

**UNIVERSIDADE FEDERAL DO RIO GRANDE DO SUL
INSTITUTO DE QUÍMICA
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM QUÍMICA**

**INFLUÊNCIA DA MASSA MOLAR E ESTRUTURA DE POLÍMEROS
ACRÍLICOS MONODISPERSOS COMO RECURTENTES EM COUROS**

DISSERTAÇÃO DE MESTRADO

Rita Cristina da Silva

**Orientador: Prof. Dr. Cesar Liberato Petzhold
Co-orientadora: Prof^a. Dr^a Mariliz Gutterres**

Porto Alegre, Agosto de 2007

Orientação:

Prof. Dr. Cesar Liberato Petzhold
Instituto de Química
Universidade Federal do Rio Grande do Sul

Co-orientação

Prof^ª. Dr^ª Mariliz Gutterres
Departamento de Engenharia Química
Universidade Federal do Rio Grande do Sul

Banca Examinadora

Prof^ª. Dr^ª. Izabel Cristina Riegel
Engenharia Industrial Química
FEEVALE-NH

Prof. Dr. Nilo Sérgio Medeiros Cardozo
Departamento de Engenharia Química
Universidade Federal do Rio Grande do Sul

Prof. Dr. Marly Antônia Maldaner Jacobi
Instituto de Química
Universidade Federal do Rio Grande do Sul

Parte desta dissertação foi apresentada nos seguintes congressos:

Macro 2006 - 41st International Symposium on Macromolecules Proceedings
July, 2007

Título: Influence of the molecular weight of poly(acrylic acid)
on the leather retanning.

XVI Congresso Brasileiro de engenharia química
III Congresso Brasileiro de Termodinâmica Aplicada
24 a 27 de setembro de 2006

Título: Influência da massa molar de polímeros acrílicos (obtidos via atrp)
no tratamento de couros.

XI International Macromolecular Colloquium
6th International Symposium on Natural Polymers and Composites
22 a 25 abril de 2007

Título: Evaluation of the leather retanned with narrower polydisperse poly(acrylic acid)s.

AGRADECIMENTOS

Ao todo Poderoso, Nosso Senhor Jesus Cristo, sem Ele sou nada.

À minha família: meu marido Carlos, minha filha Rafaela (que chegou ao longo do meu mestrado); aos meus pais, irmãos, sogros e cunhados(as) .

Aos meus orientadores Prof. Dr. César Liberato Petzhold e Prof^a. Dr^a Mariliz Guterres pela dedicação, motivação, apoio e amizade.

À banca, pelas contribuições para meu trabalho.

Aos colegas do laboratório, que acima de tudo, são também meus amigos, em especial à Karla, que foi meu braço direito; sem sua dedicação não teria conseguido terminar este desafio. Aos doutorandos: Eduardo O. da Silva pelas grandes ajudas e ensinamentos; ao Vinícius, pela ajuda em análise térmica; e ao Diego pelo grande coleguismo e alegria...

Aos meus amigos, ao grupo de oração Vaso Novo, pelas orações que sempre me iluminaram nesta etapa.

À Corium Química e à família Eskens pelo apoio e liberação das horas para com o mestrado, ao CNPq pelo apoio financeiro ao projeto, e à UFRGS, pela estrutura.

E a todos que colaboram direta ou indiretamente para a elaboração deste trabalho.

SUMARIO

LISTA DE ABREVIATURAS.....	VII
LISTA DE FIGURAS.....	VIII
LISTA DE TABELAS.....	XI
RESUMO.....	XIII
ABSTRACT.....	XIV
1. INTRODUÇÃO.....	15
2. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	17
2.1 BREVE HISTÓRICO DO SETOR COUREIRO-CALÇADISTA.....	17
2.2 ESTUDO DA PELE E DO COLÁGENO.....	18
2.2.1 Pele.....	18
2.2.2 Colágeno.....	19
2.3 PROCESSAMENTO DO COURO.....	21
2.3.1 Operações de ribeira.....	22
2.3.1.1 Remolho.....	23
2.3.1.2 Depilação e caleiro.....	23
2.3.1.3 Descarne e divisão.....	23
2.3.1.4 Desencalagem.....	24
2.3.1.5 Purga.....	24
2.3.1.6 Píquel.....	24
2.3.2 Operação de curtimento.....	25
2.3.2.1 Curtimento com sais de cromo.....	25
2.3.2.2 Curtimento vegetal.....	26
2.3.3 Operações pós-curtimento.....	26
2.3.4 Operações de acabamento molhado.....	26
2.3.4.1 Neutralização.....	27
2.3.4.2 Recurtimento.....	27
2.3.4.3 Tingimento.....	28
2.3.4.4 Engraxe.....	28
2.3.5 Operações de pré-acabamento	28
2.3.5.1 Secagem.....	29
2.3.5.2 Recondicionamento e amaciamento.....	29
2.3.6 Acabamento final.....	29
2.4. RECURTENTES ACRÍLICOS.....	30
2.4.1 Mecanismo de interação dos acrílicos com o couro <i>wet-blue</i>	30
2.4.1.2 As propriedades do couro recurtido.....	32
2.4.1.3 Recurtentes acrílicos combinados	33
2.5 POLIMERIZAÇÃO DO TIPO ATRP.....	35
3. PARTE EXPERIMENTAL.....	39
3.1 OBTENÇÃO DO POLI(ACRILATO DE <i>t</i> -BUTILA) VIA ATRP	39
3.1.1 Materiais.....	39
3.1.2 Método de Polimerização poli(acrilato de <i>t</i> -butila)- P(<i>t</i> BA).....	40
3.1.3 Purificação dos Polímeros P(<i>t</i> BA).....	41

3.1.4 Caracterização dos Polímeros P(tBA).....	41
3.1.4.1 Cromatografia por exclusão de tamanho (GPC/SEC).....	41
3.1.4.2. Espectroscopia de Ressonância Magnética Nuclear.....	41
3.2 OBTENÇÃO DO POLI(ÁCIDO ACRÍLICO).....	42
3.2.1 Materiais.....	42
3.2.2 Hidrólise do poli(acrilato de t-butila).....	43
3.2.3 Purificação dos polímeros hidrolisados.....	43
3.2.4 Caracterização dos poli(ácido acrílico).....	44
3.2.4.1 Retrotitulação.....	44
3.2.4.2. Espectroscopia no infravermelho.....	44
3.3 OBTENÇÃO DO POLI(ACRILATO DE SÓDIO).....	44
3.4 PROCESSO DE RECURTIMENTO	44
3.4.1 Materiais.....	44
3.4.2 Etapas do Estudo.....	44
3.4.3 Processo operacional de recurtimento.....	46
3.4.4 Avaliações do desempenho dos polímeros recurtentes.....	47
3.4.4.1 Propriedades estéticas e físico-mecânicas.....	47
3.4.4.1.1 Firmeza da flor:.....	47
3.4.4.1.2 Enchimento.....	47
3.4.4.1.3 Distensão e resistência da flor à ruptura — Lastômetro — NBR 11669.....	47
3.4.4.1.4 Determinação da resistência ao rasgamento progressivo — ABNT NBR 11055.....	48
3.4.4.1.5 Maciez.....	49
3.4.4.2 Avaliação Microscópica	49
3.4.4.3 Análise Térmica.....	50
3.4.4.3.1 Calorimetria diferencial exploratória (DSC).....	50
3.4.4.3.2 Análise termogravimétrica (TGA).....	50
3.4.5. Grau de penetração e distribuição, técnica histológica com corante “Alcovar Red”.....	50
3.5 Análise de Variância para Classificações Simples (Fator Único)- Anova.....	51
3.6 Estatística entre duas médias supondo variâncias diferentes- (Teste <i>t</i>).....	51
4. RESULTADOS E DISCUSSÃO.....	52
4.1 POLIMERIZAÇÃO DO ACRILATO DE t-BUTILA VIA ATRP.....	52
4.2 OBTENÇÃO DO POLI(ÁCIDO ACRÍLICO)	55
4.2.1 Método de Hidrólise.....	55
4.2.2 OBTENÇÃO DOS POLIACRILATOS.....	58
4.3 AVALIAÇÕES DO DESEMPENHO DOS POLÍMEROS RECURTENTES.....	60
4.3.1 Propriedades físico-mecânicas e estéticas dos couros.....	61
4.3.1.1 Firmeza de flor.....	62
4.3.1.2 Enchimento.....	62
4.3.1.3 Grau de Maciez.....	64
4.3.1.4 Resistência à ruptura por distensão da camada flor – Lastômetro.....	68
4.3.1.5 Resistência ao Rasgamento Progressivo	72
4.3.2 Avaliação microscópica dos couros.....	76
4.3.3 Análise Térmica – DSC.....	80
4.3.4 Análise Termogravimétrica (TGA).....	84
4.3.5 Grau de penetração e distribuição, técnica Histológica com corante “Alcovar Red”.....	87
4.4 - AVALIAÇÃO FINAL – Terceira Etapa.....	89
4.4.1 Propriedades estéticas e físico-mecânicas.....	90
4.4.1.1 Firmeza de flor.....	90
4.4.1.2 Enchimento.....	90
4.4.1.3 Grau de maciez	91
4.4.1.4 Resistência à ruptura por distensão da camada flor.....	95

4.4.1.5 Resistência ao Rasgamento Progressivo	97
4.4.2 Avaliação microscópica dos couros.....	99
4.4.3 Análise Térmica – DSC.....	102
4.4.4 Grau de penetração e distribuição, técnica Histológica com corante “Alcovar Red”.....	104
5. CONCLUSÃO.....	106
6. REFERENCIAS BIBLIOGRÁFICAS.....	109
7. ANEXOS.....	112

LISTA DE ABREVIATURAS

ATRP : *Atom transfer radical polymerization* (polimerização radicalar por transferência atômica)

CRP : *Controlled radical polymerization* (polimerização radicalar controlada)

DMM : distribuição de massas moleculares

DBO : Demanda bioquímica de oxigênio

DQO : Demanda química de oxigênio

EBiB : 2-bromoisobutirato de etila

EBP : 2-bromopropionato de etila

GPC/SEC : *Gel permeation chromatography* (cromatografia de permeação em gel)

$\overline{M_w}$: massa molar média ponderal

$\overline{M_n}$: massa molar média numérica

k_{act} : constante de ativação

k_{deact} : constante de desativação

k_t : constante de transferência

k_p : constante de polimerização

k_{eq} : constante de equilíbrio

PMDETA : N,N,N',N'',N''' – pentametildietilenotriamina

RMN ^1H : ressonância magnética nuclear de hidrogênio

RMN ^{13}C : ressonância magnética nuclear de carbono 13

t-Bu: tert-Butila

LISTA DE FIGURAS

1. Pele: a) Corte histológico da pele; b) diferentes regiões do couro.....	19
2. Esquema da fabricação de couros.....	22
3. Reação de protonação da proteína do colágeno.....	24
4. Efeito da neutralização sobre couros curtidos ao cromo: a) couro curtido; b) couro neutralizado.....	27
5. Reação do poliacrilato com sais de cromo e com o colágeno.....	31
6. Esquema geral da reação ATRP. X e Y são átomos de halogênio. R é um radical orgânico. M^n é um metal de transição com estado de oxidação “n”. k_{act} : constante de velocidade de ativação. k_{deact} : constante de velocidade desativação. k_p : constante de velocidade de polimerização. k_t : constante de velocidade de terminação.....	37
7. Esquema da polimerização via ATRP para o acrilato de <i>t</i> -butila.....	40
8. RMN ¹ H da polimerização do poli(acrilato de <i>tert</i> -butila).....	42
9. Representação da divisão do <i>wet-blue</i> para os testes de recurtimento: a) primeira etapa do estudo; b) segunda etapa do estudo.....	45
10. Imagens de um fulão: a) vista lateral do fulão; b) vista frontal do fulão.....	46
11. Esquema do aparelho lastômetro e corte do corpo de prova.....	48
12. Exemplo do dinamômetro usado e corpo de prova.....	48
13.a)Aparelho softímetro;b)Funcionamento do <i>Softometer</i> KWS 13.....	49
14. Sistema de polimerização ATRP utilizando o iniciador EBP catalisada por cobre, com PMDETA como ligante. (1) iniciador – neste caso, 2-bromopropionato de etila; (2) sal de cobre coordenado com PMDETA – espécie ativadora; (3) espécie ativa; (4) complexo de cobre oxidado – espécie desativadora.....	52
15. Espectro de RMN ¹ H para a reação C ₂ do poliacrilato de <i>t</i> -butila (200MHz, CDCl ₃).....	54
16. Curva de SEC para a reação C ₂ do poliacrilato de <i>t</i> -butila. (THF, 1 mL/min).....	54
17. Estado de transição para o mecanismo S _N 2.....	56
18. Espectro de Infravermelho do poli(acrilato de <i>t</i> -butila), sintetizado (----) e do poli(acrilato de <i>t</i> -butila) hidrolisado (—). (filmes sobre placas de KBr).....	57
19. Mecanismo de reação sugerido conforme teoria de Olah.....	58
20. Curva de SEC para a reação 3 do poliacrilato de <i>t</i> -butila (THF, 1 mL/min).....	60
21. Grau de enchimento no couro dos recurtentes testados na primeira etapa.....	63
22. Grau de enchimento no couro dos recurtentes testados na segunda etapa.....	63
23. Grau de maciez no couro dos recurtentes testados na primeira etapa.....	64
24. Grau de maciez no couro recurtido na segunda etapa, através do método do softímetro.....	65
25. Grau de maciez no couro recurtido na segunda etapa, através do método da medida da rigidez à flexão.....	67
26. Grau de distensão da flor do couro dos recurtentes testados na primeira etapa.....	69

27. Grau de distensão da flor do couro dos recurtentes testados na segunda etapa.....	70
28. Resistência ao rasgamento dos couros com os recurtentes testados na primeira etapa.....	72
29. Resistência ao rasgamento dos couros com os recurtentes testados na segunda etapa.....	73
30. Imagens via microscopia eletrônica de varredura (MEV) obtidas a 10KV com aumento de 8500x: a) amostra de couro tratada com poliacrilato de \overline{M}_n 9.500g/mol; b) amostra de couro tratada com poliacrilato de \overline{M}_n 71.000g/mol; c) amostra de couro <i>wet-blue</i> sem recurtimento.....	78
31. Imagens via microscopia eletrônica de varredura (MEV) obtidas a 10KV com aumento de 25.000x, para os couros: a) tratado com poliacrilato de \overline{M}_n 6.100g/mol; b) tratado com poliacrilato de \overline{M}_n 16.000g/mol; c) tratado com poliacrilato de \overline{M}_n 66.000g/mol; d) tratado com poliacrilato de \overline{M}_n 63.800g/mol e 92,4% de hidrólise; e) tratado com poliacrilato de \overline{M}_n 63.800g/mol e 61,0 % de hidrólise; g) tratado com polímero grau comercial; f) amostra de couro <i>wet-blue</i> sem polímero.....	79
32. Estrutura cristalina da (Gly-X-Y) ₁₀ na unidade assimétrica (cadeia A, em vermelho, cadeia B, laranja, cadeia C em preto). Moléculas de água também são mostradas (em azul). Essa figura foi gerada computacionalmente.....	81
33. Modelo da teoria do curtimento, ilustrando as duas contribuições para a estabilidade térmica.....	82
34. Curvas de DSC, 20°C/min, primeiro aquecimento, para as amostras de couros tratadas com poli(acrilato de sódio) sintetizados ($\overline{M}_n = 6.100$ g/mol; $\overline{M}_n = 16.000$ g/mol; $\overline{M}_n = 66.000$ g/mol; $\overline{M}_n = 63.800$ g/mol e 92,4% de hidrólise; $\overline{M}_n = 63.800$ g/mol e 61,0 % de hidrólise), o comercial ($\overline{M}_n = 37.000$ g/mol)e amostra de <i>wet-blue</i> sem recurtimento.....	83
35. Curvas termogravimétricas para as amostras de couro tratadas com poliacrilatos: a) $\overline{M}_n = 6.100$ g/mol; b) $\overline{M}_n = 16.000$ g/mol; c) $\overline{M}_n = 66.000$ g/mol; d) $\overline{M}_n = 63.800$ g/mol-92,4%; e) $\overline{M}_n = 63.800$ g/mol-61 %; f) comercial $\overline{M}_n = 37.000$ g/mol; g) amostra de couro <i>wet-blue</i> sem polímero.....	85
36. Imagem do corte histológico submetido à adição de corante <i>Alcovar Red</i> , para a amostra de couro tratada com poliacrilato de sódio: a) de $\overline{M}_n = 6.100$ g/mol; b) de $\overline{M}_n = 16.000$ g/mol.....	87
37. Imagem do corte histológico submetido à adição de corante <i>Alcovar Red</i> , para a amostra de couro tratada com poliacrilato de sódio: a) de $\overline{M}_n = 63.800$ g/mol, 92,4% hidrolisado; b) de $\overline{M}_n = 63.800$ g/mol, 61,0 % hidrolisado.....	88
38. Imagem do corte histológico submetido à adição de corante <i>Alcovar Red</i> , para a amostra de couro tratada com poliacrilato de sódio de: a) $\overline{M}_n = 66.000$ g/mol; b) $\overline{M}_n = 37.000$ g/mol – comercial.....	89
39. Grau de enchimento no couro dos recurtentes testados na terceira etapa.....	90
40. Grau de maciez pelo método do softímetro, para as amostras de couro tratadas na terceira etapa.....	91
41. Grau de maciez no couro recurtidos, na terceira etapa, com método da medida da rigidez à flexão.....	93
42. Grau de distensão da flor do couro dos recurtentes testados na terceira etapa.....	95
43. Resistência ao rasgamento dos couros com os recurtentes testados na terceira etapa.....	97

44. Imagens de microscopia eletrônica de varredura (MEV) obtidas a 10KV com aumento de 25.000x, para os couros: a) tratado com poliacrilato de $\overline{M}_n = 6.100\text{g/mol}/8\%$; b) tratado com poliacrilato de $\overline{M}_n = 6.100\text{g/mol}/4\%$; c) tratado com mistura 1:1 de $\overline{M}_n = 6.100/66.000\text{g/mol}$, 8%; d) tratado com poliacrilato de sódio grau comercial, 8%; e) amostra de couro <i>wet-blue</i> sem polímero.....	101
45. Análise de DSC, 20°C/min, primeiro aquecimento (corrida), para as amostras de couros: a) tratado com poliacrilato de $\overline{M}_n = 6.100\text{g/mol}/8\%$; b) tratado com poliacrilato de $\overline{M}_n = 6.100\text{g/mol}/4\%$; c) tratado com mistura 1:1 de $\overline{M}_n = 6.100/66.000\text{g/mol}$, 8%; d) tratado com poliacrilato de sódio grau comercial $\overline{M}_n = 37.000\text{ g/mol}$, 8%; e) amostra de couro <i>wet-blue</i> sem polímero.....	103
46. Imagens dos cortes histológicos dos couros, submetido à adição de corante <i>Alcovar Red</i> , nos couros recurtidos com poliacrilato de sódio de $\overline{M}_n = 6.100\text{g/mol}$, 8% de oferta.....	104
47. Imagens dos cortes histológicos dos couros, submetido à adição de corante <i>Alcovar Red</i> , nos couros recurtidos com poliacrilato de sódio de $\overline{M}_n = 6.100\text{g/mol}$, 4% de oferta.....	104
48. Imagens dos cortes histológicos dos couros, submetido à adição de corante <i>Alcovar Red</i> , nos couros recurtidos com poliacrilato de sódio de $\overline{M}_n = 6.100/66.000\text{g/mol}$, 8% de oferta.....	105
49. Imagens dos cortes histológicos dos couros, submetido à adição de corante <i>Alcovar Red</i> , nos couros recurtidos com poliacrilato de sódio grau comercial, 8% de oferta.....	105

