se, fundamentalmente, as caseínas), resinas naturais, gomas, ceras e albuminas, tintas dissolvidas, etc.

A dureza natural do pigmento assim obtido é corrigida com a adição conveniente de óleos os quais facilitam, além disso, a dispersão do pigmento e sua lenta infiltração.

O couro não perde as características que a curtimenta lhe confere e obtém maciesa e brilho.

A fixação dos pigmentos faz-se com uma solução de formol.

Em geral, as peles não se apresentam ao curtidor com as flores limpas. O mais comum é aparecerem prejudicadas com defeitos graves e indeléveis, alguns adquiridos durante a vida do animal (marcas a fogo, riscos de arame farpado, cicatrizes e sulcos de aguilhão, cicatrizes de feridas, etc.), outros obtidos depois do abate, por deficiência da conservação do despojo (manchas de sal, acção parasitária, fermentações e decomposições parciais da matéria orgânica, etc.).

Para que as peles prejudicadas com estes grandes defeitos possam ser recuperadas, os curtidores removem a flor por meio dum lixamento superficial

e usam, na sua cobertura, acabamentos plásticos feitos à base de resinas sintéticas poliacrílicas e polivenílicas, prensando em seguida.

É óbvio que o tingimento dos couros tem evoluído consideràvelmente desde que *Perkins*, em 1856, descobriu a primeira anilina básica — a púrpura de Tiro.

As anilinas azóicas lançadas no mercado em 1880 constituiram contributo importante da química aplicada à indústria.

Eram, todavia, de aplicação delicada e pouco prática visto que tinham de ser preservadas da acção da luz e do calor.

Em 1884 *Röttiger* introduz, com o seu «vermelho-congo» a primeira tinta directa dando um dos mais decisivos passos na história dos corantes obtidos por via química.

Na indústria de curtumes, a escolha do corante não é um problema fácil porque há que atender à natureza da pele, ao modo como foi curtida, a fim a que se destina, etc.

Exigem-se, todavia, certos caracteres fixos como boa aderência, intensidade de cor, resistência à luz, etc.

No acabamento dos couros pesados, destinados geralmente a sola, um dos problemas que mais preocupa os curtidores é a uniformidade da cor.

Durante a secagem, feita geralmente por suspensão, as substâncias instáveis que no decorrer da curtimenta se acumulam à sua superfície combinam-se com o oxigénio do ar formando matérias resinosas, de cores muito escuras.

Estas oxidações aumentam proporcionalmente à subida da temperatura e constituem manchas que prejudicam o aspecto do couro, desvalorizando-o.

Para evitar tais inconvenientes, a secagem dos couros pesados tem que fazer-se lentamente, tanto quanto possível a temperatura e ventilação uniformes, o que requer grande atenção e instalações adequadas.

Neste breve apontamento, pretendemos evidenciar que a curtimenta é uma sucessão de fenómenos químicos, desde que as peles entram nas primeiras águas da «ribeira» até às fases últimas do acabamento.

Ao longo deste curioso processo de transformação, há um vasto campo para estudo que atrai os homens de ciência, cada vez em maior número.

CAPÍTULO IV

Ciência e Indústria

Nos capítulos anteriores, tivemos ensejo de citar os nomes de notáveis homens de ciência que se dedicaram ao estudo dos fenómenos da curtimenta procurando interpretá-los à base da química e da biologia.

Ao interesse científico seguiu-se, como sempre sucede, um interesse de natureza industrial eminentemente prático e criador.

As grandes fábricas de anilinas não prestavam, no início, atenção especial à indústria de curtumes destinando para o couro os mesmos corantes sintéticos especificamente estudados para os têxteis.

