

UNIVERSIDADE FEDERAL DO RIO GRANDE DO SUL  
ESCOLA DE ENGENHARIA  
DEPARTAMENTO DE ENGENHARIA QUÍMICA  
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA QUÍMICA

**Influência dos processos de engraxe e  
acabamento na modificação da estrutura e  
nas propriedades do couro**

DISSERTAÇÃO DE MESTRADO

Flavia Mancopes

**Porto Alegre**

**2011**

UNIVERSIDADE FEDERAL DO RIO GRANDE DO SUL  
ESCOLA DE ENGENHARIA  
DEPARTAMENTO DE ENGENHARIA QUÍMICA  
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA QUÍMICA

**Influência dos processos de engraxe e  
acabamento na modificação da estrutura e  
nas propriedades do couro**

Flavia Mancopes

Dissertação de Mestrado apresentada como  
requisito parcial para obtenção do título de  
Mestre em Engenharia

Área de concentração: Couro e Meio Ambiente

**Orientadora:**  
Prof<sup>a</sup>. Dr<sup>a</sup>. Mariliz Gutterres

**Porto Alegre**

**2011**

UNIVERSIDADE FEDERAL DO RIO GRANDE DO SUL  
ESCOLA DE ENGENHARIA  
DEPARTAMENTO DE ENGENHARIA QUÍMICA  
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA QUÍMICA

A Comissão Examinadora, abaixo assinada, aprova a Dissertação *Influência dos processos de engraxe e acabamento na modificação da estrutura e nas propriedades do couro*, elaborada por Flavia Mancopes, como requisito parcial para obtenção do Grau de Mestre em Engenharia.

Comissão Examinadora:

---

Profa. Dra. Patrice Monteiro de Aquim

---

Dra. Míriam Cooper

---

Profa. Dra. Lauren Duarte

## Agradecimentos

À TFL, pelo apoio, recursos, instalações, empenho e contribuição com o trabalho realizado, principalmente ao Sr. José Paulo da Silva e toda a sua equipe, que sempre atenciosamente me receberam no Laboratório de Desenvolvimento da TFL do Brasil.

À CAPES, que por um período da minha jornada na realização deste trabalho financiou minha permanência no mestrado.

Aos colegas e amigos da PETROBRAS/SIX, Wagner e Fernando, que entenderam meus afastamentos temporários, minhas ausências e me apoiaram para que eu estivesse presente na UFRGS sempre que necessário.

A minha amiga Jully, por incentivar minhas escritas e dar aquele abraço amigo para me estimular.

À equipe do LACOURO, empenhada e prestativa. Este trabalho é fruto da dedicação destes pesquisadores. Agradeço em especial ao Guilherme e Miriam, por todo apoio prestado.

Às minhas amigas do mestrado, Cecília, Thaís, Giovana e Samantha, companheiras de estudo, de longas conversas e de afirmações de projetos futuros, muitos conselhos e de uma das melhores fases da minha vida.

Às minhas amigas da Sexta Sim, sempre torcendo e acreditando em mim: Marlisa, Carol, Letícia, Ana Paula e Vanessa. Para sempre juntas, mesmo longe, mas dentro das melhores lembranças, envolvidas no melhor dos sentimentos - amizade!

Aos meus queridos amigos, Guilherme Priebe e Aline Dettmer, de tantas discussões teóricas e acadêmicas, que me incentivaram, e de certa forma me guiaram, pois os tenho como modelos a seguir.

À minha amiga Cláudia, sempre me ajudando nas idas e vindas de Porto Alegre, nessa minha fase de estrada, viagens e muita correria. Pelo seu apoio quando ficava cansada e que muitas vezes me fez recuperar o fôlego.

Às minhas irmãs, Paula e Renata, tão dedicadas e sempre ao meu lado, meus amores eternos. Ao meu irmão Guilherme, que da sua maneira, contribui para que meu espírito seja forte.

À minha orientadora e amiga, Dra. Mariliz Gutterres, que há dez anos se tornou minha professora, minha guia, me ajudando, apoiando e apesar de todos os percalços, acreditando que ainda sou possível. Dedico meu carinho, respeito e consideração.

Ao meu querido pai Delmar, presente na minha memória, com saudades para sempre.

E por fim, à minha doce mãezinha, Elena, tão amorosa e dedicada. Todos os meus empreendimentos, meus sonhos e minha vontade para o mundo são os frutos do amor que ela dedica a mim. Com sua fé e força de vontade, fizeram de mim o que sou hoje e para ela, meu mais profundo sentimento de carinho e amor.

## Resumo

O estudo do colagênio na pele sobre sua estrutura e propriedades, composição e interações com substâncias levam a um maior entendimento das alterações químicas, micro e macroscópicas que ocorrem durante o processo de produção do couro. No processamento do couro são realizadas várias etapas que promovem a alteração da estrutura dérmica da pele, como acontece no acabamento molhado, onde reações químicas com a molécula de colagênio curtido são realizadas pela adição de produtos químicos, como recurtentes e óleos de engraxe, influenciando na estrutura macroscópica final, e ainda, dando propriedades específicas para o produto final, conforme a aplicação do couro. O acabamento final tem o objetivo de agregar valor ao artigo de couro, e as interações dos produtos aplicados sobre o couro nas camadas mais externas da estrutura que acontecem nesta etapa são determinantes quanto à qualidade do couro que se quer obter e suas propriedades, inclusive na parte estética e funcional. Ainda, durante seu processamento, o couro mantém propriedades importantes da estrutura fibrosa formada pelo colagênio, sendo este o principal motivo do couro, como produto industrializado, apresentar propriedades únicas e particulares, fazendo dele um material de vasta aplicação e de alto valor agregado. Neste trabalho, foram feitas determinações para comparar formulações de engraxe para couro estofamento automotivo (uma para couro hidrofugado e outra não), e verificar a influência dessas formulações utilizadas sobre as propriedades dos couros em estágio de processo *wet-blue*, semi-acabado e após aplicação de acabamento. Ainda, na determinação de propriedades, foi estudada a influência do local de retirada da amostra no couro nos experimentos realizadas com repetição em couros distintos, duplicata para três regiões do couro, e para cada etapa do processo. Para comparação entre as formulações, os couros utilizados foram meio gêmeos, usando o mesmo critério da região do couro. As variáveis de resposta de propriedades dos couros assim obtidos foram baseadas nas análises de resistência mecânica,

caracterizações químicas e absorção de água, e ainda para evidenciar a modificação da estrutura do couro foram feitas análises de MEV (microscopia eletrônica de varredura) e superfície interna pelo método BET. Os resultados indicam que as técnicas analíticas utilizadas mostram reprodutibilidade para os diferentes couros testados, quando comparados região a região, uma vez que os resultados indicam que existe forte tendência da retirada do local de amostragem conforme experimento por regiões do couro, ficando assim indicado que em trabalhos futuros, essa variável seja controlada. Conforme esperado, o couro hidrofugado teve menor absorção de água do que o couro apenas engraxado, devido à sua menor área superficial, evidenciado pelo MEV e BET. O estágio de processo teve maior influência nos resultados dos testes físicos. As caracterizações químicas serviram para evidenciar as diferenças entre o couro *wet-blue* e os couros acabados de maneira geral.

**Palavras-chave:** colagênio, propriedades do couro, modificação estrutural, engraxe, engraxe hidrofugado, acabamento.

## **Abstract**

The study of changes in collagen from the hide related to its structure, properties and chemical interactions should be accompanied during the process of leather production. In the processing of leather, some stages are carried out promoting changes on the dermic structure of the hide, as it happens in wet-finishing stage, where chemical reactions happen into collagen molecules by the addition of chemical products, as re-tanning agents and fatliquors, influencing the final macroscopic structure and still giving specific properties for the finished leather according to its application. The finishing stage has the objective to add value to the leather article, and the interactions of products applied on the leather in external layers of the structure are determinative to the desired quality and properties of the leather, as well to the aesthetic and other functions. Still during its processing, the leather keeps important properties by the structure of the fibers formed of collagen, being this the main reason of the leather, as industrialized product, to present particular properties and making of it a material of vast application and high aggregate value. In this work, analyses are made to compare formulations of fatliquoring and hidrofugation for automotive leather in order to verify the influence of these on the properties of leathers in stages of wet-blue, crust and finishing. Moreover, the influence of the region of withdrawal of the sample from the hide was studied with repetition in distinct leathers. Still, the determination of properties, we studied the influence of local removal of the leather sample in the experiments performed with repetition in different leathers, duplicate for three regions of leather, and for each process step. For comparison between the formulations, the leathers used were half twins, using the same criteria in the region of the leather. The response variables of the properties of leather thus obtained were based on analysis of mechanical strength, chemical characterization and water absorption, and also to highlight the changed structure of the leather were analyzed by SEM (scanning electron microscopy) and the inner surface the BET method. The results indicate that

the analytical techniques used to show the reproducibility of different leathers tested compared region by region, since the results indicate a strong trend of withdrawal of the sampling location as experiment by regions of the leather, thus indicated that in future work, this variable is controlled. As expected, the “*waterproofing*” leather, had lower water absorption than the oiled leather only because of its smaller surface area, as evidenced by SEM and BET. The stage of the process had a greater influence on the results of physical tests. The chemical characterization served to highlight the differences between the wet blue leather and finished leather in general.

***Keywords:*** *collagen, leather properties, structural modification, fatliquoring, waterproofing, finishing.*

# Sumário

|   |           |
|---|-----------|
| <b>Sumário</b> .....  | <b>ix</b> |
| <b>Introdução</b> .....   | <b>1</b>  |
| 1.1 Motivação .....   | 2         |
| 1.2 Objetivo .....  | 3         |
| 1.3 Empresa Parceira.....   | 4         |
| 1.4 Estrutura da dissertação .....  | 5         |
| <b>Revisão Bibliográfica</b> .....  | <b>6</b>  |
| 2.1 Couro – Estrutura de Colagênio .....  | 7         |
| 2.2 O que é o colagênio? .....  | 8         |
| 2.3 O Sistema Colagênio-Água.....   | 19        |
| 2.4 Elementos Estruturais do Colagênio .....                                      | 22        |
| 2.5 Processamento do Couro .....  | 23        |
| 2.5.1 Processo de Ribeira.....  | 24        |
| 2.5.2 Píquel e Curtimento .....   | 26        |
| 2.5.3 Acabamento Molhado .....  | 29        |
| 2.5.4 Secagem, Operações de pré-acabamento e Acabamento Final .....               | 32        |
| 2.6 Engraxe e Acabamento .....  | 32        |
| 2.6.1 Processo de Engraxe .....   | 32        |
| 2.6.2 Diferenças entre couros engraxados com hidrofugação e engraxados .....      | 35        |
| 2.6.3 Acabamento final.....   | 36        |
| 2.7 Propriedades Mecânicas do Couro .....   | 38        |
| 2.8 Aplicação de Técnicas para Análise da Microestrutura e Propriedades Couro ... | 40        |
| <b>Materiais e Métodos</b> .....  | <b>45</b> |
| 3.1 Descrição do trabalho experimental .....                                      | 45        |
| 3.2 Métodos analíticos e físicos .....  | 51        |
| 3.2.1 Teor de Matéria Volátil (umidade): .....                                    | 51        |
| 3.2.2 Teor de cinzas:.....  | 52        |
| 3.2.3 Determinação de cromo total: .....  | 52        |
| 3.2.4 Teor de substâncias extraíveis (gorduras totais):.....                      | 52        |
| 3.2.5 Resistência à passagem de água – método Maeser:.....                        | 52        |
| 3.2.6 Determinação da ruptura e da distensão da flor – Lastômetro:.....           | 53        |
| 3.2.7 Determinação da quantidade de água absorvida - Método Kubelka: .....        | 53        |
| 3.2.8 Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) .....                             | 53        |
| 3.2.9 Determinação da porosidade e superfície específica BET:.....                | 54        |
| <b>Resultados e Discussões</b> .....  | <b>55</b> |
| 4.1 Método BET – área superficial e volume de gás adsorvido .....                 | 55        |
| 4.2 Microscopia Eletrônica de Varredura – MEV .....                               | 61        |
| 4.3 Ensaio Mecânico – Lastômetro .....  | 73        |
| 4.4 Teste Maeser e Kubelka – resistência a absorção de água .....                 | 78        |
| 4.5 Cinzas e Matéria volátil, Extraíveis em Diclorometano .....                   | 83        |
| 4.6 Teor de Cromo – Caracterização do <i>wet-blue</i> utilizado .....             | 91        |

|   |            |
|---|------------|
| <b>Conclusões e Sugestões .....</b>   | <b>93</b>  |
| 5.1 Conclusões .....  | 93         |
| 5.2 Sugestão de trabalhos futuros.....  | 94         |
| <b>Referências Bibliográficas .....</b>   | <b>96</b>  |
| <b>Testes preliminares para escolha das análises para avaliação das<br/>propriedades dos couros engraxados e hidrofugados .....</b> | <b>100</b> |
| A.1 Testes Físicos Preliminares .....   | 100        |
| A.2 Microscopia Eletrônica de Varredura .....   | 104        |
| <b>Lista de figuras.....</b>  | <b>xi</b>  |
| <b>Lista de tabelas .....</b>   | <b>xiv</b> |
| <b>Notação .....</b>  | <b>xvi</b> |

## Lista de figuras

|                    |  |    |
|--------------------|--|----|
| <b>Figura 2.1:</b> | <b>Representação Esquemática de corte transversal da pele bovina.</b>  | 8  |
| <b>Figura 2.2:</b> | <b>Raio-X do colagênio.</b>  | 9  |
| <b>Figura 2.3:</b> | <b>Estrutura do colagênio.</b>   | 11 |
| <b>Figura 2.4:</b> | <b>Estrutura das fibrilas do colagênio.</b> O colagênio é uma molécula em forma de bastão, com peso molecular de aproximadamente 300.000, com cerca de 3000Å de comprimentos por apenas 15Å de largura. As fibrilas são formadas por moléculas de colagênio e alinhadas em um padrão em forma de escada e apresentam ligações cruzadas para maior resistência mecânica. Este alinhamento e as ligações cruzadas produzem estrias características em uma micrografia eletrônica.  | 16 |
| <b>Figura 2.5:</b> | <b>Simulação do arranjo de cadeias de colagênio</b> (A) Arranjo pentamérico quase-hexagonal dos segmentos de cadeia do colagênio. (B) Conformação dos segmentos de cadeia do colagênio em uma célula unitária. (C) Caminho de uma única molécula de colagênio através das células unitárias. (D) Detalhes das terminações C e N da molécula de colagênio. (E) Microfibrila evidenciando o arranjo espiralado das moléculas de colagênio. (F) Três microfibrilas lado a lado mostrando o possível encaixe entre as mesmas. As setas indicam moléculas de colagênio que produzem a interdigitação das microfibrilas. | 18 |
| <b>Figura 2.6:</b> | <b>Ligações da água com o colagênio</b> (a) envolvendo o resíduo de hidroxiprolina e (b) não envolvendo o resíduo de hidroxiprolina.   | 20 |
| <b>Figura 2.7:</b> | Molécula de colagênio em um estado denso e um estado completamente hidratado   | 21 |
| <b>Figura 2.8:</b> | <b>Funil de Difusão.</b> Possibilidade de penetração como função do diâmetro dos poros e dos capilares   | 23 |
| <b>Figura 2.9:</b> | <b>Reação do complexo de cromo com a proteína</b>  | 28 |
| <b>Figura 3.1:</b> | <b>Esquema da segunda etapa dos experimentos de engraxe, hidrofugação e acabamento</b>   | 47 |
| <b>Figura 3.2:</b> | <b>Corpos-de-prova para os testes de resistência à passagem de água de Maeser, e distensão da flor- Lastômetro respectivamente.</b>  | 53 |
| <b>Figura 4.1:</b> | Comparação entre as formulações de engraxe e hidrofugação e as etapas do processamento em <i>wet-blue</i> (grupão), semi-acabado (anca), pré-fundo (pescoço) e acabado (pescoço) para análise da área superficial obtida pelo método BET   | 57 |
| <b>Figura 4.2:</b> | Comparação entre as formulações de engraxe e de hidrofugação e as regiões da couro amostrado para análise da área superficial  | 58 |
| <b>Figura 4.3:</b> | Comparação entre as formulações de engraxe e hidrofugação e as etapas do processamento para volume de gás N <sub>2</sub> adsorvido obtido pelo método BET  | 60 |
| <b>Figura 4.4:</b> | Comparação entre as formulações de engraxe e de hidrofugação e as regiões da couro amostrado para análise do volume de gás adsorvido   | 60 |
| <b>Figura 4.5:</b> | Couro 1 em <i>wet-blue</i> , região do pescoço (a) aumento de x1.500 (b) aumento de x5.000 (c) aumento de x7.500 e (d) aumento de x10.000  | 61 |

|                     |   |    |
|---------------------|---|----|
| <b>Figura 4.7:</b>  | Couro 3 em <i>wet-blue</i> , região do grupão (a) aumento de x1.500 (b) aumento de x5.000 (c) aumento de x7.500 e (d) aumento de x10.000..... | 63 |
| <b>Figura 4.8:</b>  | Couro 4 em <i>wet-blue</i> , região do grupão (a) aumento de x1.500 (b) aumento de x5.000 (c) aumento de x7.500 e (d) aumento de x10.000..... | 64 |
| <b>Figura 4.9:</b>  | Couro 5 em <i>wet-blue</i> , região da anca (a) aumento de x1.500 (b) aumento de x5.000 (c) aumento de x7.500 e (d) aumento de x10.000.....   | 64 |
| <b>Figura 4.10:</b> | Couro 6 em <i>wet-blue</i> , região da anca (a) aumento de x1.500 (b) aumento de x5.000 (c) aumento de x7.500 e (d) aumento de x10.000.....   | 65 |
| <b>Figura 4.11:</b> | Couro 1 engraxado, região do grupão (a) aumento de x1.500 (b) aumento de x5.000 (c) aumento de x7.500 e (d) aumento de x10.000.....           | 66 |
| <b>Figura 4.12:</b> | Couro 2 engraxado, região do grupão (a) aumento de x1.500 (b) aumento de x5.000 (c) aumento de x7.500 e (d) aumento de x10.000.....           | 66 |
| <b>Figura 4.13:</b> | Couro 1 hidrofugado, região do grupão (a) aumento de x1.500 (b) aumento de x5.000 (c) aumento de x7.500 e (d) aumento de x10.000.....         | 67 |
| <b>Figura 4.14:</b> | Couro 2 hidrofugado, região do grupão (a) aumento de x1.500 (b) aumento de x5.000 (c) aumento de x7.500 e (d) aumento de x10.000.....         | 68 |
| <b>Figura 4.15:</b> | Couro 3 engraxado, região da anca (a) aumento de x1.500 (b) aumento de x5.000 (c) aumento de x7.500 e (d) aumento de x10.000.....             | 68 |
| <b>Figura 4.16:</b> | Couro 4 engraxado, região da anca (a) aumento de x1.500 (b) aumento de x5.000 (c) aumento de x7.500 e (d) aumento de x10.000.....             | 69 |
| <b>Figura 4.17:</b> | Couro 3 hidrofugado, região da anca (a) aumento de x1.500 (b) aumento de x5.000 (c) aumento de x7.500 e (d) aumento de x10.000.....           | 69 |
| <b>Figura 4.18:</b> | Couro 4 hidrofugado, região da anca (a) aumento de x1.500 (b) aumento de x5.000 (c) aumento de x7.500 e (d) aumento de x10.000.....           | 70 |
| <b>Figura 4.20:</b> | Couro 6 engraxado, região do pescoço (a) aumento de x1.500 (b) aumento de x5.000 (c) aumento de x7.500 e (d) aumento de x10.000.....          | 71 |
| <b>Figura 4.21:</b> | Couro 5 hidrofugado, região do pescoço (a) aumento de x1.500 (b) aumento de x5.000 (c) aumento de x7.500 e (d) aumento de x10.000.....        | 72 |
| <b>Figura 4.22:</b> | Couro 6 hidrofugado, região do pescoço (a) aumento de x1.500 (b) aumento de x5.000 (c) aumento de x7.500 e (d) aumento de x10.000.....        | 72 |
| <b>Figura 4.23:</b> | Comparaçãoentre os couros engraxados e engraxados com hidrofugação na etapa de <i>wet-blue</i> , quanto a força aplicada.....                 | 74 |
| <b>Figura 4.24:</b> | Comparaçãoentre os couros engraxados e engraxados com hidrofugação na etapa de <i>wet-blue</i> , quanto a distensão.....                      | 74 |
| <b>Figura 4.25:</b> | Comparaçãoentre os couros engraxados e engraxados com hidrofugação na etapa de semi-acabado, quanto a força aplicada.....                     | 75 |
| <b>Figura 4.26:</b> | Comparaçãoentre os couros engraxados e engraxados com hidrofugação na etapa de semi-acabado, quanto a distensão.....                          | 75 |
| <b>Figura 4.27:</b> | Comparaçãoentre os couros engraxados e engraxados com hidrofugação na etapa de acabado, quanto a força aplicada.....                          | 76 |
| <b>Figura 4.28:</b> | Comparaçãoentre os couros engraxados e engraxados com hidrofugação na etapa de acabado, quanto a distensão.....                               | 76 |
| <b>Figura 4.29:</b> | Comparação entre os couros engraxados e engraxados com hidrofugação nas etapas quanto a força aplicada.....                                   | 77 |
| <b>Figura 4.30:</b> | Comparação entre os couros engraxados e engraxados com hidrofugação nas etapas quanto a distensão.....  | 78 |
| <b>Figura 4.31:</b> | Comparação da absorção de água para couros engraxados com hidrofugação e engraxados, na etapa de semi-acabado, no teste Maeser.....           | 79 |

|                     |   |     |
|---------------------|---|-----|
| <b>Figura 4.32:</b> | Comparação do número de flexões para couros engraxados com hidrofugação e engraxados, na etapa de semi-acabado, no teste Maeser. .... | 80  |
| <b>Figura 4.33:</b> | Comparação da absorção de água para couros engraxados com hidrofugação e engraxados, na etapa de acabado, no teste Maeser.....        | 81  |
| <b>Figura 4.34:</b> | Comparação do número de flexões para couros engraxados com hidrofugação e engraxados, na etapa de acabado, no teste Maeser.....       | 81  |
| <b>Figura 4.35:</b> | Comparação da absorção de água nos couros hidrofugado e engraxado por etapas, pelo Método Kubelka.....                                | 82  |
| <b>Figura 4.36:</b> | Percentual de extraíveis por diclorometano na etapa de semi-acabado .....   | 85  |
| <b>Figura 4.37:</b> | Percentual de extraíveis por diclorometano na etapa de acabado.....   | 85  |
| <b>Figura 4.38:</b> | Comparação do percentual de cinzas em couros engraxados com hidrofugação e engraxados na etapa de <i>wet-blue</i> .....               | 87  |
| <b>Figura 4.39:</b> | Comparação do percentual de cinzas em couros engraxados com hidrofugação e engraxados na etapa de semi-acabado .....                  | 87  |
| <b>Figura 4.40:</b> | Comparação do percentual de cinzas em couros engraxados com hidrofugação e engraxados na etapa de acabado .....                       | 88  |
| <b>Figura 4.41:</b> | Comparação do % de matéria volátil entre as formulações de engraxe e hidrofugação na etapa de <i>wet-blue</i> .....                   | 90  |
| <b>Figura 4.42:</b> | Comparação do % de matéria volátil entre as formulações de engraxe e hidrofugação na etapa de semi-acabado.....                       | 90  |
| <b>Figura 4.43:</b> | Comparação do % de matéria volátil entre as formulações de engraxe e hidrofugação na etapa de acabado .....                           | 91  |
| <b>Figura A.1:</b>  | Microscopia de couro acabado, com pequena camada de polímero depositado na superfície, sem atravessamento.....                        | 104 |

## Lista de tabelas

|  |     |
|--|-----|
| <b>Tabela 2.1:</b> Aminoácidos do colagênio tipo I.....  | 12  |
| <b>Tabela 2.2:</b> Distribuição das quantidades de aminoácidos nas posições do triplete Gly-X-Y <sup>(a)</sup> .....               | 13  |
| <b>Tabela 2.3:</b> Posição preferencial do aminoácido e a frequência observada na referida posição.....                            | 14  |
| <b>Tabela 2.4:</b> Frequência observada das quantidades dos resíduos de aminoácidos na cadeia $\alpha$ analisada.....              | 15  |
| <b>Tabela 2.5:</b> Dimensões e dados da estrutura fibrosa.....   | 22  |
| <b>Tabela 3.1:</b> Produtos aplicados nas formulações de engraxe e hidrofugação – acabamento molhado.....                          | 48  |
| <b>Tabela 3.2:</b> Formulação do couro recurtido e engraxado.....  | 49  |
| <b>Tabela 3.3:</b> Formulação do couro recurtido e hidrofugado.....  | 50  |
| <b>Tabela 3.4:</b> Formulação para acabamento dos couros engraxados e engraxados com hidrofugação.....                             | 51  |
| <b>Tabela 3.5:</b> Processos de aplicação das formulações de acabamento.....   | 51  |
| <b>Tabela 4.1:</b> Área superficial para couros engraxados e acabados.....   | 56  |
| <b>Tabela 4.2:</b> Área superficial para couros engraxados com hidrofugação e acabados.....  | 56  |
| <b>Tabela 4.3:</b> Volume adsorvido de gás N <sub>2</sub> por couros <i>wet-blue</i> , engraxados e acabados.....                  | 59  |
| <b>Tabela 4.4:</b> Volume adsorvido de gás N <sub>2</sub> por couros <i>wet-blue</i> , engraxados com hidrofugação e acabados..... | 59  |
| <b>Tabela 4.5:</b> Valores médios da força aplicada (kgf) para as amostras medidas em todos os couros, nas etapas avaliadas.....   | 73  |
| <b>Tabela 4.6:</b> Valores médios da distensão (mm) para as amostras medidas em todos os couros, nas etapas avaliadas.....         | 73  |
| <b>Tabela 4.7:</b> Valores médios referentes ao teste Maeser nas amostras dos couros obtidos.....                                  | 79  |
| <b>Tabela 4.8:</b> Valores médios do % de água absorvida pelo método Kubelka.....  | 82  |
| <b>Tabela 4.9:</b> percentual de extraíveis por diclorometano em couros engraxados:.....   | 83  |
| <b>Tabela 4.10:</b> Percentual de extraíveis por diclorometano em couros engraxados com hidrofugação.....                          | 84  |
| <b>Tabela 4.11:</b> Valores do % de cinzas para os couros engraxados.....  | 86  |
| <b>Tabela 4.12:</b> Valores do % de cinzas para couros engraxados com hidrofugação.....  | 86  |
| <b>Tabela 4.13:</b> Valores para % de matéria volátil para couros engraxados.....  | 89  |
| <b>Tabela 4.14:</b> Valores para % de matéria volátil para couros engraxados com hidrofugação.....                                 | 89  |
| <b>Tabela 4.15:</b> Teor de cromo dos <i>wet-blue</i> utilizados nos experimentos.....   | 92  |
| <b>Tabela A. 1.</b> Esquema de amostras de couros a serem obtidos e testados, conforme as análises listadas.....                   | 101 |
| <b>Tabela A.2:</b> Resultados dos testes físicos de resistência a passagem de água – Método Bally.....                             | 101 |
| <b>Tabela A.3:</b> Resultados dos testes físicos de resistência a passagem de água – Método Maeser.....                            | 102 |
| <b>Tabela A.4.</b> Resultados dos testes físicos de distensão da flor – lastômetro.....  | 102 |

**Tabela A.5:** Resultados dos testes físicos de tração..... 103  
**Tabela A.6:** Resultados dos testes físicos de resistência ao rasgo progressivo ..... 103

# Notação

|               |   |
|---------------|---|
| EEC           | Elementos estruturais do colagênio.   |
| E             | Módulo de elasticidade de Young.  |
| $\sigma$      | Tensão aplicada normal a seção horizontal e longitudinal ao eixo considerado.                             |
| $\varepsilon$ | Deformação.   |
| $\sigma_r$    | Tensão na qual ocorreu a ruptura;   |
| $\Delta l$    | Alongamento no qual ocorreu a ruptura;  |
| L             | Comprimento da fibra de colagênio.  |
| BET           | Método de análise para seterminação da superfície específica baseado na teoria de Brunauer-Emmett-Teller. |
| MEV           | Microscopia Eletrônica de Varredura.  |
| $n(x)$        | Quantidade de gás adsorvido em função da pressão parcial relativa do gás na análise de BET.               |
| $n_m$         | Quantidade de gás adsorvido na monocamada formada na análise de BET.                                      |
| x             | Pressão relativa do gás em relação a sua pressão de saturação   |
| P             | Pressão do gás na análise de BET  |

$P_0$  Pressão de saturação do gás na temperatura de referência da análise de BET.

$C$  Adimensional que relaciona a diferença de energia entre a monocamada e a segunda camada.

$E_1$  Energia molar de adsorção da primeira camada formada na análise de BET.

$E_2$  Energia molar de adsorção da segunda camada formada na análise de BET.

$R$  Constante universal dos gases.

$T$  Temperatura da análise de BET, onde se estabelece a isoterma.

# Capítulo 1

## Introdução

O estudo da estrutura das peles animais é antigo. Segundo GUTTERRES (2004), há peculiaridades fundamentais na constituição da pele, e estas variam de acordo com a raça e a espécie do animal. O colagênio é um dos biopolímeros mais abundantes existentes na natureza, como a celulose e a lignina (REICH, 2007), e é o principal constituinte das peles dos animais.

O termo “colagênio” vem do grego e significa cola e foi descrito inicialmente como o constituinte conectivo de tecidos/pele, que se torna gelatina quando aquecido. Cada cadeia polipeptídica de colagênio contém mais de 1000 resíduos de aminoácidos. Sabe-se que o colagênio pertence a uma superfamília de, pelo menos, 19 proteínas que são formalmente definidas como colagênio e mais 10 proteínas que têm características de colagênio.

O couro é produzido a partir de peles de animais, que são compostas por vários tipos de colagênio e outras substâncias, como graxas, queratinas e outras proteínas. Conforme NELSON *et al.* (2002), o colagênio, que é uma proteína fibrosa, possui um nível elevado de organização estrutural, com um arranjo de feixe de fibras. As proteínas fibrosas geralmente são adaptadas as suas funções biológicas e nas estruturas que se apresentam, elas têm propriedades que conferem flexibilidade e/ou resistência.

Sobre o processo de fabricação do couro e a mudança da estrutura do colagênio, REICH (1999) considera necessário o entendimento de 4 aspectos:

- O que esta estrutura significa nas ligações químicas que acontecem durante o processo, e como caracterizar isto;

- O que se pode aprender com o conhecimento recente das estruturas do colagênio, em relação ao processo;

- Quais as principais propriedades do couro e a influência da estrutura;

- Qual é essencialmente a mudança estrutural do colagênio que ocorre na manufatura do couro, durante suas várias etapas até o curtimento e engraxe.

O couro é um produto nobre, insubstituível, devido às suas características particulares. Diversos produtos empregam o couro como matéria-prima: calçados, vestuário, estofamentos, solados, encadernação, peleteria. Para cada artigo têm-se especificações e características próprias quanto à espessura, enchimento, maciez, tipo de curtimento, resistências químicas e mecânicas, ausência de componentes químicos tóxicos, etc.

Tendo esses aspectos questionados, e ainda com a demanda de desenvolvimento de conhecimento nos processos de produção de couro no âmbito técnico-científico e de caráter acadêmico, e não apenas no empirismo da prática do curtidor, pesquisas, estudos e desenvolvimentos tecnológicos colaboram definitivamente para a produção de couro com qualidade.

## **1.1 Motivação**

O setor coureiro apresenta uma elevada importância na economia nacional, especialmente na economia do Rio Grande do Sul, na qual possui status de destaque. De acordo com ABQTIC (2009), a produção total do Brasil foi de 40,5 milhões de couros em 2008. Destes, 8,7 milhões foram exportados na forma de wet-blue, 4,5 milhões na forma *crust* e curtidos vegetais, e 11,48 milhões na forma de acabados. O número de empregos no setor, em 2008, era de 46.001, sendo que destes, 15.681 apenas no Rio Grande do Sul.

A valorização do couro como produto industrializado, mas ainda como artigo diferenciado, pelas suas propriedades particulares, e aplicações derivadas disto, faz do estudo da modificação estrutural uma ferramenta para o entendimento dos processos de fabricação do couro, e servirá para reconhecer oportunidades de melhoria tanto em termos de qualidade do

produto final e suas propriedades, quanto de entendimento das etapas do processo, e sua influência nas propriedades finais do produto couro obtido, em conjunto com os produtos aplicados.

O foco deste estudo é para as etapas pós-curtimento, com análise do engraxe e do engraxe com hidrofugação realizada na etapa de acabamento molhado, comparado entre eles as propriedades dos couros obtidos. Cada vez mais, uma demanda por couros macios tem sido feita por essa indústria, e a necessidade do conhecimento sobre esse processo contribui para desenvolvimento de novos produtos e tecnologias para essas aplicações.

## 1.2 Objetivo

Este trabalho tem como objetivo estudar a modificação estrutural do colagênio durante o processo de produção do couro, e como esta modificação influencia nas propriedades obtidas pelo couro.

Para caracterizar a “estrutura do couro” (propriedades mecânicas – macroscópicas), existem métodos convencionais, como maciez, comportamento de resistências mecânicas diversas, e porosidade, entre outras. Mas o que é necessário avaliar para este estudo se existem métodos que investiguem a mudança de estrutura dos elementos estruturais do colagênio -“EEC” - durante o processo de manufatura do couro através de aplicação de técnicas especiais (não comumente empregadas na indústria). O método mais difundido de avaliação da estrutura do colagênio é o de microscopia óptica. A Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) é um dos métodos mais difundidos e disponíveis em vários centros de pesquisa. Para a análise de porosidade, que também é importante para a caracterização da estrutura do couro, existem vários métodos, como vários já estabelecidos para o desempenho mecânico do couro. Para a avaliação da estrutura, GUTTERRES (2000) utilizou os métodos BET para medir superfície específica e nanoporos de pó-de-pele.

A proposta de trabalho consiste na avaliação de couros preparados de uma matriz única de *wet-blue*, e a partir disto, no uso de formulações de recurtimento/engraxe e recurtimento/engraxe com hidrofugação, combinada com uma formulação única no acabamento, avaliando em alguns aspectos o couro somente com o pré-fundo aplicado e depois o acabamento final e após isso, comparar as alterações estruturais e ganhos de propriedades, tendo em vista a aplicação final do couro.

- Analisar as etapas de processo, recurtimento/engraxe e acabamento nas propriedades dos couros;
- Analisar a reprodutibilidade dos ensaios com a repetição do processo;
- Analisar a influência da região da pele;
- Aplicar técnicas analíticas especiais e “cruzar” com as outras propriedades medidas para explicar o comportamento do material.

Em termos de desenvolvimento experimental, as etapas de recurtimento, engraxe e engraxe com hidrofugação, e acabamento superficial primário serão estudadas com as técnicas analíticas de investigação quanto à estrutura – microscopia eletrônica, por exemplo, e ainda caracterização do couro obtido quanto às suas propriedades físicas, que podem ser relacionadas com suas estrutura.

### **1.3 Empresa Parceira**

O trabalho foi realizado no Laboratório de Estudos em Couro e Meio Ambiente (LACOURO) do Departamento de Engenharia Química da Universidade Federal do Rio Grande do Sul, em conjunto com a uma empresa do setor coureiro, a TFL do Brasil, que é parte integrante da *TFL Company*, multinacional que produz e comercializa produtos químicos para a indústria do couro.

A TFL do Brasil Ltda., com sede em São Leopoldo – RS, colaborou com o trabalho no sentido de fornecer os couros em “*wet-blue*”, semi-acabado e acabado das etapas que compõem o estudo prático desta dissertação. A empresa propiciou a realização dos testes de recurtimento e acabamento em suas instalações e ainda colaborou na realização de testes físicos em seus laboratórios.

A TFL é uma empresa multinacional que oferece especialidades químicas para a indústria do couro. É uma empresa cujo negócio é focado exclusivamente em atividades de desenvolvimento e produção de químicos como agentes de curtimento, corantes e pigmentos e óleos de engraxe, para as etapas de acabamento.

Ainda, a empresa tem como missão o desenvolvimento de produtos ambientalmente corretos, pois tem a visão de que esse é o futuro da indústria de químicos para o couro, tendo como responsabilidade dar suporte e oferecer as melhores práticas ecológicas e ambientais em termos de processo.

Por isso, a empresa apoiou este estudo, que tem como objetivo um dos objetivos trazer maiores informações e conhecimento sobre a estrutura do couro em suas etapas de transformação de acabamento, podendo contribuir para o desenvolvimento de novas técnicas e produtos que beneficiem a indústria de couro, agregando valor e tecnologia.

## **1.4 Estrutura da dissertação**

Esta dissertação está estruturada da seguinte forma:

O capítulo 1 traz uma introdução sobre os assuntos que serão desenvolvidos, o objetivo, a motivação e apresentação da empresa parceira deste estudo.

No capítulo 2, consta a revisão bibliográfica, com as referências teóricas e estudos que embasam esta investigação da modificação estrutural do colagênio no processo de produção do couro, descrevendo as funcionalidades do couro, suas propriedades e correlações com as características da molécula de colagênio e a estrutura formada por ela na pele e no couro.

No capítulo 3, estão descritos os métodos e materiais utilizados para a caracterização das etapas estudadas, a fim de demonstrar a modificação estrutural e os testes físicos nos couros estudados.

No capítulo 4, estão os resultados dos testes realizados e as discussões sobre os resultados obtidos e correlações possíveis com as propriedades do couro obtido com a estrutura observada através dos testes executados.

No capítulo 5, as conclusões que serão possíveis a partir dos resultados apresentados e todas as observações relevantes sobre a modificação estrutural e as sugestões de trabalhos futuros para desenvolvimento de novas análises conjuntas entre propriedades mecânicas e físicas com a estrutura do colagênio.

No capítulo 6, constam todas as referências bibliográficas citadas neste trabalho.

## **Capítulo 2**

### **Revisão Bibliográfica**

Neste capítulo será apresentada uma base teórica, fundamentada em uma revisão bibliográfica, visando mostrar ao leitor quais são os assuntos determinantes para uma boa compreensão do método de trabalho empregado no desenvolvimento do estudo sobre a modificação estrutural do colagênio e sua conseqüente relação nas propriedades do couro obtido ao longo de um processo produtivo.

Serão abordadas as teorias sobre o modelo da molécula de colagênio e seus aspectos químicos e de estrutura, bem como a matriz estrutural a partir da rede de fibras que se estabelece em função das interações intra e intermoleculares do próprio colagênio.

As etapas de processamento do couro serão discutidas sob aspecto das suas principais modificações estruturais e características requeridas do produto no final das referidas etapas.

Destacam-se ainda as propriedades do couro a ser obtido tendo em vista sua aplicação final, e as técnicas de investigação sugeridas para avaliação entre a modificação estrutural e as propriedades obtidas no couro.