LISTA DE TABELAS

1- Elementos Estruturais do Colágeno.....	20
2- Hidrólise alcalina do poli(acrilato de <i>tert</i> -butila)	43
3- Processo de Acabamento Molhado.....	46
4- Resultados da polimerização do acrilato de <i>t</i> -butila a 60°C, via ATRP.....	53
5- Resultados das hidrólises do poli(acrilato de <i>t</i> -butila) em meio ácido.....	57
6- Resultados da polimerização do acrilato de <i>t</i> -butila via ATRP, a 60°C e hidrólise com TFA	59
7- Massa molar numérica média (\overline{M}_n), polidispersão ($\overline{M}_w/\overline{M}_n$) e grau de hidrólise para polímeros acrílicos sintetizados e para o polímero acrílico grau comercial, utilizados na primeira etapa do estudo.....	61
8- Massa molar numérica média (\overline{M}_n), polidispersão ($\overline{M}_w/\overline{M}_n$) e grau de hidrólise para polímeros acrílicos sintetizados e para o polímero acrílico grau comercial, utilizados na segunda etapa do estudo.....	61
9- Estrutura dos dados para o delineamento usando Anova (fator único), para a medida de grau de maciez pelo método do softímetro, para os couros testados na segunda etapa.....	65
10- Análise de variância usando Anova (fator único), para a medida de grau de maciez pelo método do softímetro, para os couros testados na segunda etapa.....	66
11- Teste- <i>t</i> para as amostras com diferentes graus de hidrólise para a medida de grau de maciez pelo método softímetro, para os couros testados na segunda etapa.....	66
12- Estrutura dos dados para o delineamento usando Anova (fator único), para a medida de grau de maciez pelo método da medida da rigidez à flexão, para os couros testados na segunda etapa.....	67
13- Análise de variância usando Anova (fator único), para a medida de grau de maciez pelo método da medida da rigidez à flexão, para os couros testados na segunda etapa.....	67
14- Teste- <i>t</i> para as amostras com diferentes graus de hidrólise, para a medida de grau de maciez pelo método da medida da rigidez à flexão, para os couros testados na segunda etapa.....	68
15- Estrutura dos dados para o delineamento usando Anova (fator único), para a medida da resistência à ruptura por distensão da camada flor, para os couros testados na segunda etapa.....	70
16- Análise de variância usando Anova (fator único), para a medida da resistência à ruptura por distensão da camada flor, para os couros testados na segunda etapa.....	70
17- Teste- <i>t</i> para as amostras com diferentes graus de hidrólise, em relação a medida da resistência à ruptura por distensão da camada flor, para os couros testados na segunda etapa.....	71
18- Estrutura dos dados para o delineamento usando Anova (fator único), para a medida da resistência ao rasgamento dos couros para a direção “A”, para os couros testados na segunda etapa.....	73
19- Análise de variância usando Anova (fator único), para a medida da resistência ao rasgamento dos couros para a direção “A”, para os couros testados na segunda etapa.....	73
20- Estrutura dos dados para o delineamento usando Anova (fator único), para a medida da resistência ao rasgamento dos couros para a direção “B”, para os couros testados na segunda etapa.....	74
21- Análise de variância usando Anova (fator único), para a medida da resistência ao rasgamento dos couros para a direção “B”, para os couros testados na segunda	74

etapa.....	
22- Teste- <i>t</i> para as amostras com diferentes graus de hidrólise, em relação a medida da resistência ao rasgamento dos couros para a direção “A”, para os couros testados na segunda etapa.....	75
23- Teste- <i>t</i> para as amostras com diferentes graus de hidrólise, em relação a medida da resistência ao rasgamento dos couros para a direção “B”, para os couros testados na segunda etapa.....	76
24- Diâmetro das fibrilas das amostras de couros da segunda etapa, medidas via microscopia eletrônica de varredura (MEV).....	80
25- Resultados termogravimétricos dos couros testados na segunda etapa, (20°C/min, 40-1000°C, N ₂).....	86
26- Massa molar numérica média (\overline{M}_n), polidispersão ($\overline{M}_w/\overline{M}_n$), % de oferta ao <i>wet-blue</i> , para polímeros acrílicos sintetizados e para o polímero acrílico grau comercial, utilizados na terceira etapa do estudo.....	90
27- Estrutura dos dados para o delineamento usando Anova (fator único), para a medida do grau de maciez pelo método do softímetro, para os couros testados na terceira etapa.....	92
28- Análise de variância usando Anova (fator único), para a medida do grau de maciez pelo método do softímetro, para os couros testados na terceira etapa.....	92
29- Teste- <i>t</i> para duas amostras presumindo variâncias diferentes, para a medida do grau de maciez pelo método do softímetro, para os couros testados na terceira etapa.....	92
30- Estrutura dos dados para o delineamento usando Anova (fator único), para a medida do grau de maciez nos couros, na terceira etapa, com método da medida da rigidez à flexão.....	93
31- Análise de variância usando Anova (fator único), para a medida do grau de maciez no couros na terceira etapa, com método da medida da rigidez à flexão.....	93
32- Teste- <i>t</i> para duas amostras presumindo variâncias diferentes, para a medida do grau de maciez pelo método da medida da rigidez à flexão, para os couros na terceira etapa.....	94
33- Estrutura dos dados para o delineamento usando Anova (fator único), para a medida da distensão da flor dos couros na terceira etapa.....	95
34- Análise de variância usando Anova (fator único), para a medida da distensão da flor dos couros na terceira etapa.....	95
35- Teste- <i>t</i> para duas amostras presumindo variâncias diferentes, para a medida da distensão da flor, para os couros na terceira etapa.....	96
36- Estrutura dos dados para o delineamento usando Anova (fator único), para a medida da resistência ao rasgamento dos couros para a direção A, na terceira etapa.....	97
37- Análise de variância usando Anova (fator único), para a medida da resistência ao rasgamento dos couros para a direção A, na terceira etapa.....	97
38- Estrutura dos dados para o delineamento usando Anova (fator único), para a medida da resistência ao rasgamento dos couros para a direção B, na terceira etapa.....	98
39- Análise de variância usando Anova (fator único), para a medida da resistência ao rasgamento dos couros para a direção B, na terceira etapa.....	98
40- Teste- <i>t</i> para duas amostras presumindo variâncias diferentes, para a resistência ao rasgamento dos couros para a direção “A”, para os couros da terceira etapa.....	98
41- Teste- <i>t</i> para duas amostras presumindo variâncias diferentes, para a resistência ao rasgamento dos couros para a direção “B”, para os couros da terceira etapa.....	99
42- Diâmetro das fibrilas das amostras de couros da segunda etapa, medidas via microscopia eletrônica de varredura (MEV).....	100
43- Resultados referentes à análise térmica dos couros testados na terceira etapa, via DSC, 20 °C/min, 20-200 °C, primeiro aquecimento.....	102

RESUMO

Polímeros acrílicos são usados como recurtentes no processo de fabricação de couros. No presente trabalho, estudou-se a influência da massa molar e da estrutura de polímeros acrílicos em couros, a partir da síntese de poli(ácido acrílico)s monodispersos via ATRP do acrilato de *t*-butila, seguida de hidrólise com ácido trifluoroacético. A polimerização foi conduzida pelo processo em massa, usando CuBr/PMDETA como sistema catalítico e EBP como iniciador. O desempenho destes polímeros sintetizados e um poli(ácido acrílico) obtido via radicalar (comercial, polidisperso) foi avaliado, nos couros *wet-blue* recurtidos, por meio de testes físico-mecânicos, TGA/DSC, grau de distribuição de acrílicos no couro e MEV. Todos os polímeros aumentaram a estabilidade térmica do couro. O polímero parcialmente hidrolisado apresentou a pior ação recurtente quando comparado com o polímero de mesma massa molar, mas totalmente hidrolisado. O poli(acrilato de sódio) com maior massa molar ($\bar{M}_n=66.000\text{g/mol}$) desenvolveu os piores resultados em propriedades físicas e penetração nas fibras do couro, enquanto que aquele com menor massa molar ($\bar{M}_n=6.100\text{ g/mol}$) resultou nas melhores propriedades de maciez e resistência física. Os testes relativos ao estudo à oferta de polímero ao couro indicaram uma possibilidade de redução de resíduos nos efluentes quando do uso de poliacrilatos monodispersos, se comparado com os polidispersos. Os poliacrilatos de sódio, independentes da massa molar, possuem efeito de complemento ao curtimento ao sal de cromo, sendo que aqueles de massa molar inferior a $\bar{M}_n=20.000\text{g/mol}$ resultaram em valores de temperatura de retração levemente superiores.

ABSTRACT

Poly(acrylic acids) are used as retanning agent on the leather process. In this study, polymers with narrow polydispersity and different molecular weights were synthesized through ATRP polymerization of t-butyl acrylate. The polymerization was carried out in bulk using CuBr/PMDETA as catalytic system and EBP as initiator. Further the poly(t-butyl acrylate)s were hydrolyzed in dichloromethane with trifluoroacetic acid. The obtained poly(acrylic acid)s were neutralized with sodium hydroxide solution were used to retann leather of the neck, tail end and middle region. After this first evaluation, it was selected just the middle region to test them. The performance, of polymers synthesized and also a commercial retanning agent (with broad polydispersity), was evaluated by physical tests, thermal analysis (TGA/DSC), acrylic distribution degree on leather and scanning electron microscopy. All polymers showed good retanning action, by increasing the leather thermal stability. Partially hydrolyzed polymer resulted in worse retanning action (lower crosslinking) when compared with the polymer with the same molecular weight, but totally hydrolyzed. Sodium poly(acrylate)s with higher molecular weight ($M_n = 66000$ g/mol) showed worse physical results and penetration on fibres leather. The results indicated the best softness and strength property for the leather retanned with low molecular weight polymers ($M_n = 6100$ g/mol). The polymers with narrower and controlled molecular weight showed better results than the one with broad polydispersity.

1.INTRODUÇÃO

O mercado coureiro brasileiro tem sofrido forte redução de produtividade devido principalmente à agressiva atuação da China no ramo coureiro-calçadista, aliado ao fato dos curtidores estarem ainda trabalhando com processos antigos, sem novas tecnologias e inovações. Além disto, poucos trabalhos de pesquisa de origem brasileira são encontrados nesta área.

Dentre os curtentes minerais, a utilização dos sais de cromo é a mais difundida hoje em dia. Na condição encontrada no mercado brasileiro de couros, os curtumes dedicam-se fundamentalmente ao acabamento de couros utilizando como matéria-prima couros curtidos ao sal de cromo (*wet-blue*) das mais diferentes procedências possuindo, características físico-químicas bastante distintas. A forma encontrada para uniformizar estes couros e obter um artigo final padronizado tem sido a recromagem, ou seja, o recurtimento com sais de cromo. Entretanto, este tipo de recurtimento possui um impacto ambiental negativo, sendo necessário maximizar o aproveitamento destes sais empregados.

Uma alternativa mais ecológica tem sido o uso de polímeros acrílicos como recurtentes. Esses produtos devido à forte afinidade de seus grupos ácidos com o cromo (no caso de couros *wet-blue*) e com os grupos amínicos do colágeno.¹³ Esses polímeros além de uniformizar os lotes couros *wet-blue* recebidos de fontes de fornecimento diferentes, desenvolvem melhoria nas resistências físico-mecânicas e maior uniformidade das regiões e aspecto da “flor” (couro), bem como auxiliam na propriedade de maciez.¹⁶

Fazendo-se uma busca quanto aos artigos técnicos publicados sobre esse assunto nos últimos anos, descobre-se que são poucos aqueles que descrevem aspectos relacionados com o mecanismo de reação e propriedades desses recurtentes acrílicos com os couros curtidos. As principais variáveis, entre outras, que influenciam seu desempenho são a estrutura química do polímero e a massa molar.^{14,16,17}

Conforme pode ser visto na revisão bibliográfica do presente estudo, nenhum dos trabalhos descritos na literatura tem-se voltado para uma observação criteriosa quanto à influência da massa molar no recurtimento de couros, além do que, os polímeros acrílicos empregados atualmente são

obtidos via polimerização radicalar convencional, através da qual não se obtém controle sobre este parâmetro.

O objetivo deste estudo é investigar a influência da massa molar e da estrutura de polímeros acrílicos como recurtentes no tratamento de couros *wet-blue*. Para avaliação do desempenho destes polímeros, as amostras de couros recurtidas foram avaliadas via microscopia eletrônica, análise térmica, propriedades físico-mecânicas e comparadas versus o couro tratado com um polímero acrílico polidisperso (grau comercial) e o couro *wet-blue* não recurtido.

Para realização do estudo, foi necessária a obtenção de polímeros monodispersos de massas molares pré-definidas de aproximadamente 5.000, 10.000, 25.000 e entre 50.000-100.000 g/mol. Para tanto, decidiu-se trabalhar com polimerização controlada do tipo ATRP (*Atomic Transfer Radical Polymerization*). Quando comparada com o processo radicalar convencional, este método apresenta como principal vantagem o fato da polimerização se desenvolver sem reações de transferência e terminação, ao contrário das radicalares convencionais. Quando comparada com as polimerizações iônicas, apresenta a vantagem de ser muito mais tolerante a monômeros funcionalizados, solventes e impurezas.

O monômero utilizado para as polimerizações foi o acrilato de *t*-butila, desde que a ATRP não funciona bem na presença de grupos ácidos, e realizando-se em seguida a hidrólise do poli(acrilato de *t*-butila) a fim de obter-se o poli(ácido acrílico). O controle da estrutura foi possível através de diferentes graus de hidrólise do grupo éster do polímero.

Após a obtenção dos polímeros acrílicos, como primeira etapa do trabalho foi investigada a influência da massa molar poli(ácidos acrílicos) sintetizados no processo de recurtimento conforme as diferentes regiões do couro (cabeça, grupão e ancas). Enquanto que na segunda etapa, avaliou-se influência da massa molar e estrutura, apenas para região do grupão do couro.

Com base nos resultados encontrados para a primeira e segunda etapas, finalizou-se o estudo, aplicando-se novamente em couro *wet-blue*, o recurtente de massa molar de melhor desempenho, além de avaliar-se a influência de sua quantidade no processo de recurtimento e o efeito sinérgico de uma mistura equimássica de um polímero monodisperso de baixa massa molar com outro de alta massa molar.

2. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

2.1 BREVE HISTÓRICO DO SETOR COUREIRO-CALÇADISTA¹

O processo de desenvolvimento econômico da indústria calçadista brasileira iniciou no Rio Grande do Sul com a chegada dos primeiros imigrantes alemães, em junho de 1824, os quais se instalaram principalmente no Vale do Rio dos Sinos. A produção inicialmente era caseira, mas após aproximadamente 1870, surgiu a necessidade de ampliar o mercado, levando a instalação de curtumes e de fabricação de algumas máquinas que tornaram a produção mais industrializada. O estado gaúcho aumentava a demanda por calçados, fazendo com que a produção se expandisse a cada ano, formando, ao longo do tempo, um dos maiores *clusters* calçadistas mundiais da atualidade. A necessidade de ampliar a comercialização de calçados para fora do país ocorreu no início da década de 60, em contraponto com a exportação de couro salgado. Novos mercados começaram a surgir no exterior e os negócios prosperaram.

Nos últimos 20 anos assistimos a China dominar o mercado mundial de calçados de média à baixa qualidade. Durante este período, embora com todas as dificuldades econômicas internas e externas, a produção de couros bovinos no Brasil vem aumentando, passando de 17,5 milhões para 44 milhões de peles curtidas ao ano.

A tendência natural, no que se refere à Europa, é que os importadores daquele bloco econômico aumentem, paulatinamente, as compras de couros semi-acabados e acabados. As restrições ambientais estão tornando-se muito severas e onerosas para os curtumes lá instalados, o que forçosamente os levará a reduzir as aquisições no estágio de *wet-blue* (couro curtido ao sal de cromo). A outra opção que restará a estas empresas será o deslocamento da produção para países que tenham custo menor e/ou grande disponibilidade de matéria-prima. Surgindo então dois candidatos naturais: China e Brasil. Aliás, este movimento já começou.

Podemos ter, em um futuro muito próximo, outra oportunidade de estabelecer um importante pólo exportador no nosso país. A indústria americana de estofamento, tanto moveleira como automotiva, terá o mesmo destino das fábricas de calçados daquele país: migrarão para outros

países. Mais uma vez, a China já largou na nossa frente. Ainda há tempo de participar desta oportunidade através de melhores incentivos fiscais e tecnologias mais competitivas.

Considerando-se este painel do mercado globalizado e a necessidade de processos mais limpos, perante a conscientização quanto aos impactos ambientais, necessita-se urgentemente reduzir-se o consumo mundial, estimado em 2005 de 54.000 toneladas/ano, do principal agente curtente poluente utilizado para obtenção do *wet-blue* e ao mesmo tempo, o sulfato básico de cromo.

2.2 ESTUDO DA PELE E DO COLÁGENO

A transformação de peles em couro e o tratamento deste envolvem uma série de etapas que intercalam operações unitárias e mecânicas, ocorrendo eliminação de subprodutos à base de proteínas. A pele de maior interesse comercial é, sem dúvida, a pele bovina seguida de outras como suína, ovina e caprina. A industrialização das peles ocorre em curtumes. A transformação da pele em couro acabado passa por etapas (conforme item 2.3 deste capítulo) que refletem nas características finais do couro, tanto no que se refere às modificações de seu aspecto, quanto à melhoria de suas propriedades físico-químicas e físico-mecânicas. A condução criteriosa de tais processos é que determina a qualidade especial e nobre da matéria-prima couro: o qual constitui a pele do animal preservada da putrefação por processos denominados de curtimento, e que a tornam flexível e macia. Uma das etapas mais importantes para a definição do artigo final é o recurtimento, através do uso de recurtentes, na grande maioria, acrílicos.²

2.2.1 Pele

A pele é a estrutura externa do corpo dos animais, exerce ação protetora e várias funções fisiológicas, como regular e manter constante a temperatura do corpo que cobre. É formada por diferentes camadas (figura 1a), podendo ser dividida em três partes distintas:

- a) Epiderme: Representa pequena porcentagem de espessura de pele e é constituída por camadas sobrepostas. Também fazem parte do sistema epidérmico os pêlos, as glândulas sebáceas e as glândulas sudoríparas. Este sistema é eliminado nas operações anteriores ao curtimento. Quimicamente a epiderme é constituída basicamente de queratina.
- b) Derme ou Corium: É a camada intermediária da pele que será transformada em couro, sendo constituída por um entrelaçamento de fibras com a aparência de rede que define fundamentalmente as características físico-mecânicas do couro. É constituída principalmente de

colágeno, estando presentes, também, outras proteínas como elastina e a reticulina. A derme ainda pode ser dividida em duas camadas:

- A camada superior, que se mantém após a remoção da epiderme e recebe o nome de “flor”, a qual está penetrada por glândulas sebáceas e sudoríparas, juntamente com os folículos pilosos e define o "desenho" natural do couro;
- A camada inferior, denominada reticular ou raspa, apresenta um entrelaçamento fibroso com a aparência de rede que define fundamentalmente as características físico-mecânicas do couro.

c) Endoderme ou Hipoderme: É o tecido subcutâneo que une a pele aos demais tecidos do animal. Encontram-se na hipoderme, graxas, vasos sanguíneos e nervos. É eliminada mecanicamente durante o processo de produção do couro através do descarne.¹

O entrelaçamento das fibras muda conforme a região do couro: grupão, flanco ou ancas, cabeça e ombros (figura 1b). A pele apresenta textura e espessura diversificada em cada uma dessas regiões.

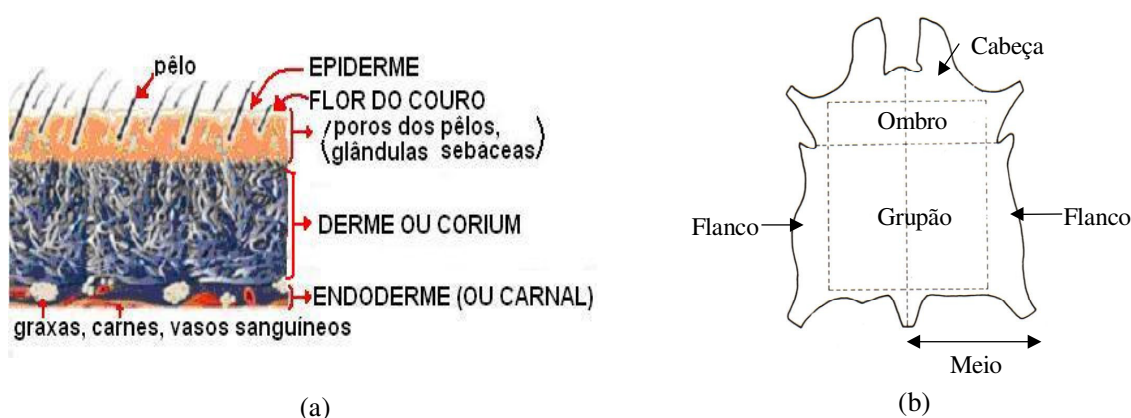


Figura 1. Pele: a) Corte histológico da pele; b) diferentes regiões do couro.³

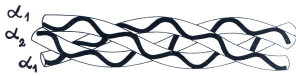
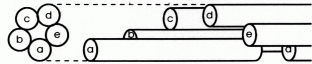
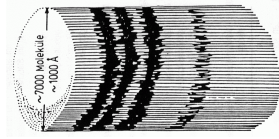
A pele fresca é formada por 60-64 % de água, 33 % de proteínas, 2-6 % de gorduras, 0,5 % de substâncias minerais e 0,5 % de outras substâncias. Entre estes valores destaca-se o elevado conteúdo de água da pele. Do total das proteínas que tem a pele aproximadamente 94-95 % é colágeno, 1 % elastina, 1-2 % queratina e o resto são proteínas não fibrosas.²

2.2.2 Colágeno

O colágeno é a principal proteína da pele de animais.⁴ A estrutura de colágeno da pele foi primeiramente descrita pelo modelo da hélice tríplice de colágeno⁵ em 1955 e, Smith,⁶ em 1968, apresentou o modelo de microfibrila composta de cinco filamentos de colágeno.

Em 1963 foram observados em microscópio eletrônico os diâmetros de feixes de fibras, fibras elementares e fibrilas.⁷ Em 1970 foi descrita a estrutura primária de diferentes peles animais.⁸ Heidemann,⁹ em 1993, apresentou uma revisão sobre os tipos de colágeno, a seqüência de aminoácidos, a ordenação e as dimensões dos elementos do colágeno. A tabela 1 apresenta de forma esquemática os elementos que compõem a estrutura do colágeno.