Cerca de 1912, a importante firma alemã B. A. S. F. estimulou a criação do Instituto de Couro de Darmstadt e aí se levaram a efeito, sob o vigoroso impulso e inteligente direcção de Stiasny, importantes estudos não só dos fenómenos observados na indústria tradicional como ainda visando a criação de novos

produtos de curtimenta. Assim se obtiveram, por síntese química, produtos desta natureza que foram sucessivamente aperfeiçoados a ponto de *Küntzel* sucessor de Stiasny, poder afirmar em 1937, textualmente, o seguinte:

> «Mercê de tenaz e incansável trabalho, conseguiu-se nos laboratórios de investigação das grandes empresas da indústria química estudar e desenvolver produtos que não só se assemelham pelas suas propriedades curtientes aos produtos naturais como ainda, em alguns aspectos, por exemplo a cor e a solidez à luz, os ultrapassam.» (11)

A primeira guerra mundial estimulou, na Alemanha, a produção dos produtos sintéticos de curtimenta para suprir a falta dos curtientes tradicionais, como seja o quebracho proveniente, na sua maior parte, das florestas da Argentina. Além de acelerarem a curtimenta, estes produtos de síntese têm ainda a vantagem de conferir aos curtidos, sobretudo à sola, uma cor clara e uniforme. A sua natureza sulfónica provocou, em determinada altura, controvérsia científica pois admitiu-se a hipótese de se formar, no interior do couro, ácido sulfúrico livre e de os sulfo-grupos poderem exercer, com o tempo, uma acção proteolítica prejudicial.

Esta objecção foi completamente rebatida em 1933 e os tanantes sintéticos continuaram a divulgar-se, dia a dia mais aperfeiçoados. São hoje largamente aplicados em combinações com as soluções crómicas com fins de branqueamento, maior consistência, melhor neutralização, etc.

Existem, também, processos de curtimenta pelo ferro e pelo zinco mas não têm grande expansão. A curtimenta ao crómio é hoje a mais divulgada tendo suscitado nas últimas décadas interessantes estudos de natureza química.

Além destes tipos de curtimenta pura, os curtidores fazem combinações especiais do crómio com o vegetal, crómio com sintéticos, etc., obtendo produtos de maior resistência e maior flexibilidade.

As resinas, largamente usadas como produtos de acabamento, prestam valioso contributo na curtimenta de solas e de calfes. Uma actividade acentuadamente científica desenvolve-se em torno da indústria de curtumes que é assìduamente solicitada para experimentar produtos novos e pôr em prática modalidades diferentes.

Os indicadores radioactivos têm sido usados nesta indústria.

Com efeito, os químicos alemães fizeram já ensaios com radioisotopos em presença da pele.

As conclusões revelam, por exemplo, que os agentes tenso-activos são bem fixados pela pele mas absorvidos em quantidade mínima, perdendo-se certa quantidade durante as operações da encalagem, desencalagem e neutralização.

As auto-radiografias de cortes verticais dos couros curtidos ao crómio mostram uma forte fixação quando na operação do curtume intervieram agentes tenso-activos.

Esses agentes são quase uniformemente distribuídos em profundidade e superfície, como se verifica pelos cortes verticais e horizontais.

Estas pesquizas foram feitas no domínio da química dos taninos, sobretudo na família das catequinas.

Um dos isotopos mais largamente usado é o radiocarbono-14, que emite particulas β de fraca energia, tendo um período de cerca de 5.580 anos.

No domínio da curtimenta, as características variáveis da pele (função da idade, proveniência, espessura, etc.), tornam as pesquisas consideràvelmente difíceis, tanto sob o campo teórico como prático.

---

(11) O único tanante natural sólido à luz até agora conhecido é o sumagre da Sicilia.

O volume elevado dos banhos em que decorre a curtimenta constitui também dificuldade a ponderar para o êxito do estudo.

No caso da curtimenta ao crómio, é preciso escolher um radioisotopo de crómio cujo período e natureza das radiações sejam conhecidas.

Usa-se, para esse efeito, o Cr_{51} [12] que pode ser incorporado sob a forma de sulfato básico.

Depois do curtume, o banho residual será concentrado e analisado, determinando-se a radioactividade e a quantidade de crómio residual.

Por confronto, avaliaremos a quantidade de crómio absorvido e a actividade do isotopo distribuído na pele.

O exame autoradiográfico dos cortes horizontais e verticais dar-nos-á o aspecto da distribuição do isotopo.

Verifica-se, pois, que químicos investigadores, profissionais esclarecidos, professores ilustres, continuam a interessar-se pelos fenómenos da curtimenta, enriquecendo sucessivamente o património científico e abrindo à indústria de curtumes possibilidades cada vez mais amplas [13].

Estes químicos e investigadores agrupam-se em Associações e Escolas que hoje disfrutam de grande reputação.