## 2.1 Couro – Estrutura de Colagênio

A forma e os atributos mecânicos do corpo de animais vertebrados são definidos por seus tecidos conectivos, as células que o envolvem e a complexa matriz celular que é uma mistura de proteínas e carboidratos. O colagênio, a proteína fibrosa da matriz extracelular é a mais abundante nos mamíferos, e tem tido papel importante ao longo da história mundial, pelos desenvolvimentos em termos de fisiologia em si da matéria e de tecnologias para a indústria

Para MOONEY, KOLLMAN e KLEIN (2002) o colagênio é a proteína mais abundante em mamíferos e é caracterizada pela presença da hélice tríplice. Além disso, é constituinte dos músculos, do sangue, dos tecidos, dos ossos, da pele, dos hormônios, dos nervos, dos tendões, dos anticorpos e das enzimas que catalisam as reações que colocam o organismo em funcionamento.

O colagênio dá a força e a forma das peles dos mamíferos e serve de substrato para a produção de couro. O colagênio ainda serve como base para biomateriais para outras indústrias, que incluem material médico, alimentícia e de adesivos (BROWN, 2009).

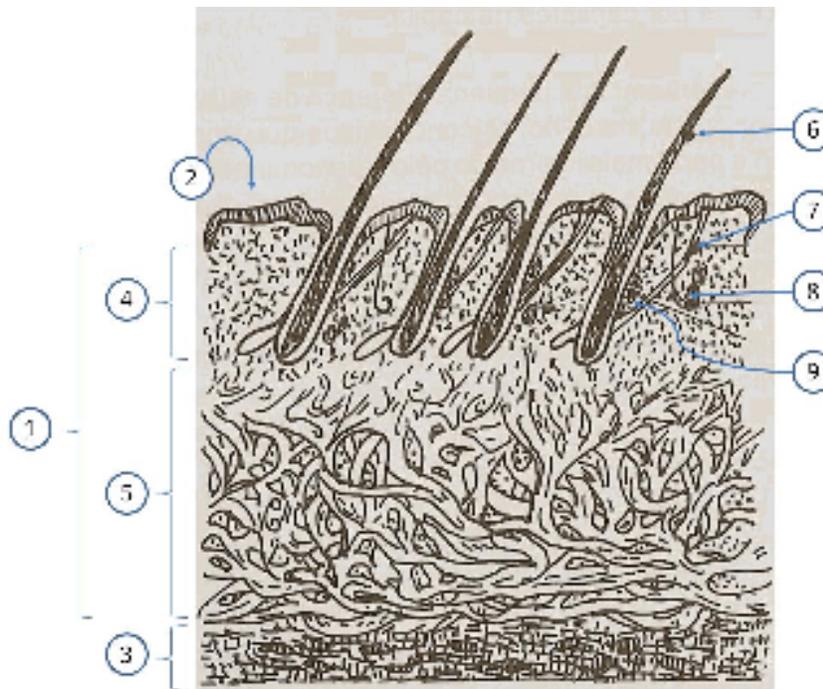
A estrutura da proteína é um fator determinante na função que a mesma terá, e o entendimento da estrutura da molécula de colagênio é necessário para o desenvolvimento básico de processos e produtos que fazem uso deste substrato.

O sistema dérmico de animais superiores, mamíferos mais especificamente, exibe uma complexa estrutura morfológica que consiste de três camadas fundamentais: epiderme, derme e hipoderme ou tecido subcutâneo, conforme demonstrado na figura 2.1. O principal interesse quando se trata de indústrias de processamento de peles para a produção de couros está no aproveitamento da camada intermediária, derme, sendo a epiderme e a hipoderme retiradas no decorrer das operações (PRIEBE, 2007).

Os principais componentes da pele são proteínas, graxas, outros componentes orgânicos e água. O colagênio, como o principal constituinte, é composto por uma estrutura de três cadeias polipeptídicas em forma helicoidal, que consistem de aminoácidos unidos em enlaces peptídicos. Os principais aminoácidos, no caso, são a glicina e prolina. O colagênio tem como principais características a grande resistência

ao rasgamento e alta capacidade de absorção de água. Esta pode ser facilmente liberada após certo tempo (HOINACKI, 1989).

Do ponto de vista químico, a pele bovina é basicamente constituída pelos elementos C, H, O, N e S, formando proteínas, lipídios, glicídios, sais minerais e água. Os aminoácidos são constituídos ao mesmo tempo de um grupo amino ( $-NH_2$ ) e um grupo carboxila ( $-COOH$ ), possuindo características básicas e ácidas. As proteínas, principais constituintes dos organismos vivos, são polímeros resultantes da condensação de aminoácidos, onde uma única molécula pode conter inúmeras unidades de aminoácidos ligadas através de ligações peptídicas (HOINACKI *et al*, 1994).



**Figura 2.1: Representação Esquemática de corte transversal da pele bovina.**

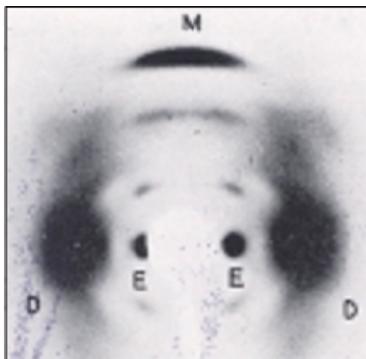
Conforme indicado, segue estruturas identificadas: 1 – derme; 2 - epiderme; 3 – hipoderme; 4 – flor; 5 – camada reticular; 6 – pêlo; 7 – músculo horripilador; 8 – glândula sudorífera; 9 – glândula sebácea.

(HOINACKI *et al*, 1994)

## 2.2 O que é o colagênio?

Duas características diferenciam o colagênio das outras proteínas, como a composição dos aminoácidos, sendo que 33% do conteúdo total, neste caso, é de

resíduos de glicina, e outra característica é o padrão de largos ângulos de difração de raio-X, como mostrado na figura 2.2.



**Figura 2.2: Raio-X do colágeno.**

Padrão de difração de uma fibra de colágeno distendida (BANSAL, 2001)

Os métodos que utilizam raios-X foram utilizados nas pesquisas iniciais da estrutura do colágeno. Recentemente, pesquisadores franceses usaram para determinar o diâmetro de fibrilas, o espaçamento entre elas e suas conexões nos estados seco e molhado no couro. Este tipo de análise dá uma informação precisa do estado da derme em escala supramolecular e mais especialmente da qualidade e natureza das fibrilas, e como estas variam com os tratamentos físicos e químicos no processamento da pele e do couro (REICH, 1999).

O arco meridional corresponde ao espaçamento axial repetido da molécula, com tamanho de 2,9 Å, e a marca (tipo mancha) equatorial corresponde ao espaçamento de 12 Å ou mais, dependendo do conteúdo de água das fibras, ou possíveis grupos reacionais de outras moléculas pequenas. Principalmente, estas informações fornecem a idéia a respeito do diâmetro cilíndrico da molécula e o estado de hidratação das fibras (BANSAL, 2001).

Em 1938, foi sugerido (BANSAL, 2001) que o colágeno poderia ter uma estrutura helicoidal, baseada na observação de misturas de alguns tipos de peptídeos com conformação *cis* e *trans*. Estas estruturas não explicam completamente o padrão de raios-X obtido em 1951, que a molécula poderia ter uma estrutura diferenciada, e eles sugeriram que esta molécula teria três hélices co-axiais.

Em 1954 foi publicado na Nature os resultados obtidos das pesquisas de Ramachandran, e comentados por RICH *et al*, 1955, e as conclusões sobre estes estudos, principalmente era de que a molécula constituída por resíduos de aminoácidos, todos com configuração trans arranjados na forma de três cadeias helicoidais, sendo que tinham um passo de aproximadamente 9,5Å, e continham três resíduos (tripleto) de aminoácidos a cada turno. Este modelo foi refinado pela sugestão de que a estrutura tivesse uma conformação “*coiled-coil*”. Esta idéia tem sido confirmada pela análise recente da estrutura cristalina de oligo-tripeptídeos, com seqüências bem definidas de (-Gly-R1-R2-). Esta idéia foi incorporada a dos tripletos sugeridos, e principalmente, que a seqüência é sempre a mesma em toda a cadeia.

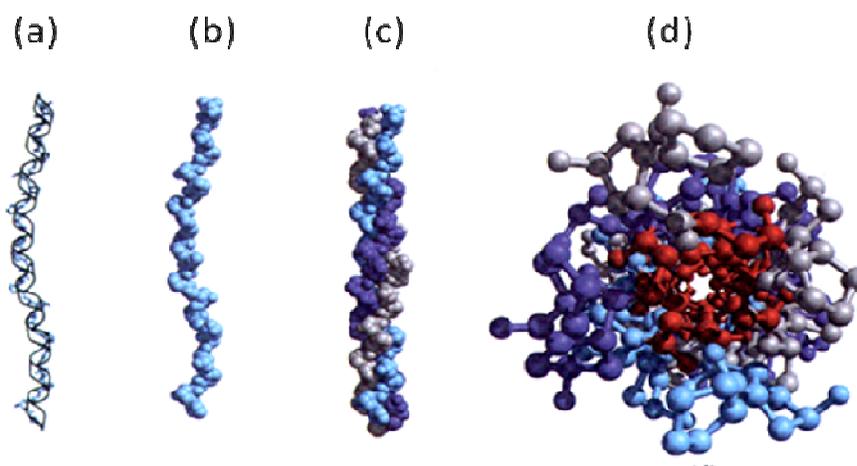
O grupo NH da glicina forma ligações de hidrogênio com os grupos vizinhos do aminoácido da posição R1, como também, com grupos dos outros resíduos contidos nas moléculas vizinhas, Ramachandran aceitou a proposta e ainda ampliou a idéia sobre as pontes de hidrogênio, que podem ser formadas com as moléculas de água.

Com isso, foi sugerido também que os resíduos de hidroxiprolina dão maior estabilidade à molécula quando na posição R2 do tripleto. Análises, simulações e estabilidade do colagênio têm sido úteis para verificar a estrutura da pele sob diversos aspectos.

Todas as proteínas fibrosas são insolúveis na água, uma propriedade devida à elevada concentração de resíduos de aminoácidos hidrofóbicos tanto no interior da proteína, como na sua superfície. Essas superfícies hidrofóbicas são encobertas pelo empacotamento das cadeias polipeptídicas semelhantes e juntas entre si, formando elaborados complexos supramoleculares.

As proteínas fibrosas em geral consistem em um único tipo de conformação local da cadeia e de um possível enovelamento da mesma, e isto pode ser definido como a estrutura secundária de proteínas. As estruturas secundárias mais comuns encontradas nas cadeias polipeptídicas são as  $\alpha$ -hélices e as folhas  $\beta$ . A presença de prolina (Pro) e glicina (Gly), interações eletrostáticas, volume dos grupos R adjacentes e interações de cadeias vizinhas influenciam na estabilidade das estruturas secundárias, principalmente das  $\alpha$ -hélices.

Porém, a hélice do colagênio é uma estrutura secundária singular, bem distinta da  $\alpha$ -hélice. É orientada para a esquerda e possui uma seqüência repetitiva de três resíduos de aminoácidos por passo, conhecido como o tripleto Gly-X-Y. A molécula de colagênio é na verdade, constituída de três cadeias polipeptídicas, em forma de hélices, duas com orientações à direita ( $\alpha 1$ ) e uma a esquerda ( $\alpha 2$ ). A molécula assim constituída, geralmente é chamada de tropocolagênio, em um superenovelamento orientado para a direita. Cada uma dessas cadeias tem em torno de 1052 resíduos de aminoácidos (GUTTERRES, 2004). Na figura 2.3a, observa-se uma cadeia  $\alpha$  e na seqüência, seu modelo espaço cheio, (2.3b), a tripla hélice em um super enovelamento (2.3c), e o tropocolagênio observado de uma das extremidades (2.3d).



**Figura 2.3: Estrutura do colagênio.**

(a) a cadeia  $\alpha$  do colagênio apresenta uma estrutura secundária repetitiva, característica dessa proteína. A seqüência tripeptídica apresenta uma forma helicoidal, com três resíduos por passo. (b) modelo espaço cheio da mesma cadeia  $\alpha$ . (c) três dessas hélices, formando a molécula do tropocolagênio (d) a superhélice de três cadeias do colagênio vistas a partir de uma das extremidades. Os resíduos de glicina são mostrados em vermelho. (NELSON *et al*, 2002)

Observa-se que apenas os resíduos de glicina podem ser acomodados nas junções extremamente estreitas existentes entre as cadeias  $\alpha$  individuais, e os resíduos de prolina possibilitam os enovelamentos acentuados que se verificam na hélice de colagênio, e permitem o empacotamento denso das três cadeias polipeptídicas. As cadeias  $\alpha$  das moléculas de colagênio são unidas por tipos não habituais de ligações covalentes cruzadas, envolvendo resíduos de lisina (Lys), hidroxilisina (HyLys) e histidina (His).

A tabela 2.1 mostra os aminoácidos presentes no colagênio do tipo I, o qual é o mais abundante nos animais.

**Tabela 2.1:** Aminoácidos do colagênio tipo I

| <i>Aminoácido</i>    | <i>Conteúdo (%)</i> | <i>Número por molécula</i> |
|----------------------|---------------------|----------------------------|
| Glicina (Gly)        | 33,53               | 1056                       |
| Prolina (Pro)        | 11,97               | 377                        |
| Hidroxiprolina (Hyp) | 11,19               | 352                        |
| Asparagina (Asp)     | 3,07                | 97                         |
| Asparagina (Asn)     | 1,19                | 37                         |
| Glicosina (Gln)      | 2,57                | 81                         |
| Glutamina (Glu)      | 4,75                | 150                        |
| Lisina (Lys)         | 3,17                | 100                        |
| Hidroxilisina (Hyl)  | 0,40                | 13                         |
| Arginina (Arg)       | 5,04                | 159                        |
| Histidina (His)      | 0,20                | 6                          |
| Serina (Ser)         | 3,46                | 109                        |
| Tirosina (Tyr)       | 0,20                | 6                          |
| CO-NH                |                     | 3147                       |

A seqüência completa de aminoácidos na cadeia  $\alpha$  não é completamente determinada, pois varia de espécie para espécie animal. RAMACHANDRAN *et al.* (1976) apresentaram uma possível distribuição das quantidades de aminoácidos nas posições do triplete Gly-X-Y, baseado na análise da cadeia  $\alpha 1$  do colagênio de alguns animais. Essa distribuição das quantidades de aminoácidos é mostrada na tabela 2.2. A glicina sempre ocupa a posição 1, como requerido pela estrutura da tripla hélice e ocorre ocasionalmente na posição 2.

Ainda, os aminoácidos nas posições 2 e 3 mostram preferências por algumas posições, por exemplo, a treonina prefere a posição 3, enquanto a leucina prefere a posição 2. Essa preferência pode ser melhor constatada na tabela 3, onde há a descrição da maior freqüência na posição observada do determinado resíduo de aminoácido.

**Tabela 2.2:** Distribuição das quantidades de aminoácidos nas posições do triplete Gly-X-Y

| <i>Aminoácido</i> | <i>Posição 1</i> | <i>Posição 2</i> | <i>Posição 3</i> | <i>Total</i> |
|-------------------|------------------|------------------|------------------|--------------|
| 4-hydroxiprolina  |                  | 1                | 113              | 114          |
| Ácido aspártico   |                  | 16               | 15               | 31           |
| Aspargina         |                  | 7                | 5                | 12           |
| Treonina          |                  | 3                | 13               | 16           |
| Serina            |                  | 17               | 18               | 35           |
| Ácido glutâmico   |                  | 41               | 6                | 47           |
| Glutamina         |                  | 8                | 19               | 27           |
| Prolina           |                  | 116              | 3                | 119          |
| Glicina           | 337              | 1                |                  | 338          |
| Alanina           |                  | 60               | 61               | 121          |
| Valina            |                  | 9                | 8                | 17           |
| Metionina         |                  | 2                | 5                | 7            |
| Isoleucina        |                  | 3                | 4                | 7            |
| Leucina           |                  | 18               | 1                | 19           |
| Fenilalanina      |                  | 12               |                  | 12           |
| Hidroxilisina     |                  |                  | 4                | 4            |
| Lisina            |                  | 12               | 20               | 32           |
| Histidina         |                  | 2                |                  | 2            |
| Arginina          |                  | 9                | 42               | 51           |
| <b>TOTAL</b>      | <b>337</b>       | <b>337</b>       | <b>337</b>       | <b>1011</b>  |

Fonte: RAMACHANDRAN *et. al.* (1976)

Sabe-se que o colagênio é a principal proteína do corpo dos animais (GUTERRES, 2004), e que as proteínas são compostos formados pela reação de polimerização (por condensação) de um número muito grande de  $\alpha$ -aminoácidos, dando origem a mais de 100 ligações peptídicas.

BANSAL (2001) diz que cada cadeia polipeptídica de colagênio possui mais de 1000 resíduos de aminoácidos.

No colagênio tipo I de peles bovinas cerca de um terço das posições X e Y são ocupadas por prolina e hidroxiprolina, respectivamente. Alguns resíduos de aminoácidos tais como alanina (Ala), ácido aspártico (Asp), isoleucina (Ile), lisina (Lys) e serina (Ser), distribuem-se entre as posições X e Y. A maior porção de fenilalanina (Phe) e leucina (Leu), de 85 a 95%, ocupam a posição X, enquanto que arginina (Arg), glutamina (Gln), treonina (Thr) e valina (Val), de 65 a 80%, encontram-se preferencialmente na posição Y.

**Tabela 2.3:** Posição preferencial do aminoácido e a frequência observada na referida posição

| <i>Aminoácido</i> | <i>Posição preferencial</i> | <i>Frequência verificada (%)</i> |
|-------------------|-----------------------------|----------------------------------|
| 4-hidroxi prolina | 3                           | 99,12                            |
| Acido aspártico   | 2                           | 51,61                            |
| Aspargina         | 2                           | 58,33                            |
| Treonina          | 3                           | 81,25                            |
| Serina            | 3                           | 51,43                            |
| Acido glutâmico   | 2                           | 87,23                            |
| Glutamina         | 3                           | 70,37                            |
| Prolina           | 2                           | 97,48                            |
| Glicina           | 1                           | 99,70                            |
| Alanina           | 2 ou 3                      | 50,00                            |
| Valina            | 2                           | 52,94                            |
| Metionina         | 3                           | 71,43                            |
| Isoleucina        | 3                           | 57,14                            |
| Leucina           | 2                           | 94,74                            |
| Fenilalanina      | 2                           | 100,00                           |
| Hidroxilisina     | 3                           | 100,00                           |
| Lisina            | 3                           | 62,50                            |
| Histidina         | 2                           | 100,00                           |
| Arginina          | 3                           | 82,35                            |

Fonte: MANCOPES *et al.*, 2008

Glicina, o aminoácido mais simples, é o mais abundante no colagênio, onde de cada três resíduos de aminoácidos, um é glicina. Alanina, a próxima mais simples, aparece em um de cada nove resíduos. Os aminoácidos prolina e hidroxiprolina ocupam pelo menos dois em cada nove resíduos. Apenas os quatro aminoácidos citados acima ocupam dois de cada três resíduos, ou seja, apenas uma das três posições na cadeia polipeptídica está livre para outros aminoácidos.

Ácido glutâmico ocupa uma posição a cada catorze e o ácido aspártico aproximadamente uma em vinte e duas, assim a frequência dos grupos carboxila é em torno de um em 8,5. Como existem entre 40 e 44 grupos amino a cada mil resíduos, a frequência dos grupos carboxila livres é aproximadamente um em 13. A frequência dos grupos amino básicos (arginina, lisina, hidroxilisina e histidina) é aproximadamente um em 11 ou um em 12. Isto indica que o colagênio é uma proteína anfótera mais básica do que ácida.

Serina aparece em um de cada 28 resíduos, enquanto que a treonina aparece em um a cada 56. O alto conteúdo de hidroxiprolina, juntamente com o baixo conteúdo de hidroxilisina e tirosina, faz com que o número de resíduos contendo grupos hidroxila é

aproximadamente um a cada seis, assim o colagênio pode ser considerado uma proteína hidrofílica.

BROWN, CHEN e FEAIRHELLER (1993) observaram que a arginina na posição X contribui para a estabilização da estrutura da hélice tríplice e na posição Y contribui para a estabilização de domínios maiores.

A carga positiva do grupo  $\epsilon$ -amino da lisina participa em interações que estabilizam a hélice tríplice do colagênio. Enquanto que os resíduos de ácido glutâmico aspártico promovem sítios de ligações para o cromo trivalente, Cr (III).

A intenção da construção de um modelo para a molécula de colagênio serve justamente para estudar as interações entre os agentes de curtimento e recurtimento e o colagênio, para contribuir com a estabilização da estrutura de fibras (BROWN, 2009)

As razões por estas preferências não são claras, mas a distribuição desigual dos aminoácidos é consistente com as interações intramoleculares que podem estabilizar a estrutura molecular.

Dentre os resíduos de aminoácidos observados, podemos dizer ainda que os que aparecem com maior frequência, são os listados na tabela 2.4.

**Tabela 2.4:** Frequência observada das quantidades dos resíduos de aminoácidos na cadeia  $\alpha$  analisada

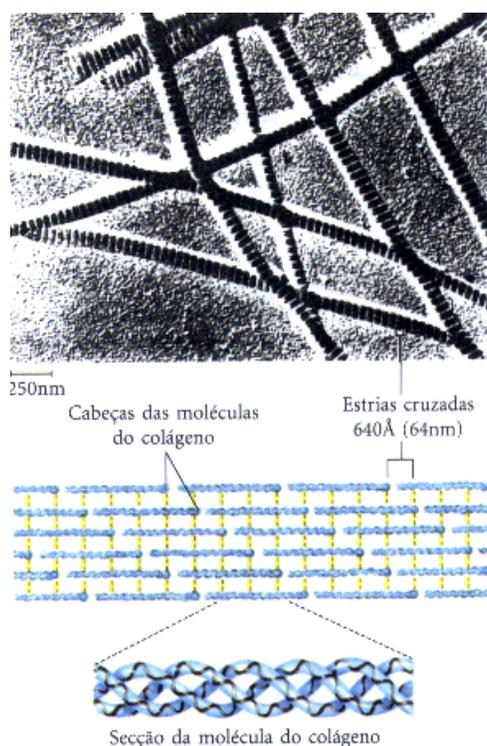
| <i>Aminoácido</i> | <i>Quantidade observada (%)</i> |
|-------------------|---------------------------------|
| 4-hydroxiprolina  | 11,28                           |
| Prolina           | 11,77                           |
| Glicina           | 33,43                           |
| Alanina           | 11,97                           |
| Arginina          | 5,04                            |

Entretanto, existem estudos que indicam que alguns tripletos ocorrem mais frequentemente do que o esperado, e que o triploto Gly-Pro-Hyp ocorre mais do que a estimativa inicial.

Isto pode ser atribuído ao papel na estabilização da hélice e dessa estabilidade necessária ao longo da cadeia polipeptídica, devido às pontes de hidrogênio a mais que

forma a hidroxiprolina com a molécula de água, com três grupos adjacentes, estabilizando a estrutura, promovendo um “*crosslinking*” entre as cadeias e a hidroxiprolina liga-se a próxima protofibrila, no arranjo fibrilar, no fim da cadeia, e por esse motivo, ela ocupa preferencialmente a posição 3.

Segundo REICH (1999), como condição essencial, todos os tipos de colagênio exibem segmentos mais curtos ou longos na estrutura da tripla hélice, e uma variedade na quantidade de hidroxiprolina. Por razões quantitativas, econômicas e técnicas, o colagênio tipo I é o mais usado na indústria.



**Figura 2.4:** Estrutura das fibrilas do colagênio. O colagênio é uma molécula em forma de bastão, com peso molecular de aproximadamente 300.000, com cerca de 3000Å de comprimentos por apenas 15Å de largura. As fibrilas são formadas por moléculas de colagênio e alinhadas em um padrão em forma de escada e apresentam ligações cruzadas para maior resistência mecânica. Este alinhamento e as ligações cruzadas produzem estrias características em uma micrografia eletrônica. (NELSON *et al.*, 2002)

Apesar de existir um bom grau de consenso a respeito da estrutura molecular do colagênio, ainda existem dúvidas a respeito de como as triplas hélices se arranjam para formar a sua estrutura supramolecular. Segundo BRONCO *et al.* (2004) é amplamente

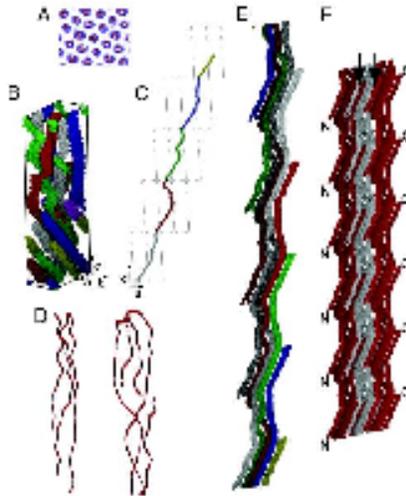
aceito que 4 a 6 triplas hélices se arranjam para formar estruturas fibrilares, no entanto, todos os modelos propostos para estes arranjos receberam suas doses de confirmações e de refutações das técnicas experimentais. A importância da compreensão da estrutura supramolecular do colagênio reside no fato de que a maneira como este interage com outras substâncias é determinada pelas características desta estrutura.

Recentemente ORGEL *et al.* (2006) apresentaram um modelo cristalográfico completo para a fibrila do colagênio do tipo I, incluindo a região do telopeptídeo. Segundo este autor, as moléculas de tropocolagênio organizam-se em um arranjo contínuo, pentamérico com simetria quase-hexagonal ao longo de sua seção transversal, inclusive nas regiões da sobreposição e do GAP, embora com uma molécula a menos por célula unitária nesta última (ver as Figuras 2.5A e 2.5B).

Neste arranjo, as moléculas de tropocolagênio progridem da terminação N para a terminação C, mantendo um deslocamento longitudinal a cada molécula e formando uma espiral para a direita (Figura 2.5E). A Figura 2.5C ilustra o caminho de uma molécula de tropocolagênio através de diversas células unitárias e a Figura 2.5D mostra em detalhes as regiões dos telopeptídeos C e N.

A maior inovação na abordagem de ORGEL *et al.* (2006) é o conceito de microfibrila interdigitada. Segundo este conceito, a estrutura microfibrilar é contínua e diferentes segmentos de uma mesma molécula de colagênio podem fazer parte de mais de uma microfibrila, como indicam as setas na Figura 2.5F. A continuidade da estrutura é derivada das ligações na região do telopeptídeo onde o segmento N de cada molécula de colagênio se liga a outras duas moléculas, formando uma ligação intrafibrilar e outra interfibrilar. Já o segmento C forma uma única ligação interfibrilar.

Uma implicação interessante desta estrutura é o fato de ela explicar o porquê de nunca se ter conseguido extrair microfibrilas intactas de amostras de tecido. No processo de extração, ao romper as ligações N- e C-, não só a estrutura fibrilar é desfeita mas também a estrutura da própria microfibrila é comprometida, embora as entidades que a compõe mantenham a sua estabilidade devido à conformação espiralada.



**Figura 2.5:** Simulação do arranjo de cadeias de colagênio (A) Arranjo pentamérico quase-hexagonal dos segmentos de cadeia do colagênio. (B) Conformação dos segmentos de cadeia do colagênio em uma célula unitária. (C) Caminho de uma única molécula de colagênio através das células unitárias. (D) Detalhes das terminações C e N da molécula de colagênio. (E) Microfibrila evidenciando o arranjo espiralado das moléculas de colagênio. (F) Três microfibrilas lado a lado mostrando o possível encaixe entre as mesmas. As setas indicam moléculas de colagênio que produzem a interdigitação das microfibrilas (ORGEL *et al.* 2006).

Apesar da contribuição para o entendimento da estrutura da microfibrila, o estudo de ORGEL *et al.* (2006) não obtiveram resolução suficiente para delinear a real natureza das ligações cruzadas lisina-hidroxilisina. Vários núcleos de resíduos de lisina e hidroxilisina foram encontrados na região dos telopeptídeos e aparentavam estar em distâncias compatíveis com a distância de ligação, o que favorece o modelo apresentado.

Assim, a real natureza da estrutura microfibrilar do colagênio permanece desconhecida. Com o avanço e aprimoramento das técnicas analíticas e o aumento da capacidade de simulação computacional, espera-se que, em breve, novos esclarecimentos sobre a estrutura microfibrilar do colagênio sejam apresentados.

O processo de produção de couro está associado à introdução de “*crosslinking*” entre as hélices tríplices do colagênio, microfibrilas e fibrilas. Segundo BROWN e KING (1996), a técnica mais utilizada é o uso de complexos de cromo para a formação de “*crosslinking*” entre as cadeias de polipeptídios do colagênio, este também é o reagente mais eficaz para produção de couro de alta qualidade. Os “*crosslinking*” estabilizam o couro, além de conferir força e resistência. Para definir couro, segundo

REICH (1999) é necessário a comparação das características da pele tratada com a não tratada, do colagênio nativo.

Outra propriedade importante do couro curtido é a estabilidade hidrotérmica obtida com o “*crosslinking*” (curtimento). A resistência ao ataque microbiológico (enzimático), e por último, e não menos importante, as propriedades mecânicas obtidas após a etapa de curtimento, é que conferem ao couro características únicas.

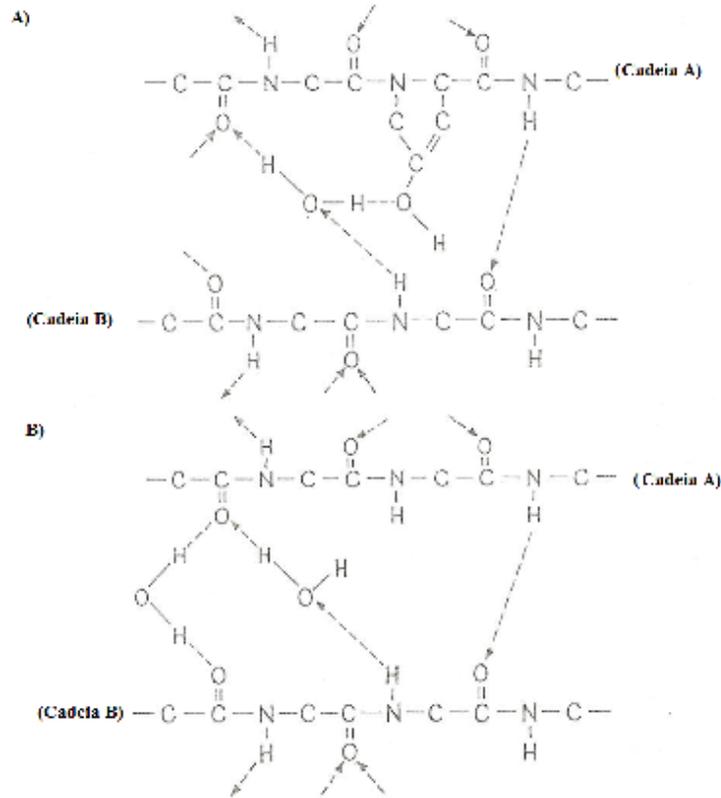
### **2.3 O Sistema Colagênio-Água**

Segundo REICH (1999), a água é parte integral do colagênio, formando um “sistema”. A forma estrutural e a estabilidade térmica, a termodinâmica da retração do colagênio e do couro e os processos como a produção de *wet-blue*, só podem ser entendidos através do papel que desempenha a água e suas formas de ligação com o colagênio.

A água pode ser considerada um diluente das moléculas de colagênio, e a formação de ligações de hidrogênio e ligações cruzadas instáveis entre as moléculas acontecem na pele. Isso explica basicamente a importância funcional dos grupos laterais da cadeia de tropocolagênio e a ligação da água, no processo de inchamento da pele em etapas de preparação para o curtimento – etapas de ribeira.

Ainda, BIENKIEWICZ (1990) coloca que no processamento da pele, a maioria das reações acontece em meio aquoso e muitas vezes, a água faz parte da reação. A molécula de colagênio é danificada na ausência de água, e sua conformação é alterada. Sabe-se que tanto a pele como o couro, privado de água, tornam-se duros, frágeis e com “calosidades”. A possibilidade de re-hidratação vai depender do caminho de secagem que foi conduzido, pois se deve considerar qual o grau de ligação da água removida.

Remover as moléculas de água que fazem ligações de hidrogênio com grupos funcionais dos aminoácidos da estrutura significa destruir a estrutura local, a conformação. Por razões estéricas, é improvável introduzir duas ou mais moléculas de água de volta exatamente nas mesmas posições. Para alcançar isto, as moléculas de água teriam que se ligar a dois ou três grupos funcionais de moléculas de colagênio onde é possível a formação da ligação de hidrogênio com água (ligação intermolecular) ou achar dois lugares análogos em uma cadeia (ligação intramolecular).



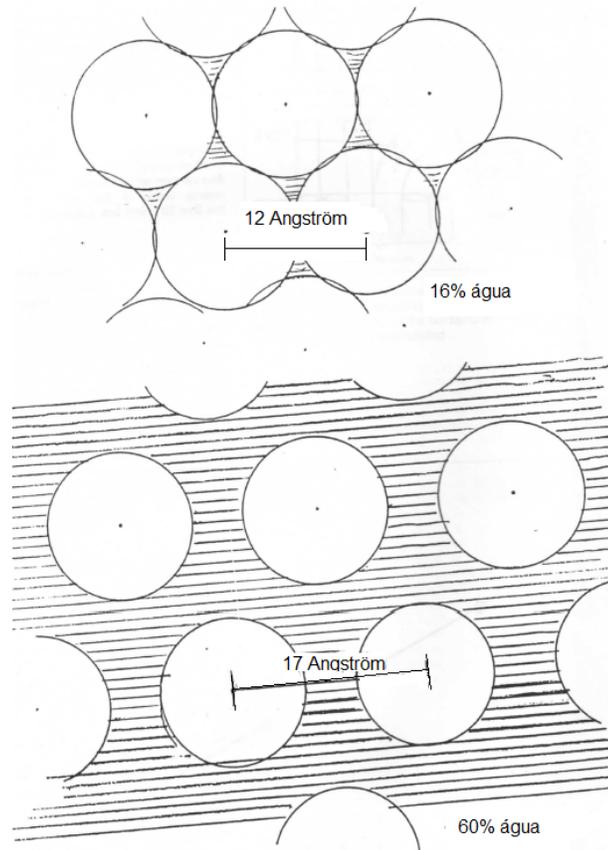
**Figura 2.6:** Ligações da água com o colágeno (a) envolvendo o resíduo de hidroxiprolina e (b) não envolvendo o resíduo de hidroxiprolina. (BIENKIEWICZ, 1990)

O conteúdo de hidroxiprolina (REICH, 1999) e as pontes de hidrogênio que os seus grupos OH formam com a água (“*crosslinking by the water*”), influenciam na temperatura retração e na temperatura de desnaturação, quando o couro está *in natura*, sem ser curtido. Isto se deve principalmente ao arranjo da forma da ligação da hidroxiprolina de cadeias helicoidais adjacentes e as moléculas de água (RAMACHANDRAN, 1976). A figura 2.6 mostra as ligações da água com o colágeno.

O afastamento das fibrilas está ligado, segundo HEIDEMANN (1993), à quantidade de água contida nos seus interstícios. Em couros úmidos, curtidos e recurtidos contém normalmente, 50% de água.

Sabe-se que a água está contida na estrutura de colágeno de diversas maneiras quanto à ligação que ela faz. Moléculas de colágeno, com 16% de água, estão afastadas

cerca de 12 Å, enquanto que moléculas com 60% de água, estão afastadas cerca de 17 Å. (Figura 2.7)



**Figura 2.7:** Molécula de colágeno em um estado denso e um estado completamente hidratado

A água pode ser classificada assim, conforme os diferentes tipos de ligação da água com o colágeno (REICH, 2007):

- Adsorvido na molécula: 0,01 - 0,07 g H<sub>2</sub>O/ g colágeno
- Ligado na molécula: de 0,07 - 0,25 g H<sub>2</sub>O/ g colágeno
- Nos capilares (interstícios): 0,25 – 0,50 g H<sub>2</sub>O/ g colágeno
- Água livre: 0,50 – 2,00 g H<sub>2</sub>O/ g colágeno

Em um experimento relatado por REICH (1999), feito com colagênio sintético, obtido com a seguinte configuração: (Gly-XPRO-Pro), e na posição X poderia ter OH<sup>-</sup>, H<sup>+</sup> e F<sup>-</sup>, e maior estabilidade foi observada com F<sup>-</sup>, que não faz ponte de hidrogênio, e o que se conclui, na realidade, é que o efeito indutivo destas ligações é mais significativo, favorecendo as ligações pela conformação *trans* da hidroxiprolina, mas isso não pode ser regra para o curtimento.

## 2.4 Elementos Estruturais do Colagênio

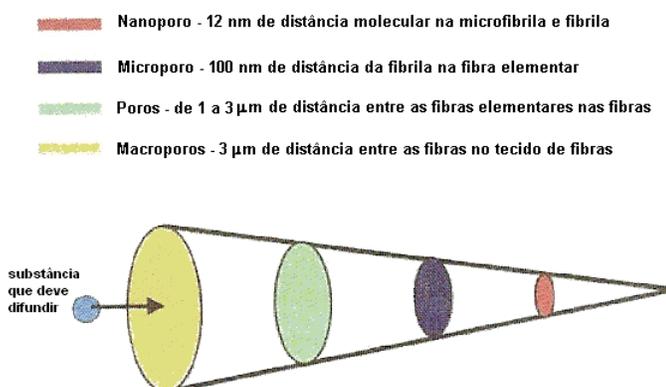
As fibrilas formam feixes de fibras, que por sua vez formam fibras elementares e estas, por sua vez, formam a rede fibras. Na figura 2.4, uma representação esquemática das fibrilas são apresentadas, e também uma micrografia eletrônica das mesmas. Esta “arquitetura” única é própria devido a estes elementos estruturais do colagênio (EEC) (ou *collagen structural elements*, conforme proposto por REICH, 1999), e é a base para o entendimento das propriedades do couro. A tabela 2.5 demonstra as dimensões dos EEC, os elementos estruturais formados por colagênio.