Tabela 1: Elementos Estruturais do Colágeno²

Elemento Estrutural	Dimensões	Unidades formadoras
Aminoácidos		H ₂ N-CHR-COOH (exceção para prolina e hidroxiprolina) R variável
Tripeptídeo		3 aminoácidos: Gli-X-Y
Cadeia polipeptídica	1052 aminoácidos	(Gli-X-Y) _n
Molécula de colágeno (Tropocolágeno ou hélice tríplice)	Comprimento = 280 nm φ = 1,4nm	3 cadeias polipeptídicas formando hélice: 2 cadeias α ₁ e 1 cadeia α ₂ 
Microfibrila	φ = 4 nm	5 moléculas de colágeno alinhadas com deslocamentos longitudinais de 67nm 
Fibrila	φ = 100-200nm	≈ 7000 moléculas de colágeno - Estriação visível em microscópio eletrônico 
Fibra elementar	φ = 2000nm	200-1000 fibrilas
Feixe de fibras	Fibras (feixes) de 20 μm na camada papilar e de 200 μm na camada reticular	30-300 fibras elementares
Rede de fibras	Espessura da derme: 2-5mm	Estrutura porosa de feixes de fibras

A molécula típica de colágeno ou hélice tríplice de colágeno é formada por três cadeias polipeptídicas formando uma hélice: duas cadeias α_1 e uma cadeia α_2 (α_1 e α_2 tem diferentes seqüências de aminoácidos). A hélice tríplice é estabilizada por meio de ligações de hidrogênio entre a glicina e as cadeias vizinhas. As microfibrilas são formadas por 5 unidades de moléculas de colágeno com empacotamento pentagonal. Estas moléculas de 280 nm de comprimento são deslocadas uma das outras, longitudinalmente, por 67 nm.

As associações das moléculas de colágeno na microfibrila acontecem por meio de forças eletrostáticas entre grupos polares das cadeias laterais, tal que as cargas positivas e negativas de diversas moléculas se posicionam lateralmente umas às outras. As fibrilas são compostas por microfibrilas e mostram no microscópio eletrônico uma estriação típica, ou seja, regiões claras e escuras que se intercalam em determinadas distâncias uma das outras.

As fibras elementares são formadas de feixes de fibrilas, que se mantêm juntas e se delimitam umas das outras. Na estrutura dérmica fina são primeiramente visíveis os feixes de fibras, que na realidade são constituídos por pequenos elementos estruturais, as fibras elementares. Os feixes de fibras entrelaçam-se formando a rede de fibras.²

2.3 PROCESSAMENTO DO COURO^{10, 11}

A pele ao ser retirada do animal abatido é suscetível ao ataque e decomposição por bactérias, além de não possuir características de resistência e flexibilidade desejadas. Sendo assim, são necessários vários processos mecânicos, químicos e físicos de tratamento, aos quais se dá o nome genérico de curtimento, apesar do curtimento propriamente dito ser apenas uma das etapas do tratamento.

A figura 2 mostra de uma forma esquemática as etapas de transformação da pele em couro. Nem todos os couros são submetidos a todas estas etapas e podem existir variações, dependendo do artigo processado.

Neste capítulo, serão descritas brevemente todas as etapas até a obtenção do couro curtido. No entanto, a operação abordada com maior ênfase neste trabalho, é a operação de recurtimento, por este motivo os processos do acabamento molhado (item 1.3.10) e pré-acabamento estão circundados na figura 2.

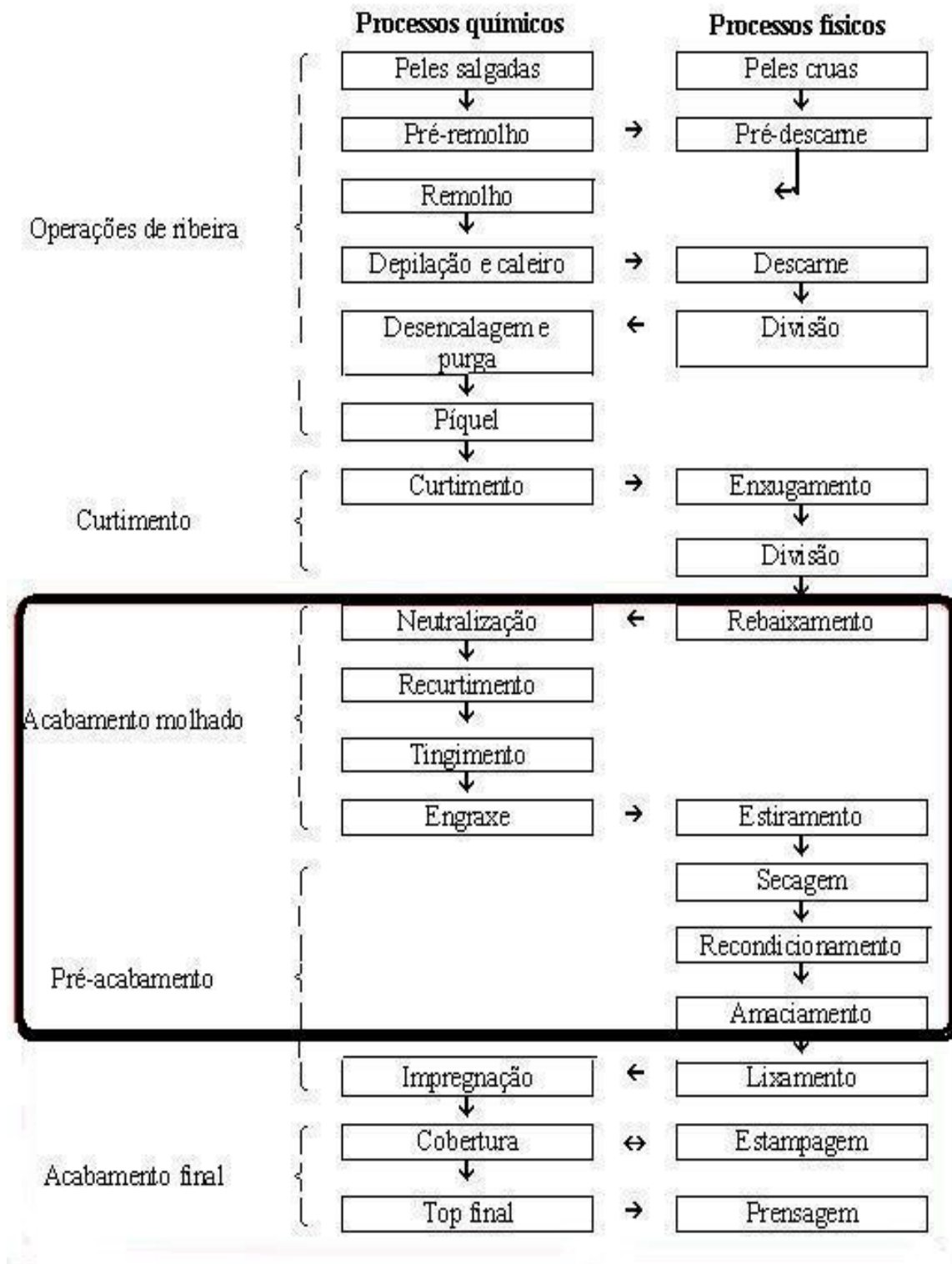


Figura 2. Esquema da fabricação de couros¹¹

2.3.1 Operações de ribeira

Nas operações de ribeira procura-se basicamente eliminar o material indesejável das peles e preparar as fibras para receber os materiais curtentes. A seguir são detalhadas as principais etapas.

2.3.1.1 Remolho

O remolho é a primeira etapa da industrialização do couro e tem a duração normalmente de 4 a 8 horas. Visa devolver às peles, a água que perderam durante o processo de conservação. Também são eliminadas impurezas aderidas aos pêlos, sangue e proteínas solúveis.

O agente remolhante é a água, mas podem-se utilizar vários produtos auxiliares que favorecem a hidratação das peles, diminuindo, assim, o tempo necessário para este processo.

2.3.1.2 Depilação e caleiro

Essas operações acontecem simultaneamente e duram aproximadamente de 18 a 24 horas. A finalidade é eliminar os pêlos e o sistema epidérmico, assim como, preparar a pele para as operações posteriores. Utiliza-se normalmente o sistema cal-sulfeto.

Na depilação promove-se a degradação química dos pêlos e da epiderme, formados basicamente de queratina. Há, inicialmente, a hidratação de ligações dissulfeto em meio alcalino e, em seguida, a reação com os produtos de depilação, como o sulfeto, sulfidrato ou aminas. O caleiro propriamente dito é realizado com a adição de cal (hidróxido de cálcio) que age sobre o colágeno e outras proteínas das seguintes formas:

- a) Liberação de grupos curtentes: há uma hidrólise alcalina do grupo amida do colágeno transformando em grupos carboxilatos que apresentam poder curtente;
- b) Inchamento das fibras em função do aumento do pH: que leva a uma abertura da estrutura fibrosa e facilita a remoção posterior de material interfibrilar;
- c) Ação sobre as gorduras: formam-se sabões que facilitam a remoção das mesmas da pele.

Após essa etapa, as peles apresentam-se intumescidas, sem pêlo e com aspecto vítreo, ou seja com uma certa transparência e escorregadio.

2.3.1.3 Descarne e divisão

Estas são duas operações mecânicas geralmente realizadas após o caleiro. O descarne visa eliminar os materiais aderidos ao carnal, como o tecido adiposo (gorduras) e restos de carne. Esta operação é realizada em equipamento específico, chamado descarnadeira. A divisão tem a finalidade de separar o couro em duas camadas paralelas à superfície: a camada superior (flor) e a inferior

(raspa). A divisora é fundamentalmente um equipamento dotado de uma lâmina sem fim que corta a pele paralelamente à superfície.

2.3.1.4 Desencalagem

A desencalagem é a etapa que visa remover a cal incorporada à pele, tanto a depositada quanto a combinada às fibras. A operação inicia com uma lavagem para eliminar os restos de produtos epidérmicos desintegrados pelo caleiro e grande parte da cal superficial. A cal combinada é eliminada com produtos que neutralizam e solubilizam o cálcio. Os agentes desencalantes são ácidos orgânicos fracos, sais de amônio (basicamente cloreto e sulfato), sais ácidos (como o bissulfito de sódio) e o dióxido de carbono, sendo que este último pode ser considerado o principal em uso.

2.3.1.5 Purga

É mais uma etapa com a finalidade de limpeza da estrutura fibrosa. Utilizam-se enzimas proteolíticas de fonte pancreática ou microbiana, que atuarão sobre os materiais queratinosos degradados (restos de epiderme), sobre as gorduras e sobre o material interfibrilar.

Por atuar em uma estreita faixa de pH, geralmente encontrada entre 7,5 e 9,5 é conveniente realizar este processo em conjunto com a desencalagem. A temperatura também exerce ação sobre as enzimas, que tem maior efeito próximo dos 37°C. O tempo de purga não pode ser excessivo, pois iniciam-se processos de degradação das fibras do colágeno.

2.3.1.6 Píquel

O píquel é a operação que precede o curtimento, sendo necessária para preparar o colágeno para receber os produtos curtentes. Além disto, nesta operação ocorre a interrupção da ação da purga e a desidratação das peles. Consiste em um tratamento das peles com ácido, geralmente ácido sulfúrico e fórmico em soluções salinas de cloreto de sódio. O ácido atua sobre a proteína, convertendo-a em composto ácido, de acordo com as reações mostradas na figura 3.

O sal serve para controlar o inchamento da pele, através de um processo regido pela pressão osmótica e a sua quantidade é proporcional à quantidade de ácido utilizada.

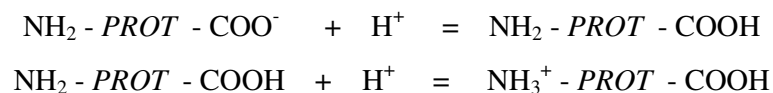


Figura 3. Reação de protonação da proteína do colágeno.¹¹

2.3.2 Operação de curtimento

É nesta etapa que ocorre a transformação das peles em material imputrescível e dotado de estabilidade química, térmica e mecânica. O efeito do curtimento é explicado pela reticulação das moléculas do colágeno com o agente curtente, através da reação deste com grupos funcionais da proteína.

Existem vários tipos de curtentes, os inorgânicos (sais de cromo, sais de alumínio, sais de zircônio, compostos de silício, polifosfatos, sais de ferro, sais de titânio, sais de cobre) e os orgânicos (extratos vegetais, taninos sintéticos, aldeídos, parafinas sulfocloradas, resinas).

O curtimento com sais de cromo é o mais utilizado, em função de aspectos técnicos e econômicos, enquanto os extratos vegetais e outros são ainda empregados em menor escala, apesar do atual apelo ambiental.

2.3.2.1 Curtimento com sais de cromo

Os couros curtidos ao cromo recebem o nome de *wet-blue*. Estes couros são leves, macios, resistentes à ação da luz (ao amarelamento) e possuem elevada resistência hidrotérmica. No entanto, o enchimento é pobre se comparado aos couros curtidos ao vegetal e, devido a certa elasticidade, dificultam o lixamento.¹⁰ O curtimento ao cromo é o processo mais utilizado atualmente, principalmente por produzir couros de grande versatilidade, ou seja, os quais poderão ser utilizados para confecção de diversos tipos de artigos, como couros para vestuário, estofamento, cabedal, artefatos, etc. O principal problema do curtimento ao cromo é a alta toxidez dos banhos residuais.

Para o curtimento são utilizados sais básicos de cromo, que penetram por difusão, depois reagem com os grupos carboxílicos do colágeno, reticulando as moléculas. O principal fator que regula estas etapas é a basicidade do sal de cromo, que indica o número de valências do cromo ligadas às hidroxilas e corresponde à reatividade do sal de cromo. Assim, sais de cromo de baixa basicidade tem facilidade de penetração, sendo que para se obter a fixação dos mesmos à fibra é necessário aumentar a basicidade através da adição de álcalis ao processo.

No curtimento clássico, adiciona-se ao banho de píquel, sulfato de cromo com 33% de basicidade, numa concentração de 1,5 a 2,0 % de Cr_2O_3 relativos ao peso da pele. Após a difusão do cromo através de toda a espessura da pele, inicia-se a basificação com bicarbonato de sódio, carbonato de sódio ou outros produtos alcalinos como óxido de magnésio.

O processo de curtimento ao cromo geralmente tem início a um pH de 2,5 a 2,8 no qual os sais de cromo possuem pouca reatividade com o colágeno, favorecendo assim a penetração. Com o início da basificação começa a fixação do cromo à fibra. O pH final do curtimento situa-se entre 3,8 a 4,0 e o aumento da temperatura até 45 - 48°C é favorável. O processo de curtimento dura em torno de 12 a 16 horas.

2.3.2.2 Curtimento vegetal

Os taninos vegetais são compostos polifenólicos de grande complexidade e estruturas diversas, encontrados em vários tipos de plantas. Entre os vegetais de maior concentração de taninos e que são utilizados industrialmente tem-se a acácia, o quebracho e o castanheiro. Os taninos ligam-se à proteína através de seus grupos fenólicos, que formam ligações de hidrogênio com os grupos funcionais do colágeno. Como estas ligações são mais fracas que as do curtimento ao cromo, os couros curtidos ao vegetal possuem resistência à temperatura inferior aos couros curtidos ao cromo.

O tamanho da molécula de tanino é muito importante no seu caráter curtente. Moléculas pequenas ou muito grandes não têm características curtentes. A massa molar média ideal de um tanino para o curtimento situa-se entre 500 e 3000 unidades de massa atômica (u.m.a.). Utiliza-se no curtimento vegetal altas concentrações de taninos, facilitando inicialmente a penetração e, nas etapas finais, a fixação. No início, o valor do pH deve se encontrar próximo a 4,5 sendo diminuído no final do processo com ácidos orgânicos até aproximadamente 3,5.

2.3.3 Operações pós-curtimento

Após o curtimento, o couro deve ficar aproximadamente 24 horas em descanso para que as reações se completem e seja eliminada uma parte da água superficial. O couro, após descansar em cavaletes, apresenta uma umidade de 70 a 75% sendo necessário diminuí-la para a faixa entre 50 e 55% para as operações de rebaixamento ou divisão. O rebaixamento é outra ação mecânica, visando igualizar a espessura do couro e calibrá-la de acordo com o artigo que será produzido. A rebaixadeira consiste basicamente de uma navalha, que desbasta o couro pelo lado do carnal, e de rolos de transporte.

2.3.4 Operações de acabamento molhado

As características finais do artigo são dadas nas operações seguintes ao curtimento, que são chamadas de acabamento molhado, beneficiamento ou, genericamente, recurtimento. De um mesmo

lote de *wet-blue*, onde as peles foram processadas de forma idêntica desde a ribeira, podem-se obter couros com diferentes características e possibilidades de utilização, desde napas empregadas para vestuário ou estofamento, couros para artefatos e até mesmo couro para calçados de segurança.

Busca-se nestas operações definir enchimento, maciez, elasticidade, firmeza e lisura da flor, cor, resistência, possibilidade de lixamento e estampagem, entre outras. Para conseguir estas características, são realizados vários processos do tipo: neutralização, recurtimento, tingimento e engraxe.

2.3.4.1 Neutralização

Dois diferentes processos químicos ocorrem durante a neutralização: primeiro, os ácidos livres presentes no couro são total ou parcialmente neutralizados; segundo, além desta reação, pode ocorrer a formação de complexos entre o agente neutralizante e o cromo ligado à estrutura do couro, reduzindo o seu caráter catiônico e facilitando a penetração dos produtos aniônicos de recurtimento, tingimento e engraxe. A figura 4 esquematiza a diminuição do caráter catiônico do couro curtido ao cromo na etapa de neutralização.



Figura 4. Efeito da neutralização sobre couros curtidos ao cromo: a) couro curtido; b) couro neutralizado.¹¹

Um dos principais efeitos da neutralização é elevar o pH do couro e do banho. Porém, esta elevação não deve ser excessiva, pois pode-se ter problemas de descurtimento e afrouxamento da flor. Os agentes neutralizantes mais utilizados são: bicarbonato de sódio ou amônio, hidróxido de amônio, formiato de sódio, acetato de sódio, sulfito de sódio, polifosfatos, sais dos ácidos sulfoftálico, láctico, oxálico e adípico e sais ácidos naftalenosulfônicos. O controle do grau de neutralização pode ser realizado pelo pH do banho e o do couro no seu corte transversal. Para isto, utiliza-se o indicador verde de bromocresol, que através da cor indica o pH no interior do couro.

2.3.4.2 Recurtimento

A operação de recurtimento baseia-se na adição de agentes especiais que irão “recurtir” o couro já curtido, a fim de reagir com os grupos funcionais ainda livres do colágeno ou com os sais de cromo (no caso do *wet blue*), favorecendo assim na definição das principais características do

artigo desejado. Com o recurtimento procura-se alcançar os seguintes objetivos: conferir "corpo" às partes flácidas do couro, melhorar a aderência da flor nas partes de estrutura mais frouxa, favorecer boa tingibilidade, melhorar propriedades físicas do couro, conferir maciez, favorecer estampagem, favorecer o lixamento, obter poros mais finos, conferir tonalidade branca ao couro e favorecer um bom acabamento. Sais de cromo são muito utilizados também nessa etapa, mas possuem um impacto ambiental negativo, sendo necessário maximizar o seu aproveitamento.

2.3.4.3 Tingimento

O tingimento é a operação de acabamento molhado em que é conferida cor ao couro. O tingimento é uma operação que depende fundamentalmente das etapas anteriores do processamento do couro. Vários aspectos contribuem para um bom tingimento, como a escolha adequada do corante, utilização de auxiliares e controle do processo de tingimento.

2.3.4.4 Engraxe

A operação de engraxe tem o objetivo de envolver as fibrilas e até mesmo microfibrilas do couro com material graxo, impedindo que as mesmas se aglutinem durante a secagem, o que resultaria em um material duro, pouco resistente e impróprio para uso. Com o engraxe obtém-se um couro flexível, elástico, macio, com toque agradável e boa resistência mecânica. A intensidade destas propriedades vai depender do tipo e quantidade dos produtos utilizados no processo. Como os óleos de engraxe são de caráter apolar é necessário que se formem emulsões de óleo em água, para que estes possam ser incorporados ao couro. Estas emulsões são obtidas com o auxílio de emulgadores (substâncias com caráter anfifílico), que possuem em sua molécula uma parte apolar que se compatibiliza com óleo e uma parte polar que permite a mistura do óleo com a água.

Os produtos de engraxe podem ser de procedência animal, tal como óleo de peixe, sebo, mocotó (pata de boi), lanolina; de origem vegetal, como oliva, soja, coco, arroz; ou de origem mineral (petróleo) que são conhecidos como óleos sintéticos, derivados de polimerizações ou de emulsões.

2.3.5 Operações de pré-acabamento

Algumas operações mecânicas se fazem necessárias na obtenção das características do artigo final, como a secagem e o amaciamento e sua eficiência pode variar conforme o tipo de método utilizado ou equipamento.

2.3.5.1 Secagem

A secagem visa eliminar a água superficial e interfibrilar na operação mecânica de enxugar e estirar, que diminuem a umidade do couro de 70 para 50%. A água dos capilares é eliminada pela secagem propriamente dita. A água de hidratação e dos capilares finos deve permanecer depois da secagem, pois sua eliminação deixaria os couros sem elasticidade, flexibilidade e maciez. Este teor de umidade é de aproximadamente 14 a 17%. Os principais sistemas de secagem são: ao natural, em túnel e a vácuo.