Na Inglaterra, a *Leather Research Association* desenvolve uma obra notável de investigação, divulgando os resultados através da *International Society of Leather Trade's Chemists* e das várias escolas técnicas de que as mais notáveis se situam em Leeds, Londres e Northampton.

Na França, a Escola de Lyon continua uma obra de divulgação e estudo que tem honrosas tradições.

Colaborando com ela, o *Institut de Recherches pour les Industries du Cuir* mobiliza a actividade de químicos notáveis, dedicados à investigação científica no campo do couro.

Na Alemanha, continua a desenvolver trabalho de grande mérito a escola de Darmstadt e outros centros de estudo se notabilizam, destacando-se os Institutos de *Reutlinger* e *Freiberg*.

A Suissa, tem o seu *Bureau de Recherches de Saint Galen*, a Áustria o *Instituto de Pesquisas de Viena*, a Itália possui Associações de Químicos e centros de investigação, etc.

Na América faz-se sério trabalho de investigação na *Universidade de Cincinati* e noutras escolas técnicas e centros de Pesquisas.

A par destes estudos realizados em Institutos e Escolas de natureza oficial, desenvolvem as grandes indústrias químicas um trabalho de investigação que tem sido um dos principais impulsionadores da Indústria de Curtumes.

Na *Bayer*, na *Basf*, na *Geigy*, na *Ciba* e noutras organizações industriais da França, Inglaterra e Estados Unidos, trabalham químicos competentes e professores de elevada categoria mental cuja atenção se concentra nos fenómenos essenciais da curtimenta.

Em laboratórios dotados dos requisitos mais modernos, tendo anexas secções experimentais que são verdadeiras fábricas de curtumes, estudam-se os delicados problemas desta indústria aproveitando as mais recentes descobertas da Química pura que possam ter aplicação prática na transformação das peles em couro curtido.

---

(12) Decai por captura de um electrão orbital seguindo-se a emissão de radiações γ com uma energia de 0,32 MeV e tem um período de 26,5 dias.

(13) O Professor Dr. Fred O'Flaherty, da Universidade de Cincinati, fez, recentemente, experiências curiosas injectando aureomicina, em soluções adequadas, nas peles de bovinos (despojos) para as preservar de alterações antes de serem submetidas à curtimenta.

Deste modo, a indústria de curtumes afasta-se cada vez mais do empirismo tradicionalista em que esteve mergulhada durante muitos séculos e estrutura-se, tècnicamente, sobre fundamentos científicos onde predomina acentuadamente a Química. E é natural que assim suceda.

Nesta época em que os grandes recursos da investigação procuram pôr à disposição das populações do mundo bens de consumo mais abundantes e melhores, não pode desprezar-se uma matéria prima que a natureza coloca ao alcance do homem, dotado de qualidades intrínsecas inegualáveis.

Cite-se, a título de curiosidade, e sem o mais leve intuito publicitário, que estudos médicos de reconhecida idoneidade evidenciam que o couro supera, sob o ponto de vista de higiene, todos os produtos que pretendem substituí-lo nos seus usos tradicionais.

Estas razões de higiene são tão evidentes que na Checoeslováquia se proibe, na confecção de calçado de criança, a aplicação de solas que não sejam de couro. Na Inglaterra desenvolve-se uma campanha do mesmo sentido.

É óbvio que, quanto mais evoluída estiver a indústria de Curtumes, mais competentes e esclarecidos hão de ser os técnicos que a dirigem.

Por isso se nota em todo o mundo a formação de Associações dos Químicos da Indústria do Couro onde se agrupam os cientistas e os práticos que assumem responsabilidades de orientação técnica nas fábricas. Estas Associações publicam os seus Boletins Técnicos, cheios de interesse, contendo, por vezes, o relato de verdadeiros trabalhos de investigação química.

Promovem, além disso, reuniões nacionais e internacionais estas últimas com o carácter de Congressos. O V Congresso da União Internacional de Químicos da Indústria do Couro efectuou-se em Roma, de 15 a 20 de Setembro de 1957 comparticipando químicos e curtidores de 20 nações, entre elas a França, Alemanha, Inglaterra, Itália, Espanha, Bélgica, Suécia, Suíça, Áustria, Holanda, Tchecoslováquia, Índia, Polónia, África do Sul, Estados Unidos da América e a Rússia.