**Tabela 2.5:** Dimensões e dados da estrutura fibrosa

| <i>Elementos estruturais de Colagênio (EEC)</i> | <i>Dimensões</i>  | <i>Dados da estrutura</i>                  | <i>Importância</i>  |         |
|---|---|--|---|---------|
| Fibrila   | $\Phi = 100 - 200 \text{ nm}$   | Aproximadamente 700 moléculas de colagênio | Local de ocorrência intrafibrilar da transformação de colagênio na matriz de couro (coralina). Ação do engraxe na superfície das fibrilas |         |
| Fibra elementar                                 | $\Phi = 2 \text{ }\mu\text{m}$  | 200 – 1000 fibrilas                        | Local da ocorrência interfibrilar na transformação couro-colagênio  |         |
| Fibra   | $\Phi = 100 \text{ }\mu\text{m}$<br>Distância em região maior que 100 nm (microporos) | 30 – 300 fibras elementares                | Determina as propriedades fisiológicas do couro como revestimento   |         |
| Tecido de fibras                                | Espessura em mm   |  | Massa específica da pele tripa cerca de 1,3 g/cm <sup>3</sup> , dependendo do tipo de pele e idade do animal                              |         |
|   | Camada da pele bovina   | %  |   |         |
|   | Epiderme  | 1  |   |         |
|   | Derme   | Cam. Capilar                               |   | 8-15    |
|   |   | Cam. Reticular                             |   | 70 - 80 |
|   | Hipoderme   | 5-15                                       |   |         |
| Espessura Total (mm)                            |   | 3-10                                       | Determina as propriedades mecânicas   |         |

A estrutura do couro é determinada pela estrutura macroscópica e microscópica do colagênio. Para as estruturas microscópicas, os EEC são classificados, em ordem decrescente de tamanho como rede de fibras, fibras elementares, fibrilas e moléculas (aminoácidos), que constroem o couro em blocos. No couro seco existem vazios nos interstícios entre os EEC, que dão certa porosidade ao couro. O arranjo dos EEC e o estado estrutural deste conferem características visco-elásticas (mecânicas) e todas as propriedades do couro (REICH, 1999).

Ainda assim, a penetração destas substâncias está relacionada ao tamanho do espaço no qual as moléculas devem se ligar, ou seja, em que nível da estrutura acontece as ligações. Para ilustrar esta dependência do espaço, está a figura abaixo, sugerida por REICH (2003), chamada funil de difusão.



**Figura 2.8: Funil de Difusão.** Possibilidade de penetração como função do diâmetro dos poros e dos capilares (REICH, 2003)

## 2.5 Processamento do Couro

As etapas discutidas a seguir não são todas aquelas envolvidas na produção do couro, mas fundamentalmente, resultam em modificações na estrutura do colagênio e conseqüentemente, alteração nas propriedades da pele e/ou couro. São discutidas as etapas realizadas em fase aquosa em reatores (fulões) e a secagem.

Isso se torna importante para avaliação da penetração das substâncias na estrutura e também, de como será a ligação da substância que se acrescenta nas etapas

de produção do couro, como um óleo de engraxe, por exemplo. Essa interação com a estrutura muitas vezes é determinante na propriedade que se quer conseguir no couro, pela forma que se dispõe, ou ainda, como se liga a estrutura à substância que se quer difundir.

Existem várias etapas no processamento de peles até a obtenção do couro em si, e ainda, depois da transformação da pele em couro, existem etapas de acabamento do couro que servirão especificamente para produzir tipos de couro, através da modificação da sua estrutura e propriedades, conforme sua aplicação final.

A preparação da pele para conversão em couro acontece nas etapas do processo de ribeira. A estabilização da estrutura do colagênio acontece através do processo de curtimento. Após isso, o tratamento do couro para os artigos almejados, como para calçado, estofamento ou vestuário, será feito nas etapas de acabamento molhado e acabamento.

No processo de industrialização de peles, visando à obtenção de couros de alta qualidade, as propriedades da matéria-prima são de vital importância para as características dos couros finais. Na maioria dos casos, mais de 50% da massa final consiste de proteína original da pele, o que permite dizer que o processo consiste numa arte de enobrecer a pele natural. Tal afirmação caracteriza a extrema dependência do curtume quanto à natureza da matéria-prima, constituindo esta o fator limitador quanto às possibilidades de obtenção de artigos finais de qualidade superior (HEIDEMANN, 1993).

### **2.5.1 Processo de Ribeira**

Um dos métodos mais empregados para preservação de peles é uso de sal, que promove uma espécie de cura da pele, mas que ainda não traz estabilidade térmica e ainda pode sofrer ataques microbianos, que ficam retardados pelas condições de retirada da água da pele nesse processo de salga. Geralmente, as peles são empilhadas e recebem quantidades de 1 parte de sal para 2 partes de pele, em massa. Ainda, as peles devem ser, se possível, preservadas em ambientes com temperatura controlada e ainda refrigeradas.

Mas para o processamento da pele, é necessária a remoção do conteúdo de sal da preservação e ainda, re-hidratar a pele, pois a água tem papel determinante nas etapas de processamento da pele e transformação em couro, por ser o condutor, o veículo de todas as substâncias que permearão pela rede de fibras e ainda, ajudando na estabilidade da molécula.

A etapa de remolho serve para a retirada de sal que está dentro da pele, em solução com água, sangue e gordura no interior das fibras. Por isso, nesta etapa do processamento dois efeitos são esperados: limpar a superfície e re-hidratar as peles. Mesmo peles que não são salgadas para a preservação, passam por este processo de remolho para remoção de sujeira superficial e conteúdo interno da pele como sangue, proteínas diferentes de colagênio, e outros constituintes da pele que estão entre as fibras, e qualquer outro material aderido. Esta etapa serve também para umectar de forma mais uniforme possível a batelada de peles que será processada, pois uma re-hidratação completa é muito importante para as etapas de caleiro e depilação.

A operação de descarne e divisão da pele acontece após o remolho, de forma geral. O descarne tem a finalidade de eliminar a parte inferior das peles que não interessam curtir, e a divisão tem o objetivo cortar a pele transversalmente ao meio para separar a flor do couro da raspa.

No caleiro e na depilação, o objetivo é o inchamento da pele e remoção dos pelos e da camada queratinosa externa (epiderme).

A queratina, principal proteína que forma os pelos, reage com os compostos à base de enxofre, principais agentes químicos empregados nesta etapa, quebrando a ligação -S-S- da cistina. Nesta etapa, os pelos podem ser preservados, dependendo do agente depilante empregado, ou ainda, o pelo pode ser completamente destruído. A remoção de rufas e dos folículos também é facilitada por ação mecânica das peles colocadas em conjunto dentro de um fulão, equipamento de tambor rotativo onde são acrescentadas as peles e produtos para serem reagidos e completarem o processo de depilação.

O produto mais empregado hoje na indústria utiliza como agente de depilação o sulfeto de sódio ou o hidrogênio sulfeto de sódio, mas algumas alternativas, como emprego de enzimas neste processo, tem sido aplicadas para a redução deste agente, tendo em vista o potencial poluidor do mesmo e da possibilidade de formação de gases tóxicos ( $H_2S$ ), no processo de depilação.

Em geral, o processo de depilação ocorre junto com o caleiro, pois a reação da queratina com compostos de enxofre deve ocorrer sob condições alcalinas.

O caleiro e a depilação são processos que levam em torno de 12 a 24 horas para completa remoção de pelos, e ao mesmo tempo, ocorre o inchamento da pele. Este inchamento ocorre devido ao afastamento provocado pela formação de íons nas cadeias laterais com o pH elevado, ou seja, alcalino. A disponibilidade de íons  $-OH$ , faz com que grupos amino laterais das moléculas de colagênio ( $-NH_3^+$ ) sejam neutralizados e causem forças repulsivas em grupos carboxílicos ( $-COO^-$ ) de outra molécula de colagênio próxima, e assim sucessivamente, causando um inchamento alcalino. Efeito similar poderia ocorrer em meios fortemente ácidos (inchamento ácido). O inchamento serve para a remoção de gorduras e proteínas não-colagênicas que ainda estão no interior da rede de fibras.

Após a etapa de inchamento alcalino, que ocorre no caleiro, as peles são lavadas para remoção de quaisquer resíduos da etapa de depilação e ainda, para facilitar a remoção da alguma proteína ou gordura no interior da rede de fibras, que está completamente aberta nesta etapa.

Depois do inchamento alcalino é necessária a eliminação do cálcio incorporado à pele do caleiro, que ocorre na desengalagem. O cálcio deve ser totalmente eliminado com a utilização de produtos químicos conhecidos como desengalantes, pois a sua permanência na pele causa problemas nas etapas seguintes do processo e no artigo final.

A purga é outra etapa do processo de ribeira, que faz usos de enzimas que destroem outras proteínas que não o colagênio. É comum realizar a desengalagem e a purga simultaneamente para aproveitar o pH da desengalagem que são ideais para a ação da purga.

### 2.5.2 Píquel e Curtimento

A neutralização dos álcalis e preparação para o processo de curtimento ocorre na etapa de píquel. É feito um abaixamento gradativo do pH, para modificação dos grupos laterais da molécula de colagênio  $-\text{COO}^-$ , que devem ser neutralizados na forma de ácidos carboxílicos ( $-\text{COOH}$ ) para que sejam assim preparados, os principais sítios para difusão e reação do complexo de cromo no processo de curtimento. O emprego de sal no píquel, usualmente cloreto de sódio, previne o inchamento ácido, que seria indesejável nesta etapa de processo.

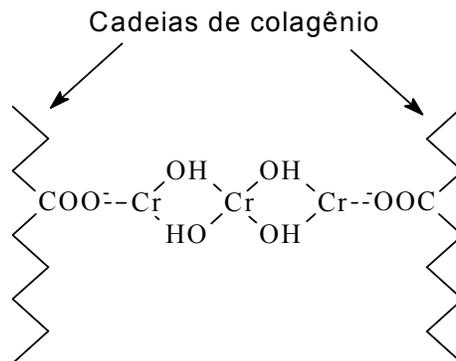
Segundo HEIDEMANN (1993) e GUTTERRES (2003), o processo de curtimento pode ser caracterizado como o tratamento químico que visa a estabilização da fibra natural de colagênio, tornando a pele um material imputrescível, não susceptível à degradação por enzimas naturais e agentes biológicos externos. A estabilização também leva a um incremento na resistência hidrotérmica da proteína. Outros aspectos são alterados nas propriedades da pele natural como aparência e perda da transparência ao secar. Além disso, material curtido apresenta uma perda de flexibilidade quando seco, mantendo sua alta porosidade.

O curtimento com cromo, feito após o píquel, é dividido em duas etapas: a difusão e a fixação do curtente. Ambas as etapas estão intimamente ligadas à basicidade do sal de cromo utilizado. A basicidade indica o número de valências do cromo coordenadas com grupos hidroxila ( $\text{OH}^-$ ). Portanto, a não ocorrência de combinação com grupos hidroxila resulta num composto com basicidade zero ou nula. A ocorrência de uma valência ligada ao grupo hidroxila resulta num sal de cromo com 33% de basicidade, duas valências em um sal de cromo com 66% de basicidade e, finalmente, se todas as valências de cromo estiverem ligadas a grupos hidroxila tem-se um sal de cromo 100% básico, ou com 100% de basicidade (PRADO *et al.*, 2002).

As posições dos aminoácidos formadores do colagênio são determinadas no momento da formação da molécula, sendo fixas as posições relativas dos mesmos. Desta forma, as posições dos ácidos, glutâmico e aspártico, podem ser identificadas permitindo a interpretação de que os grupos carboxílicos dos mesmos estão envolvidos no curtimento ao cromo. A ligação é efetuada em valências secundárias por ligações de hidrogênio com os grupos carboxílicos da molécula do agente curtente.

Portanto, sempre são organizados dois ou mais laços paralelos entre as cadeias, devido ao arranjo paralelo das moléculas e ao grupo carboxílico situado próximo e estritamente lateral ao eixo molecular. Esta fusão ocorre preferencialmente no final da basificação.

O curtimento é descrito em termos de modificação da proteína do colagênio como uma simples ligação cruzada entre moléculas, e este é geralmente o papel do agente curtente. Na tentativa de identificar os locais de ligação tem sido geralmente focado os estudos no domínio da tríplice hélice do colagênio, porque essas são as regiões melhores descritas e conhecidas. Um agente curtente bastante usado é o sulfato básico de cromo, que tem sido caracterizado como uma mistura de complexos de Cr (III), onde um ou dois átomos de cromo fazem a ligação com um átomo de oxigênio e/ou com pontes de hidrogênio variando o número de grupamentos sulfatos associados. A figura 2.9 apresenta esse complexo em esquema de ligação com as cadeias de colagênio.



**Figura 2.9:** Reação do complexo de cromo com a proteína (AQUIM,2004)

Entretanto, baseado em modelos e conhecimento do modelo da estrutura da proteína, observa-se que acomodar uma estrutura complexa inorgânica não é fácil, em termos de dinâmica molecular. Por esse motivo, os estudos se restringem a determinar locais de potenciais ligações com resíduos ácidos disponíveis e com espaço razoável para acomodação de um complexo.

Uma importante percepção no papel da modificação do colagênio e recobrimento das fibras no processo de curtimento tem aumentado o interesse em outros agentes curtentes além do cromo, e o melhor entendimento dos telopeptídeos na estabilização das fibras tem induzido a uma melhor investigação a região de “*gap*” (“*gap*” é zona intermolecular de “vazios”, região provável da colocação espacial do complexo de cromo no curtimento).

O sucesso de um agente de curtimento está em interagir com a matriz de colagênio da pele, promovendo sua estabilidade. A maioria dos agentes de curtimento está na forma oligomérica e as interações efetivamente com o colagênio são intermoleculares. Assim, o que é requerido de um agente curtente para ser adequado, é a abertura da estrutura fibrosa para acomodar um oligômero de tamanho moderado, sem alterar de forma distorcida a ultraestrutura do colagênio (BROWN, 2009).

### **2.5.3 Acabamento Molhado**

A partir da obtenção do couro curtido, o couro é enxugado e rebaixado para ajuste da espessura e as etapas que se seguem compreendem as fases de acabamento molhado que consistem em lavar, desacidular, recurtir e dar enchimento, engraxar e tingir os couros. Do ponto de vista do aspecto estrutural, apenas as etapas de recurtimento e engraxe são relevantes.

O acabamento molhado é o processo químico de transformação do couro *wet-blue* em artigos com características específicas definidas para sua utilização final, tais como: napas para calçado, artigos vegetalizados para artefatos, napas para vestuário, artigos para estofamento mobiliário ou automotivo, entre tantos outros. Nesta etapa, características como maciez, elasticidade, enchimento e alguns aspectos relacionados à flor são definidos, bem como propriedades físico-mecânicas de resistência à tração e impermeabilidade.

#### **a. Desacidulação**

O objetivo da desacidulação (muitas vezes chamada equivocadamente de neutralização) é a preparação da pele para difusão dos produtos químicos de acabamento molhado.

O sal de cromo não fixado que contém o couro ao cromo deve ser eliminado previamente, caso contrário, precipitará nas camadas externas endurecendo o tato e ocasionando manchas. A operação eleva o pH do couro e com isto diminui a carga positiva facilitando a penetração dos produtos aniônicos. O cloreto e o sulfato de sódio devem ser eliminados totalmente, caso contrário ocorrem eflorescências salinas. Por isto, as lavagens são importantes. A desacidulação pode ser descrita nas seguintes etapas:

1. Lavagem inicial (lavagem ácida): Tem funções de aumentar o conteúdo de umidade, eliminar restos da rebaixadeira, eliminar sal de cromo não fixado, eliminar parte da acidez da pele, eliminar parte dos sais neutros. A água de lavagem não pode conter bicarbonato, que desloca o equilíbrio químico da água por ser um ácido fraco de Lewis disponibilizando mais hidroxilas, que basicaria mais o sal de cromo não fixado, distribuindo-se de forma irregular (ninhos de cromo). Usa-se água acidulada com pH 4,0.

2. Emprego de agentes neutralizantes

3. Lavagem final: O ácido foi transformado em sais que deve ser eliminado.

Os agentes desacidulantes utilizados são carbonato de sódio, bicarbonato de sódio, bicarbonato de amônio e bórax, dependendo do pH da etapa de recurtimento. São aplicados em soluções diluídas, em torno de 1:10. O bicarbonato neutraliza o excesso de ácido sulfúrico. A desacidulação é superficial, já que a maioria são sais cujos ânions têm duas ou mais valências, logo se fixam nas camadas externas por dois ou mais enlaces eletrostáticos, impedindo a penetração.

Outros agentes desacidulantes como sintanos auxiliares ou de substituição que apresentam hidrólise alcalina ou atuam misturados com produtos alcalinos e cujo ânion é capaz de unir-se ao colagênio modificando com isto, o seu ponto isoelétrico. São sais de taninos sintéticos. Outros agentes especiais são constituídos por misturas de sais de ácidos carboxílicos.

**b. Recurtimento**

O recurtimento e enchimento da estrutura consistem na penetração de substâncias, que ocorre por gradiente de concentração e por ação mecânica, e vão se ligar na estrutura de colagênio macroscopicamente, fechando a estrutura e dando enchimento para a mesma, que necessita disto para fechar os macroporos, deixando os elementos estruturais do colagênio (EEC) afastados. Isto melhora algumas propriedades mecânicas e o toque do próprio couro (REICH, 1999).

A função do recurtimento consiste em encher o couro ao máximo para conseguir boa firmeza de flor, boa lixabilidade. Taninos vegetais e sintéticos, resinas poliacrílicas e outros polímeros de alto peso molecular são os principais produtos empregados no recurtimento. Assim, a estrutura de colagênio passa a ter enchimento estrutural, além da estabilidade hidrotérmica do curtimento. As interações moleculares dessa forma também contribuem para a estabilidade da molécula e ocupação de sítios ativos com os recurtentes.

As vantagens do recurtimento são a igualização da espessura, ganho de superfície após secagem, menor soltura de flor, lixabilidade da camada flor, facilitar o acabamento, fabricação de couros gravados em flor e preço de venda mais alto.

Os recurtentes minerais mais usados são sais de cromo, zircônio e alumínio. Recurtentes de extratos vegetais são conhecidos como taninos e são os mais antigos aplicados no recurtimento e podem ser citados como os de mimosa, quebracho sulfitado, gambir e castanho dulcificado. Taninos sintéticos podem ser aplicados e são basicamente naftalenos condensados com formol e sulfonados.

Na análise das interações com moléculas polifenólicas, como modelo para as interações do colagênio com taninos vegetais, mostrou, conforme esperado, que a densidade atômica em torno dos sítios de ligações foi menor na região de “*gap*” do que a região de sobreposição das moléculas de colagênio. Interações helicoidais intra e intermoleculares helicoidais do tropocolagênio foram observadas no modelo proposto (BROWN, 2009).

O trabalho desenvolvido por SILVA *et al*, 2008, indica que soluções de polímeros acrílicos monodispersos são melhor absorvidos pelos couros, do que polidispersos. Ainda, conforme teste físico-mecânicos, como TGA/DSC, e de avaliação da microestrutura, com MEV, indicaram que o poliacrilato de menor massa molar resultaram em melhores propriedades físicas e de penetração nas fibras do couro.

### **c. Tingimento**

Após o recurtimento, o próximo passo no processo é, em geral, o de tingimento. Nesta etapa agentes surfactantes são utilizados para auxiliar e controlar a penetração dos corantes. Outras substâncias, tais como sintanos, que são agentes de curtimento sintético, são usados extensivamente como auxiliares de tingimento. Em função disto, o tingimento, de forma prática, acontece ao mesmo tempo em que o recurtimento, sendo que seu atravessamento no couro pode ser feito juntamente com o curtente.

### **d. Engraxe**

Os óleos de engraxe são aplicados ao couro como parte de outras etapas do acabamento molhado, como recromagem, neutralização e recurtimento com taninos. A etapa de engraxe será apresentada no item 2.6 deste capítulo, uma vez que é a etapa estudada na parte experimental deste trabalho.

## **2.5.4 Secagem, Operações de pré-acabamento e Acabamento Final**

O couro recurtido, tingido e engraxado após enxugamento e estiramento é seco através de vários sistemas de secagem (secagem à vácuo, em câmaras de secagem, ao ar livre) e submetido às operações de pré-acabamento como lixamento, desemboamento, amaciamento, polimento, aplicação de estuco e impregnação.

As operações de acabamento são tratamentos complementares por meio de aplicação de camadas sucessivas de preparações com produtos formadores de filme que objetivam um incremento das propriedades associadas à aparência e aspecto final ao couro.

Como uma das etapas estudadas na parte experimental deste trabalho serão apresentados mais aspectos no item 2.6 deste capítulo.

## 2.6 Engraxe e Acabamento

### 2.6.1 Processo de Engraxe

As operações de ribeira têm por objetivo a limpeza da estrutura, removendo constituintes não-protéicos, que não farão parte do produto couro. As gorduras naturais da pele são removidas a fim de aumentar a eficiência do curtimento e prevenir reações indesejadas, como a formação de sabões. Assim, para que seja possível a produção de couros macios, é realizada uma etapa de engraxe, que tem como objetivo envolver as fibras e fibrilas com camadas de óleos, lubrificando-as e assegurando um coeficiente de fricção apropriado entre elas (SANTOS, 2006).

A principal finalidade do engraxe é conferir a brandura necessária ao couro, lubrificando os elementos estruturais do colagênio, e as substâncias adicionadas nesta etapa, se depositam sobre esses elementos, revestindo-os.

No engraxe, os óleos são incorporados às fibras de couro para servir como um lubrificante. Os óleos são aplicados geralmente na forma de emulsões de óleo em água. Os componentes são: (a) o óleo, que lubrifica a pele, (b) água, que transporta o óleo no couro, e (c) um agente emulsificante, o que estabiliza a emulsão de óleo em água. Três tipos de emulsificantes, ou seja, agentes de superfície aniônicos, catiônicos e não iônicos ativos são usados na preparação dos engraxantes (Licores de Engraxe ou “*Fatliquors*”) para emulsionar o óleo cru. Óleos naturais modificados quimicamente auto-emulgáveis ou óleos sintéticos são também muito utilizados.

A penetração do licor de engraxe no couro ocorre na forma de emulsão. Após o atravessamento, os materiais engraxantes ficam depositados entre as fibrilas do couro, tendo normalmente a parte apolar orientada para a parte apolar da proteína e a parte polar da mesma forma. A fixação do engraxe é realizada pela quebra da emulsão, através do emprego de produtos com características ácidas promovendo uma série de interações como: reação entre os sítios ativos do óleo com os do colagênio; coordenação destes grupos frente a complexos de cromo e recorrentes já existentes; e a deposição da matéria graxa sobre as fibras.

As quantidades, tipos e formas de aplicação dos óleos podem variar de acordo com o artigo que se deseja produzir. Couros para sola utilizam uma quantidade mínima

de óleos; couros para cabedais de calçados já necessitam de maior conforto, no entanto, sem perder o formato; couros para vestuário e estofamentos (mobiliário e automotivo) requerem elevada maciez, necessitando de uma significativa quantidade de produtos (SANTOS, 2006).

O óleo de engraxe torna-se uma parte da composição do couro. A quantidade de gordura incorporada depende do tipo de couro produzido, variando de cerca de 5% de óleo para couros firme, como de calçados, a cerca de 25% de óleo para couros macios, como luvas e vestuário. Esta lubrificação dá força, flexibilidade e alongamento ao couro. A carga iônica das partículas na emulsão de engraxe é importante no momento da sua combinação com o couro. O óleo sulfatado (aniônico) transmite uma carga negativa para as partículas de óleo em emulsão (FILACHIONE, 1971).

A operação de engraxe mostra-se bastante sensível às características dos processos realizados anteriormente, tais como a desacidulação e o recurtimento. Essa dependência ocorre em função das características químicas do substrato (fibras), que vão sendo adequadas no decorrer das etapas ao artigo final desejado. Por exemplo, dependendo dos requisitos de qualidade desejados, realiza-se uma desacidulação (ou neutralização) mais profunda ou superficial, pois a quantidade de cargas positivas que influem sobremaneira na capacidade de absorção face aos engraxes aniônicos e estes, dependem da neutralização (PRIEBE, 2007).

A característica quebradiça das fibras diminui com o engraxe e aumenta a resistência à tração e a força de alongamento à ruptura. São alteradas as propriedades relacionadas à umectabilidade e permeabilidade do couro frente à água. Tais processos de engraxe são realizados com a finalidade de atender a especificações dos artigos finais (GUTTERRES, 2003).

Conforme GUTTERRES (2001), é necessário selecionar produtos de tamanho molecular apropriado que garantam sua adequada distribuição e deposição na estrutura dérmica. O recobrimento dos elementos de colagênio ocorre ao nível das fibrilas de colagênio, sobre as quais as moléculas de engraxante alinham-se preferencialmente com orientação perpendicular à superfície. Além da atração eletrostática, as substâncias de

engraxes são absorvidas na substância dérmica devido aos efeitos hidrofóbicos sobre alguns nichos da estrutura do colagênio.

O engraxe confere ao couro, uma vez que foi desidratado durante o curtimento, as propriedades de flexibilidade, maleabilidade e elasticidade, similares as que possui a pele natural. O esclarecimento das formas de interação e do nível de deposição de agentes de engraxe na estrutura fibrosa do couro contribui com elementos teóricos fundamentais para realizar-se o processo de engraxe de forma não-empírica, visando obter couros de maciez permanente, mediante aplicação criteriosa de substâncias de engraxe e insumos químicos.

Nesta fase, alguns fatores do processo implicam em uma melhor penetrabilidade e fixação desses óleos de engraxe, tendo em vista que a reatividade do colagênio deve-se em grande parte às cadeias laterais dos aminoácidos diamino-monocarboxílicos, lisina, hidroxilisina, arginina e histidina e aminoácidos amino-carboxílicos como ácido glutâmico e ácido aspárgico, assim como a amida, a aspargina e a glutamina que possuem grupos funcionais. O tipo e o número de grupos funcionais permitem uma previsão da quantidade estequiométrica das reações do colagênio com substâncias introduzidas nos processos de produção do couro (GUTTERRES, 2002).

Outro parâmetro importante a ser avaliado é o de aspecto estrutural, como área superficial e nível de deposição desses óleos de engraxe. Como apresentado anteriormente, as microfibrilas, fibrilas e fibras elementares compõem a estrutura do couro, e é nessa estrutura que serão realizadas as interações com substâncias como óleos de engraxe e recurtentes. Um aspecto importante é que estudos a serem realizados com pele/couro devem levar em consideração a heterogeneidade da matéria-prima utilizada.

O engraxe causa a mobilidade dos “EEC” pelo efeito mecânico da lubrificação e a maioria dos couros necessita de engraxe para amaciamento do couro. Existe a possibilidade de algumas substâncias, simultaneamente, terem efeitos de lubrificação e enchimento. Os estudos a respeito dos processos de engraxe já tiveram grandes avanços, porém, o assunto deve ser aprofundado.

### **2.6.2 Diferenças entre couros engraxados com hidrofugação e engraxados**

Dependendo da aplicação do artigo final onde o couro será usado, algumas características como ser completamente à “prova d’água”, ou ainda definindo de maneira diferente, com alta resistência a penetração e absorção de água, ficando assim impedida a passagem de água e ainda com excelente desempenho mecânico é requerida. De um couro hidrofugado espera-se um desempenho superior quanto à resistência à absorção de água em relação ao couro engraxado, devido à natureza dos óleos empregados.

Em couros engraxados, os sistemas de óleos utilizados geralmente fazem uso de dípersantes aniônicos e de engraxantes sulfitados ou sulfatados, os quais não são recomendados para hidrofugação, devido às características tensoativas dessas substâncias modificam a estrutura da pele. Formulações para couros engraxados com hidrofugação geralmente são compostas de óleos crus e agentes hidrofugantes, como polímeros auxiliares a hidrofugação, silicones e silicones modificados. (PERES, 2003).

Testes como Maeser (ASTM D2099-91), de avaliação do desempenho mecânico frente à flexão e resistência a absorção de água, foram feitos nos estudos realizados por PETRY *et al.*, 2006, onde algumas formulações de hidrofugação foram testadas em relação à absorção tanto da água do mar, quanto da água destilada. Ficou constatado que alguns fatores como a espessura do couro hidrofugado e as etapas anteriores do processo influem nessa característica.

No estudo realizado por BOHRES *et al.*, 2010, verifica-se que a aplicação de óleos de silicone, auxiliares com base de poliacrilato e emulsionantes aumentam o desempenho no teste Maeser de couros engraxados com hidrofugação com tal formulação, frente àqueles que não recebem estes agentes auxiliares e são engraxados com hidrofugação de forma convencional.

Os estudos dos sistemas de hidrofugação têm sido beneficiados pelo aumento da tecnologia de produção e desenvolvimento de óleos modificados e polímeros aplicados ao couro, bem como o aumento do conhecimento sobre as interações de tais produtos na estrutura do couro. A crescente demanda por couros engraxados com hidrofugação, para

calçados de segurança, esportivos e de alto desempenho, e para couros para estofamento automotivo e moveleiro, estimulam esses desenvolvimentos tecnológicos.

Ainda, o conhecimento das interações dos engraxantes e da estrutura do couro, mesmo em engraxes convencionais, propicia a evolução da matéria sobre engraxe, tendo em vista que há limitação química da ligação possível dos engraxantes na estrutura do couro.

### **2.6.3 Acabamento final**

O acabamento final descreve uma série de processos e operações que incrementam as propriedades e a aparência do couro, tornando-o ao final um material exclusivo. Nesta etapa, é aplicada uma série de produtos sobre a superfície (flor) por meio de aplicação de com pistolas e equipamentos especiais com a finalidade de melhorar o aspecto, servir de proteção e conferir características superficiais de toque aos artigos finais de couro (SILVA, 2008).

Geralmente, aplicam-se polímeros ou precursores destes que vão polimerizar nas etapas de secagem, e podem ser aplicados em soluções de um solvente orgânico ou em um sistema aquoso, sendo este último o mais utilizado.

Os produtos aplicados nesta etapa dependem do artigo final que se quer obter, suas propriedades finais. Alguns exemplos dos produtos aplicados: os pigmentos, que são substâncias coloridas e insolúveis em água em forma de pó que se apresentam dispersas em meio aquoso ou orgânico. O meio de dispersão pode ser caseína, acrílicos, nitrocelulose e adiciona-se um protetor envolvente que evita a aglomeração.

Os corantes podem ser usados nas formulações de acabamento para se obter o efeito de tingimento final. São produtos orgânicos com cor, solúveis em água ou em dissolventes orgânicos que também recebem o nome de anilinas. Os corantes que se empregam no acabamento de couros são produtos concentrados que, se possível, não devem conter sais minerais.

Ainda, para dar resistência, propriedades de acabamento de brilho, entre outras de aparência, aplicam-se ligantes à superfície do couro. Ligantes são produtos filmogênicos capazes de englobar em sua estrutura proporções importantes de outros

produtos sem que se modifiquem de forma sensível suas características fundamentais às quais se somam às dos produtos que lhe foram incorporados. Constituem o elemento principal de uma formulação de acabamento do qual dependerão suas propriedades básicas.

Os ligantes são substâncias macromoleculares orgânicas, geralmente em emulsões do monômero precursor dos polímeros que formam na etapa de acabamento, na secagem do couro, em estufa ou prensa aquecida. São produtos capazes de formar uma película na secagem. Ligantes não termoplásticos, albuminas e caseínas, formam películas pouco flexíveis e pouco elásticas, duras, com boa resistência aos solventes e uma excelente solidez à fricção a seco. Ligantes termoplásticos, constituídos por polímeros sintéticos, se caracterizam por amolecer mediante a ação do calor. Formam películas brandas, flexíveis e elásticas. Os principais tipos destes ligantes são os acrilatos, metacrilatos, acrilonitrilos, estireno, vinílicos, butadieno e poliuretanos.

Agentes auxiliares do acabamento são utilizados para corrigir defeitos secundários, modificar alguma característica ou conferir alguma nova propriedade. São as ceras, fosqueantes e espessantes.

Ainda, impregnantes e produtos para enchimento da flor do couro são aplicados como emulsões aquosas de copolímeros de polímero acrílico, contendo cerca de 10% a 25% do copolímero. A emulsão é aplicada às fibras do couro e penetra em cerca de 35% da espessura. Surfactantes nesta etapa servem para suspender as partículas e para obter a taxa ideal de penetração e profundidade de deposição do polímero. O tamanho da partícula da emulsão é da ordem de 0,05% da espessura, onde alguns couros de vestuário e calçado, a espessura fica em torno de 4 a 6 mm.

## **2.7 Propriedades Mecânicas do Couro**

As funções mecânicas da pele são difíceis de definir (BIENKIEWICZ, 1983). Uma das suas funções óbvias é proteger o corpo dos animais, bem como os seus tecidos mais profundos.

As propriedades da pele variam de acordo com a idade, a raça, o peso e o sexo. A espessura da pele, por exemplo, é proporcional às dimensões do animal, enquanto que a sua elasticidade pode variar de 10 a 50%, dependendo do peso e do tipo de animal.

O conhecimento das propriedades mecânicas da pele está baseado na investigação das suas características, na análise da microestrutura (incluindo o estudo do colagênio) e na comparação dos resultados obtidos com outros materiais.

A pele obedece a Lei de Hooke, para pequenas forças aplicadas:

$$E = \frac{\sigma}{\varepsilon}$$

Onde:

E = módulo de elasticidade de Young;

$\sigma$  = tensão aplicada normal a seção horizontal e longitudinal ao eixo considerado;

$\varepsilon$  = deformação.

A função mecânica básica da estrutura da pele é a sua resistência ao alongamento no sentido axial. A estrutura da pele é definida pela sua orientação e seu arranjo. Nos tendões, observa-se um arranjo quase paralelo das fibrilas de colagênio. Tendões são conexões elásticas ideais, pois possuem um módulo de elasticidade alto, em torno de  $109 \text{ N/m}^2$ .

O curtimento pode modificar as propriedades mecânicas da pele (ARUMUGAN, 1994). Isso ocorre devido às mudanças químicas e estruturais que ocorrem nas fibras de colagênio durante o processo de produção. Em geral, há redução da resistência à força aplicada e aumento da elasticidade.

Além disso, o comprimento das fibras de colagênio também influencia na suas propriedades mecânicas (BIENKIEWICZ, 1983). A expressão abaixo representa a tensão e o alongamento sofrido pelo couro para diferentes comprimentos:

$$\ln \sigma_r = -4.11 + 2.04 \cdot (\ln \Delta l) + 0.73 \cdot (\ln l)$$

Onde:

$\sigma_r$  – é a tensão na qual ocorreu a ruptura;

$\Delta l$  – é o alongamento no qual ocorreu a ruptura;

$l$  – é o comprimento da fibra de colagênio.

BRANICZ (1978) concluiu que as propriedades viscoelásticas do colagênio também podem variar com o pH, atingindo um valor máximo para pH 3,0 – 3,5 e crescendo levemente para pH entre 6 – 8, porém sem alcançar o máximo.

As propriedades viscoelásticas e a resistência à abrasão também estão relacionadas ao tipo de curtente utilizado. Os agentes curtentes mais eficientes neste quesito são o cromo e os sintanos.

É crítico o bom desempenho em relação à resistência mecânica, por exemplo, em couros desenvolvidos para vestuário. Em estudo recente, PHEBE *et al.*, 2011, mostraram que em uma correlação de significância de  $R=0,99$ , a tensão de ruptura é o teste que melhor avalia a eficiência de costura para napas de ovelhas, desenvolvidas para vestuário.

No estudo feito por PERES *et al.* (2005), foram aplicados diferentes sistemas de engraxe para avaliação do desempenho físico-mecânico, usando como referência o teste de resistência ao rasgamento progressivo (ABNT NBR 11055), além de propriedades sinestésicas, como toque da flor, sedosidade, elasticidade, maciez e odor. Concluiu-se que alguns sistemas de engraxe, como aqueles compostos de óleos naturais sulfitados davam uma das maiores resistências ao rasgamento relativamente a amostra retirada,

além da combinação de melhor desempenho nas propriedades sinestésicas em avaliação do estudo.

Portanto, é recomendável que sejam aplicados testes de desempenho mecânico, quando na avaliação de formulações ou de desempenhos críticos de couros das diversas mais aplicações.

## **2.8 Aplicação de Técnicas para Análise da Microestrutura e Propriedades Couro**

Para várias etapas do processo de produção do couro podem ser aplicadas as diversas técnicas disponíveis para avaliação da sua modificação estrutural. Em algumas dessas etapas, como o acabamento molhado, que incluem recurtimento, tingimento, engraxe e neutralização, alguns parâmetros importantes como tamanho de poro, conectividade de poros, tortuosidade e o comportamento da difusão das substâncias ainda não são bem entendidas na pele/couro, mas podem ser determinantes no entendimento do processo, contribuindo para o desenvolvimento de produtos e tecnologias que ajudem na melhoria do emprego das substâncias utilizadas nestes processos, como os óleos e as resinas de recurtimento.

A razão dessas interações serem desconhecidas deve-se ao fato do couro ser um material não homogêneo e ainda existem limitações técnicas na determinação de tamanho de poro, conforme reportam SIVUKAMAR *et al*, 2007 quando investigam a influência deste parâmetro no tingimento e emprego do ultrassom como auxiliar no processo de tingimento. A avaliação da microestrutura realizada com MEV em aproximações de 100 a 200  $\mu\text{m}$  no corte transversal, que segundo REICH (1999) na tabela 2.5 corresponde ao nível de fibras elementares, indicou que não havia alterações significativas para o processo de tingimento proposto.

O estudo conduzido por MASOUD (2003) mostra que aplicação de HEMA (2-Hidroxietil-metacrilato), em diferentes concentrações e tempo de polimerização em couro *wet-blue* recurtido, utilizado como branco, para avaliação do desempenho mecânico com tensão de ruptura e absorção de água, modifica o desempenho físico, com avaliação do superfície do couro por MEV. Para este estudo, o uso de concentrações de HEMA na ordem de 20 a 27% aumentam o desempenho físico no

teste de ruptura em relação as concentrações mais baixas, porém pioram na ordem de 25% a menos a resistência a absorção de água. Ficou constatado através do MEV que o uso de HEMA e posterior polimerização sobre o couro, diminui os poros superficiais.

Outra técnica bastante utilizada nas caracterizações de microestrutura é aquela baseada na teoria das isotermas de adsorção de um gás sobre uma determinada superfície. A teoria de Brunauer-Emmett-Teller (BET) deu origem a um método bem conhecido para interpretar isotermas de adsorção de nitrogênio para a determinação da área superficial específica. Além da capacidade de monocamada, a equação BET depende de um único parâmetro  $C$  adicional que é ajustado de acordo com as curvas experimentais de adsorção. Análise de BET é fundamental na caracterização da superfície e é amplamente aplicada. Adsorção de nitrogênio é uma das principais técnicas experimentais para determinar a área superficial específica dos pós e materiais porosos. Por mais de 70 anos, a teoria BET tem desempenhado um papel central na análise e interpretação de isotermas de adsorção. A teoria, baseada em algumas suposições, deu interessante descrição matemática de adsorção de multicamadas. Daí em diante, ele generaliza isotermas de Langmuir que estão limitados a monocamadas. BET assume que as superfícies adsorventes são perfeitamente planas e que as moléculas de gás podem absorver nesta superfície ou pilha em cima de outra molécula que já está adsorvido. (VAN ERP *et al*, 2011).

A seguir, a expressão da equação da teoria BET, onde  $n$  é a quantidade de gás adsorvido em função de  $x$ , sendo  $x = P/P_0$ , ou seja a medida da pressão relativa do nitrogênio com a pressão de saturação do mesmo.

$$n(x; n_m, C) = n_m \left( \frac{Cx}{(1-x + Cx) \cdot (1-x)} \right)$$

Onde:

$n$  = é a quantidade de gás adsorvido.