2.3.5.2 Recondicionamento e amaciamento:

Os couros após secos perdem parte da sua maciez e devem ser trabalhados mecanicamente na operação de amaciamento. Para executar essa operação a umidade das peles deve estar em torno de 25 a 28% sendo necessário que os couros sejam reumectados, já que ao final da secagem os couros têm aproximadamente 14% de umidade. A reumectação pode ser feita por *spray* com posterior acomodação em câmara úmida.

O amaciamento é uma operação de ordem mecânica, que tem por finalidade afrouxar as fibras compactadas durante a secagem e possibilitar a ação lubrificante do óleo de engraxe ou material lubrificante instalado na estrutura fibrosa, mediante um movimento fibrilar adequado. Depois de amaciados, os couros são secos novamente para ficar com 14% de umidade.

2.3.6 Acabamento final

As características dos couros estão definidas e somente se modificará o aspecto final da superfície. Uma diferença desta etapa para os processos anteriores é que não existe uma seqüência definida para o acabamento como ocorre nas outras etapas. É o acabamento que vai definir o brilho, a cor final, o toque e os aspectos físicos de resistência à água, à flexão, ao desgaste, etc. Utiliza-se para isso diversos produtos químicos que são depositados sobre a superfície do couro formando filmes. De uma forma didática, as principais etapas do acabamento final são:

- a) **Impregnação:** Visa firmar a flor dos couros. São utilizadas resinas que unem a flor e a camada reticular e penetram fazendo com que a resina se localize na região correta (entre a flor e a derme). Os couros impregnados tornam-se mais armados (duros) que os não impregnados.
- b) **Aplicação da camada de tinta de fundo:** É uma camada leve, aplicada normalmente com pistola e constituída apenas de corantes e água, visando o acerto da cor do couro.

- c) Aplicação da camada de tinta de cobertura: É a principal camada, que vai definir a resistência físico-mecânica do acabamento. O constituinte principal é a resina que pode estar acompanhada de pigmentos e auxiliares, como ceras, cargas e modificadores de toque.
- d) Top ou fixação: É a última camada, responsável principalmente pelo brilho e pelo toque do couro, assim como por algumas propriedades físicas. São empregadas lacas à base de nitrocelulose, acetobutirato de celulose, poliuretano ou acrílicos, tanto à base água como solvente. Também podem ser utilizados no *top*, modificadores de toque e reguladores de brilho.

Entre as diversas camadas de acabamento podem ser realizados diferentes processos mecânicos, tais como: prensagem, estampagem e/ou polimento. Dentre os métodos de aplicação das camadas de acabamento tem-se: pistola (*sprayer*), máquina de cortina, rolos ou escova.

2.4. RECURTENTES ACRÍLICOS

A história dos acrilatos data do início do século 20, quando em 1901, Dr. Otto Rohm apresentou a polimerização dos ácidos acrílicos.¹² Desde então, a ciência e tecnologia dos poliácrlatos vêm crescendo expressivamente. Esses polímeros são solúveis em água e, normalmente, possuem caráter aniônico, sendo fornecidos comercialmente em forma de solução ou dispersão. Os grupos carboxilatos são os responsáveis pela solubilidade em água e pela afinidade com os grupos amínicos do colágeno, bem como, com os sais de cromo em couros *wet-blue*.

2.4.1 Mecanismo de interação dos acrílicos com o couro *wet-blue*

Sheng¹³ demonstrou que ocorre uma complexação do polímero acrílico com o cromo no couro (figura 5). Isto implica que os grupos carboxilatos laterais da cadeia do polímero acrílico reagem com o complexo de cromo no couro, formando uma nova ligação. Esta reação tem sido comprovada por vários métodos analíticos como espectroscopia no infravermelho, análise térmica, difração de raios-X e análise dinâmico-mecânica (DMTA).^{13, 14} Amostras de couro ao cromo foram avaliadas por espectroscopia no infravermelho (IV). O espectro de IV resultante comparado com couro tratado um recurtente acrílico mostrou que a frequência de estiramento (C-O) do grupo carboxílico deslocou-se de 1170 cm^{-1} para 1150 cm^{-1} , confirmando que o polímero reagiu com o cromo já presente no couro.

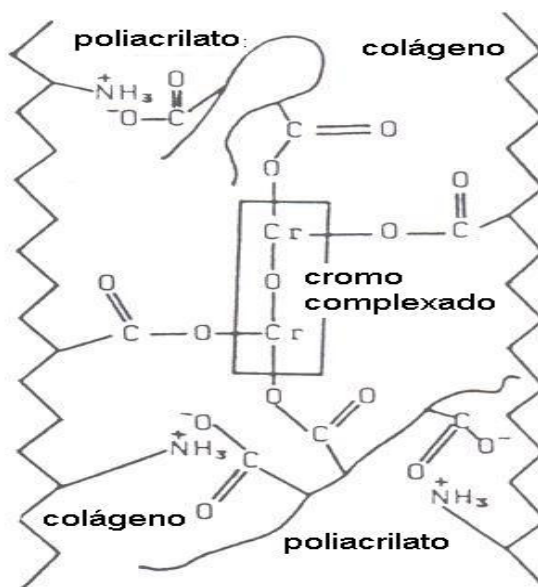


Figura 5. Reação do poliacrilato com sais de cromo e com o colágeno.¹³

Usando a gelatina como modelo ao colágeno do couro, esta foi curtida com cromo e recurtida com polímero acrílico.¹³ Observou-se que o poli(ácido acrílico) forma reticulações com as fibras macromoleculares de diferentes tamanhos do colágeno, e as cadeias poliméricas de menor massa molar penetraram até as moléculas do colágeno, reagindo com a tríplice hélice dos peptídeos. Os grupos carboxilas do polímero podem substituir os grupos carboxilas da cadeia lateral do peptídeo, que já estavam combinados com os compostos de cromo, aumentando levemente a estabilidade térmica. Conforme a literatura,¹⁴ as características dos curtentes acrílicos não somente são relacionadas aos seus composição mas também a sua massa molar e respectiva polidispersão, tendo-se em vista os diferentes tipos de estruturas fibrosas do couro, evidenciando assim, a necessidade de um estudo mais profundo quanto à influência da massa molar no recurtimento.

Devido a sua aplicação limitada no curtimento principal, o uso de poliacrilatos num sistema de recurtimento é comum. Uma comparação de um recurtimento ao cromo e de um recurtimento cromo-polímero acrílico, demonstra que a absorção de cromo no banho de recurtimento é consideravelmente maior quando é aplicado o polímero, sendo este efeito mais pronunciado do que com a aplicação dos sais de ácidos dicarboxílicos.¹⁵ Em outro trabalho,¹⁶ foram avaliadas as variáveis: quantidade de polímero utilizado na recromagem, pH, temperatura e sua influência na diminuição da concentração de cromo nos banhos de recurtimento. Os resultados mostraram que a absorção de cromo dos recurtimentos combinados com poliacrilatos foi significativamente melhor do que quando o cromo é utilizado sozinho. Comparado a um recurtimento feito apenas com sais de cromo, o recurtimento combinado desenvolve enchimento do couro, observado através do aumento

de espessura, além de deixar a flor com um menor tamanho médio dos poros e firme (sem presença de rugas na superfície superior, flor, ao realizar-se uma dobra no couro).

2.4.1.2 As propriedades do couro recurtido

Os recurtentes acrílicos são indicados para a produção de todos os tipos de artigos de couros, em particular aqueles macios, de baixa densidade e de flor firme, muito requisitado atualmente. Além disto, proporcionam couros com elevada resistência à luz (ao amarelamento) e diminuem a carga poluente dos processos de recurtimento, principalmente DBO e DQO, em relação aos produtos convencionais, tais como taninos sintéticos e sais de cromo.¹⁴ A principal vantagem dos poliacrilatos empregados no recurtimento é que eles combinam um ótimo efeito recurtente com uma ação de enchimento, deixando o couro com um toque e aparência uniforme quanto às espessuras conforme a região do couro. Ou seja, conferem enchimento às partes flácidas do couro e maciez, melhoram a aderência da flor nas partes de estrutura mais frouxa, favorecem a estampagem e o lixamento, proporcionam poros mais finos, conferem tonalidade “branca” ao couro e podem ainda auxiliar na melhoria das propriedades físicas.¹⁶

As variáveis que podem afetar o desempenho desses polímeros recurtentes são a constituição química e a massa molar.¹⁷ É acrescentada ainda, a influência do pH (grau de neutralização dos grupos ácidos) e estrutura ou arquitetura do copolímero (acrilato de alquila-co-ácido acrílico) (randômico ou bloco). Sabe-se que as propriedades de resistência e maciez do couro aumentam proporcionalmente com a quantidade de éster (acrilato de alquila) e o tamanho do radical alquila.¹⁸ Já a massa molar influencia no enchimento do couro e na percepção tátil, que pode ser descrita como “toque redondo, cheio e pleno”.^{12,19}

Homopolímeros foram sintetizados via polimerização radicalar convencional, a partir do ácido acrílico, ácido metacrílico e copolímeros desses ácidos na proporção de (1:1).²⁰ Para cada tipo de polímero, variou-se a massa molar média de 3000 (baixa), 50000 (médio) e 100000 (alto) daltons, assim como o grau de neutralização dos grupos carboxila, com valores de pH de 2,5 (baixo), 4,5 (médio) e 6,0 (alto). Através apenas da medida da espessura do couro antes e depois do processo de recurtimento, verificou-se que a habilidade de um poli(ácido acrílico) em desenvolver enchimento é proporcional ao aumento da massa molar. Já para os recurtentes derivados do ácido metacrílico e seus copolímeros, a capacidade em “encher” o couro não foi afetada pela massa molar. Quanto à extensão da neutralização dos grupos ácidos, esta demonstrou ser mais significativa na propriedade de maciez, principalmente para os copolímeros, e em menor influência para o poli(ácido acrílico).

Outra aplicação dos poliacrilatos é o desenvolvimento de produtos que recurtem, engraxam e impermeabilizam o couro curtido ao cromo simultaneamente, conferindo resistência mecânica, maciez, repelência à água, capacidade de lavagem e facilidade de limpeza. A fim de observar essa ação em um só produto, foi estudado o desempenho de um recurtente acrílico, chamado lubrificante, obtido a partir da copolimerização de um ácido acrílico e seus ésteres.²¹ Este recurtente apresentou uma ótima repelência à água, devido a seus grupos hidrofóbicos e, também, contribuiu na lubrificação das fibras, resultando em boa maciez. Por outro lado aumentou o risco de ocorrência de “flor solta” (presença de rugas). Num segundo momento, foi processado um couro com uma mistura do sal do poli(ácido acrílico) de alta massa molar e o polímero lubrificante resultando em uma melhoria da resistência e firmeza da flor, assim como, maior repelência à água do que o polímero acrílico sozinho. Em outra avaliação, quando do uso da mistura do lubrificante com o poli(acrilato de sódio) de baixa massa molar, o couro obtido desenvolveu menor resistência à água, quando comparado com a mistura do poli(ácido acrílico) de maior massa molar, mas apresentou um aumento de até 60% desta propriedade em relação ao couro recurtido somente com o polímero acrílico. Dentre outros, estes resultados mostram claramente o efeito sinérgico do poli(ácido acrílico) juntamente com o polímero lubrificante, bem como, a influência da massa molar. Os autores afirmam ainda que o tipo de polímero, e não sua massa molar é o principal responsável pela inesperada melhoria da resistência à água, mas não evidencia até que ponto isto foi avaliado e não especifica se houveram repetições do experimento em outras peles, pois se tratando de uma matéria-prima de origem natural, sabe-se que podem ocorrer variações de animal para animal.

Para ocorrer uma boa ação de enchimento, os agentes recurtentes acrílicos devem ter uma massa molar razoavelmente alta. Isto, em parte, prejudica a penetração, a uniformidade de dispersão e a fixação destes produtos no couro. A resistência à tração também pode diminuir e a estabilidade ao pH é freqüentemente baixa, ocorrendo precipitação a pH baixo. Entretanto, frações de baixa massa molar penetram bem no couro, mas possuem baixo efeito de enchimento.¹⁶

2.4.1.3 Recurtentes acrílicos combinados

A influência de diferentes agentes recurtentes nas propriedades físicas e estruturais do couro tem sido consideravelmente estudada.¹⁸ Srinivasan e colaboradores¹⁸ em 1993, sintetizaram um recurtente acrílico de alto desempenho através da copolimerização tipo *graft* do éster acrílico com monômeros ácidos a uma mistura de materiais obtidos a partir de fontes renováveis. Este último é adicionado com o objetivo de favorecer as propriedades de lubrificação do recurtente no couro. Os grupos funcionais carboxílicos incorporados recurtem através da interação com as proteínas e o cromo, desenvolvendo enchimento e melhoria do aspecto da “flor”. Devido à estrutura única desses

polímeros, um anel cíclico formado com o cromo, na forma de um composto coordenado, aproximando-se de uma estrutura de um quelato, dá indicativos de que esse agente recorrente poderia combinar-se muito facilmente com a pele proporcionando o desenvolvimento de artigos curtidos livres de cromo.

Outros estudiosos como M. Jianzhong e colaboradores²² discutiram a relação entre recorrentes obtidos a partir da copolimerização de monômeros vinílicos com o ácido acrílico e as propriedades físicas do couro, sendo assim, observaram que:

a) Copolímeros derivados do ácido acrílico e acrilonitrila, geralmente não aumentam a maciez do couro, mas usualmente melhoram a rigidez (resistência). O grupo ciano é capaz de interagir fortemente com a carboxila, causando maior número de ligações de hidrogênio entre o colágeno e o polímero.

b) A funcionalidade amida é outro tipo de grupo polar e, como o grupo ciano, também desenvolve ligações de hidrogênio com a carboxila e, conseqüentemente, com o colágeno. O grupo amida, na acrilamida, possui uma estrutura muito similar ao grupo peptídico do colágeno, sendo assim, tende a dispersar as fibras colagênicas. Portanto, as propriedades de maciez, resistência à tensão e a tenacidade do couro recurtido com copolímero do ácido acrílico e acrilamida podem ser melhoradas.

c) O couro recurtido com o copolímero derivado do ácido acrílico e grandes proporções do ácido metacrílico, mostrou um aumento da força de tensão, mas em alguns casos podem causar uma diminuição da resistência à elongação até o rompimento, tenacidade e maciez. A razão para este fenômeno é muito similar ao da função ciano, pois o grupo metila do ácido metacrílico desenvolve dureza e exerce um efeito estereo nas moléculas do recorrente que dificultam a penetração nas fibrilas e no tropocolágeno. Sendo assim, recorrentes com grande proporção de ácido metacrílico levam a uma ineficiente separação das fibras e mínimas combinações entre o polímero e o couro.

d) As amostras recurtidas com copolímeros derivados do metacrilato de metila, exibiram valores de resistência à tensão maior que o poli(ácido acrílico) puro, podendo também melhorar outras propriedades, inclusive maciez. Embora fosse esperada uma diminuição destas propriedades devido à presença do grupo metila. No entanto, o grupo éster presente compensa essa influência, já que é considerado um grupo macio, aumentando as propriedades físicas.

e) O efeito da presença do acetato de vinila no copolímero apresentou significativo amaciamento do couro. Em contrapartida, ocorreu redução da resistência à tensão, elongação e

tenacidade. Já a adição de ésteres acrílicos de cadeia curta (até quatro carbonos) nesses copolímeros, resultou em aumento da maciez. Entretanto, quanto às propriedades físicas é preciso aprofundar as investigações, pois não foi ainda possível evidenciar uma conclusão.

Outros compostos, tipo p-formaldeído e uréia, também têm sido usados na obtenção de polímeros como pré-curtentes e recurtentes,²⁴ com o objetivo de minimizar do uso de sais de cromo, devido a seus impactos ambientais, assim como, melhorias nos resultados das propriedades do couro, em especial, de peles de búfalo. Essas peles possuem baixa densidade fibrilar e tendem a apresentar piores propriedades mecânicas do que as peles bovinas. Diante desse fato, obtiveram algumas melhorias, principalmente na estabilidade hidrotérmica e enchimento, as quais podem ser atribuídas às ligações cruzadas, por meio de ligações de hidrogênio entre o polímero e o colágeno, assim como naqueles couros curtidos unicamente com sais de cromo.

Avanços quanto à tecnologia dos recurtentes têm sido descritos na literatura.²⁵⁻²⁸ Exemplo disso, é a ação sinérgica de lubrificação e recurtimento, em um mesmo polímero. Isso resulta na otimização de processo (tempo, etapas, número de insumos) e minimização de custos, além de oferecer uma combinação de maciez, resistência água e à tensão. No entanto, a literatura não esclarece muito quanto à composição desses polímeros, apenas são descritos como polímeros acrílicos híbridos obtidos via polimerização radicalar, com cadeias laterais (alifáticas e aromáticas) e que podem conter grupos ésteres, ácidos, amidas, nitrilas, sulfitos ou fluorados.^{20, 27} O comprimento dessas cadeias laterais está relacionado à ação lubrificante, enquanto os grupos funcionais desenvolvem a fixação devido à afinidade com colágeno. Portanto, a natureza química, proporção dos componentes, massa molar e pH final são variáveis relevantes que influenciam a eficiência desses polímeros resultando em propriedades específicas, assim como nos recurtentes acrílicos convencionais, conforme já mencionado.^{12, 13, 17}

2.5 POLIMERIZAÇÃO DO TIPO ATRP

Os recurtentes acrílicos encontrados no mercado são obtidos via polimerização radicalar convencional. Embora a polimerização radicalar seja menos sensível a impurezas químicas do que as chamadas polimerizações vivas (aniônica e catiônica), estas apresentam a desvantagem de formar polímeros com uma distribuição estatística de massas molares muito largas. Esse parâmetro é medido pela polidispersão do polímero, que é dada pela equação 1.

$$\text{Polidispersão} = \overline{M}_w / \overline{M}_n \quad (\text{equação 1})$$

Sendo $\overline{M_w}$ a massa molar (ou molecular) ponderal média, relativo à massa das cadeias onde cada fração contribui de maneira ponderada para o cálculo da média. $\overline{M_n}$ é massa molar média numérica, que leva em consideração a massa de todas as cadeias, dividida pelo número total de cadeias, levando em conta o número de cadeias. A comparação entre a massa molar numérica média e a massa molar ponderal média, fornece informações quanto à forma da distribuição de massas molares. O Índice de Polidispersão é definido como sendo a razão entre $\overline{M_w}$ e $\overline{M_n}$. Quanto maior for esse índice, mais ampla será a distribuição de tamanhos de cadeias.

A técnica de polimerização radicalar controlada chamada ATRP (*Atomic Transfer Radical Polymerization*) começou a ser descrita na literatura a partir de 1995, com os trabalhos de Matyjaszewski.²⁹ Apresenta-se como uma excelente possibilidade de sintetizar polímeros com estreita polidispersão, devido a sua versatilidade e maior facilidade de trabalho experimental, além de garantir o controle de estrutura e da massa molar do polímero. Quando comparada com o processo radicalar convencional, apresenta como principal vantagem o fato da polimerização se desenvolver com praticamente nenhuma reação de terminação, ao contrário das radicalares convencionais. E, em relação às polimerizações iônicas, apresenta a vantagem de ser muito mais tolerante a monômeros funcionalizados, solventes e impurezas.

A ATRP é apenas uma das várias polimerizações radicalares controladas, ou CRP's, que foram desenvolvidas na década de noventa. O princípio de qualquer CRP é que haja um equilíbrio químico reversível entre espécies dormentes e espécies ativas. Denomina-se espécie dormente a molécula que virá a originar o radical ativo, levando à polimerização. A espécie dormente não está em crescimento, é uma espécie que aguarda a ativação, através de algum processo, para iniciar a polimerização; ou seja, espécie dormente é a cadeia que não está em crescimento (deve-se salientar que o iniciador também é uma espécie dormente, antes de sua ativação). Cadeias em crescimento são chamadas espécies ativas. Se o equilíbrio entre as duas espécies estiver deslocado no sentido da maior concentração de espécies dormentes, tem-se então uma baixa concentração de radicais livres, e assim, menor probabilidade de ocorrerem reações de transferência e terminação. Devido a esta estratégia química, obtêm-se polímeros com um controle linear de massa molar média numérica ($\overline{M_n}$) em função da conversão, e os materiais finais apresentam distribuição de massas molares (polidispersão) muito estreita.

No caso da ATRP, a chamada espécie dormente,²⁹ é um composto halogenado (figura 6). Os mais comuns e mais eficientes são os α -bromo e α -cloro ésteres. O radical livre é originado com a cisão homolítica da ligação carbono-halogênio. Este radical não pode ser muito estável, pois isso

aumentará sua concentração no meio reacional, fazendo a polimerização perder o controle vivo; mas também deve ter uma relativa espontaneidade de formação, para que a polimerização possa ocorrer. Sendo assim, em termos de estrutura, nem todos os compostos organo-halogenados podem ser iniciadores para ATRP. Esta também é a razão pela qual compostos fluorados ou iodados são péssimos iniciadores para a ATRP. Nos fluorados, a ligação carbono-flúor é tão forte que impossibilita a cisão em condições normais de reação. Já no segundo caso, a ligação carbono-iodo, por demais lábil, faz a polimerização perder seu caráter vivo, devido a grande quantidade de radicais livres formados.