Citam-se alguns nomes dos professores e homens de ciência que deram brilho a este Congresso: Dr. Gustavson, da Suécia; professor Chambard, da França; professor Grassman, Dr. Wolf, Dr. Otto e professor Küntzel, da Alemanha; professor Burton e Dr. Forsyth, da Inglaterra; Dr. Turley, dos Estados Unidos; Drs. Engler e Ganser, da Suíça; professor Kubelk, da Tchecoslováquia; professor Kikhailov, da Rússia; Erberto Durio, da Itália, etc.

A indicação destes nomes prestigiosos encerra uma homenagem e, simultâneamente, visa pôr em evidência o interesse que a Química pura dispensa à Indústria de Curtumes ([14]).

É óbvio que este interesse é impulsionado por razões de carácter profissional. Os curtidores e os fabricantes de produtos químicos adaptam-se aos tempos actuais e procuram conhecer a fundo os fenómenos químicos que constituem a curtimenta para os poderem condicionar racionalmente, com vista à obtenção de melhores produtos e menores custos de produção.

Mas não deve desprezar-se o aspecto por assim dizer oficial de ciência neste campo, isto é, a função das Escolas Técnicas de Curtimenta e das Universidades como centros de formação e divulgação.

Parece-nos que destes dois pontos — Indústria e Universidade, deveriam partir duas grandes linhas convergentes que suscitassem a formação de centros de estudo, laboratórios de pesquisas e escolas técnicas de preparação profissional.

Não cabe no âmbito deste modesto trabalho o desenvolvimento de semelhante ponto de vista mas ousamos sugerir que encaremos objectivamente o panorama português neste sector.

([14]) De 17 a 21 de Setembro de 1958 realizou-se em Bruxelas mais um Congresso do «Conselho Internacional dos Curtidores». O tema foi o seguinte:

«O couro, indispensável ao bem estar do homem. Melhores produtos para uma vida melhor».

Apesar do movimento científico que se desenvolve em todo o mundo à volta da Indústria de Curtumes, com inclusão da própria Espanha onde há Escolas Técnicas de Curtimenta, Associação de Químicos do Couro, fundada em 1950 e apreciáveis esforços de investigação científica neste domínio, em Portugal não temos qualquer escola profissional de curtumes nem se vislumbram tentativas para agrupar os técnicos e químicos desta indústria numa Associação congénere das que se encontram na maioria das nações.

Não há, entre nós, químicos do couro e os técnicos cingem-se aos ensinamentos que as revistas de divulgação lhes trazem do estrangeiro.

Existem, todavia, valores na indústria e fora dela, susceptíveis de se apaixonar pelos assuntos de investigação e realizar trabalho útil.

E porque estamos certos de que se for possível congregá-los a Indústria e a própria Nação serão prestigiadas e enriquecidas, ousamos propôr que este núcleo de Química tome a seu cargo fomentar a criação da ASSOCIAÇÃO PORTUGUESA DOS QUÍMICOS DA INDÚSTRIA DO COURO.

Fica a ideia expressa, como solicitação dirigida aos técnicos curtidores, aos estudiosos e aos químicos experientes.

O campo de trabalho é complexo mas tem atractivos incontestáveis.

E se a sugestão for concretisada numa ulterior expressão prática, este simples trabalho que um modesto prático da Indústria se permite trazer a tão douta assembleia não terá sido em vão.

BIBLIOGRAFIA

Fundamentals of Leather Science	D. Woodroffe
Principles and Processes of Light Leather Manufacture	P. I. Smith
Leather Manufacture	D. Woodroffe
Leather and Craftsmanship	John W. Waterer
Principles of Leather Manufacture	Procter
Progress in Leather Science	B. L. M. R. A.
Modern Practice in Leather Manufacture	Wilson
The Chemistry and Technology of Leather	O'Flaherty, Roddy and Lollar
The Chemistry of Leather Manufacture	McLaughlin — Theis
The Chemistry of Tanning Processes	Gustavson
A Hand Book on Chrome Tanning	D. Woodroffe
La Tannerie	L. Meunier et C. Vaney
La Chimie de la Fabrication du Cuir	J. A. Wilson
La Fabrication du Cuir ao Chrome	M. C. Lamb