$n_m$  = é quantidade de gás de adsorvido na monocamada formada sobre o substrato.

$x = P/P_0$ , sendo a pressão relativa do gás em relação a sua pressão de saturação.

O parâmetro  $C$  da equação é um adimensional que relaciona a diferença de energia entre a monocamada e a segunda camada a ser formada dada pela seguinte equação:

$$C \approx \exp((E_1 - E_2)/RT)$$

Onde:

$E_1$  = energia molar de adsorção da primeira camada

$E_2$  = energia molar de adsorção da segunda camada

$R$  = constante universal dos gases

$T$  = temperatura.

O sucesso da fórmula BET reside na sua capacidade de descrever e explicar as três regiões distintas no domínio de pressão, com um número mínimo de parâmetros. Após um aumento quase vertical em baixas pressões,  $n(x)$ , que a curva desta equação, converge para um platô com uma inclinação pequena positiva. O primeiro comportamento está relacionado com a formação rápida da monocamada no substrato. O segundo constitui a formação das camadas de segunda ordem e superior. Finalmente,  $n(x)$  diverge assintoticamente quando  $x$  se aproxima de 1, devido à adsorção ilimitada a pressão de saturação. Embora a equação BET dá uma imagem correta das isotermas reais, quantificando  $n_m$  e  $C$  a partir de dados de adsorção experimental está sujeita a algumas incertezas. (VAN ERP *et al*, 2011).

A análise de área superficial pode ser feita usando a adsorção de nitrogênio como princípio e a preparação da amostra requer isenção de qualquer substância nos seus interstícios, como água, e outros gases e foi usada para estimar diferentes quantidades de oferta de curtentes sendo aplicados em pó-de-pele por GUTERRES, em

2003, e como resultado obtido, foi possível constatar que havia influência na superfície BET de até 106% na oferta de taninos ao pó-de-pele.

A aplicação das duas técnicas como caracterização de microestrutura está no trabalho realizado por ANANDKUMAR *et al*, 2011, em que o uso do BET evidenciou que diferentes formas de tratamento com HCl e tratamento térmico, e as variações da razão de HCl na proporção de 1:3, utilizado na obtenção dos resíduos de biomassa de curtume, para serem usados como absorvedores de corantes como Rodamina B e de contaminantes como Cr VI no tratamento de efluentes, resultou em maior superfície medida pelo BET. Com isso, esse trabalho deixa claro que com os resultados do MEV, a abertura da estrutura pode ser evidenciada e o BET quantifica a área superficial adquirida após o tratamento, comparado com os outros resultados obtidos.

Assim, essas duas técnicas combinadas servem para a avaliação de microestrutura de materiais porosos e não homogêneos, comparando processos diferentes de tratamento e obtenção.

## **Capítulo 3**

### **Materiais e Métodos**

Este capítulo destina-se à descrição dos métodos empregados no desenvolvimento do trabalho de pesquisa, bem como à descrição das análises propostas para a identificação da modificação estrutural.

A pesquisa foi realizada no Laboratório de Estudos em Couro e Meio Ambiente (LACOURO) do Departamento de Engenharia Química da UFRGS e contou com o apoio da empresa parceira TFL do Brasil, onde foram produzidas as amostras de couro e realizados alguns ensaios analíticos.

#### **3.1 Descrição do trabalho experimental**

Para caracterizar a “estrutura do couro” (propriedades mecânicas – macroscópicas), existem métodos convencionais, como maciez, comportamento de resistências mecânicas diversas, e porosidade, entre outros. Mas o que é necessário são métodos que investiguem a mudança de estrutura dos EEC, durante o processo de manufatura do couro, e as técnicas existentes nos dão um bom conhecimento sobre o colagênio no couro.

O método mais difundido de avaliação da estrutura do colagênio é o de microscopia óptica, e é indispensável e capaz de maiores desenvolvimentos. A Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) é um dos métodos mais difundidos e disponíveis em vários centros de pesquisa. Para a análise de porosidade, que também é importante para a caracterização da

estrutura do couro, existem métodos em estudo. Para a avaliação da estrutura GUTTERRES (2000) utilizou o método BET para medir superfície específica e nanoporos de pó-de-pele.

Para caracterização química e análises de propriedades físicas e de desempenho mecânico do couro os métodos já estão bem estabelecidos.

- Área superficial e porosidade pelo método BET
- Microscopia eletrônica de varredura - MEV
- Ensaio mecânico (Lastômetro)
- Cinzas e Matéria volátil, Extraíveis em Diclorometano nos couros obtidos
- Permeabilidade à água (Bally, Maeser, Kubelka)

A pesquisa consistiu na avaliação de couros preparados de uma matriz única de *wet-blue*, e a partir disto, uso de formulações de recurtimento e engraxe, recurtimento e hidrofugação, combinados com um tipo de acabamento, e após isso, comparar dentro dos grupos, as alterações estruturais e ganhos de propriedades, tendo em vista a aplicação final do couro.

No início do trabalho foram executadas as formulações de engraxe e hidrofugação sugerida para o estudo pela TFL, em um mesmo lote de *wet-blue* (mesma procedência), e obtidos couros ditos “engraxados” e “engraxados com hidrofugação”, conforme as descrições das formulações que seguem (tabela 3.2 e 3.3), e testadas todas as análises sugeridas para caracterização dos couros. Estes resultados preliminares estão relatados no ANEXO A e serviram de diretriz para a proposição dos experimentos principais, indicando os testes a serem aplicados na segunda fase.

A pesquisa foi focada na segunda fase do trabalho, para que pudesse ser avaliado além do tipo de acabamento molhado e da etapa de processo, a influência da matriz do couro na amostragem em função do local de retirada e para que pudessem existir DUPLICATAS dos experimentos de caracterização realizados. Seis couros “*wet-blue*” inteiros foram cortados em duas metades no fio do lombo para obter meio gêmeos, e fazer o recurtimento com

engraxantes com os lados direitos (LD) e recurtimento e hidrofugação com os lados esquerdos (LE).

Os meios couros, tomando apenas as regiões do grupão, foram divididos em três partes (Figura 3.1), em cortes transversais ao fio do lombo, intercalando amostras de (1) e (A) *WET-BLUE*, (2) ENGRAXE ou (B) ENGRAXE COM HIDROFUGAÇÃO (dependendo dos lados, LD ou LE), (3), e (C) PRÉ-FUNDO E ACABAMENTO

Cabe a seguinte observação: os couros ditos engraxados com hidrofugação são de um tipo de engraxe diferente daqueles engraxes convencionais, pelo tipo dos óleos de engraxe empregados. O couro hidrofugado é um couro engraxado, porém, para diferenciar neste experimento do couro com engraxe convencional, o mesmo foi definido apenas como hidrofugado. Assim as amostras (1), (2) e (3) identificam a seqüência de amostras de couros *wet-blue*, engraxado e acabados em duplicata. E as amostras (A), (B) e (C) identificam a seqüência de amostras de couros *wet-blue*, engraxados com hidrofugação e acabados em duplicata.

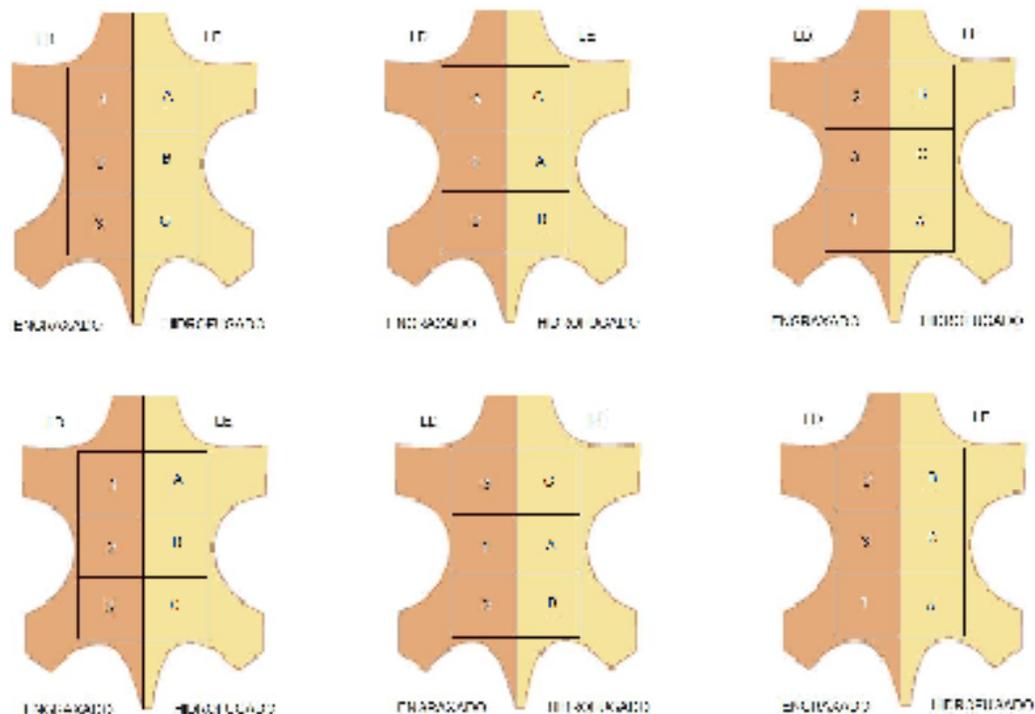


Figura 3.1: Esquema da segunda etapa dos experimentos de engraxe, hidrofugação e acabamento

As repetições foram em duplicatas pelo região do couro (PESCOÇO, GRUPÃO E ANCA), e triplicatas por couro, sendo possível a média geral dos valores medidos nas variáveis de acompanhamento eleitas para descrever a mudança estrutural do colagênio.

Os acabamentos e pré-fundos dados foram aplicados na tira dita ACABAMENTO, e retiradas as amostras como sugerido na intercalação das tiras.

Assim, foram realizados dois tipos de acabamento molhado: um que tinha o objetivo de produzir couros engraxados, de formulação usual, e outra com uma formulação para produção de couros engraxados com hidrofugação.

Nas formulações indicadas a seguir, os produtos no quadro foram classificados conforme seus componentes principais e funcionalidade na formulação. Essas informações foram indicadas pelo fabricante. Os produtos utilizados que compõe as formulações de acabamento molhado sugerida para o trabalho são de fabricação da TFL, empresa parceira neste projeto. Na tabela 3.1, estão listados os produtos por seu nome comercial e seu princípio químico, conforme folha de dados dos produtos do catálogo da TFL, consultado.

**Tabela 3.1:** Produtos aplicados nas formulações de engraxe e hidrofugação – acabamento molhado

| PRODUTO          | Funcionalidade/Composição                          |
|------------------|--|
| CHROMOPOL SG     | Óleos sulfatados e sulfonados                      |
| CORIPOL EF       | Éster aniônico (ag. engraxante)                    |
| SELLASOL TN Liq. | Dispersante aniônico (aux. tingimento)             |
| SELLASOL FT      | Recurtente Natural                                 |
| SELLASOL BR-SF   | Neutralizador aniônico                             |
| SELLATAN FL Liq. | Ácido sulfônico (ag. recurtimento)                 |
| MAGNOPAL RHN     | Recurtente polímero acrílico aniônico              |
| TANNESCO HN Liq. | Recurtente a base de cromo aniônico                |
| CORIPOL SG       | Óleo sulfitado                                     |
| CORIPOL SL       | Emulsão de óleos naturais e sintéticos             |
| INVADERM LU      | Graxa etoxilada amino sulfatada (aux. tingimento)  |
| DRYWALK IN       | Emulsão de óleos sintéticos sulfitados e polímeros |

Na tabela 3.2 está a formulação, executada para o **recurtimento e engraxe**:

**Tabela 3.2:** Formulação do couro recurtido e engraxado

| PROCESSO                 | %       | PRODUTOS                           | Rodar    | pH, °Bé, Corte ou Observação |
|--------------------------|---------|------------------------------------|----------|------------------------------|
|                          | 200,00% | Água 40 °C                         |          |                              |
|                          | 0,20%   | Ácido oxálico (1 : 5)              | 00:20 hs | pH=3,37                      |
| ESCORRER BEM             |         |                                    |          |                              |
| TEMPERATURA FULÃO 35°C   | 100,00% | Água a 40°C                        |          |                              |
|                          | 2,00%   | CHROMOPOL SG                       |          |                              |
|                          | 2,00%   | Cromosal B                         |          |                              |
|                          | 3,00%   | TANNESCO HN                        | 00:20 hs |                              |
|                          | 1,00%   | Formiato de Sódio                  | 00:40 hs | pH=3,56                      |
| LAVAR / ESCORRER / LAVAR |         |                                    |          |                              |
|                          | 100,00% | Água 40 °C                         |          |                              |
|                          | 2,00%   | Formiato de Sódio                  |          |                              |
|                          | 3,00%   | SELLASOL SF                        | 03:00 hs | pH= 5,07 corte=OK            |
| LAVAR / ESCORRER / LAVAR |         |                                    |          |                              |
|                          | 20,00%  | Água Ambiente                      |          |                              |
|                          | 6,00%   | CORIPOL EF                         | 00:20 hs |                              |
|                          | 3,00%   | SELLASOL TN                        |          |                              |
|                          | 2,00%   | SELLASOL FT                        |          |                              |
|                          | 2,00%   | Mimosa                             |          |                              |
|                          | 3,00%   | BORDÔ S.SO. RVN (pigmento/corante) | 01:00 hs | corte=OK                     |
|                          | 4,00%   | MAGNOPAL RHN                       | 00:30 hs |                              |
|                          | 4,00%   | SELLATAN FL                        | 00:20 hs |                              |
|                          | 150,00% | Água 60 °C                         |          |                              |
|                          | 14,00%  | CORIPOL EF                         | 01:00 hs |                              |
|                          | 1,00%   | Ácido Fórmico (1 : 5)              | 00:20 hs | PH=4,00                      |
|                          | 1,80%   | Ácido Fórmico (1 : 5)              | 00:20 hs | PH:3,45                      |
| ESCORRER                 |         |                                    |          |                              |
|                          | 200,00% | Água 60 °C                         |          |                              |
|                          | 1,00%   | BORDÔ S.SO. RVN (pigmento/corante) | 00:10 hs |                              |
|                          | 0,50%   | Ácido Fórmico (1 : 5)              | 00:15 hs |                              |
| ACAVALETAR / DESCANSAR   |         |                                    |          |                              |
| ESTIRA                   |         |                                    |          |                              |
| TOGLING EXPANSÃO MÉDIA   |         |                                    |          |                              |
| MOLISSA                  |         |                                    |          |                              |

As mesmas observações a respeito dos produtos indicados na formulação para o engraxe são válidas para a formulação de o **recurtimento e hidrofugação**, descrita na tabela 3.3.

**Tabela 3.3:** Formulação do couro recurtido e hidrofugado

| PROCESSO                        | %       | PRODUTOS                               | Rodar    | pH, °Bé, Corte ou Observação |
|---------------------------------|---------|--|----------|------------------------------|
|                                 | 200,00% | Água 40 °C                             |          |                              |
|                                 | 0,30%   | Ácido Fórmico (1 : 5)                  | 00:20 hs | pH:3,39                      |
| <b>ESCORRER BEM</b>             |         |  |          |                              |
|                                 | 100,00% | Água a 40°C                            |          |                              |
|                                 | 3,00%   | <b>CORIPOL SG</b>                      | 00:20 hs |                              |
|                                 | 2,00%   | Cromosal B                             |          |                              |
|                                 | 3,00%   | <b>TANESCO HN</b>                      | 00:40 hs |                              |
|                                 | 3,00%   | Formiato de Sódio                      |          |                              |
|                                 | 3,50%   | <b>SELLASOL SF</b>                     | 02:00 hs | pH= 4,63 corte=OK            |
| <b>LAVAR / ESCORRER / LAVAR</b> |         |  |          |                              |
|                                 | 30,00%  | Água Ambiente (30°C)                   |          |                              |
|                                 | 3,00%   | <b>MAGNOPAL RHN</b>                    | 00:30 hs |                              |
|                                 | 2,00%   | <b>SELLASOL FT</b>                     |          |                              |
|                                 | 2,00%   | <b>SELLASOL TN</b>                     |          |                              |
|                                 | 3,00%   | Mimosa                                 |          |                              |
|                                 | 4,00%   | Tara                                   |          |                              |
|                                 | 1,00%   | <b>INVADERM LU</b>                     |          |                              |
|                                 | 3,00%   | <b>AZUL S.SO. L (pigmento/corante)</b> | 01:00 hs | corte=OK                     |
|                                 | 4,00%   | <b>SELLATAN FL</b>                     | 00:30 hs | pH=4,25                      |
|                                 | 200,00% | Água 60 °C                             |          |                              |
|                                 | 0,15%   | Fungicida ( 1:10 )                     |          |                              |
|                                 | 10,00%  | <b>DRYWALK IN</b>                      |          |                              |
|                                 | 6,00%   | <b>CORIPOL SL-G</b>                    |          |                              |
|                                 | 2,00%   | <b>MAGNOPAL RHN</b>                    | 01:00 hs |                              |
|                                 | 1,00%   | Ácido Fórmico (1 : 5)                  | 00:20 hs | pH=3,60                      |
|                                 | 1,00%   | Ácido Fórmico (1 : 5)                  | 00:20 hs | pH=3,40                      |
| <b>ESCORRER BEM</b>             |         |  |          |                              |
|                                 | 200,00% | Água 60 °C                             |          |                              |
|                                 | 1,00%   | <b>AZUL S.SO. L (pigmento/corante)</b> | 00:15 hs |                              |
|                                 | 1,00%   | Ácido Fórmico                          | 00:20 hs | pH=3,13                      |
|                                 | 0,50%   | <b>MAGNOPAL RHN</b>                    | 00:10 hs |                              |
|                                 | 1,50%   | <b>SELLATAN KL</b>                     | 00:30 hs | pH=3,20                      |
| <b>LAVAR / ESCORRER / LAVAR</b> |         |  |          |                              |
|                                 |         |  |          |                              |
| <b>ACAVALETAR / DESCANSAR</b>   |         |  |          |                              |
| <b>ESTIRA</b>                   |         |  |          |                              |
| <b>TOGLING</b>                  |         |  |          |                              |
| <b>MOLISSA</b>                  |         |  |          |                              |

Para o acabamento, foi seguida a mesma formulação para as formulações de engraxe e hidrofugação. A formulação está descrita a seguir e os produtos aplicados são de fabricação da TFL, onde seu descritivo e funcionalidade estão descritos na tabela 3.4:

**Tabela 3.4:** Formulação para acabamento dos couros engraxados e engraxados com hidrofugação.

| PRODUTOS            | Funcionalidade/Composição Química  | 1 - Pré-fundo | 2 - Fundo | 3 - Top acabamento |
|---------------------|--|---------------|-----------|--------------------|
| RODA CARE           | Emulsão de polímeros policrílicos e poliuretanos - pré-fundo             | 900           |           |                    |
| MIX PIGMENTO        | Pigmento   | 100           | 150       |                    |
| RODA BASE AF        | Emulsão de poliuretano - fundo   |               | 400       |                    |
| RODA FUNDO JB       | Emulsão de óleos, ceras e ligantes naturais e sintéticos                 |               | 450       |                    |
| RODA FIX 2712       | Solução aquosa de poliuretano - top                                      |               |           | 970                |
| RODA FEEL S 2075 BR | Emulsão de silicone - agente de modificador de toque                     |               |           | 15                 |
| RODA LINK A         | Emulsão de poliisocianato - Agente ligante de poliuretano e poliacrílico |               |           | 15                 |

Todos os produtos acrescentados no acabamento final foram pesados em gramas e aplicados nas quantidades conforme a indicação dos processos na tabela 3.5.

**Tabela 3.5:** Processos de aplicação das formulações de acabamento.

| PROCESSOS                 | Aplicações  |
|---------------------------|---|
| <b>1 - Pré fundo</b>      | Aplicar a mistura desta etapa 1x com rolo G21M com esta regulagem de aplicação (3g/ft <sup>2</sup> )  |
| <b>2 - Fundo</b>          | Aplicar a mistura desta etapa 2x com pistola com esta regulagem de aplicação (3g/ft <sup>2</sup> )  |
| <b>3 - Top acabamento</b> | Aplicar a mistura desta etapa 1x com pistola com esta regulagem de aplicação (3g/ft <sup>2</sup> )<br>Bater 12 horas<br>Aplicar vácuo a seco em temperatura de 90°C por 20" |

### 3.2 Métodos analíticos e físicos

Para caracterizações químicas, medições de propriedades físicas e mecânicas foram aplicadas os seguintes métodos para os experimentos, conforme esquema de amostragem já citado, por regiões do couro:

#### 3.2.1 Teor de Matéria Volátil (umidade):

A metodologia empregada na realização das análises de teor de umidade foi desenvolvida a partir da ABNT NBR 11029 – Determinação do Teor de Matéria Volátil (2001). Esta norma, desenvolvida para amostras de couro, faz uma aproximação do teor de umidade através da matéria volátil que é a massa evaporada a 102±2° C até massa constante.

Este método não determina o valor exato de umidade, uma vez que outras substâncias podem ser volatilizadas e gorduras podem ser oxidadas a esta temperatura. O valor encontrado através desta análise deve ser chamado de umidade mais matéria volátil a 102°C, sendo este um conceito mais apropriado a análise.

Apesar de ser uma aproximação, este método é o mais comumente empregado para determinação do teor de água presente, tendo em vista que a temperatura do teste pouco volatiliza outros componentes do couro analisado.

### **3.2.2 Teor de cinzas:**

Este método é utilizado para a determinação da quantidade de matéria inorgânica não volátil em couro, a qual está na forma de sais ou óxidos de seus elementos. São pesados entre 1 e 5 g de couro em um cadinho previamente tarado e o mesmo é mantido em uma mufla a 600°C até massa constante ( $\pm 5$  horas). Após o resfriamento, o material é pesado novamente e a quantidade de cinza é calculada. A norma seguida foi a ASTM D 2617-96 - *Standard Test Method for Total Ash in Leather* (2001).

### **3.2.3 Determinação de cromo total:**

A determinação de cromo total foi realizada para a verificação da uniformidade do lote de *wet-blue* utilizado neste experimento. A partir das cinzas obtidas, procede-se à digestão ácida das mesmas. Desta solução, todo cromo na amostra é oxidado a  $\text{Cr}^{+6}$  e titulado com tiosulfato de sódio 0,1 N até reduzir a  $\text{Cr}^{+3}$ , conforme a método A da norma NBR 11054 da ABNT.

### **3.2.4 Teor de substâncias extraíveis (gorduras totais):**

O procedimento analítico para a determinação do teor de extraíveis (material graxo) nos couros seguiu as normas ABNT NBR 11030 - Determinação de substâncias extraíveis em diclorometano (1997). As principais adaptações realizadas na metodologia utilizada baseiam-se no emprego de um equipamento extrator TE-044, da marca TECNAL, o qual faz a extração de forma contínua, diferentemente da norma que sugere o emprego de extrator tipo Soxhlet.

### **3.2.5 Resistência à passagem de água – método Maeser:**

A norma de referência é a ASTM D2099-91. Neste método são testados dois corpos-de-prova (10,1 x 10,1 cm) – um paralelo e um perpendicular ao fio do lombo. As amostras são

flexionadas em reservatório contendo água deionizada até que ocorra a passagem de água, então se determina o percentual de absorção.

### **3.2.6 Determinação da ruptura e da distensão da flor – Lastômetro:**

A norma de referência é a ABNT NBR 11669, onde são testados três corpos-de-prova (formato circular – diâmetro interno 44,5mm). As amostras são posicionadas no equipamento e uma esfera é acionada, avançando até a ruptura da flor, então se registra a distensão e a força usada.

Para os testes preliminares de resistência física e mecânica dos couros semi-acabados obtidos com as formulações citadas, foram preparados os seguintes corpos-de-prova mostrados na figura 3.2, conforme os métodos descritos acima:



**Figura 3.2:** Corpos-de-prova para os testes de resistência à passagem de água de Maeser, e distensão da flor- Lastômetro respectivamente.

### **3.2.7 Determinação da quantidade de água absorvida - Método Kubelka:**

A norma para este experimento foi a ABNT NBR 11126. O método para determinação da quantidade de água absorvida por couros, utilizando-se a aparelhagem de Kubelka. Esta Norma é baseada na IUP 7. O procedimento é baseado na medição do volume absorvido pelo corpo de prova depois de um tempo de imersão em água destilada. O tempo escolhido para este procedimento foi de 2 horas  $\pm$  5 minutos.

### **3.2.8 Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)**

Conforme DETTMER (2008), a microscopia eletrônica de varredura permite a obtenção de informações estruturais e químicas de amostras diversas. Neste trabalho, as imagens de MEV

foram obtidas no equipamento marca JEOL modelo JSM 6060, no Centro de Microscopia Eletrônica na UFRGS (CME/UFRGS).

### **3.2.9 Determinação da porosidade e superfície específica BET:**

Os testes de caracterização como medição da superfície relativa e porosidade BET foram realizados conforme descrito em GUTERRES (2000). Segue descritivo da parte experimental, da execução da análise em si: preparação da amostra com degaseificação a 70°C por cerca de 3 horas até a pressão de equilíbrio de N<sub>2</sub> esteja menor do que 10 mmHg. Determinação da massa de amostra. Determinação do volume morto com hélio e determinação da pressão de saturação com N<sub>2</sub>, sendo possível o cálculo por extrapolação da superfície relativa, tendo em vista a quantidade de nitrogênio adsorvido e seu tamanho molecular e a porosidade da amostra analisada.

As análises e os dados coletados foram conduzidos em equipamento Quantachrome Nova Station A e analisada em software Quantachrome NovaWin2. As análises foram realizadas no Laboratório de Materiais Cerâmicos da UFRGS (LACER/UFRGS).

Todas as amostras foram cortadas e climatizadas por mais de 48 horas em ambiente com T=23±2°C e umidade relativa de 50±5%.

## Capítulo 4

### Resultados e Discussões

Neste capítulo estão os resultados das análises realizadas para avaliação das mudanças das propriedades do couro devido ao tipo de acabamento molhado aplicado e o acabamento final. Foram realizadas avaliações em diferentes regiões do couro para determinadas análises, para que fosse possível avaliar se a região de obtenção da amostra influencia no resultado esperado para a característica observada. Os resultados obtidos serão discutidos por análise das propriedades do couro, conforme proposto no estudo exposto no capítulo 3.

#### 4.1 Método BET – área superficial e volume de gás adsorvido

Duas características principais foram consideradas e medidas nesta análise: área superficial, medida a partir da absorção de  $N_2$  e o seu volume adsorvido.

Por uma questão de otimização das análises realizadas, e para comparação entre as regiões do couro e dos processos de acabamento molhado, foi feita a opção de analisar todas as etapas, em dois couros equivalentes – ou seja, as duplicatas para as etapas do processo, e para avaliação da influência da região, foi avaliado o processo de semi-acabado, em todos os couros, de 1 a 6. Os dados obtidos para a área superficial estão na tabela 4.1 para os couros semi-acabados engraxados e nas tabelas 4.2 para os couros semi-acabados engraxados com hidrofugação. Os gráficos para efeito de comparação estão na seqüência das tabelas, e seus resultados são discutidos logo abaixo da figura.

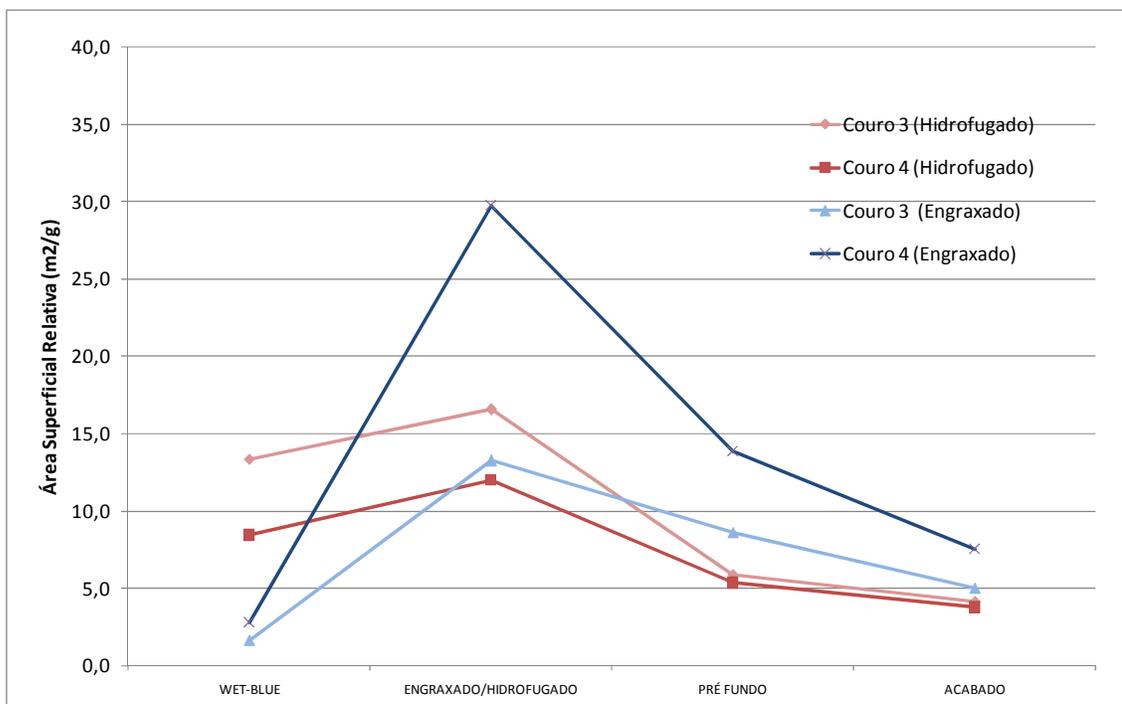
**Tabela 4.1:** Área superficial para couros engraxados e acabados

| Área superficial (m <sup>2</sup> /g) |                 |                   |                   |                  |
|--------------------------------------|-----------------|-------------------|-------------------|------------------|
| Couros                               | Etapas          |                   |                   |                  |
|                                      | WET-BLUE        | Engraxado         | PRÉ FUNDO         | ACABADO          |
| Couro 1                              |                 | 4,2537 (grupão)   |                   |                  |
| Couro 2                              |                 | 10,8399 (grupão)  |                   |                  |
| Couro 3                              | 1,6453 (grupão) | 13,2589 (anca)    | 8,6336 (pescoço)  | 5,0100 (pescoço) |
| Couro 4                              | 2,8134 (grupão) | 29,7447 (anca)    | 13,8767 (pescoço) | 7,5464 (pescoço) |
| Couro 5                              |                 | 28,4216 (pescoço) |                   |                  |
| Couro 6                              |                 | 32,4111 (pescoço) |                   |                  |

**Tabela 4.2:** Área superficial para couros engraxados com hidrofugação e acabados

| Área Superficial (m <sup>2</sup> /g) |                  |                   |                  |                  |
|--------------------------------------|------------------|-------------------|------------------|------------------|
| Couros                               | ETAPAS           |                   |                  |                  |
|                                      | WET-BLUE         | Hidrofugado       | PRÉ FUNDO        | ACABADO          |
| Couro 1                              |                  | 7,7719 (grupão)   |                  |                  |
| Couro 2                              |                  | 5,6316 (grupão)   |                  |                  |
| Couro 3                              | 13,3459 (grupão) | 16,5674 (anca)    | 5,8515 (pescoço) | 4,1710 (pescoço) |
| Couro 4                              | 8,4457 (grupão)  | 12,0175 (anca)    | 5,3593 (pescoço) | 3,7710 (pescoço) |
| Couro 5                              |                  | 5,1117 (pescoço)  |                  |                  |
| Couro 6                              |                  | 11,9188 (pescoço) |                  |                  |

Na figura 4.1, tem-se um gráfico comparativo da hidrofugação e engraxe, e as etapas do processamento do couro.



**Figura 4.1:** Comparação entre as formulações de engraxe e hidrofugação e as etapas do processamento em *wet-blue* (grupão), semi-acabado (anca), pré-fundo (pescoço) e acabado (pescoço) para análise da área superficial obtida pelo método BET

As linhas do gráfico foram colocadas para evidenciar o aumento da área superficial na etapa de semi-acabado e nas etapas seguintes uma diminuição da mesma, tanto no tratamento de engraxe como o de hidrofugação.

Outra observação é que, em couro equivalentes, o engraxe deixa o couro com maior área superficial relativamente à hidrofugação.

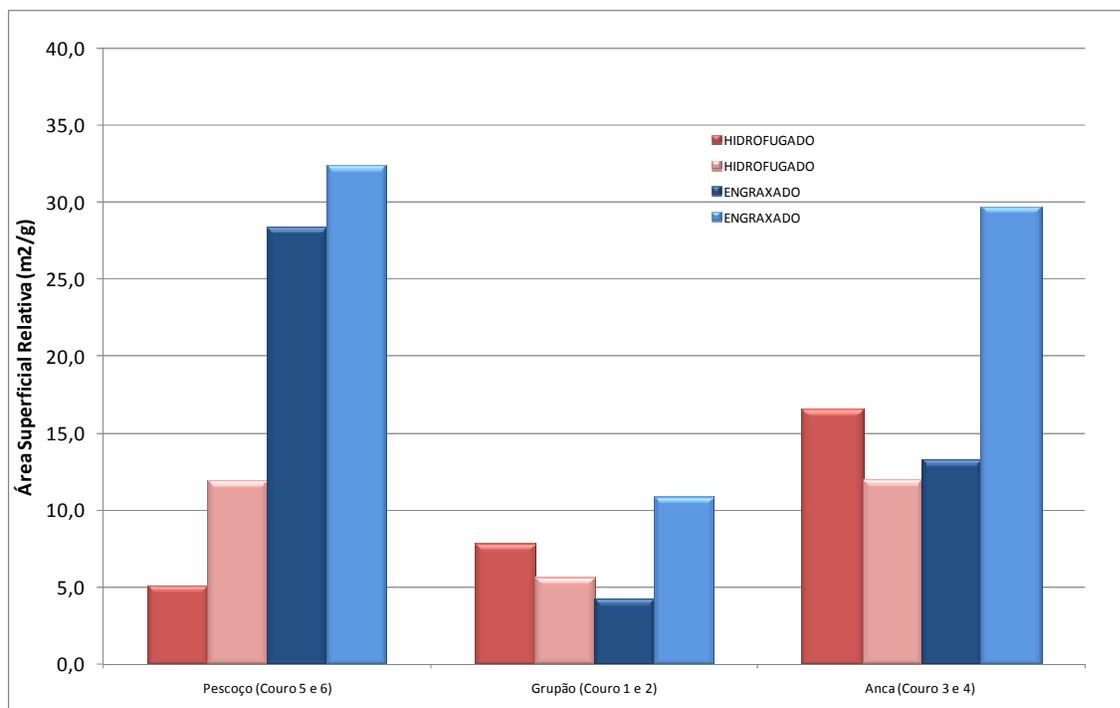
Este método de análise BET tem muitos erros experimentais, que podem levar a uma análise de tendência incorreta (GUTERRES, 2000). Mas, conforme observação do comportamento relativo das amostras analisadas para as mesma regiões citadas nas tabelas e equivalentes tanto para as formulações de engraxe e hidrofugação foi possível constatar que, na medida que há um rearranjo das fibras com o tratamento de engraxe ou hidrofugação, devido ao efeito dos óleos e substâncias aplicadas, e ainda, em função do recurtimento, há um ganho de área superficial em relação ao *wet-blue*.

Por outro lado, pode-se observar que existe uma diminuição desta área, devido ao acabamento final, tendo em vista que os polímeros e “*fillers*” acrescentados na superfície do

couro, acabam por diminuir a área superficial, ocupando assim esses espaços, mesmo sendo apenas na camada mais externa superior a sua aplicação e não sendo evidente as interações destas substâncias de acabamento no atravessamento do couro.

Ainda, conforme observado na figura 4.1, entre as duplicatas, tanto do engraxe quanto da hidrofugação, foi observado comportamento semelhante, o que pode ser indicativo que uma média de valores entre couros submetidos a um mesmo processamento e com as mesmas substâncias é possível, guardando o cuidado de apresentação do desvio da amostra. Como o estudo foi realizado com duplicatas, apenas o efeito comparativo foi apresentado.

Sobre a influência da região de retirada da amostra é de se esperar que algumas regiões do couro obtido sejam mais “vazias” que as outras, em função da mobilidade do animal, perto das pernas (anca) e perto da cabeça (pescoço), onde mais estriamentos e depósitos de gorduras naturais do animal podem ocorrer. Em função disto, foram propostas as análises por região do couro. Na figura 4.2, estão dispostos os resultados para comparação das diferentes formulações para obtenção dos couros semi-acabados observados nas suas respectivas regiões.



**Figura 4.2:** Comparação entre as formulações de engraxe e de hidrofugação e as regiões da couro amostrado para análise da área superficial

Conforme visto na figura 4.2, de fato, os couros engraxados com hidrofugação têm menor área superficial quando comparados com o couro engraxado, e também nas regiões, conforme esperado, as amostras retiradas no pescoço e na anca, têm maior área superficial, tanto no engraxe como na hidrofugação, uma vez que a região do grupão tem uma estrutura mais rica e mais densa em fibras, tendência esta confirmada nas duplicatas.

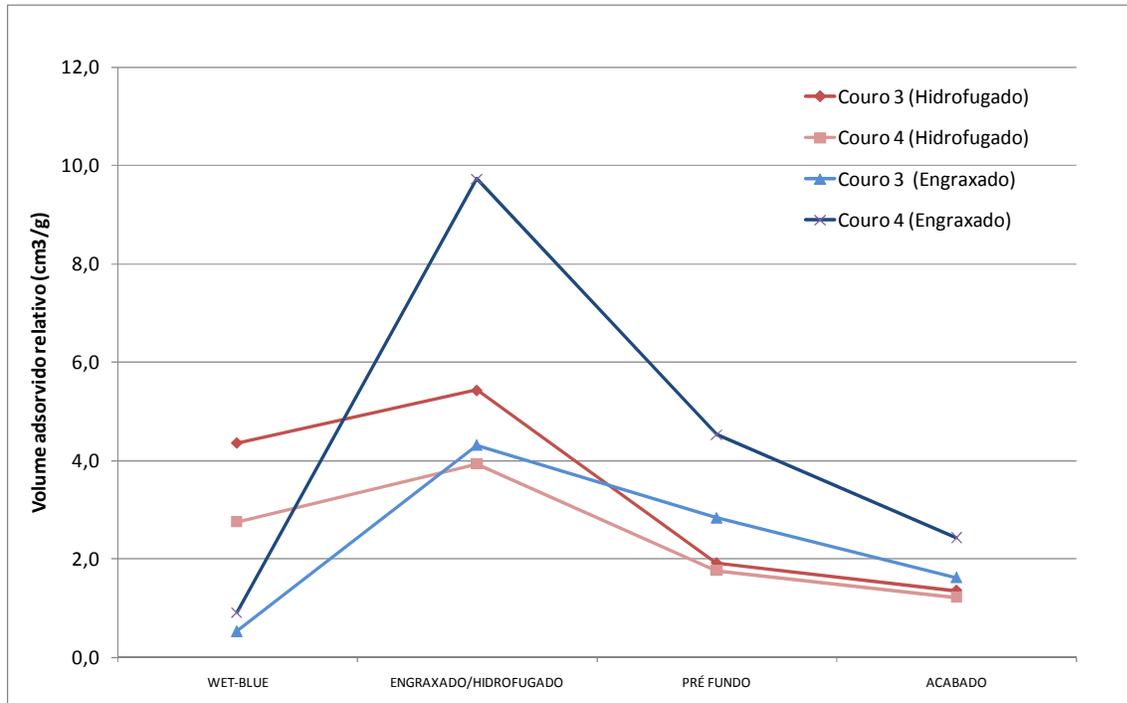
Seguem-se as tabelas de volume de gás N<sub>2</sub> adsorvido e dos gráficos semelhantes àqueles obtidos para área superficial. Note-se que o comportamento é bastante semelhante, e pode ser observada a correlação linear com a área superficial, já que o volume adsorvido proporcional é utilizado para cálculo da área disponível pelo método BET.