A cisão homolítica da ligação carbono-halogênio é o que se chama etapa de ativação. Na ATRP, essa ativação é promovida por um sal de metal de transição. Este sal está coordenado com um ligante, que em geral é uma amina polifuncional. Esta coordenação é necessária para tornar o sal de metal de transição solúvel no meio orgânico. O metal, com estado de oxidação M^n , se coordena ao halogênio, provocando a cisão. Com isso, o composto orgânico passa a ter um radical livre, tornando-se uma espécie ativa. O metal, por outro lado, sofre oxidação em uma unidade. Assim, o radical livre inicia a propagação, provocando o crescimento da cadeia. Entretanto, este crescimento é interrompido, assim que a espécie ativa encontra um átomo de metal M^{n+1} . O sal oxidado é denominado espécie desativadora, pois interrompe o crescimento da cadeia, transformando-a outra vez numa espécie dormente. Neste caso, o metal sofre uma redução, voltando ao estado de oxidação M^n (ou espécie ativadora).^{29, 30}

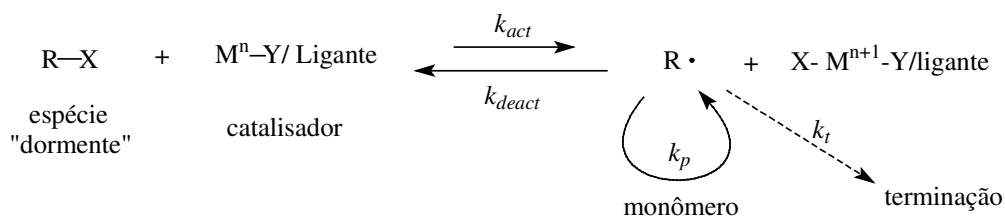


Figura 6. Esquema geral da reação ATRP. X e Y são átomos de halogênio. R é um radical orgânico. M^n é um metal de transição com estado de oxidação “n”. k_{act} : constante de velocidade de ativação. k_{deact} : constante de velocidade desativação. k_p : constante de velocidade de polimerização. k_t : constante de velocidade de terminação²⁹.

A ATRP está entre as áreas da química com o mais rápido crescimento, com o número de publicações dobrando a cada ano. Uma busca publicada nos trabalhos de Matyjaszewski^{29,30}, a qual utilizou como ferramenta o SciFinder Scholar, mostra que no ano de 1995, 7 artigos tratando de ATRP foram publicados, enquanto que no ano 1996 foram 47, em 1997 foram 111, e chegaram a 669 em 2004. Mais de 7000 artigos já foram publicados no total, nas áreas de CRP's, desde 1995.

Em agosto de 2005, ocorreu o quarto simpósio da ACS (*American Chemical Society*) em CRP's, em Washington²². Trata-se de um dos mais promissores campos da ciência de polímeros das últimas décadas, em termos de possibilidades para obtenção de novos materiais.³¹

Apesar do enorme volume de publicações, não existe literatura sobre polimerização radicalar controlada de monômeros acrílicos para aplicação como recurtentes em couros.

3. PARTE EXPERIMENTAL

Para a realização do estudo foi necessário primeiramente obter os recorrentes acrílicos de massa molar controlada, a partir da polimerização do monômero acrilato de *t*-butila via polimerização do tipo ATRP. Após purificações e caracterizações do poli(acrilato de *t*-butila) obtidos, procedeu-se a hidrólise dos mesmos, a fim de se obter o poli(ácido acrílico). E a fim de se obter polímeros solúveis em água, eles foram neutralizados com solução de hidróxido de sódio.

Esses recorrentes acrílicos sintetizados, juntamente com um recorrente grau comercial (obtido via polimerização radicalar convencional) foram adicionados separadamente em couros *wet-blue* durante o processo de recurtimento, realizou-se a avaliação do desempenho em três etapas conforme segue:

- a) 1ª. Etapa – Influência da massa molar conforme a região do couro;
- b) 2ª. Etapa – Influência da massa molar e estrutura na região do grupão;
- c) 3ª Etapa – Influência da quantidade do poli(acrilato de sódio) de baixa massa molar e observação do efeito sinérgico de uma mistura equimássica de um polímero monodisperso de baixa massa molar com outro de alta massa molar.

3.1 OBTENÇÃO DO POLI(ACRILATO DE *t*-BUTILA) VIA ATRP

3.1.1 Materiais

Para a obtenção do poli(acrilato de *t*-butila) via método de polimerização do tipo ATRP, utilizou-se os seguintes reagentes:

- Acetona P.A. (Nuclear) – destilada na presença carbonato de potássio anidro, e armazenada com peneira molecular, sob atmosfera inerte.
- Acrilato de terc butila P.A. (TBA / Sigma-Aldrich, 98%) – foi purificado por destilação a vácuo, sob CaH₂, para remoção do inibidor e impurezas, armazenado a uma temperatura de -5° C.
- Alumina (óxido de alumínio) (Merck) – 90 ativo básico (0,063-0,200 mm), grau de atividade 1, para cromatografia em coluna.

- Argônio (White Martins) 5.0 analítico (ultra-puro).
- Brometo de cobre(I) (Aldrich, 98%) – purificado para eliminar resíduos de cobre (II), da seguinte forma: 10 g de CuBr foram lavados cinco vezes com 25 mL de ácido acético glacial, três vezes com 30 mL de álcool etílico absoluto, e seis vezes de 15 mL de éter etílico destilado. Após, foi seco sob vácuo. Este procedimento é baseado na literatura.²⁹
- 2-bromoisobutirato de etila (EBiB) 98% (Aldrich) – utilizado como recebido.
- 2-bromoisopropionato de etila (EBP) 98% (Aldrich) – utilizado como recebido.
- Diclorometano P.A. (Merck) – utilizado como recebido.
- Metanol P.A. (Nuclear) – utilizado como recebido.
- NaOH (Merck)
- N, N, N', N'', N''' – pentametildietilenotriamina (PMDETA) 99 % (Aldrich) – utilizado como recebido.
- Tetrahydrofurano P.A. (Merck) – refluxado sob KOH, destilado, e degaseificado com vácuo e banho de ultrassom.

3.1.2 Método de Polimerização poli(acrilato de *t*-butila)-P(*t*BA)

As polimerizações (ATRP) do acrilato de *t*-butila foram realizadas, conforme descrito por Matyjaszewski mantendo-se a relação molar EBP ou EBiB/ PMDETA / CuBr, de 1:1:1, para todas as reações (figura 7).²⁹

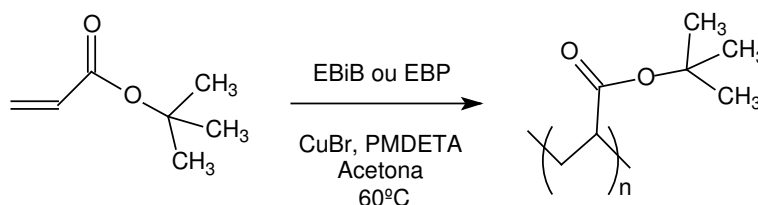


Figura 7. Esquema da polimerização via ATRP para o acrilato de *t*-butila.

Conforme literatura²⁹, manteve-se constante a temperatura recomendada de 60 °C, apenas variando-se o tempo. A concentração do sistema final foi consequência do volume de todos os componentes adicionados em: monômero, sal de transição (CuBr), ligante (PMDETA) e iniciador (EBiB ou EBP).

Os iniciadores (EBiB ou EBP) e o ligante (PMDETA)^{29, 30} foram introduzidos nas polimerizações na forma de solução em acetona 10 % em massa. A preparação foi realizada da seguinte forma: num schlenk colocou-se 1,00 g do reagente (EBP, EBiB ou PMDETA), e 9,00 g de acetona. Após, a solução foi desgaseificada em linha de alto vácuo, com três ciclos de congelamento e vácuo. Todas as soluções foram armazenadas sob atmosfera inerte, a temperatura em torno de -15°C.

Para a polimerização, pesou-se primeiramente o CuBr no balão de reação e, em seguida, adicionou-se o monômero (tBA) e fechou-se o balão com septo. Procedeu-se a desgaseificação do sistema, através do borbulhamento de argônio ultrapuro durante um período mínimo de 15 minutos. Terminada a desgaseificação, saturou-se a atmosfera do balão de reação com argônio. O ligante foi adicionado com o auxílio de uma seringa, sob atmosfera inerte de argônio. Logo em seguida, o sistema foi aquecido a 60°C, com subsequente adição do iniciador. O tempo de reação e a massa de iniciador variaram conforme a massa molar desejada.

3.1.3 Purificação dos Polímeros P(tBA)

A purificação do poli(acrilato de t-butila) foi conduzida através da passagem de uma solução de polímero/acetona em coluna de alumina básica para reter o sal de Cu (II). A remoção do solvente foi realizada em evaporador rotatório e a secagem final a vácuo.

3.1.4 Caracterização dos Polímeros P(tBA)

3.1.4.1 Cromatografia por exclusão de tamanho (GPC/SEC)

A determinação da massa molar foi realizada através de cromatografia de permeação em gel (GPC), usando-se o aparelho Waters 510, equipado com quatro colunas empacotadas de PS/DVB e detector de índice de refração Waters 410. O solvente utilizado foi THF numa vazão de 1mL/min. Para determinação da massa molar foi empregada uma curva de calibração com padrões de poliestireno.

3.1.4.2. Espectroscopia de Ressonância Magnética Nuclear

A conversão das reações de polimerização foi calculada a partir dos espectros de RMN ¹H (conforme figura 8), conforme equações 2, 3 e 4, através das integrais dos hidrogênios da ligação dupla do monômero, relacionando estas com as integrais dos hidrogênios dos grupos *t*-butila do monômero e do polímero.^{30,32} As amostras de polímero e as alíquotas das reações das polimerizações foram analisadas em um espectrômetro Varian modelo VXR 200 (B₀ = 4,7 T), 200

MHz para os espectros de hidrogênio (^1H). As amostras foram preparadas dissolvendo-se em torno de 10 mg de material em 0,5 mL de CDCl_3 .

$$\text{Área (5,6- 6,4 ppm)} / 3 = 1\text{H}_M \quad (\text{equação 2})$$

$$\text{Área total (1- 2 ppm)} = 9\text{H}_M + 11 \text{H}_P \quad (\text{equação 3})$$

$$\% \text{ Conversão} = \text{H}_P / (\text{H}_P + \text{H}_M) \times 100 \quad (\text{equação 4})$$

Monômero

Polímero

Região 1-2 ppm: 9 hidrogênios (A) Região 1-2 ppm: 11 hidrogênios (A+C)

Região 5,6-6,4 ppm: 3 hidrogênios (B) Região 2-2,2 ppm: 1 hidrogênio (D)

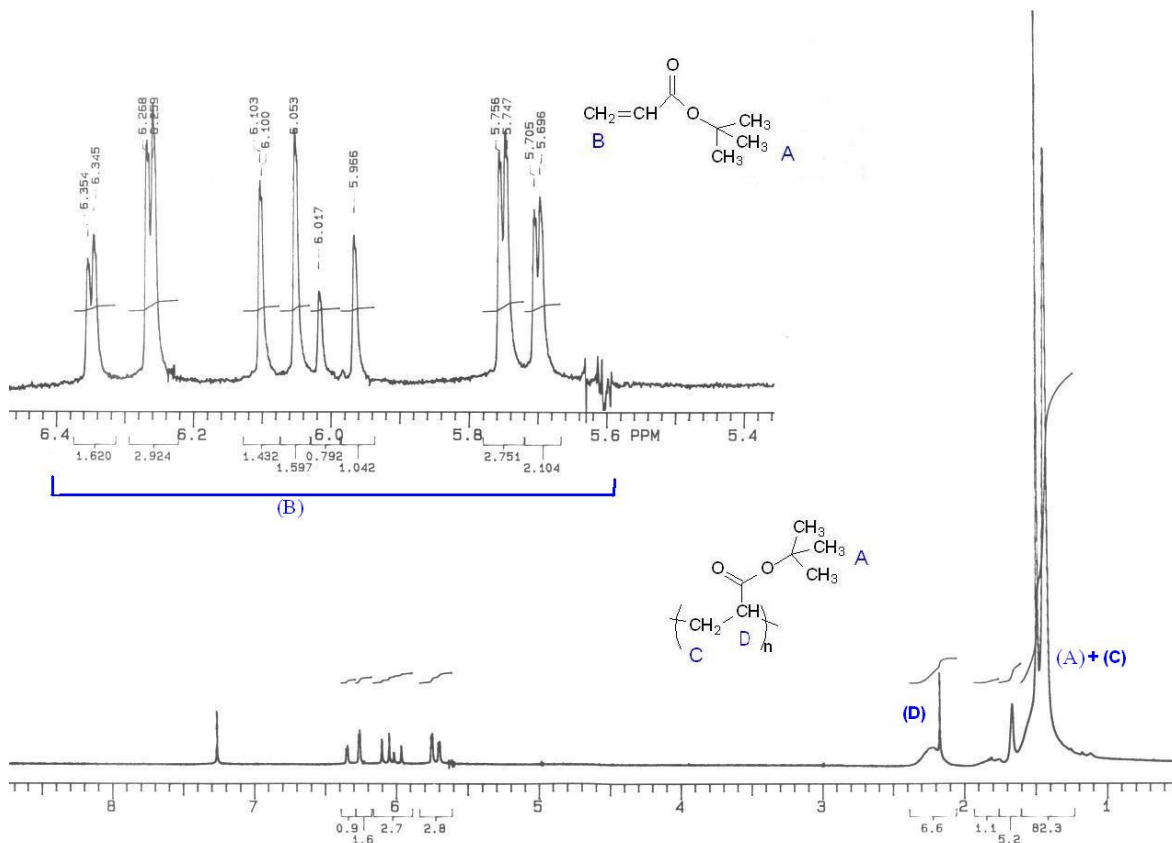


Figura 8. RMN ^1H da polimerização do poli(acrilato de t-butila).

3.2 OBTENÇÃO DO POLI(ÁCIDO ACRÍLICO)

3.2.1 Materiais

Para obtenção do poli(ácido acrílico) foram necessários os seguintes reagentes:

- Ácido Trifluoroacético P.A. (TFA);
- Ácido *p*-tolueno sulfônico P.A. (PTSA);
- Ácido clorídrico 36% (HCl);

- Diclorometano P.A. (Merck) – utilizado como recebido;
- Dioxano P.A. (Merck);
- Metanol P.A. (Nuclear) – utilizado como recebido;
- NaOH P.A. (Merck).

3.2.2 Hidrólise do poli(acrilato de t-butila)

A fim de obter o poli(ácido acrílico), submeteu-se o poli(acrilato de t-butila) à hidrólise ácida e alcalina. Realizaram-se várias reações em pequena escala (até 10g) até otimizarem-se as condições de hidrólise. Ao final disto, as reações foram realizadas em grande escala (aproximadamente 50g) com posterior hidrólise, para aplicação em couros. Na tabela 2 são apresentadas as condições de hidrólise alcalina utilizadas.

Tabela 2 – Hidrólise alcalina do poli(acrilato de t-butila)

Condições	Hidrólise Alcalina NaOH		
	h ₁	h ₂	h ₃
Quantidade (n^o mol de NaOH)	Equimolar ao n ^o éster	Equimolar ao n ^o éster	2 x n ^o mols de éster
Solvente	Dioxano	Dioxano	Dioxano/água (1:1)
Temperatura (°C) / Tempo (h)	Refluxo / 24h	Refluxo / 48h	80°C / 48h

Várias tentativas foram realizadas via hidrólise básica, em dioxano (h₁ e h₂), utilizando desde quantidades equimolares entre os grupos OH da base (KOH) e éster do polímero (COOtBu) até com excesso de base (h₃).

Para os experimentos via hidrólise ácida foram testados os seguintes ácidos: HCl, ácido p-tolueno sulfônico (PTSA), ácido trifluoroacético (TFA). O método com ácido trifluoroacético mostrou-se ser o mais eficiente. Variou-se a quantidade deste ácido em relação ao polímero (ou éster presente na cadeia polimérica, usando-se solvente dioxano e diclorometano, em refluxo ou temperatura ambiente, sob agitação. O tempo variou desde 24h até 7 dias (conforme pode ser vista na tabela 5 do capítulo 4 - item 4.2.1).

3.2.3 Purificação dos polímeros hidrolisados

A purificação das amostras foi conduzida através da lavagem de cada polímero em diclorometano, até a remoção total dos resíduos do ácido trifluoroacético e pH neutro. A remoção do solvente foi realizada em evaporador rotatório e a secagem final a vácuo.

3.2.4 Caracterização dos poli(ácido acrílico)

3.2.4.1 Retrotitulação

Para a determinação do grau de hidrólise, foi empregado método descrito na literatura.³³ As amostras devidamente secas foram submetidas à retrotitulação, pela adição em excesso de NaOH, com solução padronizada de HCl 0,1000M e azul de bromo-timol como indicador.

3.2.4.2. Espectroscopia no infravermelho³²

Avaliou-se também a hidrólise e formação de ácido carboxílico, via espectroscopia no infravermelho, através do espectrofotômetro Shimadzu FTIR 8300. Solubilizaram-se as amostras em metanol, distribuindo-as sobre placas de KBr, e procedendo a evaporação sob vácuo, até formar filme fino e uniforme.

3.3 OBTENÇÃO DO POLI(ACRILATO DE SÓDIO)

Os polímeros hidrolisados secos foram solubilizados em água, através da adição equimolar de NaOH, resultando numa solução a 25% (p/p) de poli(acrilato de sódio).

3.4 PROCESSO DE RECURTIMENTO

3.4.1 Materiais

Os materiais utilizados para o processo de recurtimento foram os seguintes:

- Ácido fórmico grau comercial;
- Tensoativo não iônico do tipo nonilfenol etoxilado, grau comercial;
- Formiato de sódio grau comercial;
- Bicarbonato de sódio grau comercial.

3.4.2 Etapas do Estudo

Foram realizadas três seqüências de ensaios em couro, para avaliação do desempenho dos polímeros obtidos:

a) 1ª. Etapa – Influência da massa molar conforme a região do couro

Observou-se a influência da massa molar dos poliacrilatos (polímero acrílico) através da aplicação de polímeros com diferentes massas molares, nas três principais regiões do couro: cabeça

(C), grupão (G) e ancas (A). Um couro *wet-blue* inteiro (conforme figura 9.a), foi dividido em 18 tiras, cada polímero foi testada nas três regiões principais do couro. Onde: 1 = \bar{M}_n 9.500 g/mol, 2 = \bar{M}_n 16.400 g/mol, 3 = \bar{M}_n 39.900 g/mol, 4 = \bar{M}_n 71.000 g/mol, 5 = polímero acrílico comercial com polidispersão de 2,7 (\bar{M}_n = 37.000 g/mol, dados fornecidos pelo fabricante), 6 = prova em branco (*wet-blue* sem adição de polímeros recorrentes).

b) 2ª. Etapa – Influência da massa molar e estrutura do polímero na região do grupão

Avaliou-se novamente a influência da massa molar de polímeros acrílicos, bem como, a influência da estrutura polimérica, através do uso de polímeros parcialmente hidrolisados. Esta análise foi realizada apenas na região do grupão(G) (conforme figura 9.b), com adição de 8% de polímero em relação à massa do couro *wet-blue*. Os polímeros recorrentes foram identificados da seguinte forma, 7 = \bar{M}_n 6.100 g/mol, 8 = \bar{M}_n 16.000 g/mol, 9 = \bar{M}_n 66.000 g/mol, 10 = \bar{M}_n 63.800 g/mol (92,4% hidrolisado), 11 = \bar{M}_n 63.800 g/mol (61% hidrolisado), 12 = polímero acrílico comercial com polidispersão de 2,7 (\bar{M}_n = 37.600 g/mol), 13 = prova em branco (couro *wet-blue* sem adição de polímero recorrente).

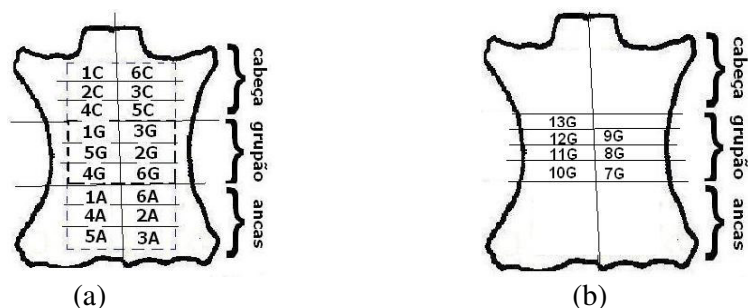


Figura 9. Representação da divisão do *wet-blue* para os testes de recurtimento: a) primeira etapa do estudo; b) segunda etapa do estudo.

c) Terceira etapa: Influência da quantidade de adição de um polímero de baixa massa molar monodisperso e do efeito sinérgico deste em uma mistura equimássica com outro de alta massa molar:

Após a obtenção dos resultados da primeira e segunda etapa, avaliou-se influência da quantidade de polímero (empregando-se 4% e 8% sob a massa do couro *wet-blue*), no processo de recurtimento para a amostra de menor massa molar (\bar{M}_n = 6.100 g/mol) e também se realizou um recurtimento (com adição de 8% de polímero sob a massa de couro *wet-blue*) com uma mistura 1:1 do mesmo polímero monodisperso de menor e outro de maior massa molar (\bar{M}_n = 66.000 g/mol). Comparou-se novamente com o polímero acrílico comercial e o couro *wet-blue* sem recurtentes. Utilizou-se apenas a região do grupão(G), conforme figura 9.b.

3.4.3 Processo operacional de recurtimento

Em todas as etapas acima que compõem o estudo, seguiu-se o processo de tratamento conforme os reagentes descritos (tabela 3) em um sistema onde um reator de formato cilíndrico (fulão) sofre movimento rotacional, conforme figura 10.

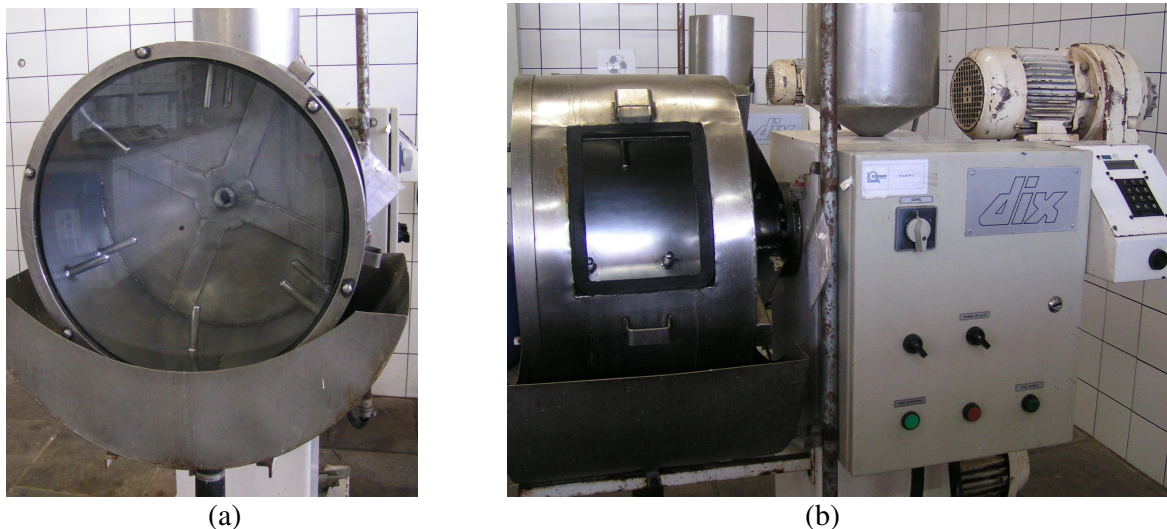


Figura 10. Imagens de um fulão: a) vista lateral do fulão; b) vista frontal do fulão.

Tabela 3- Processo de Acabamento Molhado:

% ^a	Produtos / Processo	T (°C)	t (min)
	a) Lavagem e remolho		
100,0	Água	35	
0,1	Tensoativo não iônico		
0,2	Ácido fórmico		20
	Esgotar / Lavar / Esgotar		
	b) Neutralização		
100,0	Água	30	
2,0	Formiato de sódio		30
0,8	Bicarbonato de sódio		60
	pH: 5,0-5,5		
	Esgotar / Lavar / Esgotar		
	c) Recurtimento		
100,0	Água	30	
x	Poliacrilatos em teste		60
	d) Fixação		
100,0	Água	60	
0,5	Ácido Fórmico		15
0,5	Ácido Fórmico		15
	Até pH 3,8-4,0		
	Esgotar / Lavar / Esgotar		
	Secar e amaciar em máquina de pinos tipo molissa.		

^{a)} Sob massa do *wet-blue* ^{b)} 4% para polímeros nos testes da primeira etapa e 8% para a segunda etapa

Conforme visto na tabela 3, estipulou-se um tempo de penetração e difusão para todos os polímeros recurtentes de 60 minutos, a fim de garantir o bom esgotamento do banho, já que estudos

realizados¹¹ mostraram que para condições de processo com pH alto da neutralização do *wet-blue*, após 30 minutos de recurtimento mais de 85% do polímero acrílico já havia sido absorvido pelo couro, conforme medição via análise de teor de sólidos totais do resíduo aquoso.

3.4.4 Avaliações do desempenho dos polímeros recurtentes

Para a realização do estudo, além da avaliação das propriedades físico-mecânicas e estéticas, também foram utilizadas as análises microscópicas, térmicas e de grau de penetração e distribuição de acrílicos (técnica histológica com corante “Alcovar Red”).

3.4.4.1 Propriedades estéticas e físico-mecânicas

Para avaliar o efeito das variáveis controláveis estudadas sobre a resistência físico-mecânica dos couros, escolheram-se os seguintes parâmetros:

3.4.4.1.1 Firmeza da flor

Normalmente esta é uma avaliação do deslocamento entre camadas do couro, observado pela presença de “rugos” na flor, quando submetida à curvatura manual do couro. É uma avaliação meramente subjetiva, que se baseia na comparação das amostras de couro recurtidas, em relação ao *wet-blue* sem recurtimento.

3.4.4.1.2 Enchimento

Realizou este tipo de medida para avaliar o enchimento, através do auxílio de um espessímetro Maquitest. As espessuras das amostras de cada couro recurtido foram medidas e comparadas em relação ao couro sem adição de recurtente (apenas processado até a etapa “b” da tabela 3), para avaliar a habilidade do polímero em dar enchimento ao couro.

3.4.4.1.3 Distensão e resistência da flor à ruptura — Lastômetro

Neste teste, conforme norma NBR 11669³⁴, tem-se como objetivo verificar a medida da distensão e da resistência da flor pelo teste de ruptura. O corpo-de-prova é um círculo cujo diâmetro mede 44,5mm. Este é fixado no aparelho e pressionado pela esfera até romper (figura 11). A distensão causada pela pressão da esfera sob o couro é medida em milímetros. Observa-se a primeira quebra da flor do couro.

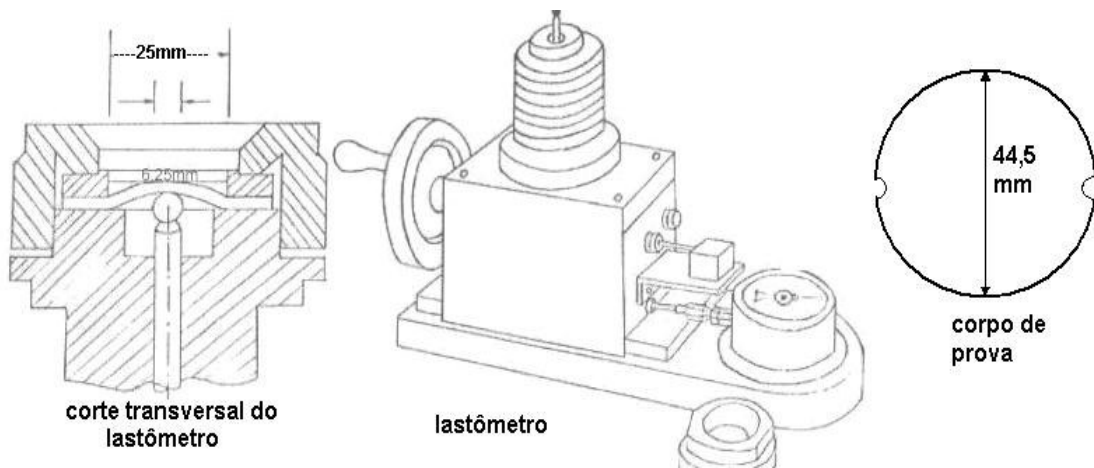


Figura 11. Esquema do aparelho lastômetro e corte do corpo de prova.³⁴

3.4.4.1.4 Determinação da resistência ao rasgamento progressivo

O ensaio de resistência ao rasgamento, conforme norma ABNT NBR 11055³⁵, é utilizado para avaliar a capacidade do couro em suportar as tensões multidirecionais a que é submetido durante o uso. O corpo-de-prova é um retângulo de 50 mm de comprimento por 25 mm de largura. Os corpos-de-prova para esta análise devem ser retirados dos couros, paralelos e perpendiculares à linha dorsal (figura 12). A carga de rasgamento é expressa em N. Usando-se um dinamômetro, conforme a norma. Divide-se a média da carga de rasgamento pela média da espessura expressa em mm e obtém-se o resultado em N/mm.

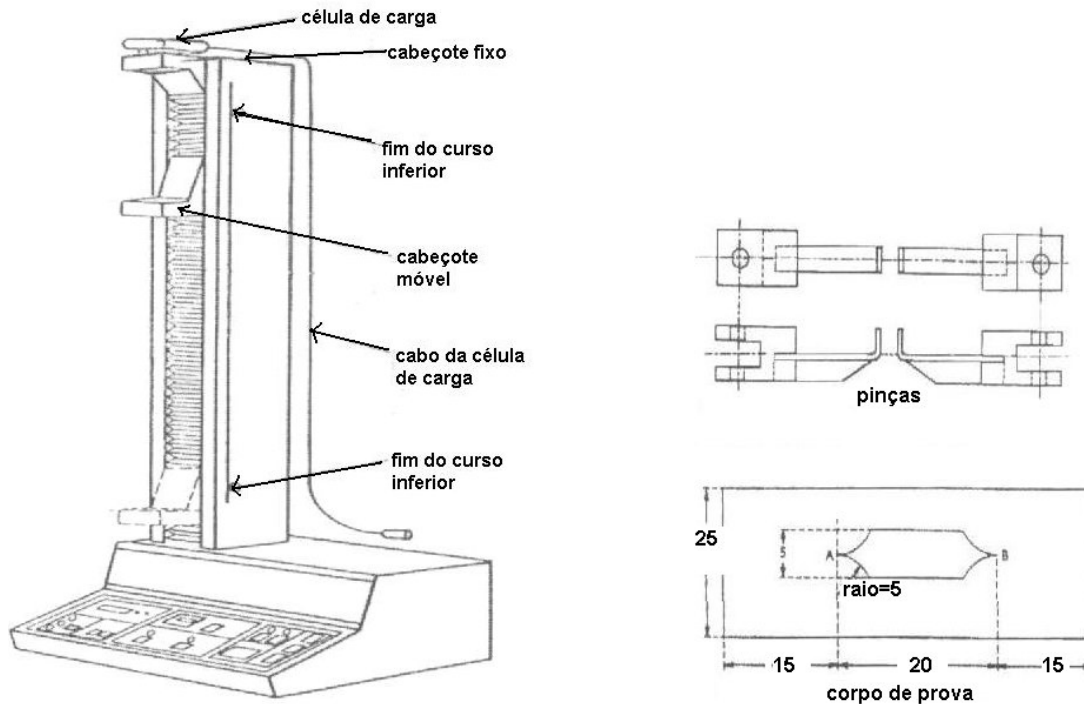


Figura 12. Exemplo do dinamômetro usado e corpo de prova³⁵

3.4.4.1.5 Maciez

A quantificação da maciez foi realizada através de dois métodos:

a) Com auxílio do aparelho conhecido como “softímetro” ou BLC *softness gauge* (figura 13.a), desenvolvido pela *British Leather Confederation*. O instrumento consiste em um dispositivo não-destrutivo, onde um pino de ponta esférica pressiona o corpo de prova, quanto mais ele consegue pressionar livremente a espessura da amostra, mais macio é o couro, essa medida é transferida em uma leitura de grau de maciez.

b) A quantificação da maciez na segunda e terceira etapas, além do método acima, também foi realizada através da medida da rigidez à flexão, com auxílio do equipamento *Softometer KWS basic 2000* da empresa *Wolf-Messtechnik GmbH*, que mede a força necessária para flexionar o couro. Uma tira de 5,0 x 7,5 cm da amostra é inclinada em um ângulo de 30°, sendo medida a força na célula, conforme figura 13.b. A rigidez à flexão é expressa como o quociente entre a força de flexão e a espessura da amostra.^{36,37}

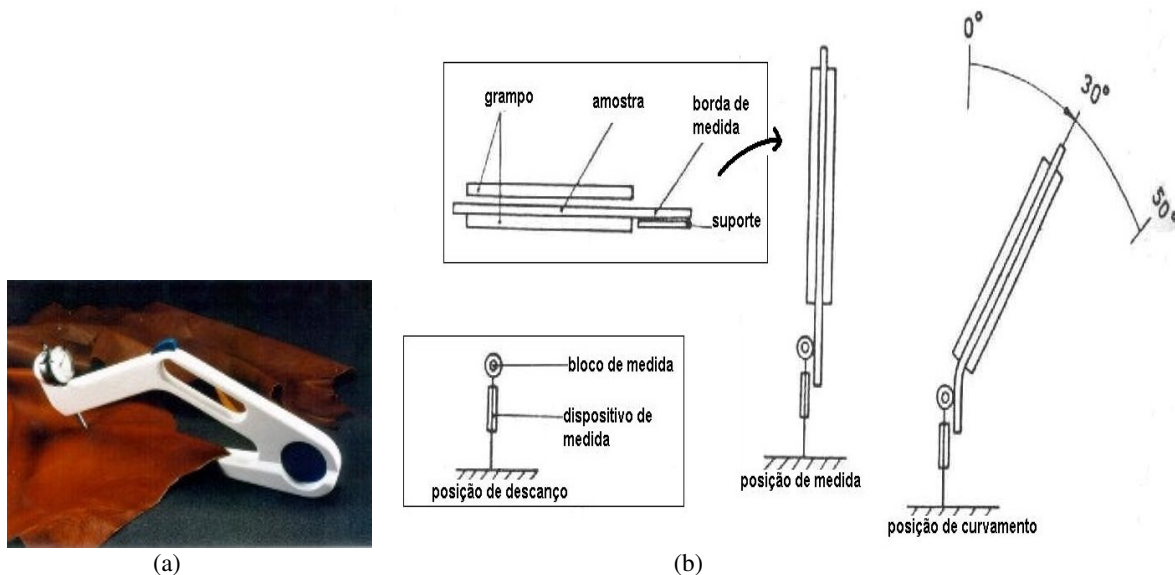


Figura 13: a)Aparelho softímetro; b)Funcionamento do *Softometer KWS*.

3.4.4.2 Avaliação Microscópica

As amostras dos couros recurtidos foram mergulhadas em nitrogênio líquido e logo em seguida, com auxílio de uma navalha, fizeram-se cortes histológicos transversais de aproximadamente 4 a 6 milímetros de espessura. Com auxílio de uma pinça metálica, passou-se cola nitrocelulósica em uma das extremidades e prendeu-se nos suportes metálicos, chamados de *stubs* (previamente identificados conforme o tipo de polímero aplicado na amostra). Estes *stubs* por sua vez foram fixados numa placa metálica para facilitar o manuseio durante a técnica

microscópica. Posteriormente, as amostras receberam tratamento metálico, pulverização de ouro para a cobrir a superfície da amostras com fina camada eletricamente condutora por jato ou vapor de metal e avaliadas no microscópio modelo JEOL JSM 6060, a uma voltagem de aceleração de 10KV.

3.4.4.3 Análise Térmica

3.4.4.3.1 Calorimetria diferencial exploratória (DSC)

As amostras foram previamente mantidas a vácuo por 24h, e foram analisadas num calorímetro DSC – DuPont 2920, Para a análise foram pesadas no máximo 10 mg de amostra em cápsulas de alumínio fechadas. Foi realizado um ciclo de aquecimento de -50 a 200°C, para cada amostra de couro, a uma taxa de aquecimento de 20°C/min, registrando-se uma única primeira corrida.

3.4.4.3.2 Análise termogravimétrica (TGA)

As amostras de couros foram previamente mantidas a vácuo por 24h, usando o analisador termogravimétrico TGA Q50 V6.4 TA *Instruments*. A taxa de aquecimento adotada foi de 20°C/min, para um intervalo de avaliação de 40 a 1000°C. O gás de purga empregado foi N₂, com um fluxo de 60 - 40mL/min.

3.4.4.4 Grau de penetração e distribuição, técnica histológica com corante “Alcovar Red”:

Os poliacrilatos podem ser identificados na estrutura do couro através de técnica histológica que emprega o corante Alcovar Red.³⁸ Esta técnica (conforme anexo A) inicialmente foi desenvolvida para observação do grau de penetração de impregnação com resinas acrílicas, mas mostrou-se adequada ao estudo de poliacrilatos recorrentes.

A técnica consiste basicamente em obter cortes histológicos de 70 a 90 micrômetros do couro em semi-acabado, colocá-los sobre uma lâmina limpa e desengordurada. Pingar a solução de corante Alcovar Red sobre os cortes com o auxílio de um conta-gotas ou bastão de vidro, até que os mesmos estejam bem mergulhados na solução. Esperar 15 minutos e lavar os cortes com uma solução de acetona 50% misturada com cloreto de cálcio a 20% durante 3 a 5 minutos. Secar os cortes com pedaços pequenos de papel-filtro e adicionar uma ou mais gotas do meio montante de glicerina gelatinizada. Colocar a lamínula com o auxílio de uma agulha histológica e observar ao microscópio óptico.

3.5 Análise de Variância para Classificações Simples (Fator Único) - Anova³⁹

A principal aplicação da Anova (*analysis of variance*) é a comparação de médias oriundas de grupos diferentes. Existem dois métodos para calcular a variância: dentro de grupos (MQG) e a variância das médias (MQR). Em uma Anova, calcula-se esses dois componentes de variância. Se a variância calculada usando a média (MQR) for maior do que a calculada (MQG) usando os dados pertencentes a cada grupo individual, isso pode indicar que existe uma diferença significativa entre os grupos. A análise de variância para um único fator (anexo B), visa fundamentalmente verificar se existe uma diferença significativa entre as médias e, se os fatores exercem influência em alguma variável dependente.

No caso do fator crítico “F” calculado ser menor do que o “F” tabelado, não haverá diferença significativa entre os tratamentos e poderá ser atribuída à variação de amostragem. O F-teste é essencialmente a comparação da variância das médias dos tratamentos com a variância do erro experimental, usando-se 95% de confiança. O erro experimental representa a variação aleatória entre as unidades experimentais com o mesmo tratamento, acrescida das variações de erro de técnica cometidas durante a condução do experimento. Quando isto sucede, a variação entre as médias dos tratamentos incluirá, além da variação do erro experimental, uma variação devida ao efeito intrínseco dos tratamentos.

3.6 Estatística entre duas médias supondo variâncias diferentes- (Teste t)³⁹

O teste t é muito utilizado em pesquisa para verificar se a diferença observada entre duas médias obtidas nas amostras é considerada grande para ser significativa. O teste t visa justamente comprovar se tal diferença é significativa e explicar se as diferenças entre as médias ocorrem devido ao erro amostral ou não. Quando trabalha-se com amostras pequenas, existe uma tendência para que as médias das amostras seja realmente diferentes, mesmo que originem-se da mesma população. Neste caso o teste t , objetiva justamente verificar se o grau de diferença entre os dois conjuntos pode ser devido a fatores outros que não o erro de amostragem. A hipótese nula é assumir que a verdadeira diferença é igual a zero. A hipótese alternativa é que ou a diferença não é zero. Os critérios para o teste t são aqueles que consideram uma distribuição normal, dependendo da hipótese alternativa, as linhas divisórias, ou valores críticos dos critérios são $-z_{\alpha/2}$ ou $z_{\alpha/2}$, para alternativas bilaterais ou bi caudais (anexo C) ou α (grau de confiança) e $\alpha/2$, respectivamente. Simbolicamente, pode-se rejeitar a hipótese nula $t < ou = -z_{\alpha/2}$ ou $t > ou = z_{\alpha/2}$, onde $-t_{crit} = -z_{\alpha/2}$ e $t_{crit} = z_{\alpha/2}$.

4. RESULTADOS E DISCUSSÃO

Neste capítulo são apresentados primeiramente os resultados da polimerização via ATRP e testes relativos a escolha do método de hidrólise para obtenção dos recorrentes acrílicos. Logo em seguida, a discussão dos resultados das três etapas, referentes ao objetivo principal do presente estudo.

4.1 POLIMERIZAÇÃO DO ACRILATO DE *t*-BUTILA VIA ATRP

A polimerização ATRP, como já mostrado anteriormente, é adequada para monômeros acrílicos e metacrílicos.⁴⁰ Para a polimerização ATRP do acrilato de *t*-butila, a fim de se obter, posteriormente, o poli(ácido acrílico), usou-se o ligante PMDETA, catalisador CuBr e acetona como solvente. Testaram-se os iniciadores 2-bromopropionato de etila (EBP) e 2-bromoisobutirato de etila (EBiB).

A polimerização ATRP não pode ser realizada diretamente com o ácido acrílico, pois ocorrem reações paralelas nos grupos carboxila, através da complexação com o metal de transição e da quaternização do nitrogênio dos ligantes, prejudicando a espécie ativa.^{29,30,40-42} Portanto, foi escolhido o monômero acrilato de *t*-butila e, após a polimerização, faz-se necessário realizar a hidrólise do grupo éster protetor, para a obtenção do poli(ácido acrílico).⁴² A figura 14 mostra a formação de radical livre na primeira etapa da polimerização para o iniciador EBP.