**Tabela 4.2:** Volume adsorvido de gás N<sub>2</sub> por couros *wet-blue*, engraxados e acabados

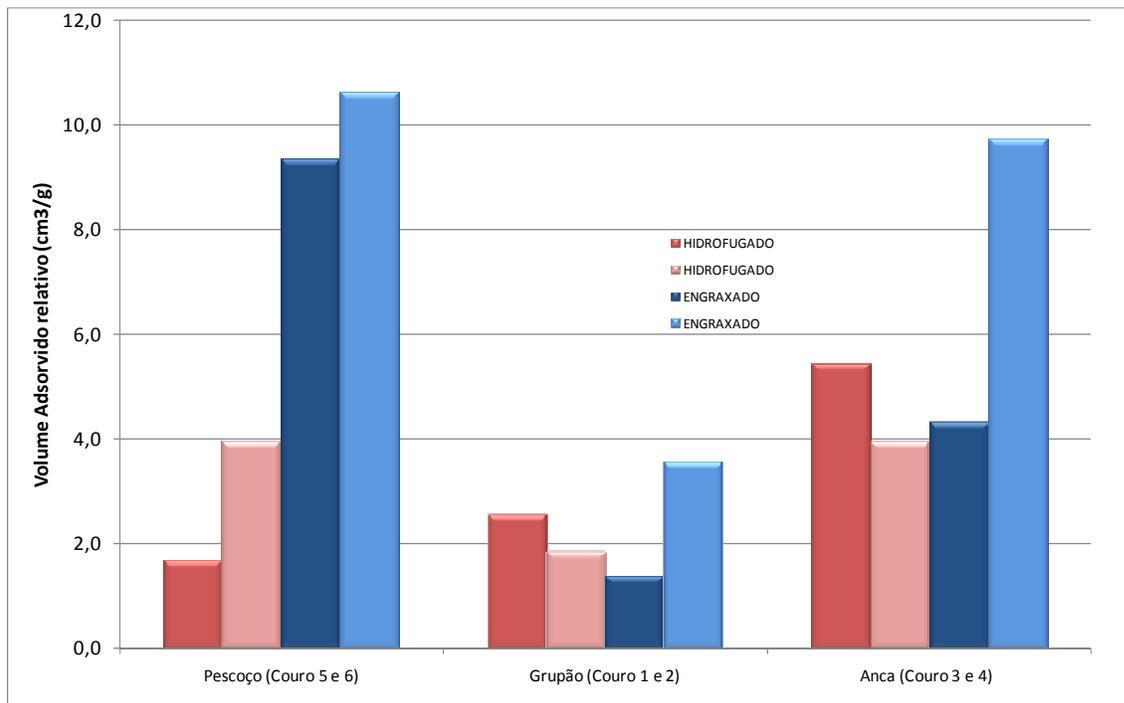
| Volume adsorvido (cm <sup>3</sup> /g) |                 |                   |                  |                  |
|---------------------------------------|-----------------|-------------------|------------------|------------------|
| Couros                                | Etapas          |                   |                  |                  |
|                                       | WET-BLUE        | Engraxado         | PRÉ FUNDO        | ACABADO          |
| Couro 1                               |                 | 1,3894 (grupão)   |                  |                  |
| Couro 2                               |                 | 3,5445 (grupão)   |                  |                  |
| Couro 3                               | 0,5401 (grupão) | 4,3231 (anca)     | 2,8444 (pescoço) | 1,6360 (pescoço) |
| Couro 4                               | 0,9213 (grupão) | 9,7263 (anca)     | 4,5313 (pescoço) | 2,4417 (pescoço) |
| Couro 5                               |                 | 9,3362 (pescoço)  |                  |                  |
| Couro 6                               |                 | 10,6148 (pescoço) |                  |                  |

**Tabela 4.3:** Volume adsorvido de gás N<sub>2</sub> por couros *wet-blue*, engraxados com hidrofugação e acabados

| Volume adsorvido (cm <sup>3</sup> /g) |                 |                  |                  |                  |
|---------------------------------------|-----------------|------------------|------------------|------------------|
| Couros                                | Etapas          |                  |                  |                  |
|                                       | WET-BLUE        | Hidrofugado      | PRÉ FUNDO        | ACABADO          |
| Couro 1                               |                 | 2,5447 (grupão)  |                  |                  |
| Couro 2                               |                 | 1,8400 (grupão)  |                  |                  |
| Couro 3                               | 4,3653 (grupão) | 5,4339 (anca)    | 1,9241 (pescoço) | 1,3655 (pescoço) |
| Couro 4                               | 2,7557 (grupão) | 3,9291 (anca)    | 1,7650 (pescoço) | 1,2323 (pescoço) |
| Couro 5                               |                 | 1,6835 (pescoço) |                  |                  |
| Couro 6                               |                 | 3,9283 (pescoço) |                  |                  |



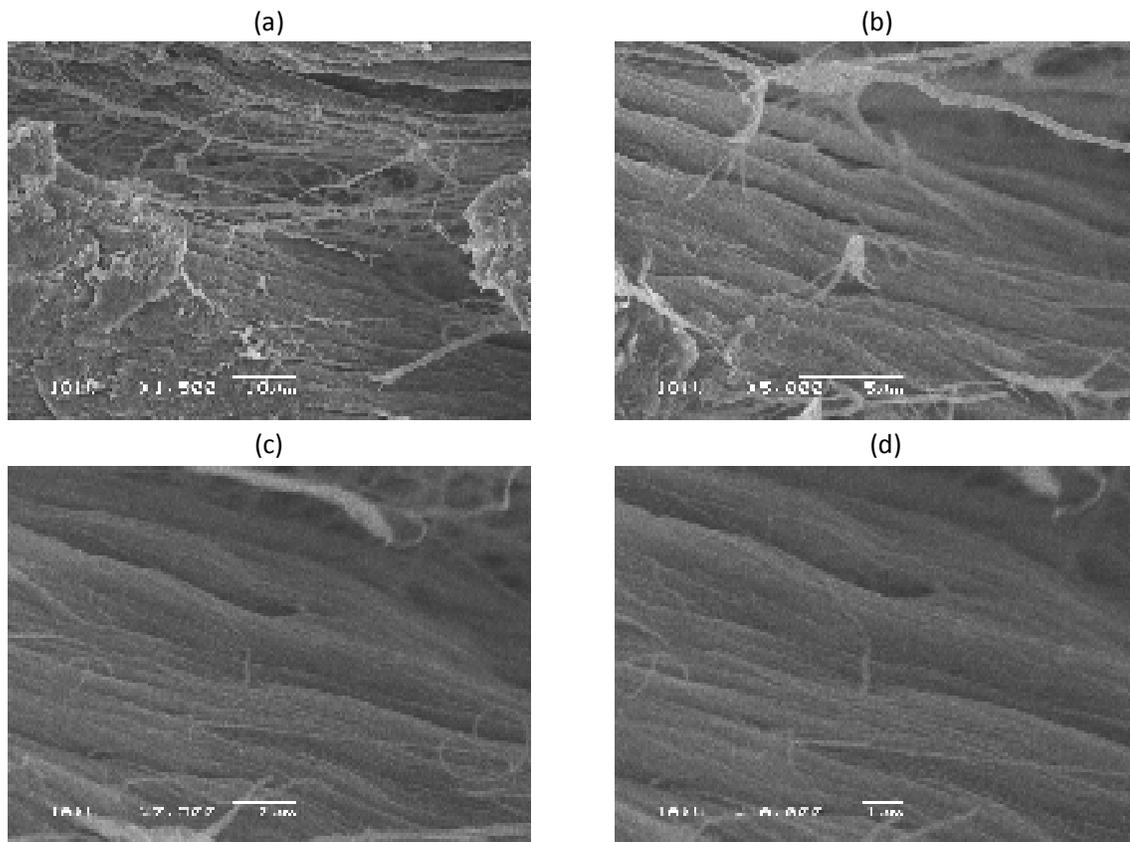
**Figura 4.3:** Comparação entre as formulações de engraxe e hidrofugação e as etapas do processamento para volume de gás N<sub>2</sub> adsorvido obtido pelo método BET



**Figura 4.4:** Comparação entre as formulações de engraxe e de hidrofugação e as regiões da couro amostrado para análise do volume de gás adsorvido

#### 4.2 Microscopia Eletrônica de Varredura – MEV

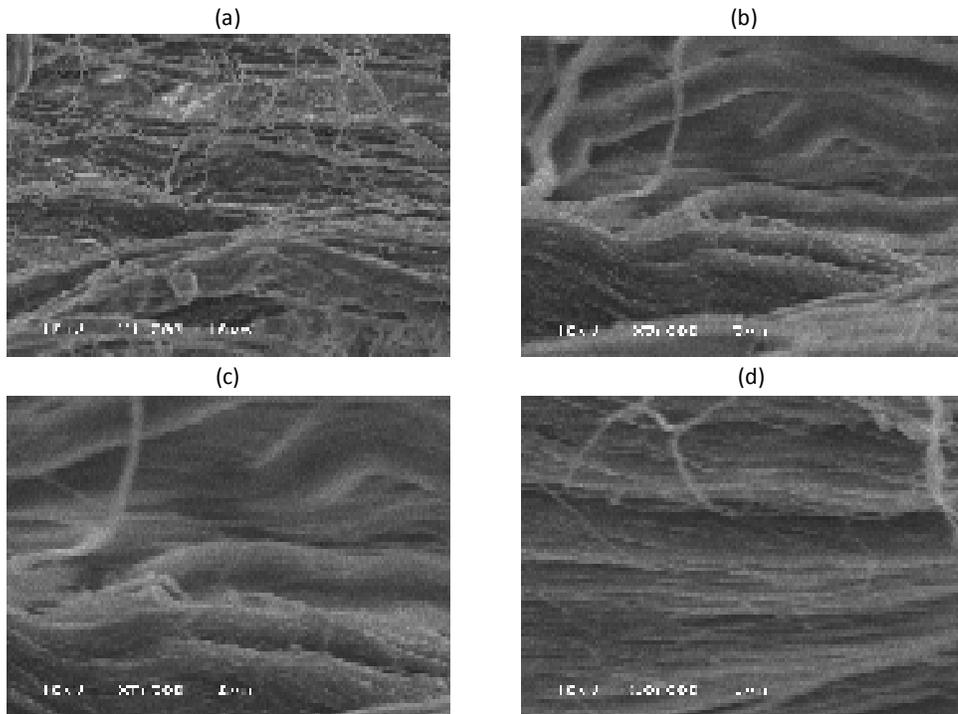
Para as análises de microscopia eletrônica foram obtidos os conjuntos de várias imagens em diferentes aumentos. Para que fosse possível a comparação, tanto das etapas de processamento, como das regiões do couro, as imagens obtidas foram dispostas com as mesmas magnificações (x1.500, x5.000, x7.500, x10.000). As figuras a seguir são dos couros *wet-blue* de 1 a 6, e semi-acabados de 1 a 6, tanto engraxados com hidrofugação como engraxados.



**Figura 4.5:** Couro 1 em *wet-blue*, região do pescoço (a) aumento de x1.500 (b) aumento de x5.000 (c) aumento de x7.500 e (d) aumento de x10.000

Como em todas as microscopias realizadas, as partes escuras podem ser considerados os vazios entre a rede de fibras. Ainda, lembrando que uma fibra elementar tem aproximadamente 2  $\mu\text{m}$  de diâmetro, sendo composta por um conjunto de 200 a 1000 fibrilas.

Nestes aumentos sugeridos é justamente o que se observa: a fibra elementar e as fibrilas que a compõem, nos aumentos de x7.500 e x10.000.

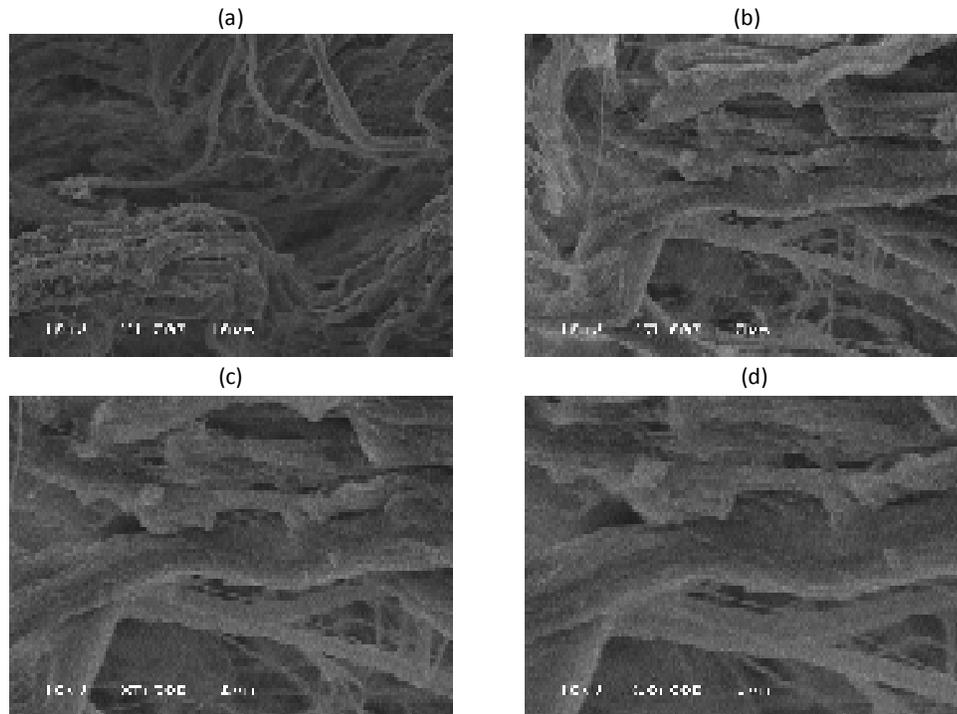


**Figura 4.6:** Couro 2 em *wet-blue*, região do pescoço (a) aumento de x1.500 (b) aumento de x5.000 (c) aumento de x7.500 e (d) aumento de x10.000

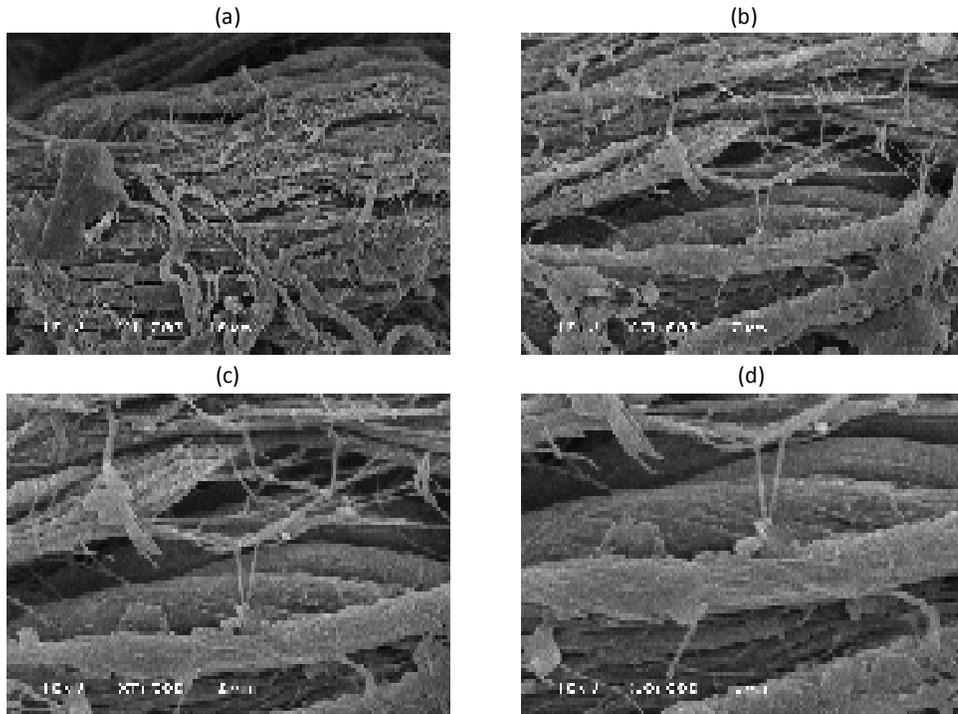
Cabe salientar que é neste nível, das fibrilas e fibra elementar, que se espera a atuação dos engraxantes no couro, lubrificando ou revestindo estes elementos estruturais. Como observado nas duas primeiras figuras, 4.5 e 4.6, existem vazios e certa desordem quanto ao alinhamento das fibras elementares.

Relembrando o resultado de BET, existe área superficial disponível devido à superfície exposta das fibras na rede de fibras do couro *wet-blue*, que está aqui evidenciada na imagem da microscopia, nas figuras 4.5 e 4.6, e a mesma é maior em relação aos couros acabados, pois os mesmos perdem área livre quando recebem o tratamento por aplicação nas camadas externas de polímeros para acabamento que cobre as superfícies expostas (ver APENDICE A). Mas o couro *wet-blue* em si não tem funcionalidade se não receber o acabamento molhado (desacidulação, recurtimento, tingimento e engraxe) e o acabamento final de cobertura e proteção da superfície, os quais agregam as propriedades de toque,

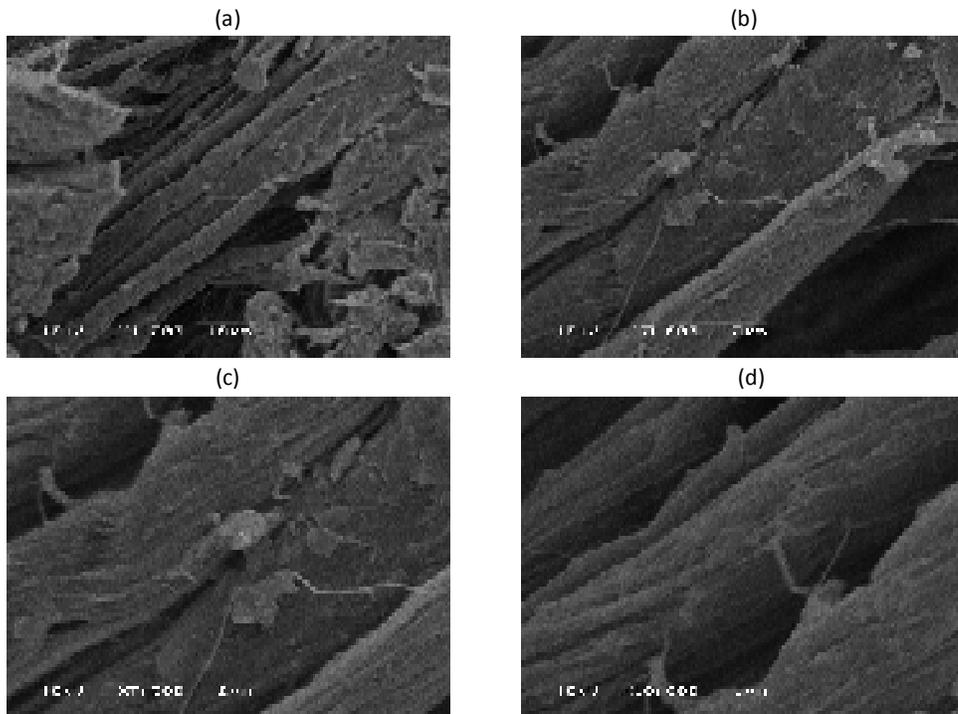
maciez, estéticas de proteção e resistências físico-mecânicas ao couro, conforme seu artigo final de couro.



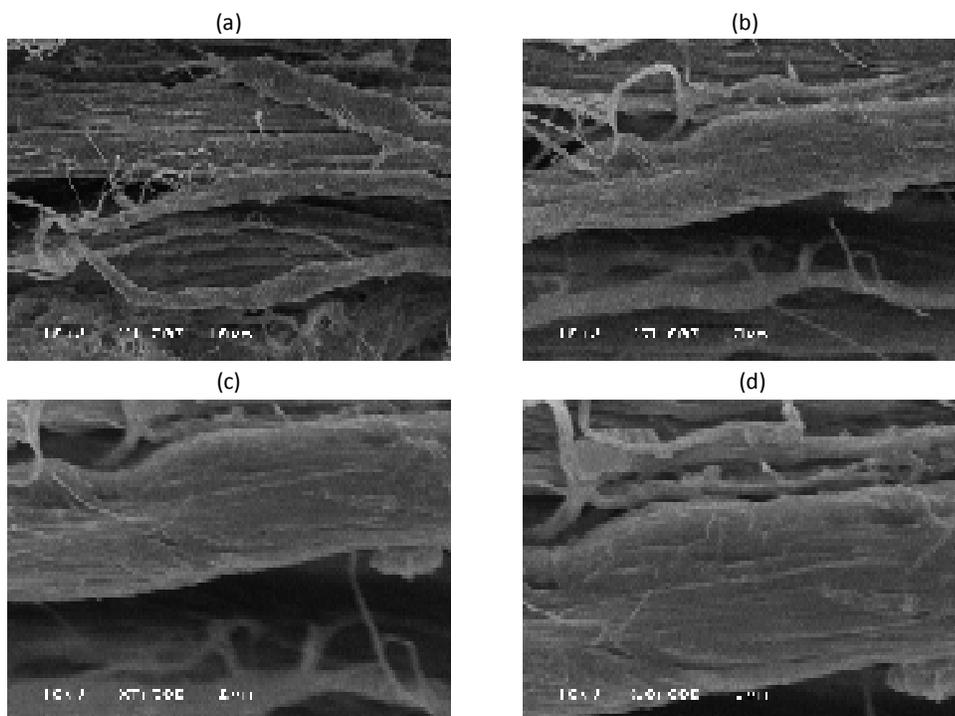
**Figura 4.7:** Couro 3 em *wet-blue*, região do grupão (a) aumento de x1.500 (b) aumento de x5.000 (c) aumento de x7.500 e (d) aumento de x10.000



**Figura 4.8:** Couro 4 em *wet-blue*, região do grupão (a) aumento de x1.500 (b) aumento de x5.000 (c) aumento de x7.500 e (d) aumento de x10.000



**Figura 4.9:** Couro 5 em *wet-blue*, região da anca (a) aumento de x1.500 (b) aumento de x5.000 (c) aumento de x7.500 e (d) aumento de x10.000



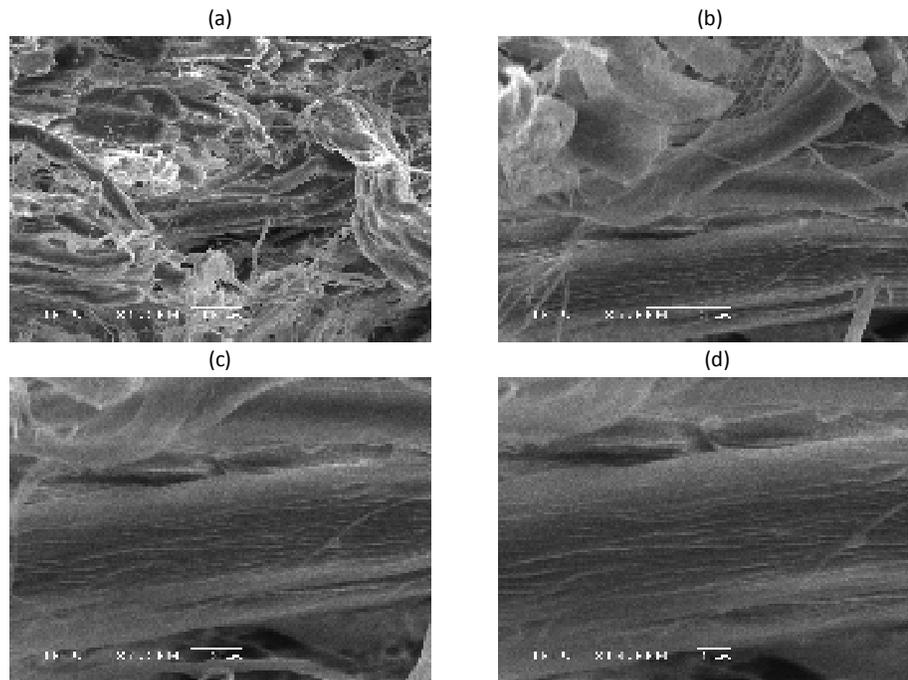
**Figura 4.10:** Couro 6 em *wet-blue*, região da anca (a) aumento de x1.500 (b) aumento de x5.000 (c) aumento de x7.500 e (d) aumento de x10.000

Relativamente aos couros 1 e 2 (região do pescoço), a rede de fibras observada da região do grupão, dos couros 3 e 4 se assemelha em relação à desordem das fibras, e podemos ver que o tamanho do diâmetro é semelhante entre os couros 1 e 2, 5 e 6 (região da anca), e ligeiramente mais alinhado paralelamente do que na região do grupão mais rica em fibras.

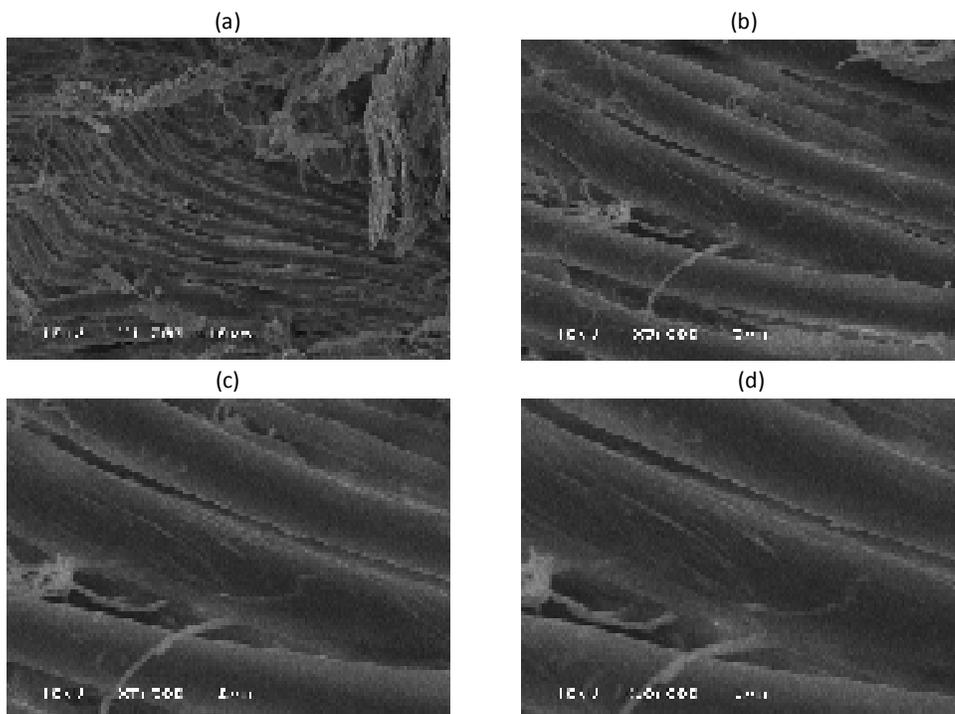
Foram realizadas microscopias dos couros de 1 a 6, nas diferentes regiões, tanto no processo de engraxe como no processo de hidrofugação, e o que se observa, e era esperado, é que em relação ao *wet-blue* fossem observadas diferenças significativas quanto ao diâmetro das fibras e a organização da rede de fibras, com ação dos óleos também internamente entre as fibrilas.

Em comparação aos tipos de couros, engraxados e engraxados com hidrofugação, além da modificação da rede fibras em relação ao *wet-blue*, foram observadas diferenças entre os mesmos. Como o couro hidrofugado, pela característica química das substâncias hidrofugantes, ou seja, graxas de tamanho molecular maior como é característica dos óleos de engraxe aplicados, esperava-se que uma modificação maior em relação aos couros engraxados

fosse observada, como realmente foi possível constatar, conforme as figuras apresentadas a seguir, sendo constatado o mesmo para todas as regiões dos couros obtidos.



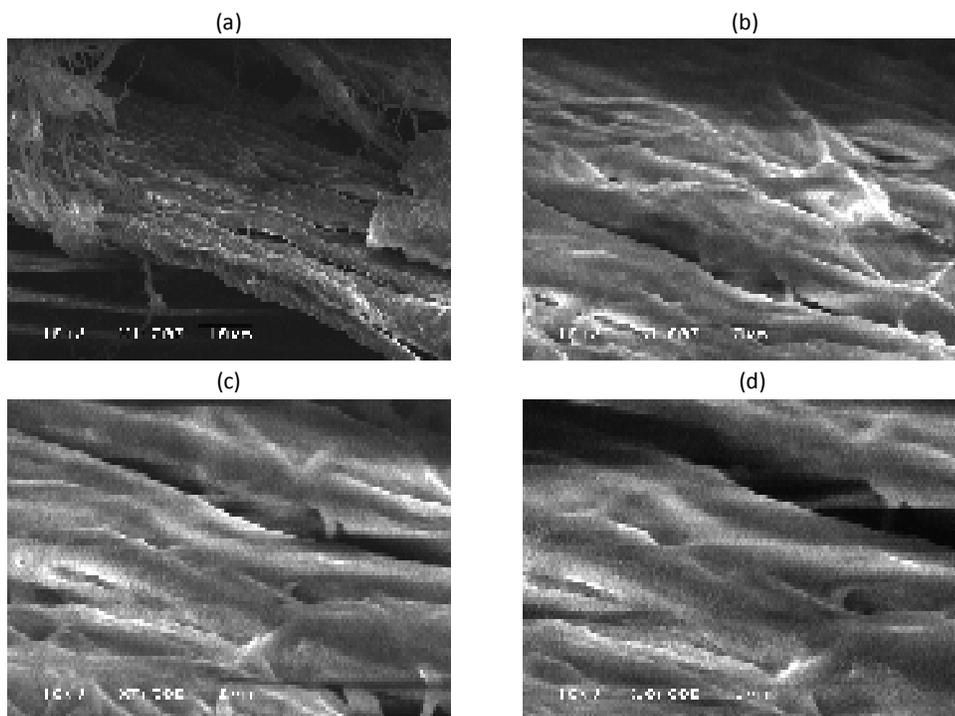
**Figura 4.11:** Couro 1 engraxado, região do grupão (a) aumento de x1.500 (b) aumento de x5.000 (c) aumento de x7.500 e (d) aumento de x10.000



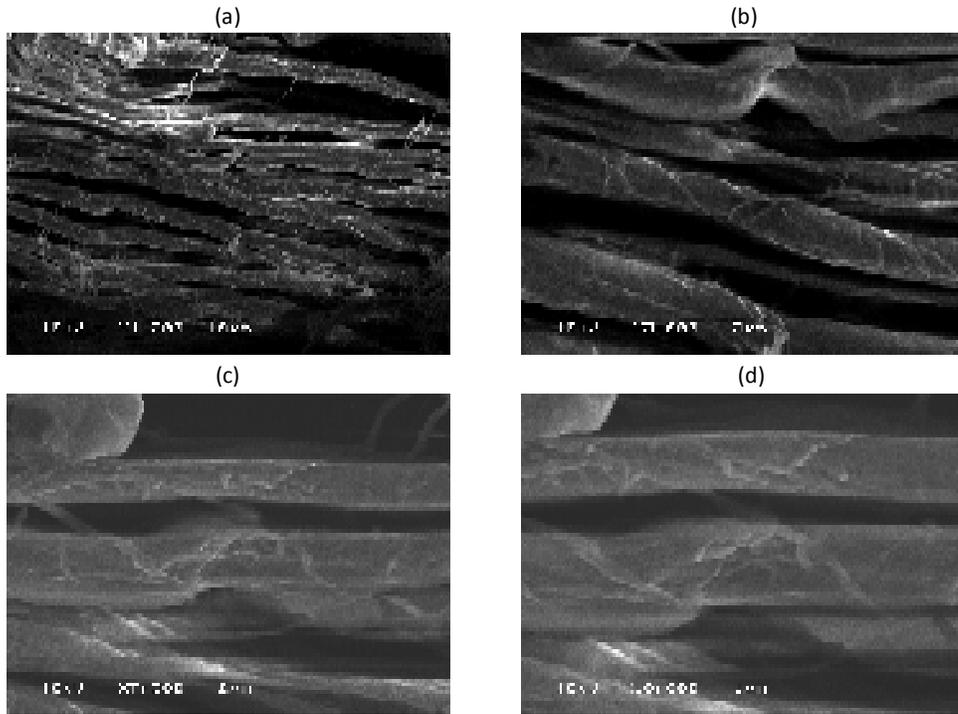
**Figura 4.12:** Couro 2 engraxado, região do grupão (a) aumento de x1.500 (b) aumento de x5.000 (c) aumento de x7.500 e (d) aumento de x10.000

Observa-se que em relação à organização da rede de fibras, a diferença é significativa quando comparada as imagens dos couros (Figuras 4.11 a 4.22) equivalentes em região, em *wet-blue* e ainda, o aumento do diâmetro da fibra elementar, que neste caso recebeu o engraxante no seu interior, aumentando seu diâmetro. Como a rede de fibras está mais organizada, os vazios ficam mais evidentes, sendo esse um dos motivos do aumento da área superficial em relação ao *wet-blue*, conforme observado nas análises de BET.

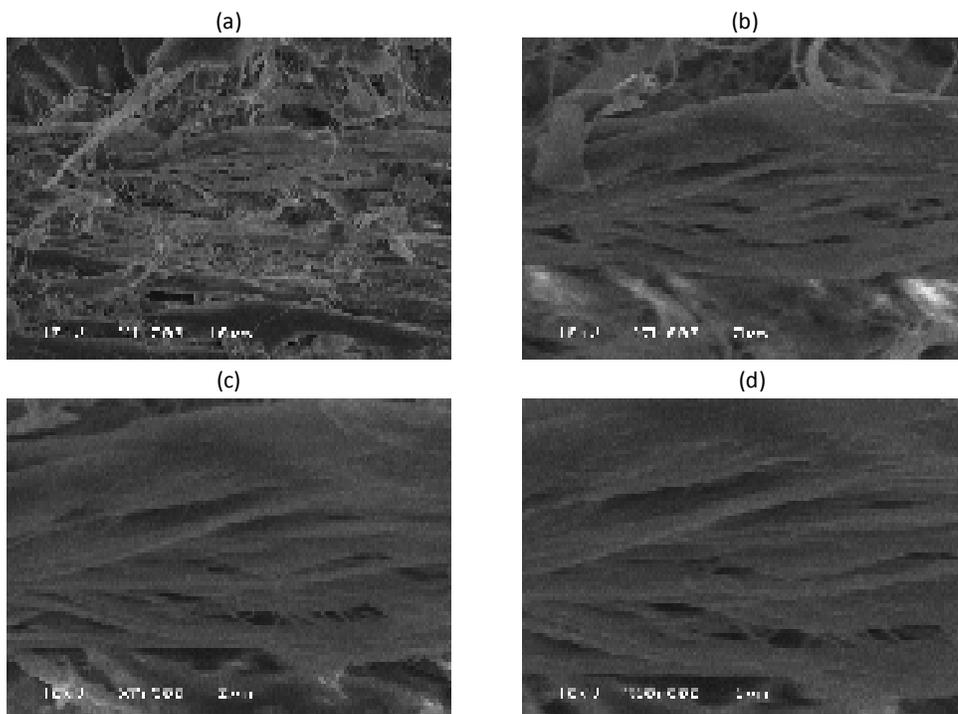
Para o couro hidrofugado tem-se uma modificação na estrutura quanto à organização das fibras e uma observação importante de que ali as fibras parecem estar “besuntadas”, completamente revestidas de substâncias graxas, tornando menor a área superficial em relação aos couros engraxados. Pode-se constatar que o efeito do engraxe é mais químico, os óleos afastam os elementos estruturais de colagênio (EECs) por interação química, o que ocasiona o isolamento entre eles (fibras e fibrilas) e proporciona a maciez ao couro. Enquanto que na hidrofugação ocorre a deposição e lubrificação dos óleos, o que protege os EECs de posterior interação com a água, além de também conferir maciez.