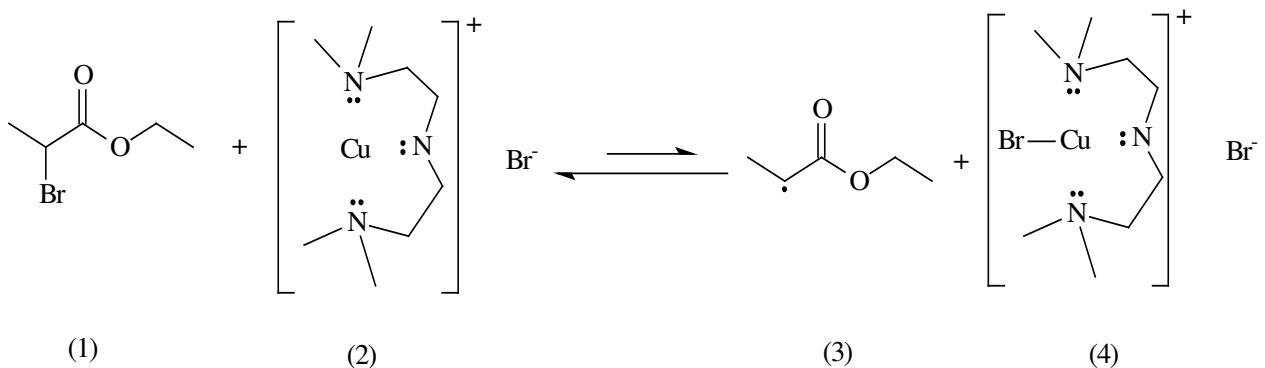


Figura 14. Sistema de polimerização ATRP utilizando o iniciador EBP catalisada por cobre, com PMDETA como ligante. (1) iniciador – neste caso, 2-bromopropionato de etila; (2) sal de cobre coordenado com PMDETA – espécie ativadora; (3) espécie ativa; (4) complexo de cobre oxidado – espécie desativadora.

Nos primeiros instantes da polimerização, a coloração do meio reacional apresentou-se esverdeada, passando depois a uma coloração azulada. A coloração esverdeada é relacionada ao complexo de Cu^{+1} , enquanto que azulada é indicativa da presença de complexo de Cu^{+2} . Essa mudança indica a formação simultânea das espécies ativas, no princípio da reação.

Os resultados obtidos para a polimerização do acrilato de *t*-butila são apresentados na tabela 4, onde polímeros de diferentes massas molares foram sintetizados.

Tabela 4 - Resultados da polimerização do acrilato de *t*-butila, a 60°C, via ATRP:

Reação	\overline{M}_n (teor) (g/mol) ^a	Tempo (h)	\overline{M}_n (SEC) (g/mol) ^b	$\overline{M}_w/\overline{M}_n$ ^b	Conversão ^c (%)
A ^d	9.500	6,0	10.800	1,16	19,0
B ₁ ^d	25.500	6,0	12.900	1,20	51,0
B ₂ ^d	50.000	30,0	18.800	1,27	100,0
C ₁ ^e	5.100	6,0	8.500	1,16	85,0
C ₂ ^e	6.000	24,0	9.300	1,23	100,0
D ₁ ^e	20.800	6,0	25.800	1,18	80,0
D ₂ ^e	24.440	9,5	35.000	1,12	94,0
E ₁ ^e	20.750	6,0	25.800	1,20	79,8
E ₂ ^e	24.440	9,0	35.000	1,12	94,0
F ₁ ^e	21.850	6,0	22.400	1,18	43,7
F ₂ ^e	29.200	12,0	32.800	1,19	58,4
F ₃ ^e	43.000	48,0	40.800	1,25	86,0

^a) calculado através da equação 5; ^b) determinado por SEC; ^c) determinado por RMN ¹H; ^d) usando-se EBiB como iniciador; ^e) usando-se EBP como iniciador.

A conversão foi calculada a partir dos espectros de RMN ¹H, pelas integrais dos hidrogênios da ligação dupla do monômero relacionando com as integrais dos hidrogênios dos grupos *t*-butila do monômero e do polímero, conforme item 3.1.4.1. Como exemplo, na figura 15 é mostrado o espectro de RMN ¹H para a reação C₁. O sinal em 1-2 ppm corresponde aos hidrogênios dos grupos metila, tanto do monômero residual (acrilato de *t*-butila) quanto do poli(acrilato de *t*-butila), num total de 9 hidrogênios. Nesta região, também se localizam os hidrogênios β-carbonílicos (-CH₂-) da cadeia polimérica. Na região de 2,0-2,2 ppm encontra-se o sinal relativo ao hidrogênio α-carbonílico. O aparecimento de dois dubletos e um quarteto com baixas intensidades na região entre 5,5-6,5 ppm, corresponde aos hidrogênios do sistema vinílico (-CH₂=CH-) do monômero residual. Como a massa molar cresce linearmente com a conversão, para fins de cálculo da massa molar numérica média (\overline{M}_n) usou-se, para o caso da polimerização do acrilato de *t*-butila (MM = 128 g.mol⁻¹) a seguinte equação:

$$\overline{M}_n \text{ teor} = MM \text{ } t\text{BA} \times ([t\text{BA}]_0 / [I]_0) \times \text{convers\~{a}o} \quad (\text{equa\~{c}\~{a}o 05})$$

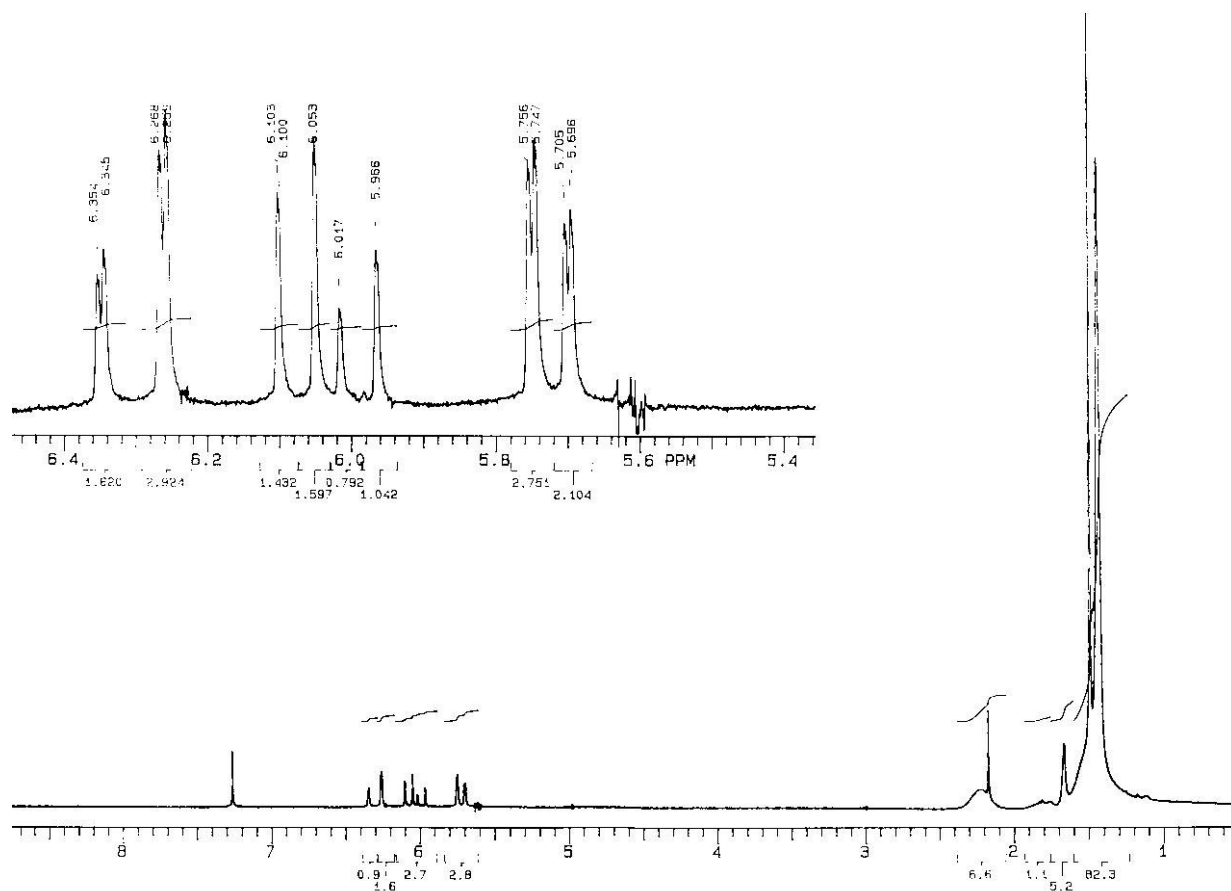


Figura 15. Espectro de RMN¹H para a rea\~{c}\~{a}o C₁ do poliacrilato de *t*-butila (200MHz, CDCl₃).

As massas molares, conforme explicado no cap\~{i}tulo anterior (item 3.1.4.2), foram avaliadas por cromatografia de exclus\~{a}o de tamanho (SEC). Na figura 16 \u00e9 apresentado o cromatograma resultante da rea\~{c}\~{a}o C₁ do poli(acrilato de *t*-butila).

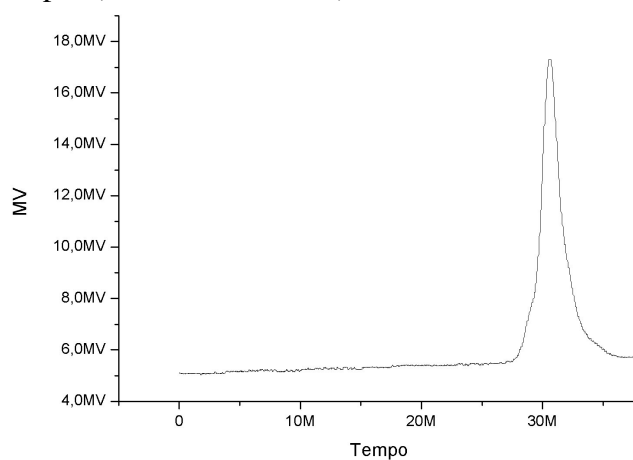


Figura 16. Curva de SEC para a rea\~{c}\~{a}o C₁ do poliacrilato de *t*-butila. (THF, 1 mL/min).

Como descrito na literatura,^{43,44} para a polimerização ATRP, a massa molar deve aumentar linearmente com a conversão. No caso dos experimentos realizados, a massa molar aumentou proporcionalmente com a conversão para as reações de C até F (Tabela 4) e o resultado está de acordo com o valor calculado para o processo controlado (\bar{M}_n teórico). A reação A foi interrompida com 6 horas de reação (19% de conversão). A reação B, com EBiB, apresentou uma massa molar inferior e completamente diferente do valor teórico. Nesta reação ocorreu, provavelmente, um erro experimental.

Um melhor rendimento foi encontrado para o iniciador EBiB do que para a polimerização com EBP. Alcançou-se uma conversão de 100% em 30 horas (reação B₂) quando do uso do primeiro (EBiB), e valores em torno de 86% em 48 horas (reação F₃), para o segundo (EBP). Esse resultado é descrito na literatura^{29,46} e, explicado em função da maior estabilidade dos radicais livres terciários gerados na etapa de iniciação. Estes deslocam o equilíbrio da reação, tornando as espécies ativas presentes em maior quantidade do que no caso dos secundários, como o EBP. Embora, o mais indicado seria empregar o EBiB, usou-se EBP por questões práticas de disponibilidade.

As massas molares encontradas via SEC, apresentaram certo desvio do valor teórico previamente calculado. Este fato é atribuído à diferença do volume hidrodinâmico do poli(acrilato de *t*-butila) em THF, em comparação com o poliestireno, já que foi utilizada uma curva de calibração com padrões de poliestireno. O comportamento atípico observado nas polimerizações A e B ocorreram, como comentado anteriormente devido a presença de impurezas e erro experimental.

4.2 OBTENÇÃO DO POLI (ÁCIDO ACRÍLICO)

4.2.1 Método de Hidrólise

Para avaliação da influência da massa molar de polímeros acrílicos empregados como recurtentes no processo de couros, em específico, na etapa de recurtimento, se faz necessária a obtenção de polímeros solúveis em água. Desta forma, procedeu-se a hidrólise do poli(acrilato de *t*-butila) a fim de obter o poli(ácido acrílico).

A hidrólise de ésteres é usualmente catalisada por ácidos e bases, através de uma reação de equilíbrio, sendo assim só ocorrem em altos rendimentos, se houver um meio de deslocar o equilíbrio. Considerando que o alcóxido RO⁻ é um grupo de saída muito mais fraco que haletos ou carboxilatos RCOO⁻, somente com água não é possível hidrolisar a maioria dos ésteres. Quando bases são empregadas na reação, a espécie atacante é o nucleófilo mais poderoso (OH⁻). Ácidos

catalisam reações de hidrólise, tornando o grupo carbonila mais positivo (deficiente em elétrons) e mais susceptível ao ataque por um nucleófilo.⁴⁷

Ésteres com grupos volumosos (impedimento estéreo) são hidrolisados com dificuldade. No mecanismo de substituição nucleofílica acíclica, o intermediário tetraédrico para substituição no carbono carbonílico é formado mais lentamente ou completamente bloqueado por uma ramificação no carbono α ou β por razões de impedimento espacial. Por exemplo, um éster de fórmula R_3CCOOR' não pode geralmente ser hidrolisado por um mecanismo via intermediário tetraédrico, e quando em uma molécula existem dois ou mais grupos ésteres, somente o menos impedido é atacado na reação de hidrólise. Da mesma forma no mecanismo S_N2 , o estado de transição (figura 17) é mais impedido quando grupos volumosos estão próximos ao carbono central. Entretanto, o mecanismo S_N1 é favorecido em solventes polares aumentando a velocidade da reação, devido à estabilidade dos carbocátions (terciário > secundário > primário).⁴⁸

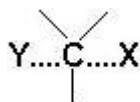


Figura 17. Estado de transição para o mecanismo S_N2 .⁴⁸

Realizaram-se várias reações em pequena escala (até 1,0 g de polímero) até a otimização das condições de hidrólise. Ao final deste estudo, as reações foram executadas em grande escala (aproximadamente 50,0 g de polímero) com posterior hidrólise, para aplicação nos couros.

Inicialmente, testou-se o método por hidrólise alcalina. Várias tentativas foram realizadas utilizando hidróxidos de metais alcalinos, sem bons resultados. Essa conclusão foi verificada pela não solubilidade do polímero, após lavagem e secagem, em solução alcalina de KOH, assim como através da avaliação via espectroscopia no infravermelho. Neste caso se observou após a reação a presença de bandas de absorção referente às metilas do grupamento *t*-butila a aproximadamente 2977 cm^{-1} (estiramento assimétrico da vibração ν CH_3), ν $2875\text{ (CH}_3)$, δ $\text{s(CH}_3)$ em 1392 e 1368 cm^{-1} e ausência da intensidade na região de 3500 cm^{-1} referente ao grupo OH da carboxila.⁴⁹

O grupo *t*-butila é classificado como um bom grupo de saída em reações de hidrólise de ésteres, sendo facilmente convertido em ácido carboxílico sem a degradação da cadeia ou alargamento da massa molar.⁵⁰ Entretanto, na hidrólise do poli(acrilato de *t*-butila) evitou-se o uso de condições muito vigorosas,⁵¹ o que poderia causar degradações da estrutura polimérica e não somente o rompimento do grupo éster. Conforme condições encontradas na literatura^{49,53-54} testou-se a hidrólise ácida, empregando ácido clorídrico (HCl), ácido *p*-tolueno sulfônico (pTSA) e ácido

trifluoroacético (TFA). À exceção do método com ácido trifluoroacético, todos os demais, conforme tabela 5, resultaram em baixo rendimento de hidrólise.

Tabela 5 - Resultados das hidrólises do poli(acrilato de *t*-butila) em meio ácido.

Condições / Resultados		Método Hidrólise Ácida					
Experimento	h ₄	h ₅	h ₆	h ₇	h ₈	h ₉	h ₁₀
Ácido	HCl	PTSA	PTSA	TFA	TFA	TFA	TFA
Quantidade de ácido	1,5 móis / mol éster	5% / massa polímero	10% / massa polímero	5 móis / mol éster	2,5 móis / mol éster	1,5 móis / mol éster	1,5 móis / mol éster
Solvente	dioxano	dioxano	dioxano	CH ₂ Cl ₂	CH ₂ Cl ₂	CH ₂ Cl ₂	CH ₂ Cl ₂
Temperatura	refluxo	refluxo	refluxo	refluxo	refluxo	refluxo	T.A.
Tempo (h)	24 h	24 h	72 h	24 h	24h	24h	7 dias
% Hidrólise ^a	n.d.	25%	47%	98%	69%	n.d.	90%
Solubilidade ^b	insolúvel	parcial	parcial	solúvel	solúvel	insolúvel	solúvel

^{a)} determinado por retro titulação; ^{b)} em solução de 10% NaOH; n.d.: não determinado

Na figura 18 são mostrados os espectros de infravermelho do polímero antes e depois da hidrólise para o experimento h₁₀, onde é evidenciado a presença do grupo carboxílico no produto. Observa-se o surgimento da banda fortemente intensa, típica de OH de ácido carboxílico, na região de 3400-2600 cm⁻¹. Em contrapartida, as bandas em ~1400 cm⁻¹, correspondentes às metilas do grupo *t*-butila, praticamente desaparecem. Ocorre também um deslocamento da banda de estiramento da carbonila do éster de 1730 cm⁻¹ para 1710 cm⁻¹ do ácido carboxílico formado, bem como um alargamento da mesma (ombro), devido à interação via ligações de hidrogênio desse grupo.³²

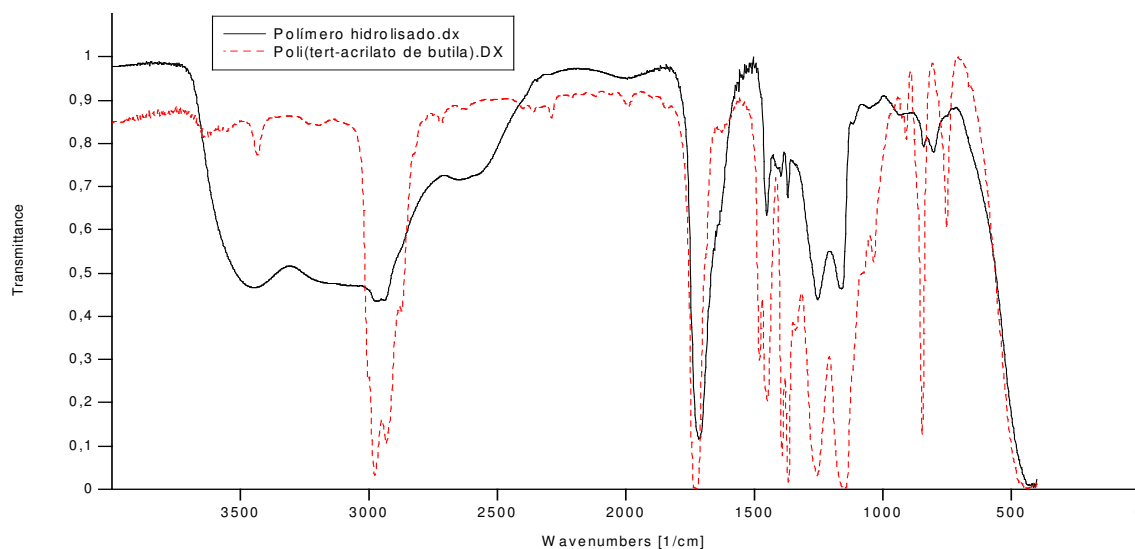


Figura 18. Espectro de Infravermelho do poli(acrilato de *t*-butila), sintetizado (----) e do poli(acrilato de *t*-butila) hidrolisado (—). (filmes sobre placas de KBr).

Após a realização dos testes em pequena escala (h₄-h₉), otimizou-se a hidrólise com TFA, trabalhando-se para reduzir a quantidade de ácido em relação ao número de mols de éster do poli(acrilato de *t*-butila) e sem refluxo (aquecimento). Foi possível obter poli(ácido acrílico) com alto grau de hidrólise, conforme resultado obtido para a hidrólise h₁₀, determinado por titulação e conseqüente solubilização em solução de NaOH 10%.

O método com ácido trifluoroacético, obedece ao mecanismo sugerido por Olah.⁵⁵ Evidências experimentais⁴⁸ demonstram que o éster é protonado na carbonila e não no oxigênio do alcóxido, ocorrendo uma substituição nucleofílica, conforme mecanismo de reação mostrado na figura 19. Um próton do superácido é capturado pelos elétrons não ligantes do oxigênio carbonílico levando a formação de um carbocátion *t*-butila e do ácido carboxílico. Carbocátions alquila não são muito estáveis em condições fortemente ácidas e o ânion trifluoroacetato se torna um nucleófilo muito poderoso provocando a formação do isobutileno através de uma reação de eliminação.