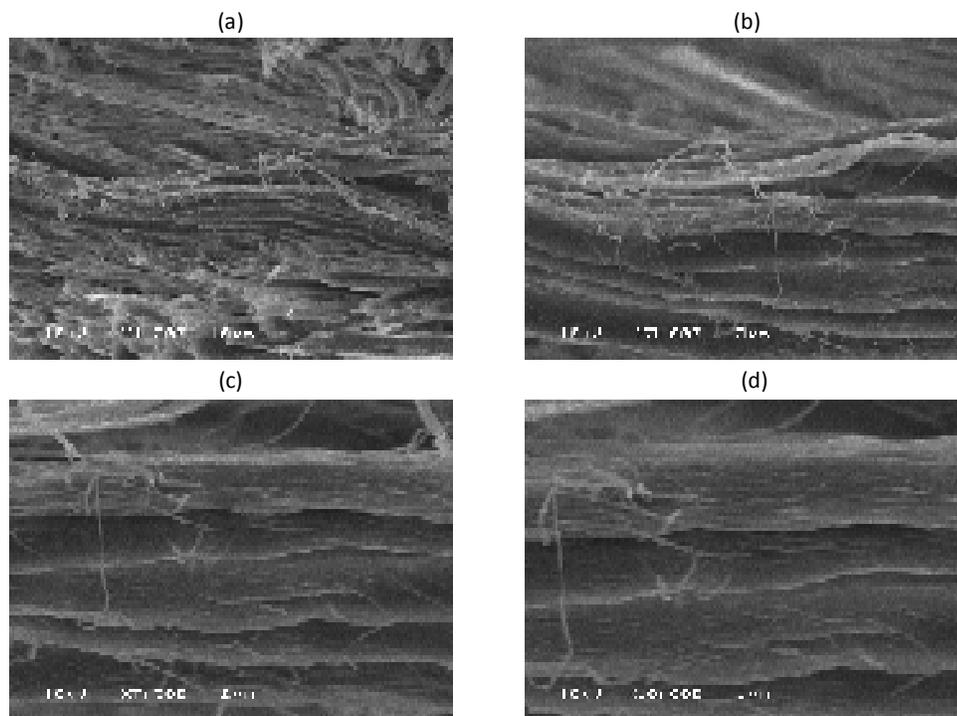
**Figura 4.13:** Couro 1 hidrofugado, região do grupão (a) aumento de x1.500 (b) aumento de x5.000 (c) aumento de x7.500 e (d) aumento de x10.000



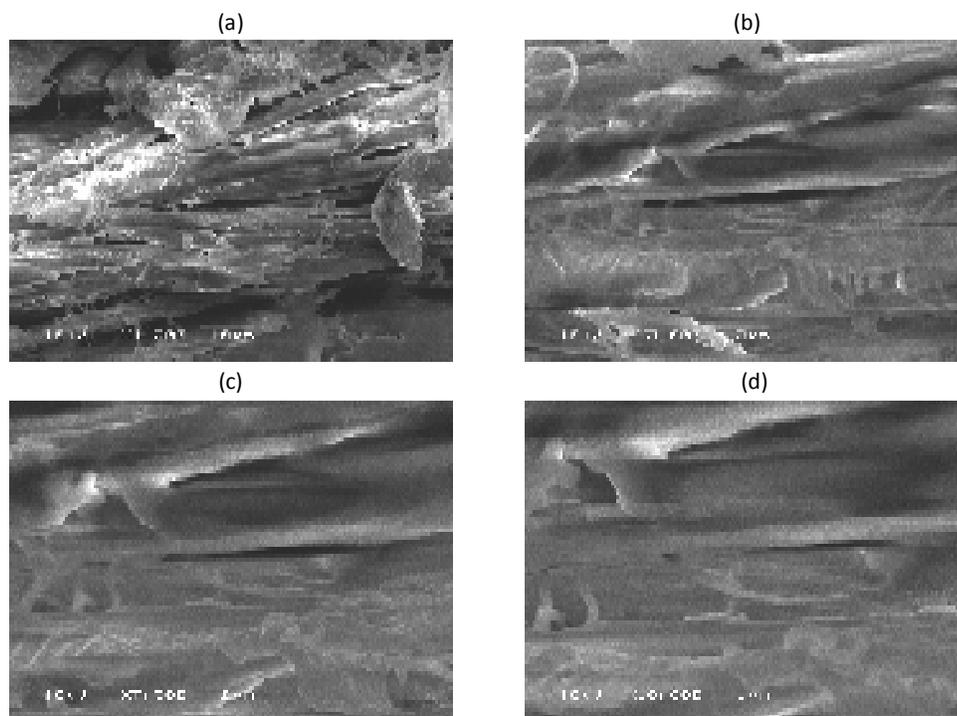
**Figura 4.14:** Couro 2 hidrofugado, região do grupão (a) aumento de x1.500 (b) aumento de x5.000 (c) aumento de x7.500 e (d) aumento de x10.000



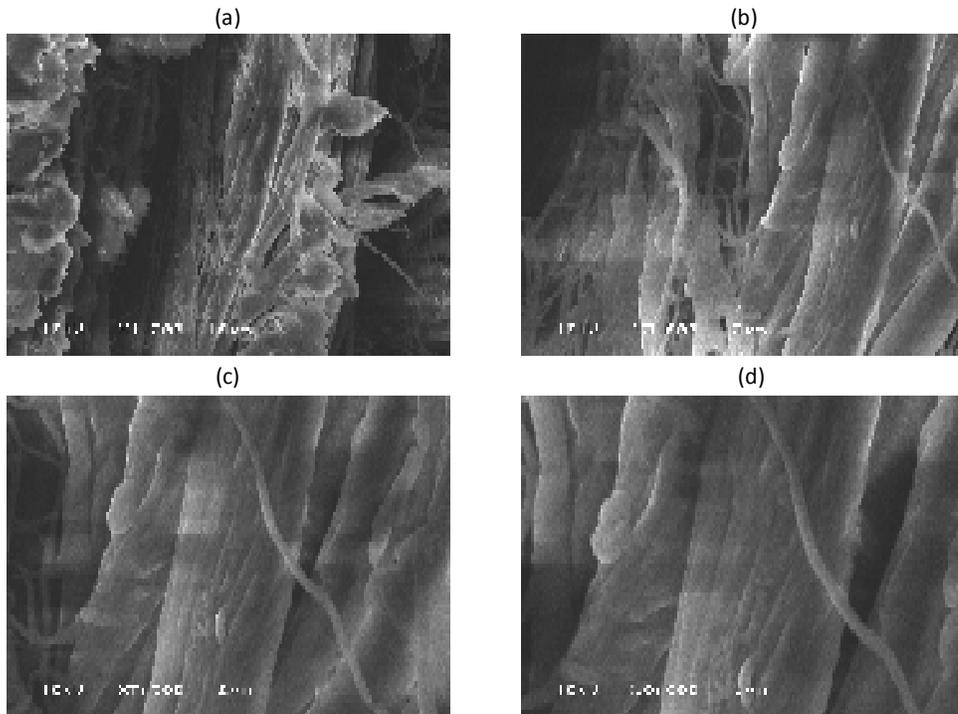
**Figura 4.15:** Couro 3 engraxado, região da anca (a) aumento de x1.500 (b) aumento de x5.000 (c) aumento de x7.500 e (d) aumento de x10.000



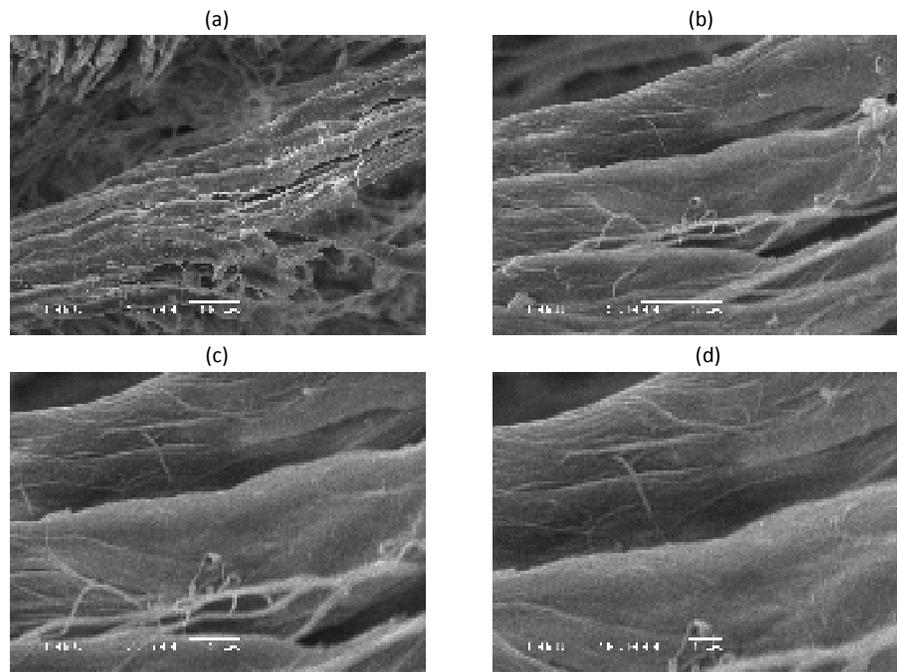
**Figura 4.16:** Couro 4 engraxado, região da anca (a) aumento de x1.500 (b) aumento de x5.000 (c) aumento de x7.500 e (d) aumento de x10.000



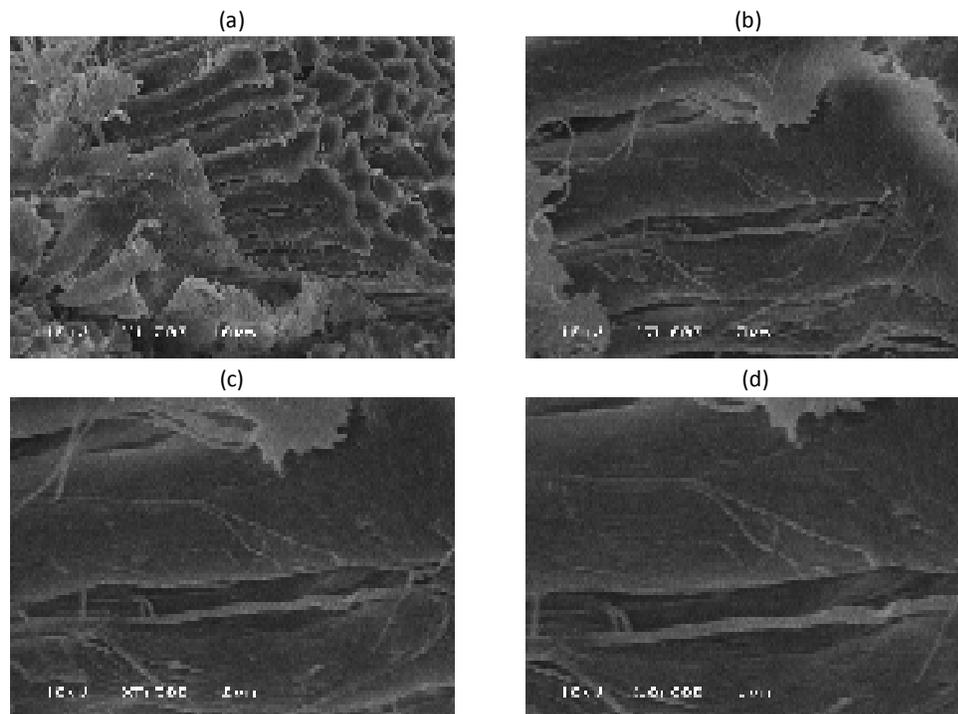
**Figura 4.17:** Couro 3 hidrofugado, região da anca (a) aumento de x1.500 (b) aumento de x5.000 (c) aumento de x7.500 e (d) aumento de x10.000



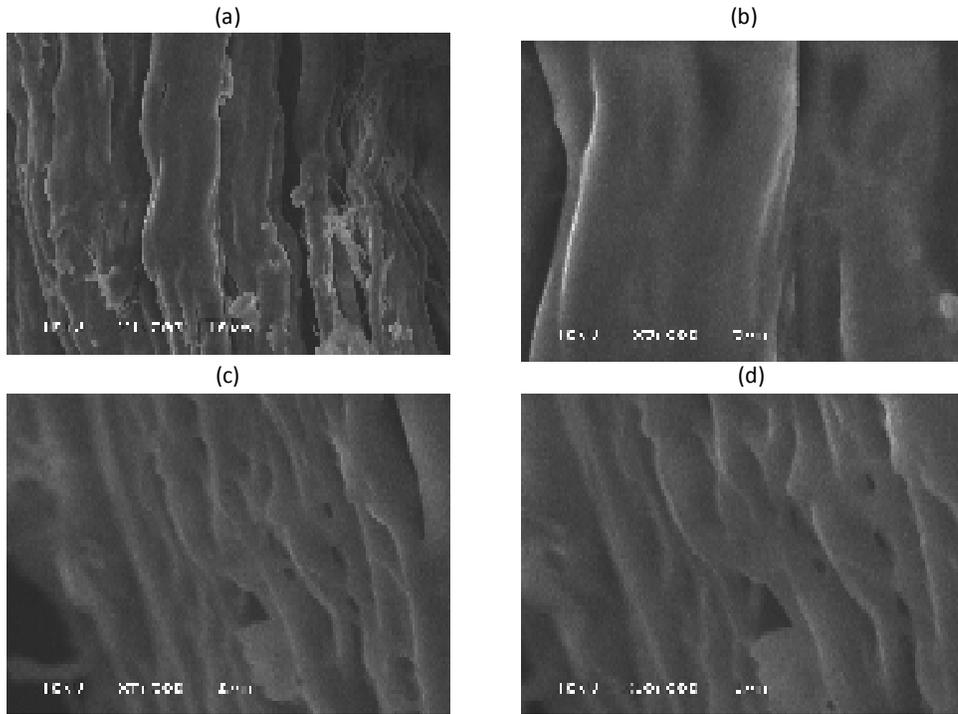
**Figura 4.18:** Couro 4 hidrofugado, região da anca (a) aumento de x1.500 (b) aumento de x5.000 (c) aumento de x7.500 e (d) aumento de x10.000



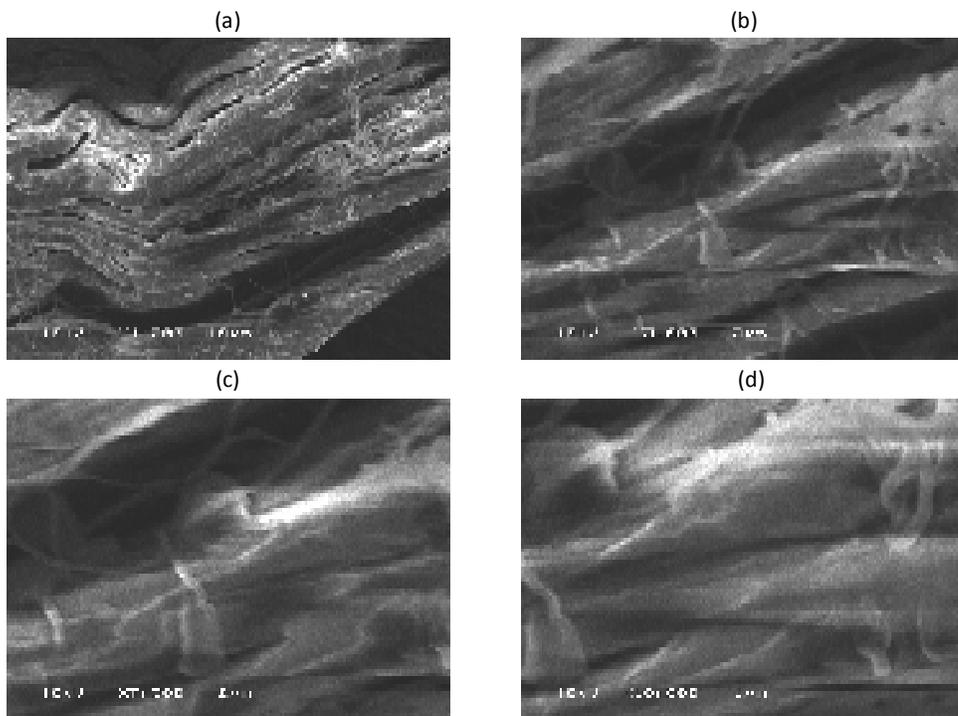
**Figura 4.19:** Couro 5 engraxado, região do pescoço (a) aumento de x1.500 (b) aumento de x5.000 (c) aumento de x7.500 e (d) aumento de x10.000



**Figura 4.20:** Couro 6 engraxado, região do pescoço (a) aumento de x1.500 (b) aumento de x5.000 (c) aumento de x7.500 e (d) aumento de x10.000



**Figura 4.21:** Couro 5 hidrofugado, região do pescoço (a) aumento de x1.500 (b) aumento de x5.000 (c) aumento de x7.500 e (d) aumento de x10.000



**Figura 4.22:** Couro 6 hidrofugado, região do pescoço (a) aumento de x1.500 (b) aumento de x5.000 (c) aumento de x7.500 e (d) aumento de x10.000

### 4.3 Ensaio Mecânico – Lastômetro

O lastômetro é um ensaio físico que mostra a propriedade mecânica de distensão da flor do couro, pela aplicação de força perpendicular a mesma, até o rompimento do corpo de prova, medindo neste momento sua distensão.

**Tabela 4.4:** Valores médios da força aplicada (kgf) para as amostras medidas em todos os couros, nas etapas avaliadas

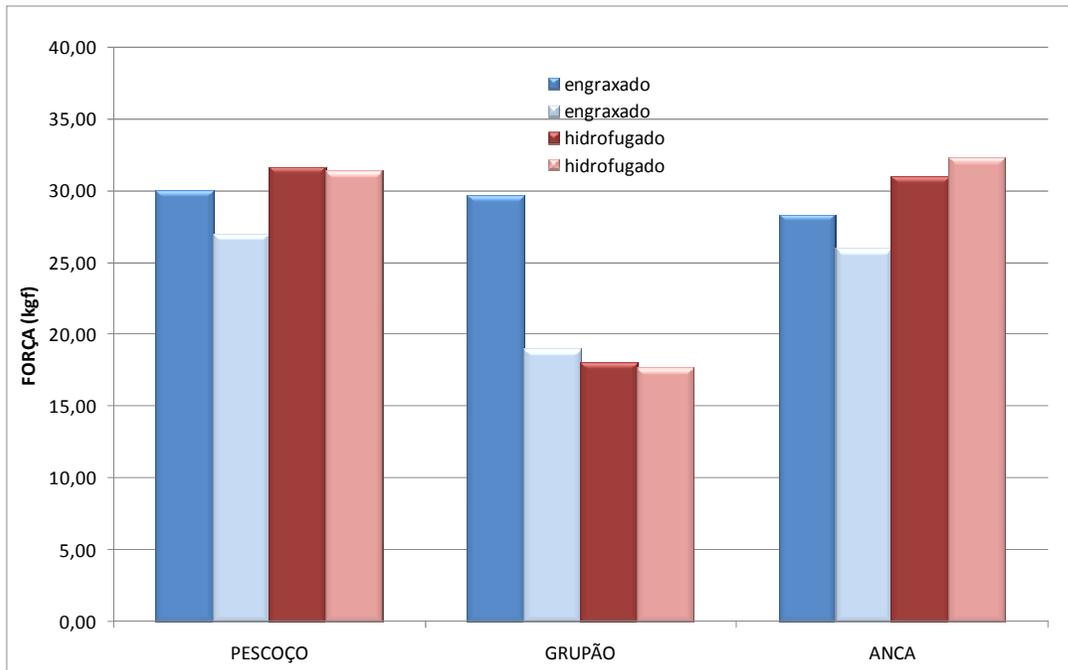
| LASTÔMETRO - FORÇA (kgf) |                          |         |         |         |         |         |
|--------------------------|--------------------------|---------|---------|---------|---------|---------|
| PROCESSO                 | ENGRAXADO                |         |         |         |         |         |
| ETAPA                    | couro 1                  | couro 2 | couro 3 | couro 4 | couro 5 | couro 6 |
| wet-blue                 | 30,00                    | 27,00   | 29,67   | 19,00   | 28,33   | 26,00   |
| semi-acabado             | 24,33                    | 23,00   | 22,33   | 25,00   | 24,67   | 30,00   |
| acabado (E)              | 36,67                    | 28,33   | 26,33   | 25,33   | 24,67   | 26,67   |
| PROCESSO                 | ENGRAXE COM HIDROFUGAÇÃO |         |         |         |         |         |
| ETAPA                    | couro 1                  | couro 2 | couro 3 | couro 4 | couro 5 | couro 6 |
| wet-blue                 | 31,67                    | 31,33   | 18,00   | 17,67   | 31,00   | 32,33   |
| semi-acabado             | 20,67                    | 23,00   | 15,00   | 24,00   | 34,33   | 22,67   |
| acabado (E)              | 28,00                    | 27,67   | 27,33   | 28,00   | 21,00   | 31,33   |

**Tabela 4.5:** Valores médios da distensão (mm) para as amostras medidas em todos os couros, nas etapas avaliadas

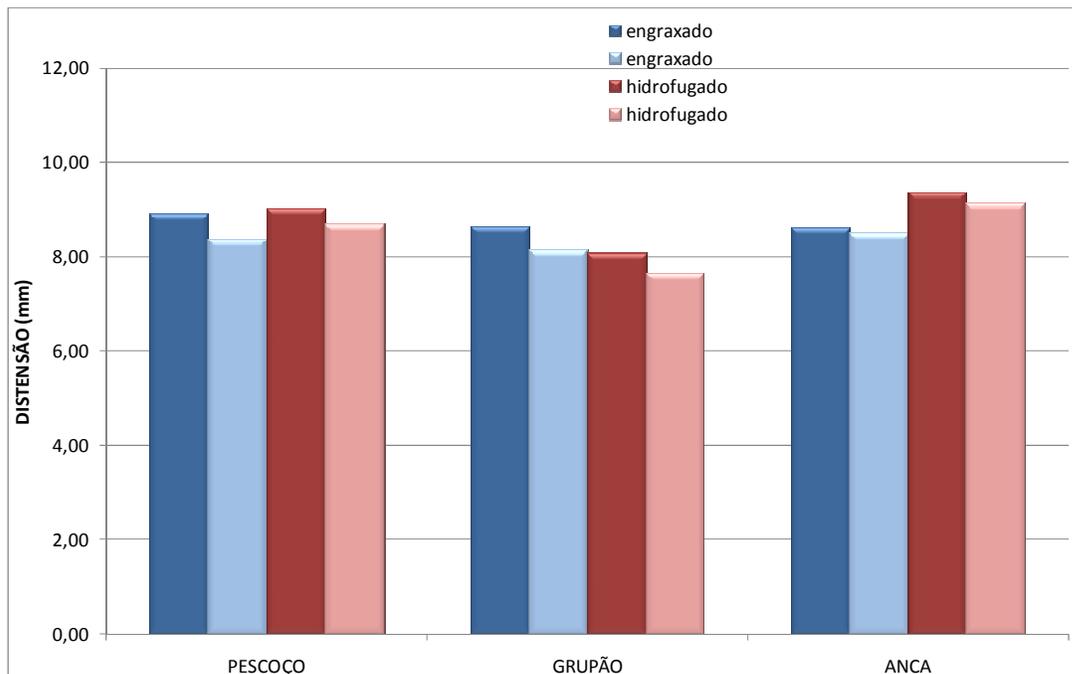
| LASTÔMETRO - DISTENSÃO DA FLOR (mm) |                          |         |         |         |         |         |
|-------------------------------------|--------------------------|---------|---------|---------|---------|---------|
| PROCESSO                            | ENGRAXADO                |         |         |         |         |         |
| ETAPA                               | couro 1                  | couro 2 | couro 3 | couro 4 | couro 5 | couro 6 |
| wet-blue                            | 8,91                     | 8,38    | 8,65    | 8,15    | 8,61    | 8,50    |
| semi-acabado                        | 7,77                     | 7,52    | 7,55    | 7,84    | 7,52    | 8,51    |
| acabado                             | 10,81                    | 9,50    | 9,66    | 9,37    | 9,24    | 9,33    |
| PROCESSO                            | ENGRAXE COM HIDROFUGAÇÃO |         |         |         |         |         |
| ETAPA                               | couro 1                  | couro 2 | couro 3 | couro 4 | couro 5 | couro 6 |
| wet-blue                            | 9,02                     | 8,68    | 8,09    | 7,65    | 9,36    | 9,13    |
| semi-acabado                        | 8,07                     | 7,01    | 6,60    | 7,41    | 7,39    | 7,05    |
| acabado                             | 9,51                     | 9,37    | 9,18    | 8,88    | 8,66    | 10,37   |

Para as regiões do couro, de forma geral, os valores não apresentaram grande diferença quanto à distensão quando comparadas em uma mesma etapa (Figuras 4.23 e 4.24). Em relação à etapa do processo, o *wet-blue*, semi-acabado e acabado, vê-se alguma diferença a menor quanto a região do grupão na força exercida antes do rompimento e também para a

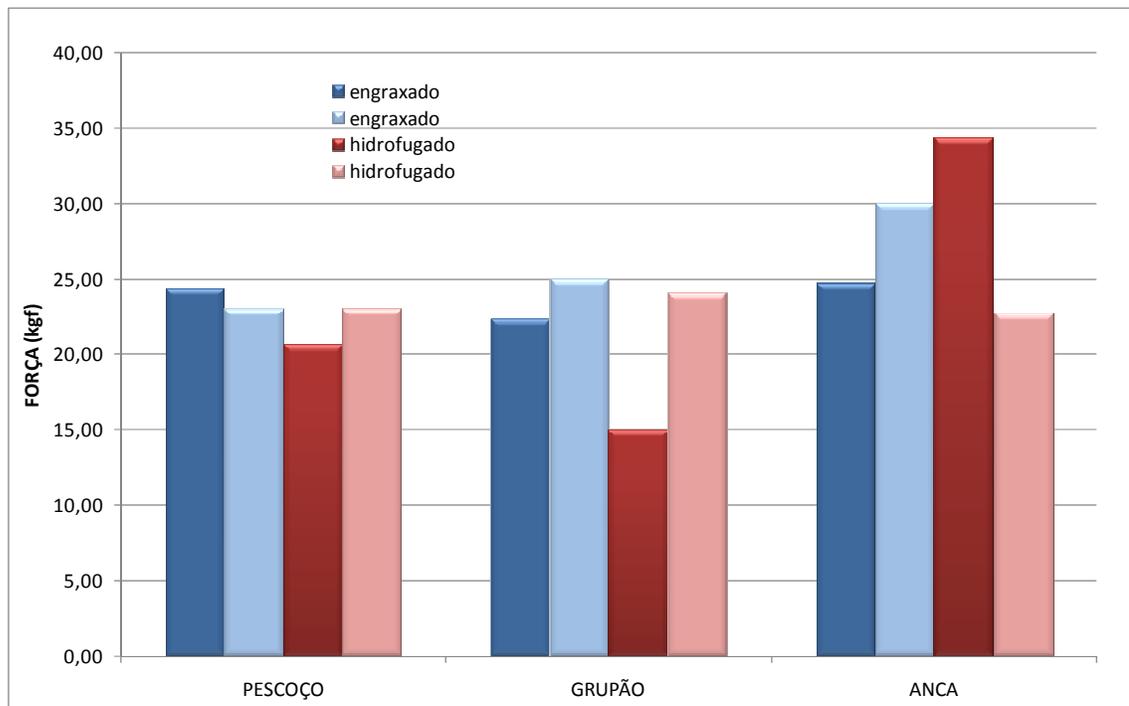
distensão, e as mesmas permanecem em um mesmo patamar, quando comparadas as regiões dentro das etapas.



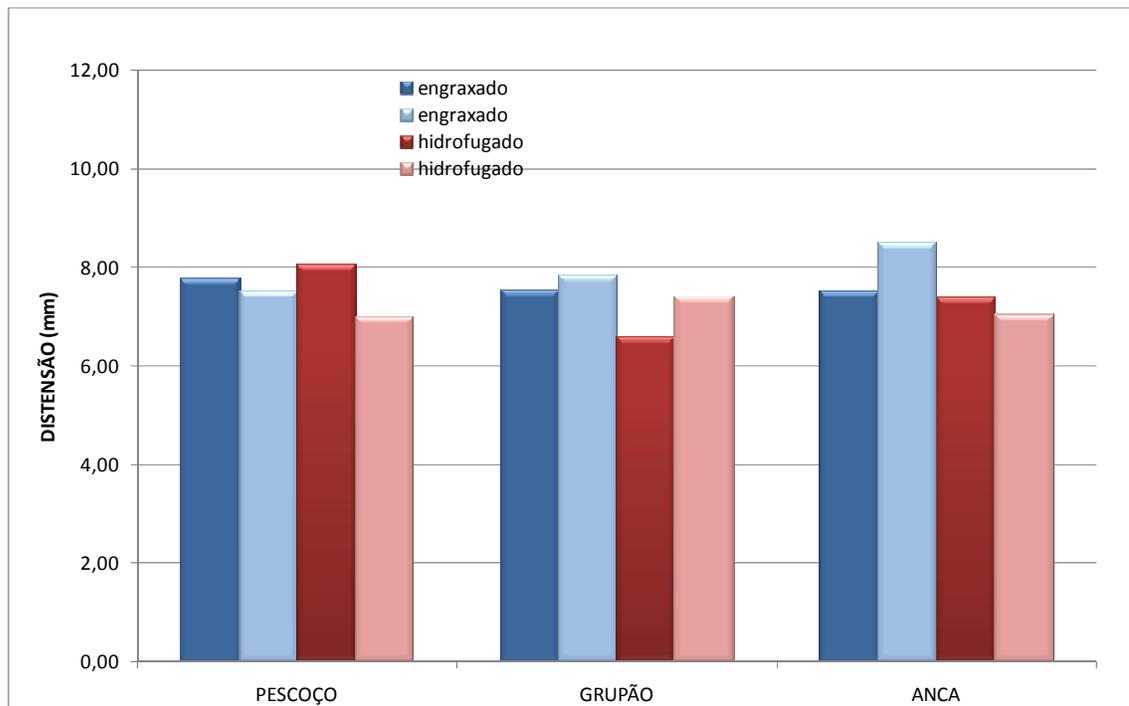
**Figura 4.23:** Comparação entre os couros engraxados e engraxados com hidrofugação na etapa de *wet-blue*, quanto a força aplicada



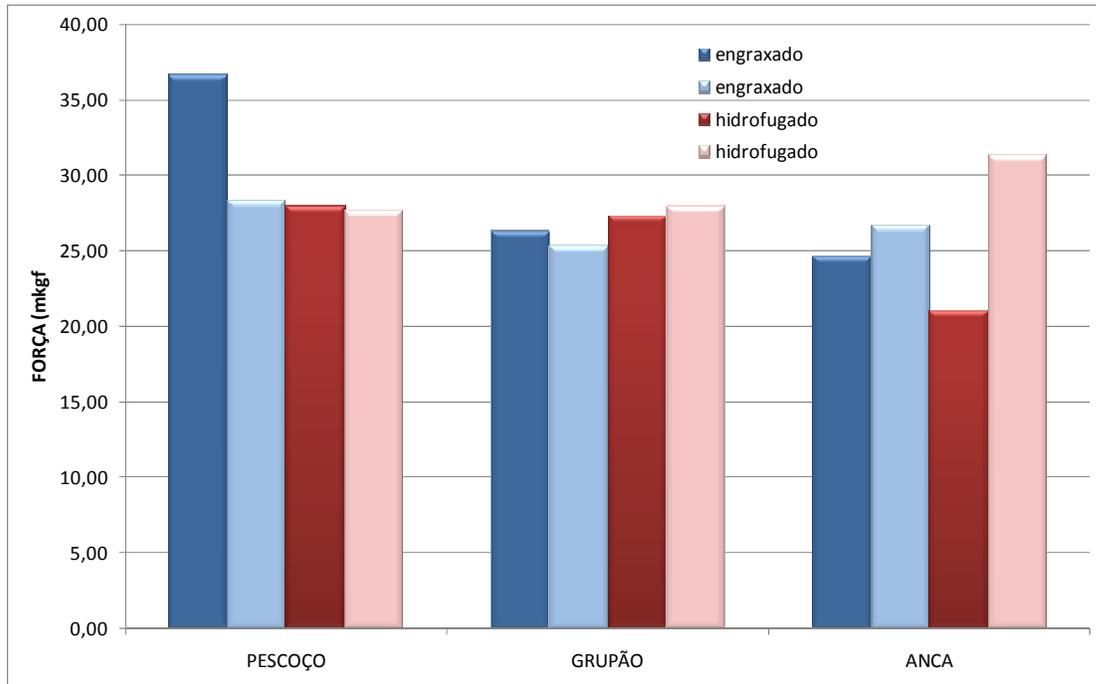
**Figura 4.24:** Comparação entre os couros engraxados e engraxados com hidrofugação na etapa de *wet-blue*, quanto a distensão



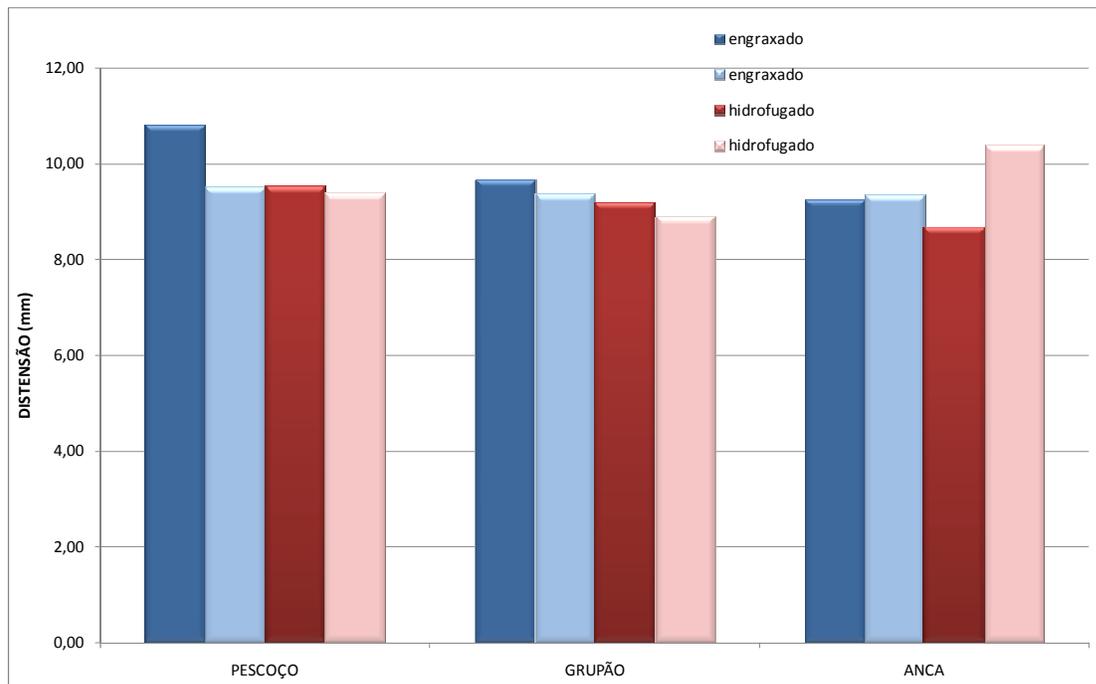
**Figura 4.25:** Comparação entre os couros engraxados e engraxados com hidrofugação na etapa de semi-acabado, quanto a força aplicada.



**Figura 4.26:** Comparação entre os couros engraxados e engraxados com hidrofugação na etapa de semi-acabado, quanto a distensão.



**Figura 4.27:** Comparação entre os couros engraxados e engraxados com hidrofugação na etapa de acabado, quanto a força aplicada



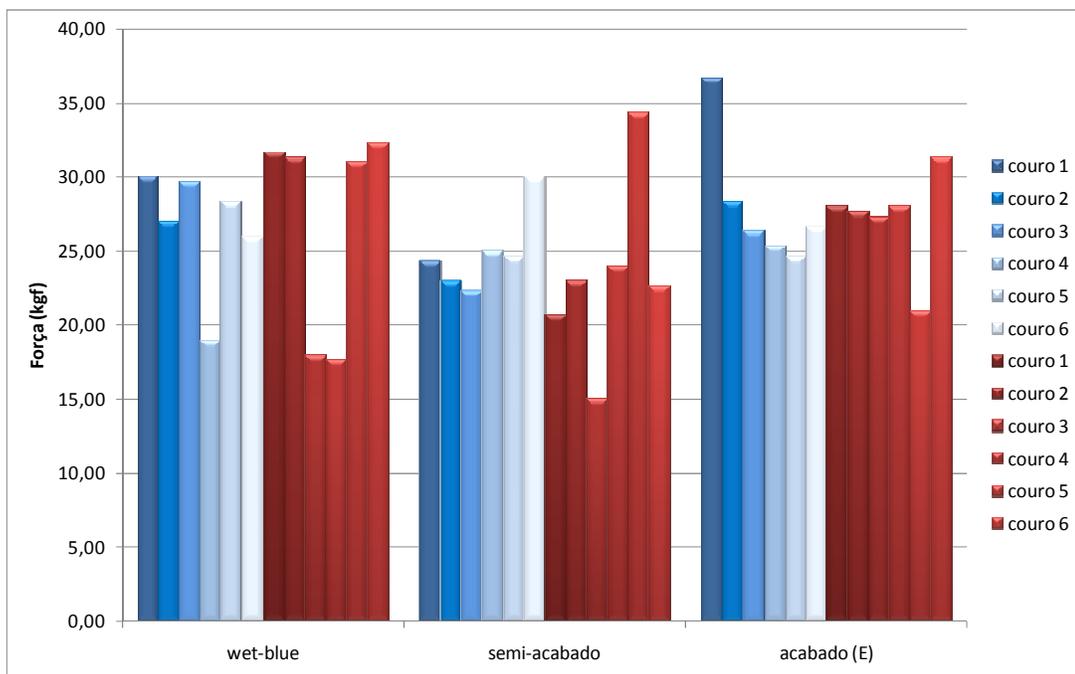
**Figura 4.28:** Comparação entre os couros engraxados e engraxados com hidrofugação na etapa de acabado, quanto a distensão.

Ainda, pode-se observar que quanto à variação nas etapas, é ligeiramente menor a etapa de semi-acabado quanto a distensão, e maior na etapa do couro já acabado. Na força,

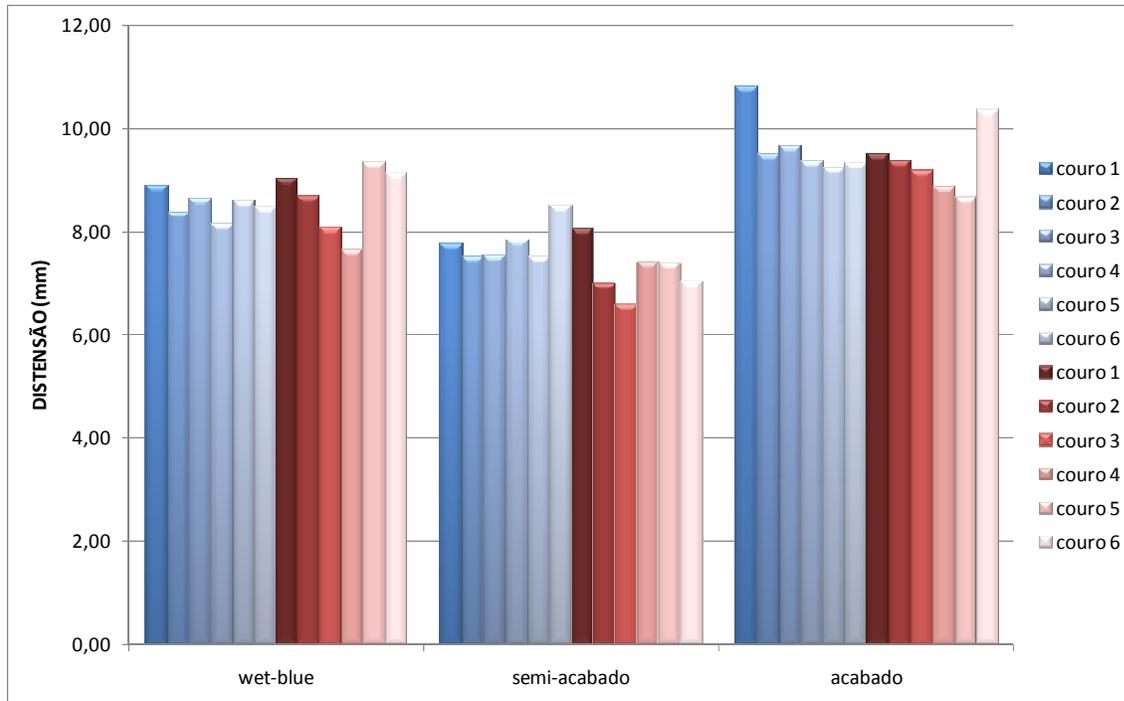
temos uma variabilidade sempre em relação ao grupão, sendo este que apresenta o menor valor de força, relativa dentro da comparação por região.

Sobre termos mais força e distensão na etapa de acabamento, podemos atribuir o ganho de resistência em função dos polímeros depositados na superfície, atuando como mais uma camada resistente à força aplicada.

Sobre o *wet-blue* ter um desempenho mecânico quanto à esta análise melhor que o semi-acabado, podemos atribuir ao fato das fibras estarem completamente livres de substâncias interfibras, como recurtentes acrescentados na etapa de acabamento molhado, sujeita apenas a elasticidade própria do colagênio. Mesmo sendo acrescentadas substâncias de engraxe e hidrofugação na etapa de semi-acabado, não foi verificado aumento nessa propriedade mecânica quanto a isso.



**Figura 4.29:** Comparação entre os couros engraxados e engraxados com hidrofugação nas etapas quanto a força aplicada.



**Figura 4.30:** Comparação entre os couros engraxados e engraxados com hidrofugação nas etapas quanto a distensão.

Em relação as dois processos, de engraxe e de hidrofugação, não foi verificada diferença, quando comparados todos os couros, diferenças significativas nestas propriedades. De maneira geral, a distensão foi mais uniforme dentro das etapas, em relação a todos os couros medidos.

#### 4.4 Teste Maeser e Kubelka – resistência a absorção de água

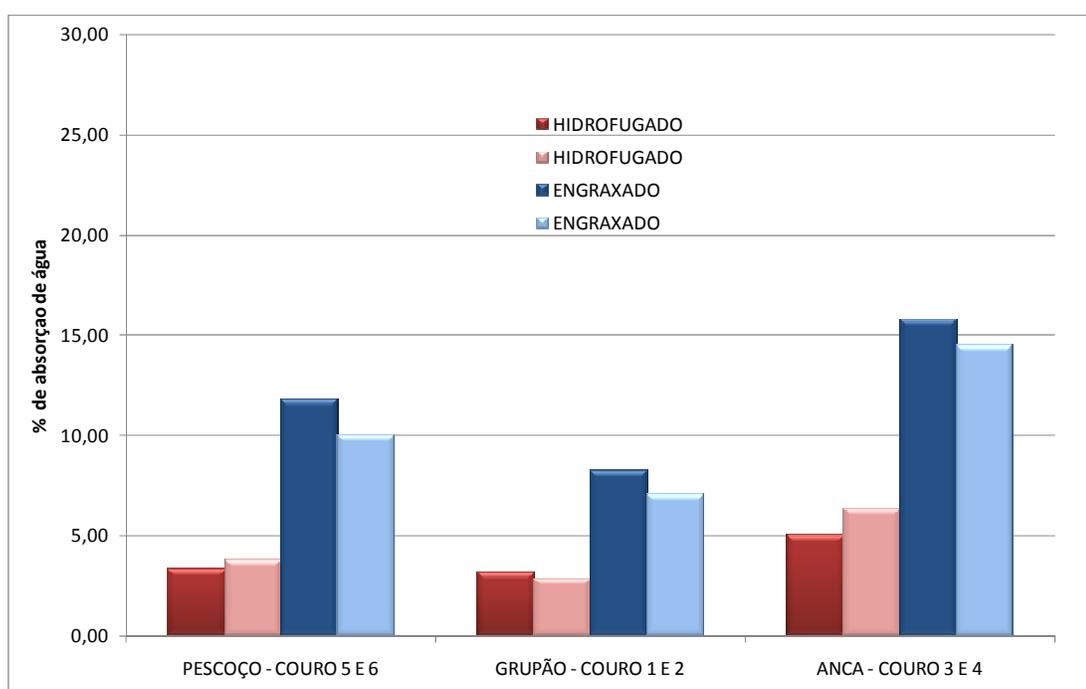
O teste Maeser é aquele em que os corpos de prova são submetidos a flexões, imersos em água. O percentual de absorção de água é medido, quando a mesma atravessa o corte transversal do couro, sendo medidas as flexões, como referência a um esforço repetitivo em uma mesma direção.

Nas tabelas a seguir, são apresentados os valores médios da absorção de água e das flexões em cada couro testado, tanto engraxado como hidrofugado.

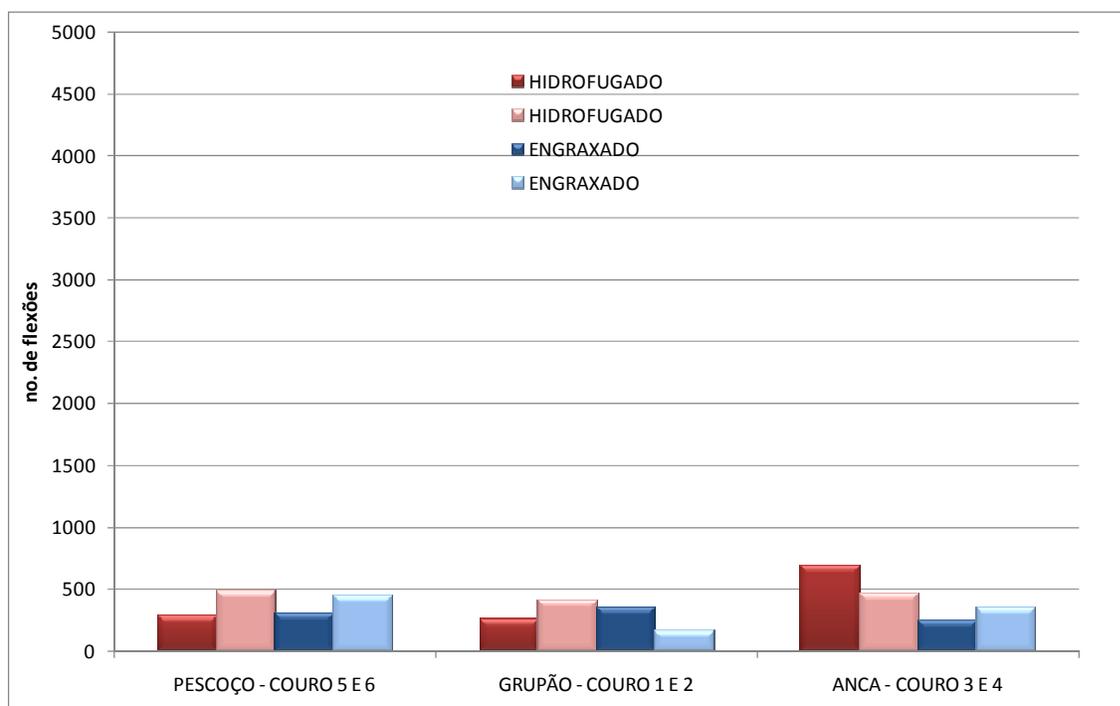
**Tabela 4.6:** Valores médios referentes ao teste Maeser nas amostras dos couros obtidos

| TESTE MAESER |                       |                    |       |                |      |                    |       |                |      |
|--------------|-----------------------|--------------------|-------|----------------|------|--------------------|-------|----------------|------|
| PROCESSO     |                       | ENGRAXADO          |       |                |      | HIDROFUGADO        |       |                |      |
| ETAPA        | REGIÃO                | % absorção de água |       | no. de Flexões |      | % absorção de água |       | no. de Flexões |      |
| SEMI ACABADO | PESCOÇO - COURO 5 E 6 | 11,83              | 10,05 | 311,5          | 455  | 3,38               | 3,77  | 287            | 489  |
|              | GRUPÃO - COURO 1 E 2  | 8,26               | 7,08  | 353            | 160  | 3,19               | 2,89  | 260            | 412  |
|              | ANCA - COURO 3 E 4    | 15,79              | 14,51 | 250,5          | 349  | 5,00               | 6,38  | 691            | 471  |
| ACABADO      | PESCOÇO - COURO 5 E 6 | 21,38              | 21,18 | 4322           | 3557 | 15,64              | 15,33 | 2448           | 3653 |
|              | GRUPÃO - COURO 1 E 2  | 20,37              | 17,87 | 4656           | 4318 | 11,71              | 14,69 | 4850           | 3191 |
|              | ANCA - COURO 3 E 4    | 28,53              | 23,44 | 3188           | 2972 | 19,93              | 28,39 | 2367           | 5130 |

No gráficos comparativos a seguir, pode-se perceber que tanto nas etapas de semi-acabado e acabado, o couro hidrofugado, como esperado, tem maior resistência à absorção de água, quando comparado com o couro engraxado.

**Figura 4.31:** Comparação da absorção de água para couros engraxados com hidrofugação e engraxados, na etapa de semi-acabado, no teste Maeser

Pode ser observado ainda que a região do grupão, onde se tem menor área superficial e conseqüentemente, menos espaços, a absorção é menor em relação à região do pescoço e da anca, nesta etapa de semi-acabado.

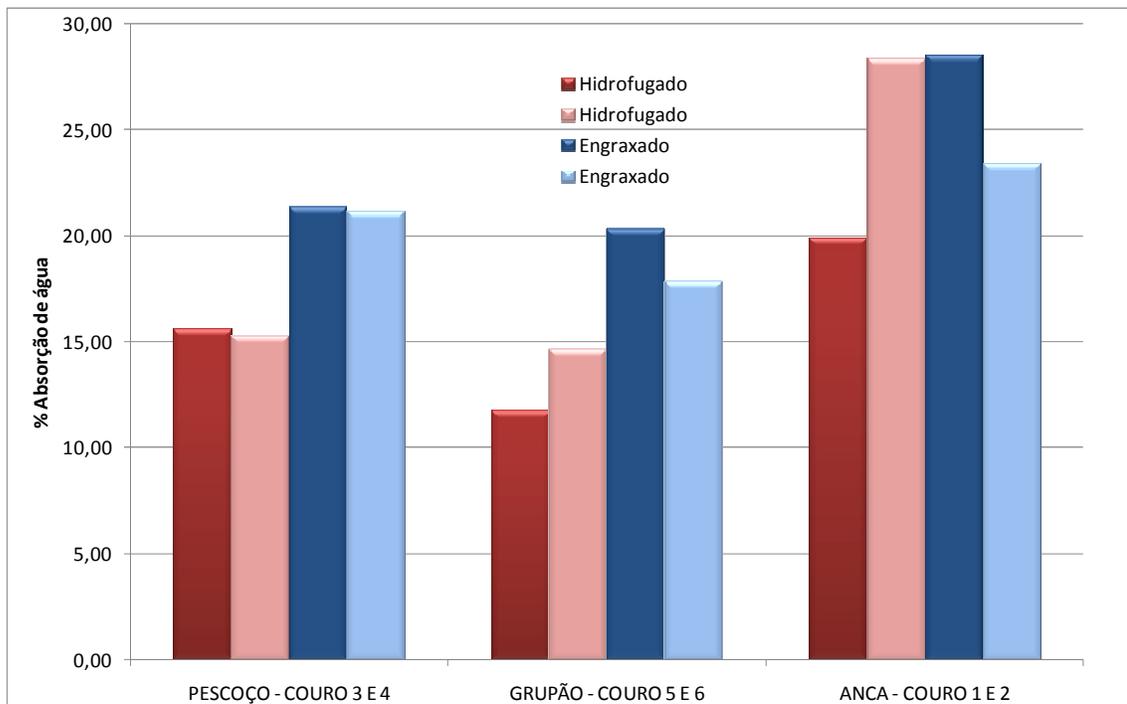


**Figura 4.32:** Comparação do número de flexões para couros engraxados com hidrofugação e engraxados, na etapa de semi-acabado, no teste Maeser.

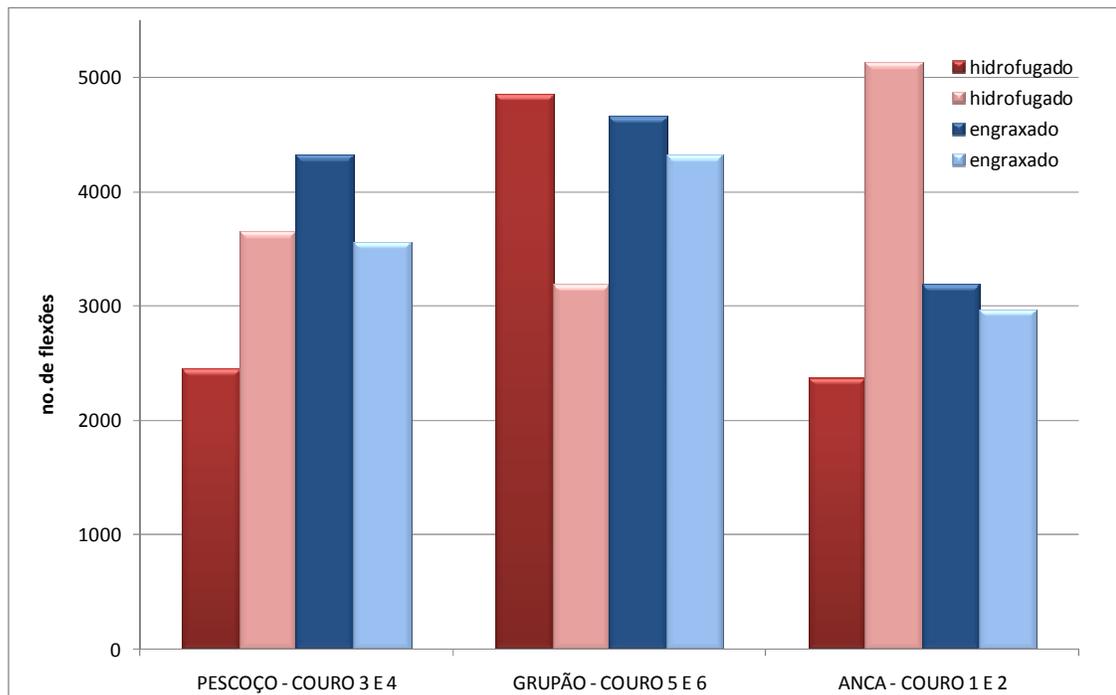
Para o número de flexões existe um aumento sensível em relação aos couros engraxados com hidrofugação, quando comparados aos couros engraxados, nesta etapa de semi-acabado, de forma geral e por região.

Ainda, para os couros acabados, observa-se que existe um aumento na absorção de água, tendo em vista que possivelmente seja devido à afinidade com os polímeros e resinas acrescentados na superfície de acabamento, mas o número de flexões até a passagem de água aumenta consideravelmente e também é sensivelmente maior para os couros engraxados com hidrofugação.

Ainda, pode-se observar que o comportamento esperado em relação ao couro hidrofugado acabado ocorre, ou seja, menor absorção de água, maior resistência a passagem da mesma.



**Figura 4.33:** Comparação da absorção de água para couros engraxados com hidrofugação e engraxados, na etapa de acabado, no teste Maeser.



**Figura 4.34:** Comparação do número de flexões para couros engraxados com hidrofugação e engraxados, na etapa de acabado, no teste Maeser.

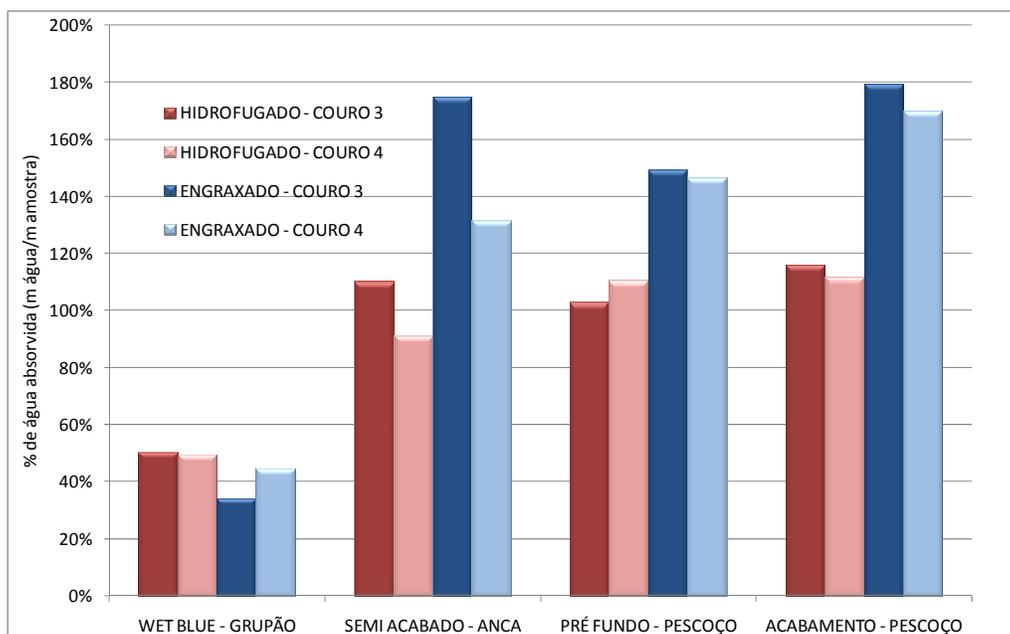
Para o teste de absorção de água pelo método Kubelka, medido de forma estática, ou seja, o corpo de prova fica imerso em água, sem esforço mecânico, foram realizadas nas amostras em todas as etapas de dois couros duplicatas, couro 3 e 4.

Na tabela a seguir, são apresentados os valores médios das medidas realizadas:

**Tabela 4.7:** Valores médios do % de água absorvida pelo método Kubelka

| TESTE KUBELKA        |           |         |             |         |
|----------------------|-----------|---------|-------------|---------|
| PROCESSOS            | ENGRAXADO |         | HIDROFUGADO |         |
| ETAPAS               | couro 3   | couro 4 | couro 3     | couro 4 |
| WET BLUE - GRUPÃO    | 34,36%    | 45,05%  | 50,64%      | 49,60%  |
| SEMI ACABADO - ANCA  | 174,93%   | 131,74% | 110,25%     | 91,11%  |
| PRÉ FUNDO - PESCOÇO  | 149,39%   | 146,74% | 102,79%     | 110,79% |
| ACABAMENTO - PESCOÇO | 179,54%   | 170,15% | 115,75%     | 111,72% |

Como comportamento esperado, couros engraxados com hidrofugação absorvem menos em relação aos couros engraxados. Aqui, nesta característica, é importante observar o comportamento do couro *wet-blue* com baixa absorção de água relativa a outras etapas, independente do processo de engraxe ou hidrofugação. Isto pode ser explicado pelo fato das fibras estarem próximas umas das outras, de forma desordenada, deixando menos espaços vazios onde a água poderia ficar na estrutura.



**Figura 4.35:** Comparação da absorção de água nos couros hidrofugado e engraxado por etapas, pelo Método Kubelka

#### 4.5 Cinzas e Matéria volátil, Extraíveis em Diclorometano

As análises de cinzas e matéria volátil são caracterizações básicas dos couros obtidos, e a análise de extraíveis em diclorometano tem a ver com as quantidades de óleo empregadas em massa no couro.

A quantidade de cinzas ajuda a uma noção de quanto material não orgânico é acrescentado na etapa de acabamento, relativamente a etapa de semi-acabado.

A seguir, as tabelas 4.9 e 4.10 de extraíveis para os couros engraxados e engraxados com hidrofugação, bem como as tabelas de % de cinzas e % de Matéria Volátil.

**Tabela 4.8:** percentual de extraíveis por diclorometano em couros engraxados:

| Extraíveis - Engraxado |              |                   |             |         |
|------------------------|--------------|-------------------|-------------|---------|
| Couro                  | Etapa        | Região            | Valor médio | Varição |
| COURO 1                | wet-blue     | região do pescoço | 1,39%       | 0,09%   |
| COURO 2                | wet-blue     | região do pescoço | 1,27%       | 0,03%   |
| COURO 3                | wet-blue     | região do grupão  | 1,39%       | 0,44%   |
| COURO 4                | wet-blue     | região do grupão  | 1,22%       | 0,23%   |
| COURO 5                | wet-blue     | região da anca    | 0,37%       | 0,26%   |
| COURO 6                | wet-blue     | região da anca    | 0,36%       | 0,09%   |
|                        |              |                   |             |         |
| COURO 1                | semi-acabado | região do grupão  | 9,20%       | 1,91%   |
| COURO 2                | semi-acabado | região do grupão  | 12,63%      | 5,46%   |
| COURO 3                | semi-acabado | região da anca    | 12,92%      | 1,94%   |
| COURO 4                | semi-acabado | região da anca    | 10,48%      | 1,62%   |
| COURO 5                | semi-acabado | região do pescoço | 10,60%      | 0,57%   |
| COURO 6                | semi-acabado | região do pescoço | 11,88%      | 0,19%   |
|                        |              |                   |             |         |
| COURO 1                | acabado      | região da anca    | 15,68%      | 7,34%   |
| COURO 2                | acabado      | região da anca    | 11,78%      | 0,09%   |
| COURO 3                | acabado      | região do pescoço | 12,75%      | 0,51%   |
| COURO 4                | acabado      | região do pescoço | 11,96%      | 0,58%   |
| COURO 5                | acabado      | região do grupão  | 10,29%      | 0,55%   |
| COURO 6                | acabado      | região do grupão  | 13,24%      | 4,12%   |

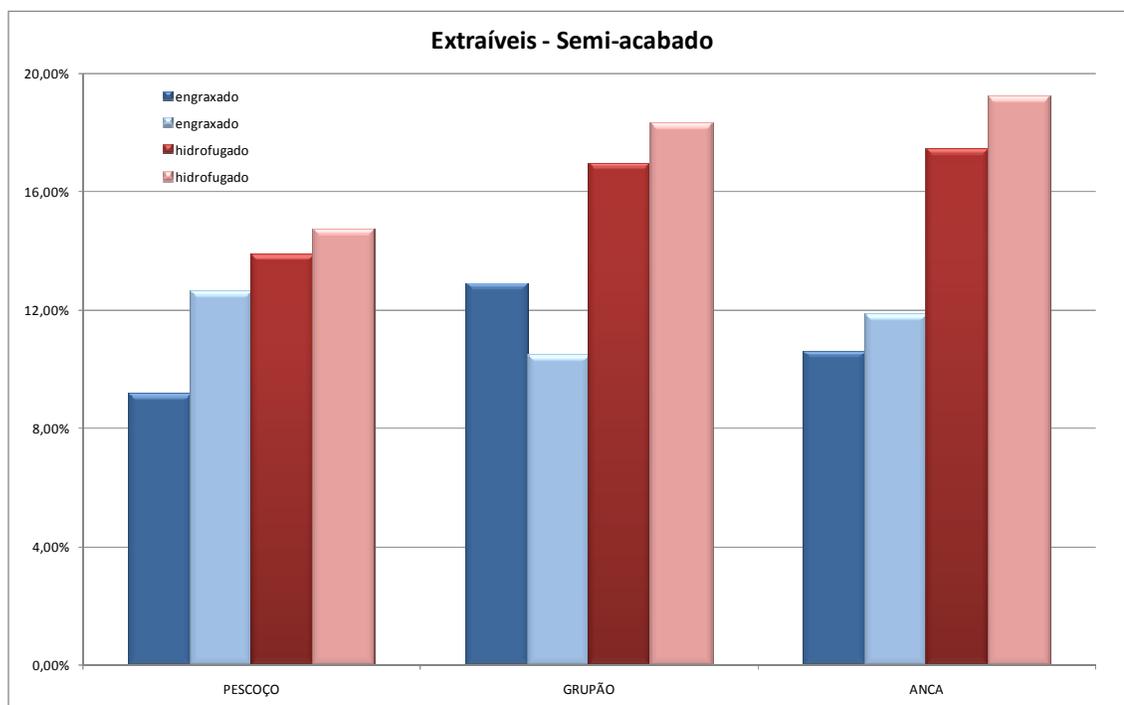
**Tabela 4.9:** Percentual de extraíveis por diclorometano em couros engraxados com hidrofugação

| <b>Extraíveis - Hidrofugado</b> |              |                   |                    |                 |
|---------------------------------|--------------|-------------------|--------------------|-----------------|
| <b>Couro</b>                    | <b>Etapa</b> | <b>Região</b>     | <b>Valor médio</b> | <b>Variação</b> |
| COURO 1                         | wet-blue     | região do pescoço | 0,57%              | 0,12%           |
| COURO 2                         | wet-blue     | região do pescoço | 0,74%              | 0,05%           |
| COURO 3                         | wet-blue     | região do grupão  | 0,78%              | 0,01%           |
| COURO 4                         | wet-blue     | região do grupão  | 0,50%              | 0,01%           |
| COURO 5                         | wet-blue     | região da anca    | 0,88%              | 0,21%           |
| COURO 6                         | wet-blue     | região da anca    | 1,37%              | 0,08%           |
|                                 |              |                   |                    |                 |
| COURO 1                         | semi-acabado | região do grupão  | 13,89%             | 0,19%           |
| COURO 2                         | semi-acabado | região do grupão  | 14,76%             | 0,15%           |
| COURO 3                         | semi-acabado | região da anca    | 16,98%             | 1,63%           |
| COURO 4                         | semi-acabado | região da anca    | 18,33%             | 0,31%           |
| COURO 5                         | semi-acabado | região do pescoço | 17,46%             | 0,21%           |
| COURO 6                         | semi-acabado | região do pescoço | 19,24%             | 0,28%           |
|                                 |              |                   |                    |                 |
| COURO 1                         | acabado      | região da anca    | 17,45%             | 0,32%           |
| COURO 2                         | acabado      | região da anca    | 16,07%             | 0,32%           |
| COURO 3                         | acabado      | região do pescoço | 14,85%             | 0,48%           |
| COURO 4                         | acabado      | região do pescoço | 17,27%             | 0,20%           |
| COURO 5                         | acabado      | região do grupão  | 12,48%             | 0,97%           |
| COURO 6                         | acabado      | região do grupão  | 13,63%             | 0,02%           |

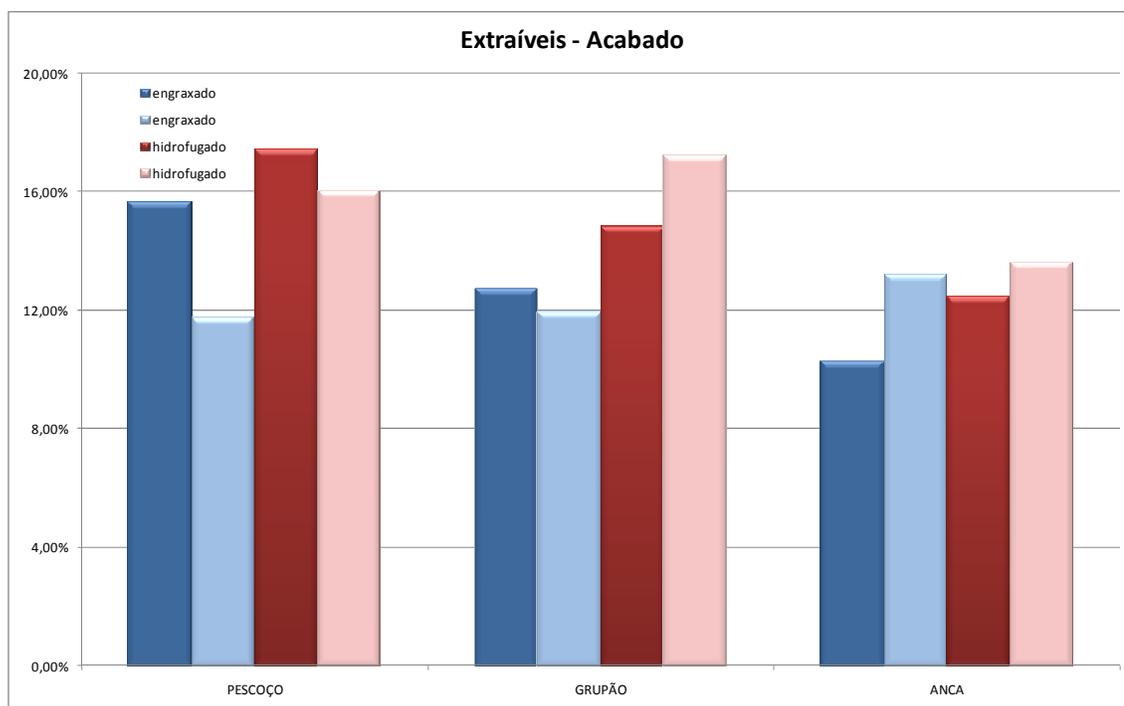
Como é esperado, o conteúdo em massa de óleos e graxas acrescentado na formulação de hidrofugação é maior do que aquele acrescentado na de engraxe. Portanto, os resultados de extraíveis são compatíveis com o que era esperado tendo em vista a formulação aplicada.

Para efeito de comparação, a figura 4.36 mostra as diferenças entre as formulações de engraxe e hidrofugado, na etapa de semi-acabado, e ainda, podemos observar que nas regiões do pescoço, do grupão e da anca, a quantidade de extraíveis é relativamente igual, para a formulação de engraxe, o que mostra que os couros foram uniformemente engraxados nas regiões, e que os vazios não interferem na quantidade de óleos de engraxe adsorvido.

Já para os couros engraxados com hidrofugação, foi observado que para a região do pescoço, existe um leve decréscimo na quantidade de extraíveis, mas que permanece na mesma ordem de grandeza das demais quantidades extraídas nas outras regiões. O mesmo pode ser observado para a etapa de acabado, mantendo-se a quantidade de extraíveis no mesmo patamar, conforme figura 4.37.



**Figura 4.36:** Percentual de extraíveis por diclorometano na etapa de semi-acabado



**Figura 4.37:** Percentual de extraíveis por diclorometano na etapa de acabado

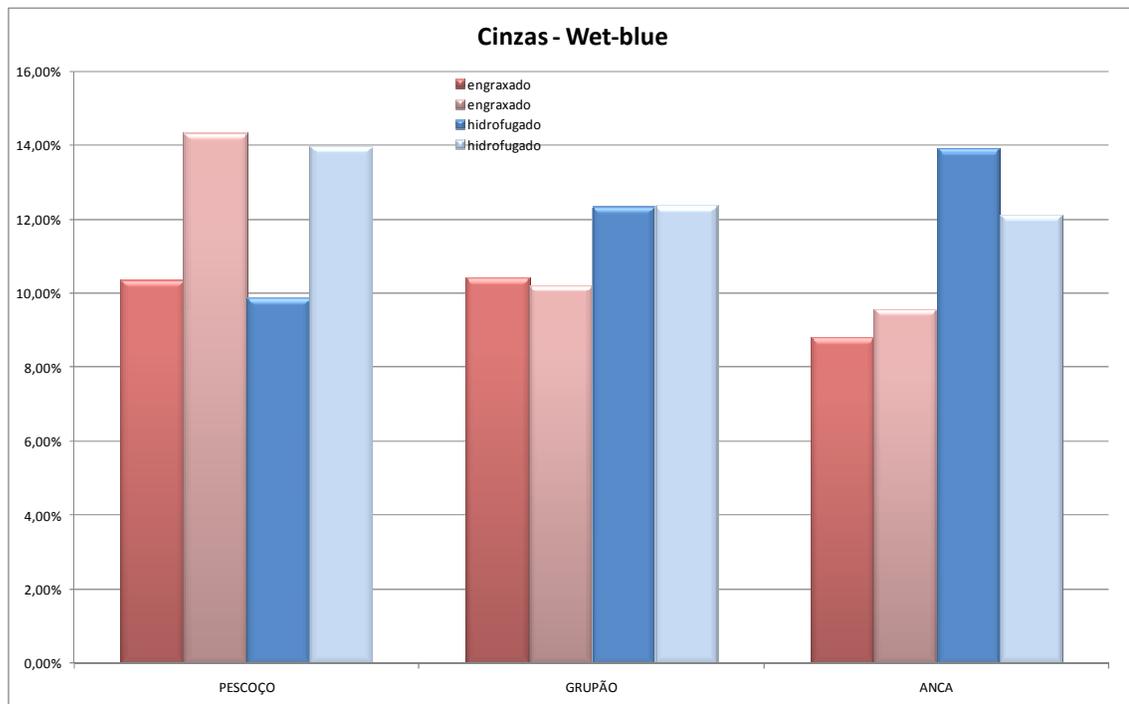
Para o percentual de cinzas, observa-se um aumento significativo quando temos a etapa de acabamento, em relação a etapa de semi-acabado. Em relação às regiões não é observada diferença significativa. A seguir, apresenta-se a tabela das determinações de cinzas e gráficos comparativos.

**Tabela 4.10:** Valores do % de cinzas para os couros engraxados

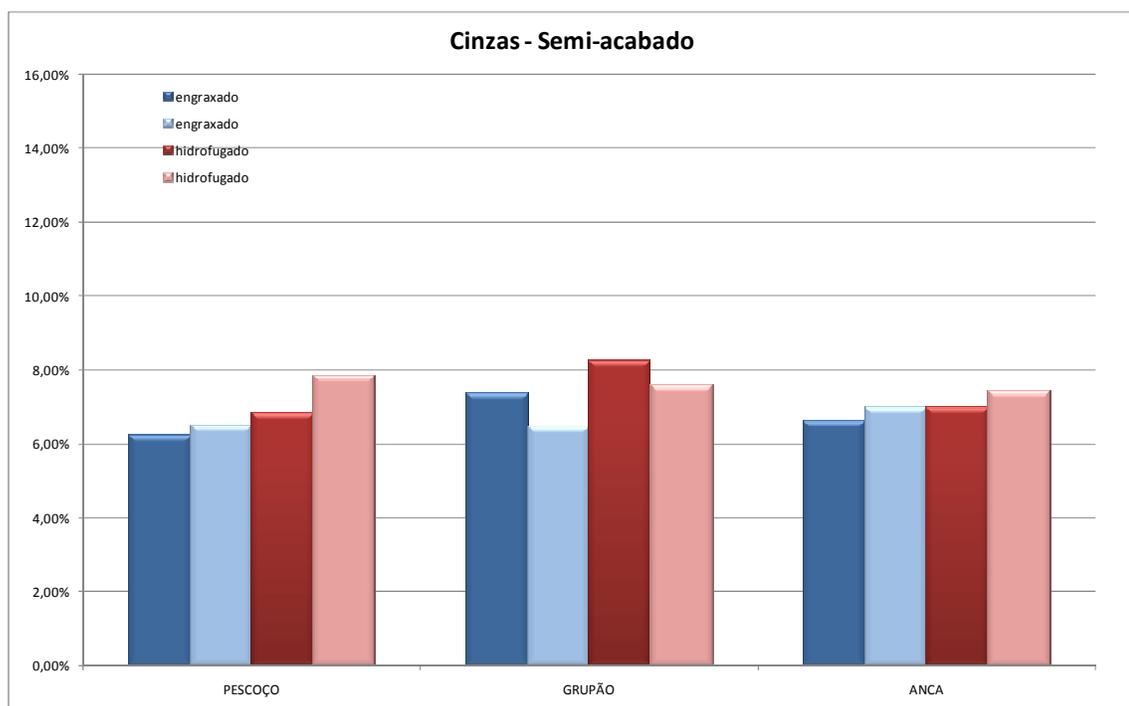
| Cinzas - Engraxado |              |                   |             |          |
|--------------------|--------------|-------------------|-------------|----------|
| Couro              | Etapa        | Região            | Valor médio | Variação |
| COURO 1            | wet-blue     | região do pescoço | 10,35%      | 0,06%    |
| COURO 2            | wet-blue     | região do pescoço | 14,31%      | 0,00%    |
| COURO 3            | wet-blue     | região do grupão  | 10,42%      | 0,30%    |
| COURO 4            | wet-blue     | região do grupão  | 10,20%      | 0,04%    |
| COURO 5            | wet-blue     | região da anca    | 8,78%       | 0,00%    |
| COURO 6            | wet-blue     | região da anca    | 9,57%       | 0,02%    |
|                    |              |                   |             |          |
| COURO 1            | semi-acabado | região do grupão  | 6,23%       | 0,28%    |
| COURO 2            | semi-acabado | região do grupão  | 6,52%       | 0,17%    |
| COURO 3            | semi-acabado | região da anca    | 7,37%       | 0,03%    |
| COURO 4            | semi-acabado | região da anca    | 6,47%       | 0,17%    |
| COURO 5            | semi-acabado | região do pescoço | 6,63%       | 0,07%    |
| COURO 6            | semi-acabado | região do pescoço | 6,98%       | 0,17%    |
|                    |              |                   |             |          |
| COURO 1            | acabado      | região da anca    | 8,29%       | 0,40%    |
| COURO 2            | acabado      | região da anca    | 11,35%      | 1,11%    |
| COURO 3            | acabado      | região do pescoço | 12,96%      | 4,41%    |
| COURO 4            | acabado      | região do pescoço | 10,10%      | 2,09%    |
| COURO 5            | acabado      | região do grupão  | 8,19%       | 0,03%    |
| COURO 6            | acabado      | região do grupão  | 9,05%       | 1,52%    |

**Tabela 4.11:** Valores do % de cinzas para couros engraxados com hidrofugação

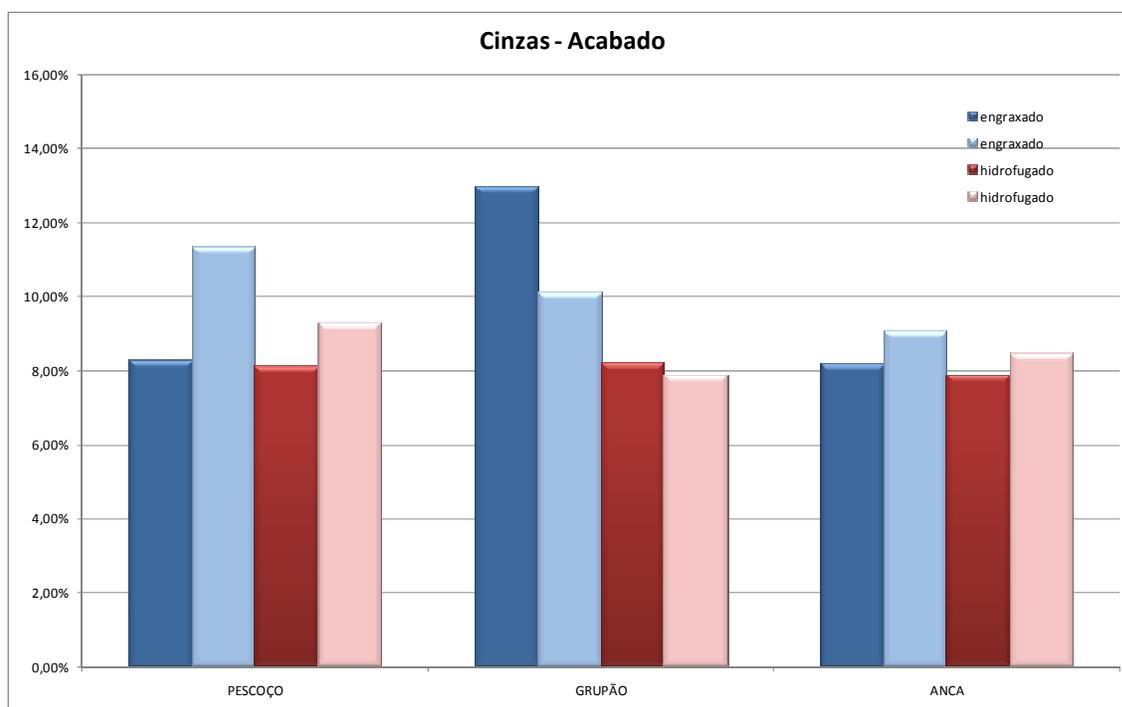
| Cinzas - Hidrofugado |              |                   |             |          |
|----------------------|--------------|-------------------|-------------|----------|
| Couro                | Etapa        | Região            | Valor médio | Variação |
| COURO 1              | wet-blue     | região do pescoço | 9,87%       | 0,21%    |
| COURO 2              | wet-blue     | região do pescoço | 13,94%      | 0,03%    |
| COURO 3              | wet-blue     | região do grupão  | 12,33%      | 0,11%    |
| COURO 4              | wet-blue     | região do grupão  | 12,35%      | 1,03%    |
| COURO 5              | wet-blue     | região da anca    | 13,89%      | 3,17%    |
| COURO 6              | wet-blue     | região da anca    | 12,12%      | 0,47%    |
|                      |              |                   |             |          |
| COURO 1              | semi-acabado | região do grupão  | 6,83%       | 0,03%    |
| COURO 2              | semi-acabado | região do grupão  | 7,87%       | 0,57%    |
| COURO 3              | semi-acabado | região da anca    | 8,25%       | 0,39%    |
| COURO 4              | semi-acabado | região da anca    | 7,60%       | 0,30%    |
| COURO 5              | semi-acabado | região do pescoço | 6,98%       | 0,07%    |
| COURO 6              | semi-acabado | região do pescoço | 7,45%       | 0,15%    |
|                      |              |                   |             |          |
| COURO 1              | acabado      | região da anca    | 8,11%       | 0,33%    |
| COURO 2              | acabado      | região da anca    | 9,31%       | 1,14%    |
| COURO 3              | acabado      | região do pescoço | 8,22%       | 0,55%    |
| COURO 4              | acabado      | região do pescoço | 7,90%       | 0,06%    |
| COURO 5              | acabado      | região do grupão  | 7,89%       | 0,76%    |
| COURO 6              | acabado      | região do grupão  | 8,45%       | 0,20%    |



**Figura 4.38:** Comparação do percentual de cinzas em couros engraxados com hidrofugação e engraxados na etapa de *wet-blue*



**Figura 4.39:** Comparação do percentual de cinzas em couros engraxados com hidrofugação e engraxados na etapa de semi-acabado



**Figura 4.40:** Comparação do percentual de cinzas em couros engraxados com hidrofugação e engraxados na etapa de acabado

Sobre o percentual de cinzas podemos observar que o mesmo diminui em relação ao semi-acabado e aumenta no acabado. Isto ocorre em função da massa relativo a amostra inicial. No *wet-blue* não há substância alguma de recurtimento e engraxe acrescentada, portanto, apenas o curtente mineral está presente na estrutura.

Já no semi-acabado, temos em relação à massa da amostra, uma quantidade de óleos e recurtentes acrescentados ao couro. Como a maioria dessas substâncias são orgânicas, e no teste de cinzas o que permanece são inorgânicos resistentes a temperatura de 600°C do teste, percentualmente, esse valor é menor, aumentando no acabado, tendo em vista o acréscimo de resinas e polímeros, que podem resistir até a temperatura do teste.

Para matéria volátil, as tabelas 4.13 e 4.14 de dados mostra a quantidade significativa em massa de água no couro *wet-blue*, tendo em vista o mesmo exposto sobre o conteúdo do *wet-blue*: basicamente o curtente mineral, água e a matriz de colagênio.

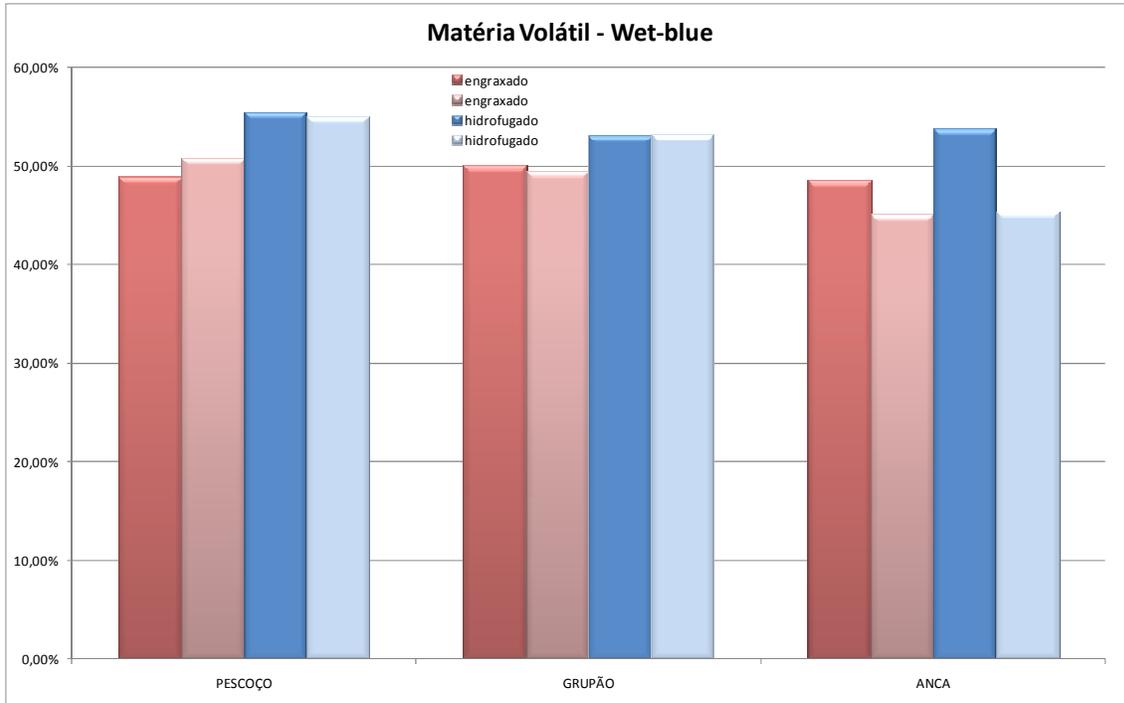
A seguir, as tabelas 4.13 e 4.14 com os valores para matéria volátil dos couros engraxados e engraxados com hidrofugação.

**Tabela 4.12:** Valores para % de matéria volátil para couros engraxados.

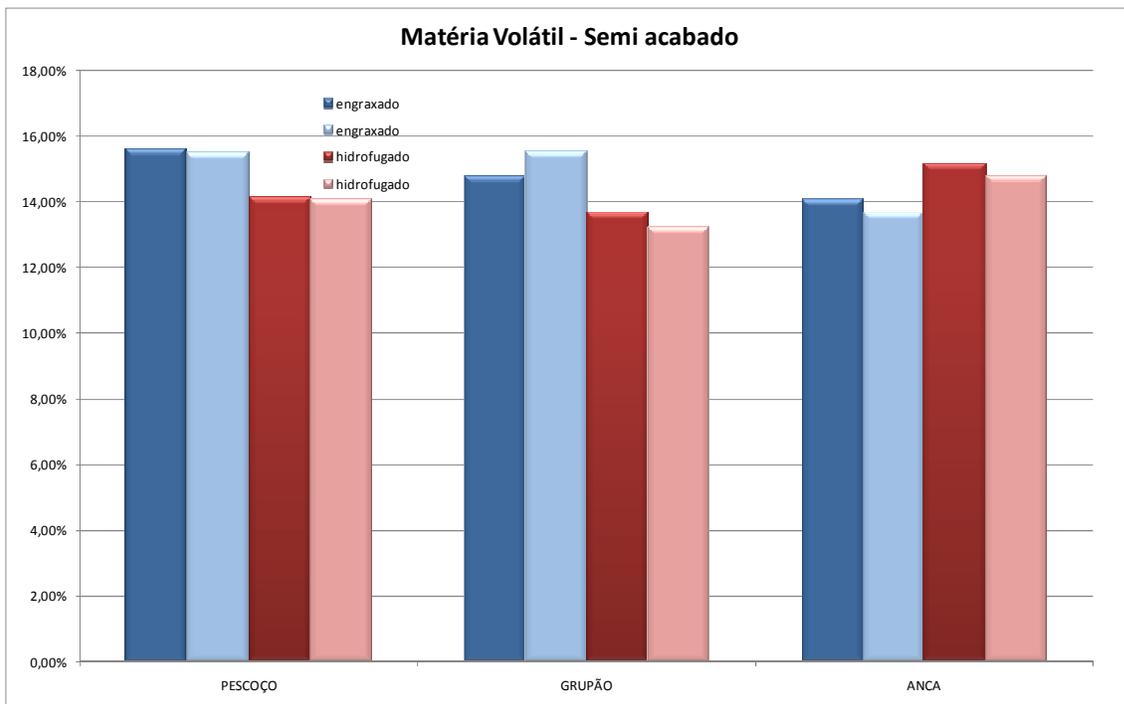
| <b>Matéria Volátil - Engraxado</b> |              |                   |                    |                 |
|------------------------------------|--------------|-------------------|--------------------|-----------------|
| <b>Couro</b>                       | <b>Etapa</b> | <b>Região</b>     | <b>Valor médio</b> | <b>Variação</b> |
| COURO 1                            | wet-blue     | região do pescoço | 48,84%             | 0,34%           |
| COURO 2                            | wet-blue     | região do pescoço | 50,73%             | 0,23%           |
| COURO 3                            | wet-blue     | região do grupão  | 49,99%             | 0,49%           |
| COURO 4                            | wet-blue     | região do grupão  | 49,35%             | 0,05%           |
| COURO 5                            | wet-blue     | região da anca    | 48,46%             | 0,23%           |
| COURO 6                            | wet-blue     | região da anca    | 44,96%             | 0,13%           |
|                                    |              |                   |                    |                 |
| COURO 1                            | semi-acabado | região do grupão  | 15,58%             | 0,04%           |
| COURO 2                            | semi-acabado | região do grupão  | 15,50%             | 0,39%           |
| COURO 3                            | semi-acabado | região da anca    | 14,79%             | 0,06%           |
| COURO 4                            | semi-acabado | região da anca    | 15,52%             | 0,10%           |
| COURO 5                            | semi-acabado | região do pescoço | 14,09%             | 0,26%           |
| COURO 6                            | semi-acabado | região do pescoço | 13,66%             | 0,13%           |
|                                    |              |                   |                    |                 |
| COURO 1                            | acabado      | região da anca    | 13,19%             | 0,67%           |
| COURO 2                            | acabado      | região da anca    | 13,66%             | 0,25%           |
| COURO 3                            | acabado      | região do pescoço | 13,54%             | 0,23%           |
| COURO 4                            | acabado      | região do pescoço | 14,11%             | 0,08%           |
| COURO 5                            | acabado      | região do grupão  | 14,25%             | 0,15%           |
| COURO 6                            | acabado      | região do grupão  | 14,10%             | 0,08%           |

**Tabela 4.13:** Valores para % de matéria volátil para couros engraxados com hidrofugação

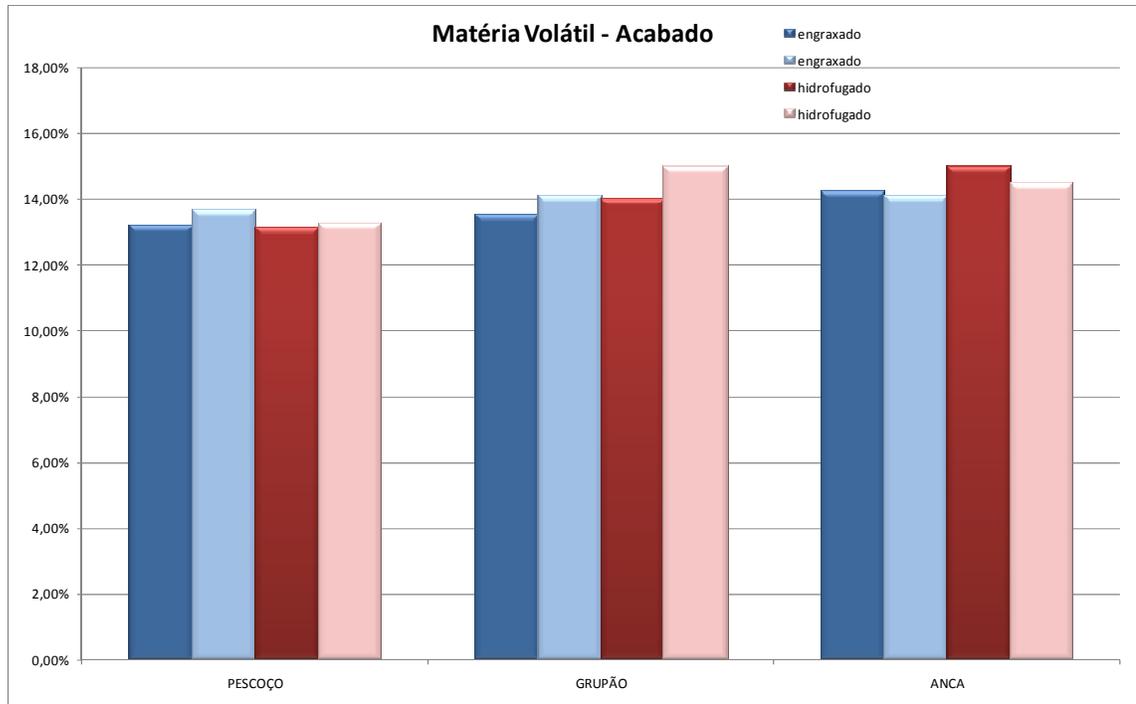
| <b>Matéria Volátil - Hidrofugado</b> |              |                   |                    |                 |
|--------------------------------------|--------------|-------------------|--------------------|-----------------|
| <b>Couro</b>                         | <b>Etapa</b> | <b>Região</b>     | <b>Valor médio</b> | <b>Variação</b> |
| COURO 1                              | wet-blue     | região do pescoço | 55,33%             | 0,02%           |
| COURO 2                              | wet-blue     | região do pescoço | 54,89%             | 0,13%           |
| COURO 3                              | wet-blue     | região do grupão  | 53,00%             | 0,14%           |
| COURO 4                              | wet-blue     | região do grupão  | 53,08%             | 0,10%           |
| COURO 5                              | wet-blue     | região da anca    | 53,72%             | 0,12%           |
| COURO 6                              | wet-blue     | região da anca    | 45,32%             | 0,53%           |
|                                      |              |                   |                    |                 |
| COURO 1                              | semi-acabado | região do grupão  | 14,16%             | 0,02%           |
| COURO 2                              | semi-acabado | região do grupão  | 14,07%             | 0,33%           |
| COURO 3                              | semi-acabado | região da anca    | 13,68%             | 0,43%           |
| COURO 4                              | semi-acabado | região da anca    | 13,23%             | 0,21%           |
| COURO 5                              | semi-acabado | região do pescoço | 15,16%             | 0,00%           |
| COURO 6                              | semi-acabado | região do pescoço | 14,78%             | 0,11%           |
|                                      |              |                   |                    |                 |
| COURO 1                              | acabado      | região da anca    | 13,12%             | 0,48%           |
| COURO 2                              | acabado      | região da anca    | 13,26%             | 0,02%           |
| COURO 3                              | acabado      | região do pescoço | 14,01%             | 0,41%           |
| COURO 4                              | acabado      | região do pescoço | 14,99%             | 0,15%           |
| COURO 5                              | acabado      | região do grupão  | 14,99%             | 1,03%           |
| COURO 6                              | acabado      | região do grupão  | 14,48%             | 0,11%           |



**Figura 4.41:** Comparação do % de matéria volátil entre as formulações de engraxe e hidrofugação na etapa de *wet-blue*



**Figura 4.42:** Comparação do % de matéria volátil entre as formulações de engraxe e hidrofugação na etapa de semi-acabado



**Figura 4.43:** Comparação do % de matéria volátil entre as formulações de engraxe e hidrofugação na etapa de acabado

#### 4.6 Teor de Cromo – Caracterização do *wet-blue* utilizado

Para a caracterização do *wet-blue* utilizado para aos experimentos realizados, tipicamente faz-se a determinação do teor de cromo das amostras utilizadas, tendo em vista a uniformidade que se quer obter nos testes, e para que se elimine esta possibilidade de variação no couro.

Abaixo, seguem valores na tabela dessas determinações. O que se observa é que os valores são típicos, e entre a amostra e região, não há variabilidade significativa.

Tabela 4.14: Teor de cromo dos *wet-blue* utilizados nos experimentos.

| TEOR DE CROMO |         |         |       |        |
|---------------|---------|---------|-------|--------|
| PROCESSOS     | Couros  | % Cr2O3 | média | desvio |
| ENGRAXADO     | Couro 1 | 2,46    | 2,42  | 0,07   |
|               |         | 2,37    |       |        |
|               | Couro 2 | 2,45    | 2,48  | 0,05   |
|               |         | 2,52    |       |        |
|               | Couro 3 | 2,70    | 2,66  | 0,06   |
|               |         | 2,61    |       |        |
|               | Couro 4 | 2,47    | 2,60  | 0,18   |
|               |         | 2,73    |       |        |
|               | Couro 5 | 3,55    | 3,52  | 0,04   |
|               |         | 3,49    |       |        |
|               | Couro 6 | 2,56    | 2,53  | 0,04   |
|               |         | 2,51    |       |        |
| HIDROFUGADO   | Couro 1 | 3,86    | 3,84  | 0,02   |
|               |         | 3,83    |       |        |
|               | Couro 2 | 2,50    | 2,48  | 0,03   |
|               |         | 2,46    |       |        |
|               | Couro 3 | 2,39    | 2,39  | 0,00   |
|               |         | 2,39    |       |        |
|               | Couro 4 | 2,43    | 2,36  | 0,11   |
|               |         | 2,28    |       |        |
|               | Couro 5 | 1,97    | 1,98  | 0,02   |
|               |         | 2,00    |       |        |
|               | Couro 6 | 3,25    | 3,25  | 0,00   |
|               |         | 3,25    |       |        |

## Capítulo 5

### Conclusões e Sugestões

#### 5.1 Conclusões

A partir dos dados experimentais podemos concluir que:

- O engraxe deve ocorrer em nível fibrilar, no máximo, conforme observado nas microscopias eletrônicas obtidas nos experimentos, pela diferença no diâmetro das fibras elementares constituídas de fibrilas, quando estas são comparadas aos couros *wet-blue*.
- Para as análises de BET, as áreas superficiais obtidas para os couros das diferentes formulações de engraxe e hidrofugação, quando são comparados os valores obtidos, os mesmos estão conforme a expectativa que se tinha dos resultados, pois imaginava-se que o couro engraxado com hidrofugação apresentasse menor área em relação aos couros engraxados, como constatado. Isso ficou bem evidente nas imagens obtidas por MEV dessas duas formulações, onde a região da rede de fibras no couro engraxado com hidrofugação está mais preenchida em relação ao couro engraxado.
- Outra evidência nas imagens obtidas por MEV foram as modificações nos diâmetros das fibras, que aumentaram em relação ao *wet-blue*, quando compara-se as imagens de couros engraxados e engraxados com hidrofugação. Em relação as duas formulações, é possível constatar que o diâmetro da fibra de couro engraxado com hidrofugação fica

semelhante. A diferença está na quantidade de material entre as fibras, envolvendo-as completamente, no caso dos couros engraxados.

- Os couros em duplicata apresentaram resultados semelhantes quanto à região e valores de BET, tanto nas análises referentes aos couros que receberam o engraxe quanto àqueles que receberam a hidrofugação.
- Existe interferência para os testes físicos, análises de BET e de microscopia eletrônica de varredura da região de retirada da amostra.
- Para os testes de absorção de água, como Maeser e o Kubelka, a tendência de regiões mais vazias, como do pescoço e da anca, de absorverem mais ficou evidente. Em relação às formulações de hidrofugação e engraxe, a tendência dos couros engraxados com hidrofugação de absorverem menos também ficou comprovada, mantendo a relação de menor absorção em relação ao engraxe, independente da região, ou etapa do processamento do couro.
- Para as análises de caracterização, como extraíveis, cinzas e matéria volátil, percebe-se uma uniformidade nos resultados, quando comparados região a região, dentro da etapa de processamento, não sendo assim, a retirada do local de amostra um interferente.
- Para as determinações de cromo total das amostras de *wet-blue*, podemos considerar o lote de matéria-prima uniforme, em função dos valores de cromo total encontrado nas amostras.
- Chamamos de “hidrofugado” uma determinada amostra ao longo deste trabalho, sendo que o entendimento é de que a hidrofugação acontece em um processo de engraxe com óleos especiais que conferem este tipo de característica ao couro. Ou seja, este couro é engraxado com hidrofugação.

## 5.2 Sugestão de trabalhos futuros

Sobre futuros trabalhos que podem fazer uso dos resultados encontrados ao longo do trabalho experimental dessa dissertação, fazem-se algumas sugestões:

- 
- As repetições dos testes de BET poderão serem feitas para todas as amostras dos couros, de todas as regiões, para que se possa comparar todas as duplicatas e todos os couros nas etapas de processamento.
  - Análises de aderência ou de dureza do acabamento poderão ser realizados para avaliação do desempenho do filme de acabamento depositado no couro.
  - Diferentes formulações de engraxe e de hidrofugação podem ser comparadas usando as técnicas propostas de análise da microestrutura, levando em consideração as regiões do couro analisadas e eliminando interferentes de procedência do lote analisado.
  - A realização de outros testes mecânicos, que podem ser testados para que se possa verificar o desempenho dos couros engraxados com hidrofugação e engraxados.

## Capítulo 6

### Referências Bibliográficas

ABQTIC – Associação Brasileira dos Químicos e Técnicos da Indústria do Couro. Guia Brasileiro do Couro. Estância Velha, 2009.

ANANDKUMAR, J., MANDAL, B. Adsorption of chromium(VI) and Rhodamine B by surface modified tannery waste: Kinetic, mechanistic and thermodynamic studies. *Journal of Hazardous Materials*, v 186, p. 1088-1096. 2011.

AQUIM, P.M., *Balanco de Massa: uma Ferramenta para a Implementação de Melhorias nos Processos de Ribeira e Curtimento*, Dissertação de mestrado, Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Porto Alegre, 2004.

ARUMUGAN, V.; NARESH, M.D.; SOMANATHAN, N. e SANJEEVI, R. E; Effect of strain rate on crosslinked collagen. *Journal of the Society Technologists and Chemists*, v. 79, p. 143, 1994.

BANSAL M. The Madras Triple Helix: Origins and Current Status. *Resonance*, October 2001.

BIENKIEWICZ, K. J. Leather – Water: A System? *JALCA*, v. 85, 305-325, 1990.

BIENKIEWICZ, K. *Physical chemistry of leather making*, Robert e Krieger, 1ª ed., 1983, Malabar, Flórida.

BOHRES, E., DANISCH, P., SEITZ, A. *Pasado, Presente y Futuro del Cuero Hidrofugado. Tecnología del Cuero*. V. 22, n. 75, p. 24-27. 2010.

BRANICZ, M. Sc. D. Thesis Techn. Univ. Gdansk 1978 in Polish.

BRONCO, S.; CAPPELLI, C.; MONTI, S. Understanding the Structural and Binding Properties of Collagen: A Theoretical Perspective. *J. Phys. Chem. B*, ed. 108, 10101-10112, 2004.

BROWN, E. M. e KING, G. Use of Computer-Generated Models in Studies of Modified Collagen. *JALCA*, v. 91, 161-170, 1996.

BROWN, E. M. The Collagen Microfibril Model as a Tool for Leather Scientists, IULTC Symposium, Paper No. 8232, <http://wyndmoor.arserrc.gov/upubs/SearchResult.aspx>, 2009.

BROWN, E. M.; CHEN, J.M. e FEAIRHELLER, S.H.; Predicted Interactions of Ionizable Side Chains in a Fragment of the Three-Dimensional Energy-Minimized Model for Calf Skin Type I Collagen Microfibril. *JALCA*, v. 88, p. 2-11, 1993.

DETTMER, A. Recuperação do Cromo das Cinzas do Tratamento Térmico de Resíduos da Indústria Calçadista Visando Curtimento de Peles. Dissertação de mestrado, Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Porto Alegre, 2008.

FILACHIONE, E. M. The Use of Surface Active Agents in Tanning of Leather. *Journal of the American Oil Chemists' Society*, p. 334-339, julho de 1971.

GUTERRES, M. Determinação da Superfície Específica do Pó-de-Pele com Diferentes Tratamentos através de Medidas BET. *Leder & Häute Markt* 11, p. 30-39. 2000.

GUTERRES, M. Efeito do Curtimento sobre a Microestrutura Dérmica. *Revista do Couro*, v XXVI, n. 16, p. 56-59, 2003.

GUTERRES, M. Estrutura de colagênio da pele. *Revista do Couro*, ed. 170, p. 76-80, 2004.

GUTERRES, M. Estudo do engraxe de Couro com Substância Modelo. *Revista do Couro*, v XXV, n. 156, p. 52-57, 2002.

GUTERRES, M. Interação de Sulfossuccinato com Colagênio Curtido - Uma contribuição aos fundamentos do engraxe de couro. *Revista do Couro*, ed. 152, p. 32-35, 2001.

GUTERRES, M.; Absorción de los agentes de curtición y engrase y modificación de la matriz de colágeno. *AQEIC Boletín Técnico*, v. 54, nº4, p. 207-215, 2003.

HEIDEMANN, E. Considerations about the intercalation of masses of tan and fat in the collagen structure, XXII Congresso IULTCS, p. 230-234, Porto Alegre, 1993.

HOINACKI, E. Peles e Couros – Origens, Defeitos e Industrialização. 2ª Edição. SENAI, Porto Alegre, 1989.

HOINACKI, E., MOREIRA, M. V. e KIEFER, C. G.. Manual Básico de Processamento do Couro, SENAI/RS, Porto Alegre, p. 227, p.233-234, 1994.

MANCOPE, F., GUTERRES, M., DETTMER, A., BARRIONUEVO, P. Colagênio: Estrutura, Propriedades e Processos. XVII Congresso Latino-Americano dos Químicos e Técnicos do Couro. Rio de Janeiro, 2008.

MASOUD, R. A. AN OPTIMIZATION STUDY OF THE GRAFT POLYMERIZATION OF HEMA ONTO LEATHER. Journal of Society of Leather Technologists and Chemists. V. 87, p 156-161. 2011.

MOONEY, S.D.; KOLLMAN, P.A. e KLEIN, T.E. Conformational Preferences of Substituted Prolines in the Collagen Triple Helix. Biopolymers, v. 64, 63-71, 2002.

NELSON, D. L.; COX, M. M. Lehninger Princípios de Bioquímica. Sarvier, 975 p., 3ª ed., 2002, São Paulo.

ORGEL, J. P. R. O., IRVING, T. C., MILLER, A., WESS, T. J. Microfibrillar structure of type I collagen in situ. Procs. Natl. Acad. Sci., v. 103, nº 24, p. 9001-9005, 2006.

PERES, R. M., Couros Hidrofugados - Parâmetros de Produção e sua Correlação com o Efeito Hidrofugante. Encontro Nacional dos Químicos e Técnicos da Indústria do Couro. Anais. Foz do Iguaçu: Congresso da ABQTIC, 2003

PERES, R., BREITENBACH, E., Influência do engraxe nas propriedades físico-mecânicas e sinestésicas de couros para estofamento moveleiro. Revista do Couro, ed. 182, p. 78-83, 2006.

PETRY, C. E., FEIJÓ, D., PAIVA NETO, P., FELL, W. Hidrofugado Náutico. Revista do Couro, ed. 182, p. 70-76, 2006.

PHEBE, K., THANIKAIVELAN, P., KRISHNARAJ, K., CHANDRASEKARAN, B. Influence of Mechanical Properties of Sheep Nappa Leathers on Seam Efficiency. Journal of Society of Leather Technologists and Chemists. V. 95, p 16-22. 2011.

PRADO, L.N.; LUCCA, R.M.D.; RESENDE, S.E. Eficiência na Produção com Tecnologias Limpas. Revista do Couro, nº155, Novo Hamburgo, Brasil, 2002.

PRIEBE, G.P.S.; Avaliação das Condições Operacionais da Produção de Oleína Obtida a Partir de Tecido Subcutâneo de Peles Bovinas. Dissertação de mestrado, Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Porto Alegre, 2007.

RAMACHANDRAN, G. N.; REDDI, A. H. Biochemistry of Collagen. Plenum Press, 191 p., 1976, Nova York.

REICH, G. From Collagen to Leather – the Theoretical Background. BASF, p. 3, 17-18, 2007.

REICH, G. Structural changes of collagen during the leather making process. Journal of the Society of Leather Technologists and Chemists, v. 83, 63-79, 1999.

RICH, A., CRICK, F. H. The Structure of Collagen. Nature, no. 4489, Vol. 176, p. 915-916, 1955.

SANTOS, L. Influência das propriedades dos Óleos e das Variáveis do Processo de Engraxe na Obtenção de Couros Macios. Dissertação de mestrado, Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Porto Alegre, 2006

SILVA, I. Utilização de Hidrolizado Proteico de Couro como Produto Recurrente. Dissertação de mestrado, Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Porto Alegre, 2008.

SILVA, R. C., PETZHOLD, C. L., GUTERRES, M. DALLABA, K., SILVA, E. O. Uso de ATRP na Obtenção de Polímeros Acrílicos Monodispersos como Recurrentes em Couro. XVII Congresso Latino-Americano dos Químicos e Técnicos do Couro. Rio de Janeiro, 2008.

SIVAKUMAR, V., SWAMINATHAN, G., RAO, P.G., RAMASAMI, T. Influence of Ultrasound on Diffusion through Leather Matrix, Chemical Engineering and Processing. (doi:10.1016/j.cep.2007.10.020). 2007

VAN ERP, T. S., MARTENS, N. A. A standardization for BET fitting of adsorption isotherms, Microporous and Mesoporous Materials, (doi: 10.1016/j.micromeso.2011.05.022). 2011.

## **Anexo A**

### **Testes preliminares para escolha das análises para avaliação das propriedades dos couros engraxados e hidrofugados**

Para caracterizar a “estrutura do couro” (propriedades mecânicas – macroscópicas), como se propunha este trabalho, foram realizados testes preliminares a fim de se determinar quais testes poderiam indicar as modificações na estrutura da couro e ainda mostrar diferença nas propriedades do couro. Mas era necessário que os métodos investigassem a mudança de estrutura dos “EEC”, durante o processo de manufatura do couro e existia uma limitação de acesso as técnicas existentes. Com isso, foram realizados os seguintes testes, nos couros obtidos de formulação de engraxe e hidrofugação.

- Microscopia eletrônica de varredura - MEV
- Ensaio mecânicos (Ensaio de tração, Resistência ao rasgo, Lastômetro)
- Permeabilidade a água (Bally, Maeser)

#### **A.1 Testes Físicos Preliminares**

Nesta primeira fase, foram executados os acabamentos molhados em um mesmo lote de *wet-blue* (mesma procedência), citados na tabela A.1, e obtidos couros ditos “engraxados” e “hidrofugados”, conforme as descrições das formulações do capítulo 3.

**Tabela A.1.** Esquema de amostras de couros a serem obtidos e testados, conforme as análises listadas

| Acabamento molhado          | Acabamento final   |
|-----------------------------|--|
| Recurtimento e Engraxe      | Acabamento<br>(aplicação de camada de fundo,<br>intermediário e top) |
| Recurtimento e Hidrofugação | Acabamento<br>(aplicação de camada de fundo,<br>intermediário e top) |

Foram processados três couros (3 meios direitos e 3 meios esquerdos) para cada uma dessas formulações de acabamento molhado. Foram separados destes três couros, para aplicação do acabamento final, dois couros (quatro meios). Nos couros semi-acabados onde não serão aplicados os acabamentos finais, foram realizados testes preliminares de resistência física e mecânica.

Foram executadas as análises de testes físicos e de absorção de água nos couros semi-acabados. A obtenção dos corpos-de-prova para os testes físicos preliminares foram retiradas do fio do lombo, próximas ao grupão do couro semi-acabado, de cada uma das formulações.

Para os testes de tração, resistência ao rasgamento progressivo e resistência a absorção de água, tanto pelo método Maeser quanto para o método Bally, as médias foram obtidas de corpos-de-prova retirados em direções perpendiculares entre si.

Para os testes físicos de resistência à passagem de água – métodos Bally e Maeser, foram obtidos os seguintes resultados:

**Tabela A.2:** Resultados dos testes físicos de resistência a passagem de água – Método Bally

| Método                           | Couro semi-acabado          | Resultado   |                             |
|----------------------------------|-----------------------------|-------------|-----------------------------|
|                                  |                             | Tempo (min) | % absorção de água em massa |
| <i>Bally – 7,5% de amplitude</i> | Recurtimento e Engraxe      | 5           | 90,99                       |
|                                  | Recurtimento e Hidrofugação | 64          | 20,23                       |

**Tabela A.3:** Resultados dos testes físicos de resistência a passagem de água – Método Maeser

| Método        | Couro semi-acabado          | Resultado |                             |
|---------------|-----------------------------|-----------|-----------------------------|
|               |                             | Flexões   | % absorção de água em massa |
| <i>Maeser</i> | Recurtimento e Engraxe      | 266       | 26,08                       |
|               | Recurtimento e Hidrofugação | 1138      | 6,94                        |

Está claro pelos resultados comparativos entre o couro hidrofugado e o couro engraxado que existe uma maior resistência a penetração da água no couro hidrofugado, tanto pelo tempo de teste decorrido e número de solicitações empregadas superior, como o nível de absorção de água menor. Isto está ligado diretamente ao tipo de óleo empregado. A maior quantidade de flexões sofrida pelo couro hidrofugado, indica que a estrutura está mais elástica em relação aquela que foi engraxada.

Para os testes de distensão da flor e força de ruptura, foram obtidos os seguintes resultados:

**TABELA A.4:** Resultados dos testes físicos de distensão da flor – lastômetro

| Couro semi-acabado          | Resultados     |             |
|-----------------------------|----------------|-------------|
|                             | Distensão (mm) | Força (kgf) |
| Recurtimento e Engraxe      | 6,94           | 16,67       |
| Recurtimento e Hidrofugação | 7,53           | 20,67       |

Como já indicado pelo número maior de flexões do método Maeser, o teste de distensão da flor e força necessária ao rompimento é maior também no couro hidrofugado, o que indica que as interações entre o óleo graxo empregado na hidrofugação e a estrutura do couro, está permitindo uma mobilidade maior entre os elementos estruturais (fibrilas), fazendo com que a estrutura passe a resistir a níveis maiores de solicitação. Na tabela A.5, estão descritos os resultados dos testes de tração.

**TABELA A.5:** Resultados dos testes físicos de tração

| Couro<br>semi-acabado       | Resultados               |  |
|-----------------------------|--------------------------|--|
|                             | % Alongamento na ruptura | Tensão de ruptura (kgf/mm <sup>2</sup> ) |
| Recurtimento e Engraxe      | 43,50                    | 1,275                                    |
| Recurtimento e Hidrofugação | 44,15                    | 1,305                                    |

Neste teste, a diferença entre os valores de resistência não são significativos entre si.

Em comparação aos testes de flexão e distensão, o que podemos observar é que a hidrofugação acrescenta em relação a solicitação transversal um ganho, observando a direção da solicitação na distensão (perpendicular à flor). Já para ensaio de tração, onde a solicitação é longitudinal, não se observa ganho dessa propriedade em nenhuma das duas formulações empregadas.

A seguir, na tabela A.6, estão listados os resultados de resistência ao rasgo progressivo:

**TABELA A.6:** Resultados dos testes físicos de resistência ao rasgo progressivo

| Couro<br>semi-acabado       | Força de rasgamento específica (kgf/mm) |
|-----------------------------|---|
| Recurtimento e Engraxe      | 6,02                                    |
| Recurtimento e Hidrofugação | 5,06                                    |

Neste teste, foi possível observar que existe um desempenho maior do couro engraxado em relação ao hidrofugado, mas agora na direção longitudinal em relação à flor do couro.

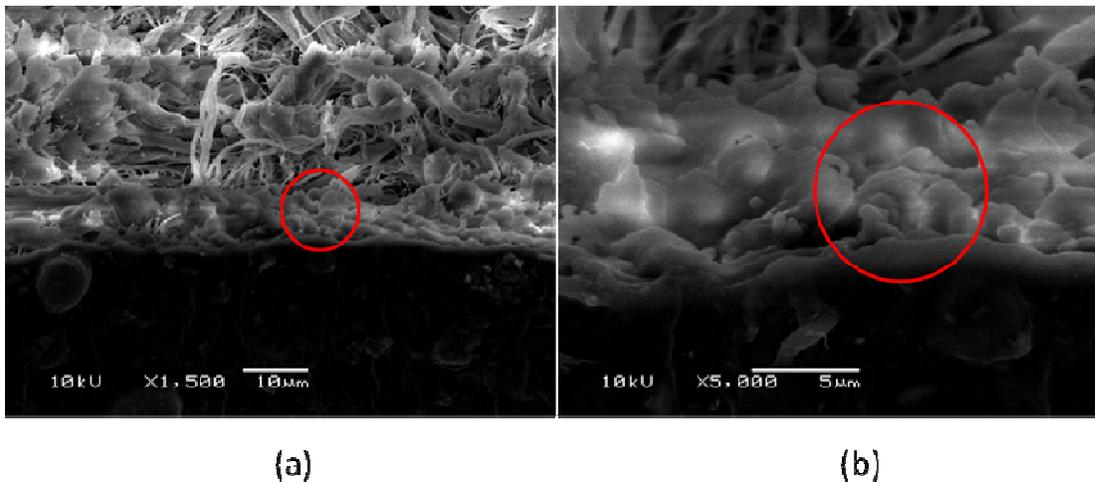
Os resultados obtidos foram preliminares, e indicaram que conforme a interação de alguns produtos com a estrutura do couro obtêm-se a modificação das propriedades e desempenho mecânico.

Por uma questão de otimização dos testes, e em função dos testes preliminares, ficou estabelecido que seriam usados os testes do método Maeser e Lastômetro, sendo estes definidos como principais testes de resistência mecânica e absorção de água.

## A.2 Microscopia Eletrônica de Varredura

Foram avaliadas as microscopias obtidas dos couros semi acabados e acabados, e obteve-se as seguintes observações:

- Seria fundamental a análise do *wet-blue* de origem para verificar a diferença e impacto dos processos de engraxe e hidrofugação.
- Não existe diferença no corte transversal dos couros acabados analisados, tanto no pré-fundo como no acabamento top, e também não fica evidente a camada depositada destes filmes, conforme esperado. Na figura A.1, vemos onde estão marcados os círculos vermelhos mostrando superficialmente a camada de polímero, do acabamento, sem atravessar o couro, apenas o depósito superficial. Na figura A.1.a, com aumento de x1.500, vemos parte da rede de fibras e uma pequena camada de acabamento. Na figura A.1.b, com aumento de x5.000, fica evidente apenas o depósito na rede de fibras, sem atravessar.



**Figura A.1:** Microscopia de couro acabado, com pequena camada de polímero depositado na superfície, sem atravessamento.