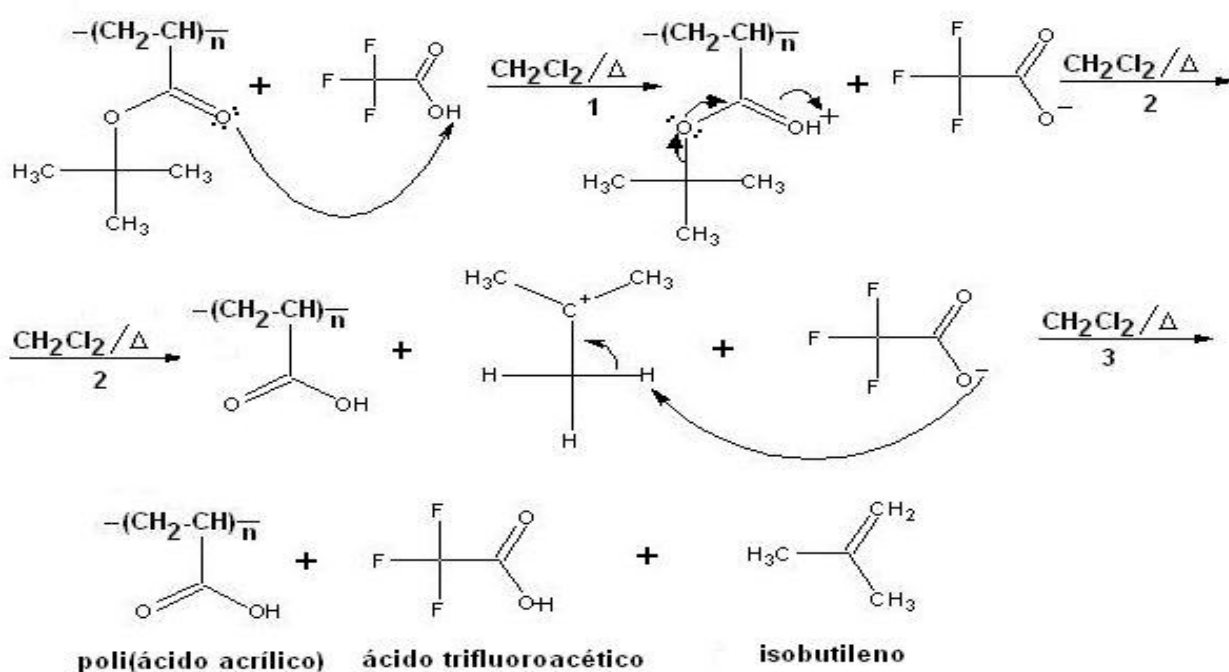


Figura 19. Mecanismo de reação sugerido conforme teoria de Olah.^{46,47,54}

4.2.2 OBTENÇÃO DOS POLIACRILATOS

Na tabela 6 são apresentados os resultados das polimerizações e hidrólises realizadas em grande escala (aproximadamente 50,0g) nos polímeros acrílicos com diferentes massas molares e para subsequente aplicação em couros *wet-blue*. As polimerizações em maior escala resultaram em

menores valores de polidispersão ($\overline{M}_w/\overline{M}_n$) e maior controle da massa molar, possivelmente devido ao menor erro de pesagens e influência de quantidades mínimas de oxigênio, que possam contaminar o meio.

Tabela 6 - Resultados da polimerização do acrilato de t-butila via ATRP, a 60°C e hidrólise com TFA:

Reação	\overline{M}_n (teor) ^a (g/mol)	Tempo (h)	Conversão ^b (%)	\overline{M}_n (SEC) ^c (g/mol)	$\overline{M}_w/\overline{M}_n$ ^d	Hidr. (%) ^e
1	5.000	24	100,0	9.500	1,08	99,2
2	8.100	24	81,0	16.400	1,06	98,5
3	49.000	48	98,0	39.900	1,09	92,0
4	75.000	48	100,0	71.000	1,11	98,3
7	5.000	24	100,0	6.100	1,08	95,4
8	23.411	24	93,0	16.000	1,06	92,0
9	16.600	96	16,6	66.000	1,09	92,0
10	53.347	48	71,1	63.800	1,06	92,4
11	53.347	48	71,1	63.800	1,06	61,0

^{a)} \overline{M}_n (teor) = 128([tBA]₀/[I]₀)x conversão; ^{b)} via RMN ¹H; ^{c)} \overline{M}_n via SEC ^{d)} DMM via SEC; ^{e)} via retrotitulação.

Algumas reações apresentaram baixos rendimentos (reação 9) e valores de \overline{M}_n determinados por cromatografia por exclusão de tamanho (SEC) em THF diferentes dos valores teóricos. Desta forma para investigar a influência da massa molar no recurtimento de couro escolheu-se os polímeros com \overline{M}_n (SEC) de aproximadamente 9500; 16000; 40000 e 65000 g/mol.

Para a reação 11, uma hidrólise parcial de 61% foi obtida propositalmente, para fins de verificar a influência da estrutura química do recurtente acrílico sintetizado, através do controle do grau de hidrólise no processo de recurtimento de couro e comparação com a reação 10 (hidrólise > 90%).

As massas molares e a estreita polidispersão alcançada para estas polimerizações, confirmam o comportamento “vivo”. É importante salientar que foi empregada uma curva de calibração com padrões de poliestireno para determinar a massa molar.

A literatura⁴⁴ cita que ocorre uma diminuição do valor da polidispersão com o aumento da conversão. Desta forma, procurou-se obter polímeros com massas molares aproximadas de 5000, 10000, 25000, 50000 e 75000 g/mol em um tempo de reação que permitisse alta conversão. Na figura 20 é mostrada a curva de SEC da reação 3, como exemplo do controle da polimerização.

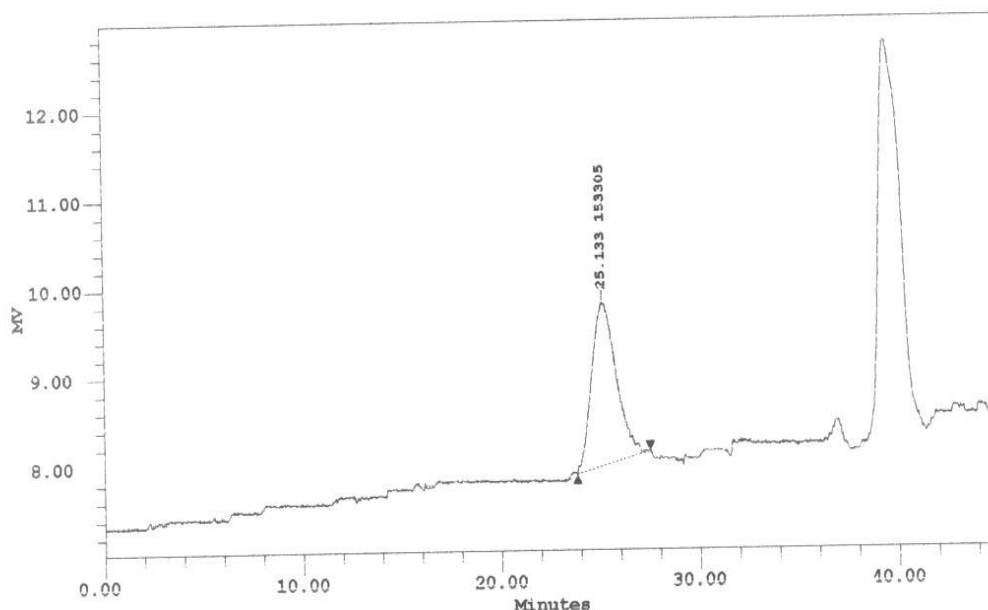


Figura 20. Curva de SEC para a reação 3 do poli(acrilato de *t*-butila (THF, 1 mL/min).

4.3 AVALIAÇÕES DO DESEMPENHO DOS POLÍMEROS RECURRENTES

Conforme descrito na parte experimental, a influência da massa molar e da estrutura dos polímeros acrílicos no processo de recurtimento de couros foi avaliada primeiramente em duas etapas:

1ª. Etapa – Influência da massa molar conforme a região do couro

A estrutura histológica da pele diferencia-se de uma para outra espécie e, também, nas regiões da pele de um mesmo animal, dependendo da parte que se tenha tomado como amostra. Dentro de uma mesma espécie, as peles não têm estruturas idênticas e podem apresentar diferenças profundas por múltiplos fatores.²

Na região da cabeça, as fibras possuem uma forma mais curva e enrugada. Na região das ancas (barriga) as fibras são mais enrugadas e ainda mais curvas, enquanto que no grupão são mais retas e menos enrugadas, ou seja, o entrelaçamento é mais homogêneo e com maior densidade fibrosa, além de possuir maior compactação, a qual vai diminuindo em direção às ancas e cabeça. Nessa etapa do trabalho, a quantidade de polímero recurtente empregada foi de 4% em peso em relação ao couro. Como polímeros recurtentes foram utilizados os poli(ácido acrílico)s obtidos nas reações 1, 2, 3 e 4 (Tabela 6), além de um poli(ácido acrílico) comercial de $\overline{M}_n = 37.000$ g/mol e $\overline{M}_w/\overline{M}_n = 2,70$, conforme apresentados na tabela 7.

Tabela 7 – Massa molar numérica média (\overline{M}_n), polidispersão ($\overline{M}_w/\overline{M}_n$) e grau de hidrólise para polímeros acrílicos sintetizados e para o polímero acrílico grau comercial, utilizados na primeira etapa do estudo:

Reação	Método de polimerização	\overline{M}_n (SEC) (g/mol)	$\overline{M}_w/\overline{M}_n$	Grau de hidrólise (%)
1	ATRP	9.500	1,08	99,2
2	ATRP	16.400	1,06	98,5
3	ATRP	39.900	1,09	92,0
4	ATRP	71.000	1,11	98,3
Comercial	Radicalar	37.000	2,70	100,0

2ª. Etapa – Influência da massa molar e estrutura na região do grupão

Conforme motivos explicados acima, selecionou-se nessa etapa, apenas a região do grupão, considerada a parte mais nobre do couro. O tamanho e a forma estrutural de um polímero podem afetar o grau de penetração, distribuição e afastamento de uma fibrila em relação à outra. A quantidade de polímero recurtente empregada nesta etapa foi de 8% em peso em relação ao couro, o que é normalmente utilizado industrialmente. Como polímeros recurtentes foram utilizados os poli(ácido acrílico)s obtidos nas reações 7, 8, 9, 10 e 11 (Tabela 6) além de um poli(ácido acrílico) comercial de $\overline{M}_n=37.000$ g/mol e $\overline{M}_w/\overline{M}_n=2,70$), conforme é apresentado na tabela 8.

Tabela 8 – Massa molar numérica média (\overline{M}_n), polidispersão ($\overline{M}_w/\overline{M}_n$) e grau de hidrólise para polímeros acrílicos sintetizados e para o polímero acrílico grau comercial, utilizados na segunda etapa do estudo:

Reação	Método de polimerização	\overline{M}_n (SEC) (g/mol)	$\overline{M}_w/\overline{M}_n$	Hidr. (%)
7	ATRP	6.100	1,08	95,4
8	ATRP	16.000	1,06	92,0
9	ATRP	66.000	1,09	92,0
10	ATRP	63.800	1,06	92,4
11	ATRP	63.800	1,06	61,0
12	Radicalar	37.000	2,70	100,0

4.3.1 Propriedades físico-mecânicas e estéticas dos couros

Os resultados quanto a influência da massa molar para as amostras de couros recurtidas com os poliácridatos de sódio sintetizados de $\overline{M}_n = 6.100$ g/mol, $\overline{M}_n = 16.000$ g/mol, $\overline{M}_n = 66.000$ g/mol e o recurtente comercial ($\overline{M}_n 37.000$ g/mol), referentes aos testes físico-mecânicos, foram submetidos ao tratamento estatístico pelo método Anova. Quanto à avaliação da estrutura, ambos os couros recurtidos com os poliácridatos de sódio de $\overline{M}_n = 63.800$ com 92,4% e 61,0% de hidrólise

foram tratados através do teste estatístico da diferença entre duas médias, supondo variâncias diferentes (teste-*t*).

4.3.1.1 Firmeza de flor:

1ª e 2ª Etapas

Os couros semi-acabados, através da propriedade estética de firmeza da flor, conforme método já explicado no item 3.4.3.1.1, podem ser classificados quanto à qualidade do artigo final. É um parâmetro que normalmente é avaliado empiricamente, e que se baseia na comparação das amostras de couro recurtidas, em relação ao *wet-blue* sem recurtimento.

Quanto aos couros em estudo, não se notou significativa diferença entre as amostras de couros recurtidas, todas melhoraram muito o aspecto e firmeza da “flor”. Apresentaram flor firme, poro pequeno e uniforme, se comparadas com o *wet-blue* sem recurtente acrílico, evidenciando que os polímeros acrílicos agem fazendo adesão da camada “flor” à camada reticular (corium), evitando sua soltura.

4.3.1.2 Enchimento

1ª. Etapa

A espessura dos couros *wet-blue* e recurtidos foi medida através de um espessímetro e os resultados são mostrados na figura 21. A relação entre a espessura em semi-acabado (recurtido) e *wet-blue*, mostra o efeito de enchimento do processo.⁵⁶ As espessuras das amostras de cada couro recurtido foram medidas e comparadas em relação ao polímero comercial ($\overline{M}_n=37.000$ g/mol; $\overline{M}_w/\overline{M}_n=2,70$) e em comparação ao couro sem adição de recurtente (apenas processado até a etapa b da Tabela 2) nas regiões da cabeça, C; grupão, G; e ancas, A; para avaliar a habilidade do polímero em dar enchimento ao couro.

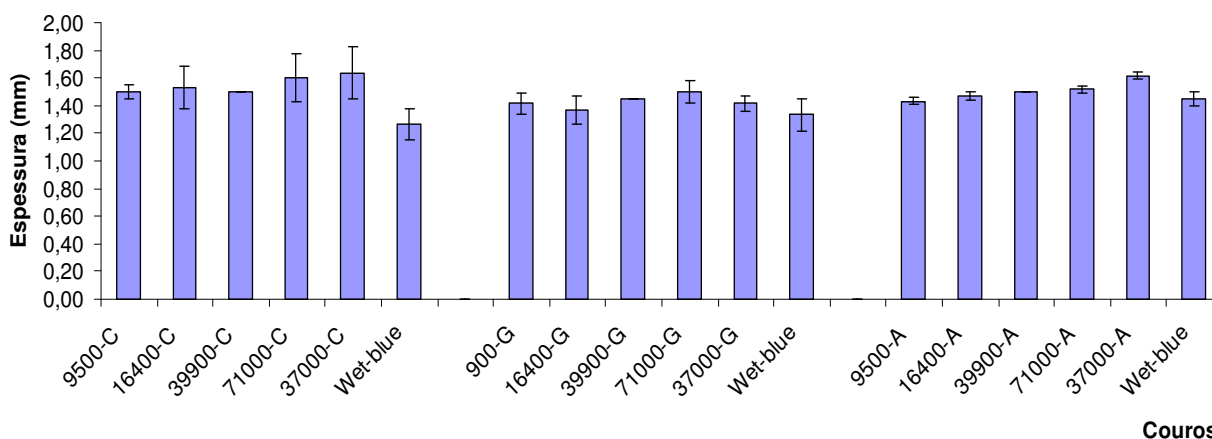


Figura 21. Grau de enchimento dos couros testados na primeira etapa.

Através dos resultados obtidos e respectivos desvios padrão para as 6 medidas de cada amostra, nota-se que há uma tendência do polímero de maior massa molar ($\bar{M}_n = 71.000 \text{ g/mol}$) e comercial ocuparem melhor o espaço vazio entre as fibras na região da cabeça e das ancas, resultando numa maior espessura, se comparado com o couro sem recurtente e com os outros polímeros sintetizados. Na região do grupão, onde o entrelaçamento é mais uniforme e compacto, essa tendência é menos evidente. Apenas o polímero de maior massa molar ($\bar{M}_n = 71.000 \text{ g/mol}$) e polidispersão estreita, levou a um aumento da espessura nesta região. De um modo geral pode-se afirmar que o grau de enchimento cresce conforme aumenta a massa molar do polímero acrílico.

2ª. Etapa

Os resultados das medidas de espessura para as amostras de couros da segunda etapa, são apresentados na figura 22.

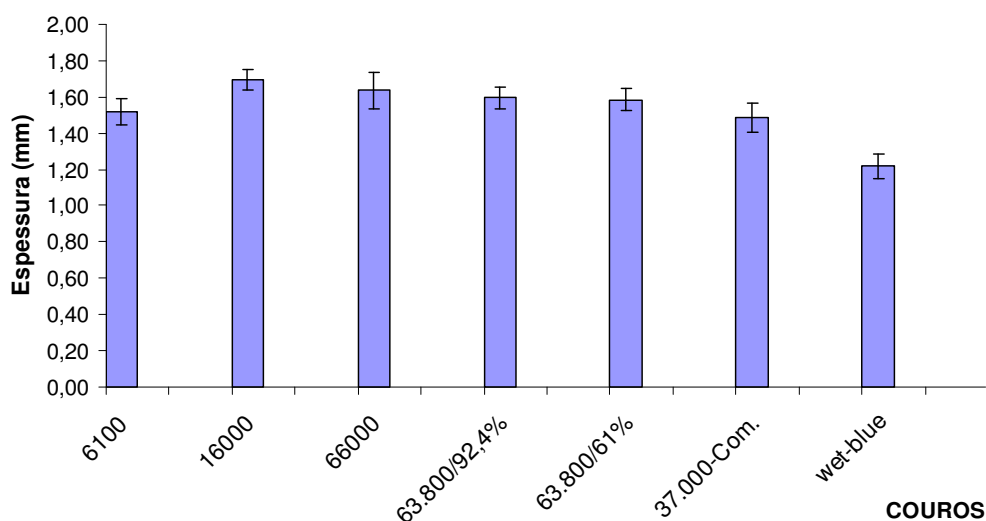


Figura 22. Grau de enchimento dos couros testados na segunda etapa.

Considerando os desvios padrão não se pode afirmar nesta segunda etapa, que o aumento da espessura (grau de enchimento) foi proporcional à massa molar. Estes resultados necessitam de uma avaliação mais aprofundada, porém é importante salientar que nessa etapa foi empregado o dobro de quantidade de recurtente (8% em peso) em relação ao recurtimento da primeira etapa. Entretanto todos os polímeros recurtentes de polidispersão estreita apresentaram um enchimento superior ao polímero comercial.

Em termos da influência da estrutura polimérica, para aqueles polímeros que possuem a mesma massa molar ($\bar{M}_n = 63.800$ g/mol) e diferentes graus de hidrólise (92,4% e 61,0%), uma pequena variação da espessura foi observada.

4.3.1.3 Grau de Maciez

A eficiência da maciez está relacionada à profundidade que a cadeia polimérica pode penetrar em relação à hierarquia da estrutura do colágeno: feixe de fibras, fibra, feixe de fibrilas, microfibrila.

1ª. Etapa

Nessa primeira etapa usou-se a quantificação da maciez através do uso do softímetro. Os resultados são apresentados na figura 23.

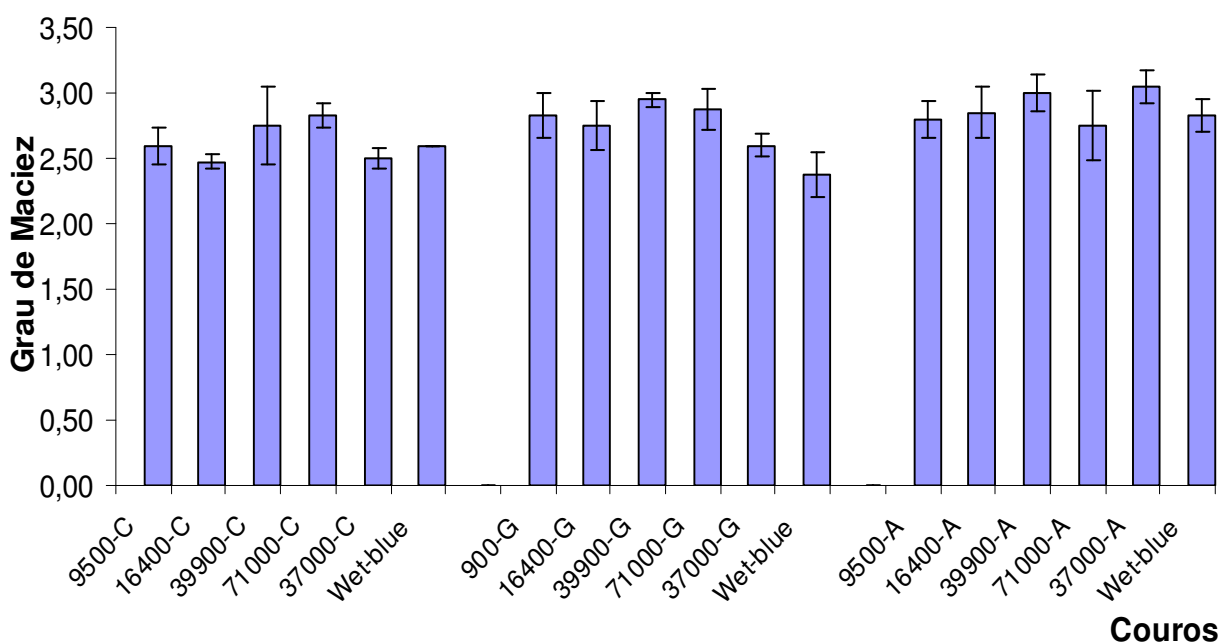


Figura 23. Grau de maciez dos couros testados na primeira etapa.

Considerando-se os valores de desvio padrão, que não foi realizado o amaciamento mecânico dos couros (o que favoreceria o desempacotamento das fibras após a secagem) e que há pouca oferta de polímero adicionado a cada couro, a influência da massa molar em relação à propriedade de maciez não foi significativa. Entretanto, há uma tendência dos recorrentes de polidispersão estreita (sintetizados pelo método da ATRP) em causarem maior maciez nas regiões da cabeça e grupão, enquanto que o recorrente comercial (polidispersão larga) apresentou maciez levemente superior aos outros, na região das ancas.

2ª. Etapa

A quantificação da maciez na segunda etapa, além do método softímetro (figura 24), também foi realizada através da medida da rigidez à flexão (figura 25), com auxílio do equipamento *Softometer KWS basic 2000* da empresa *Wolf-Messtechnik GmbH*.

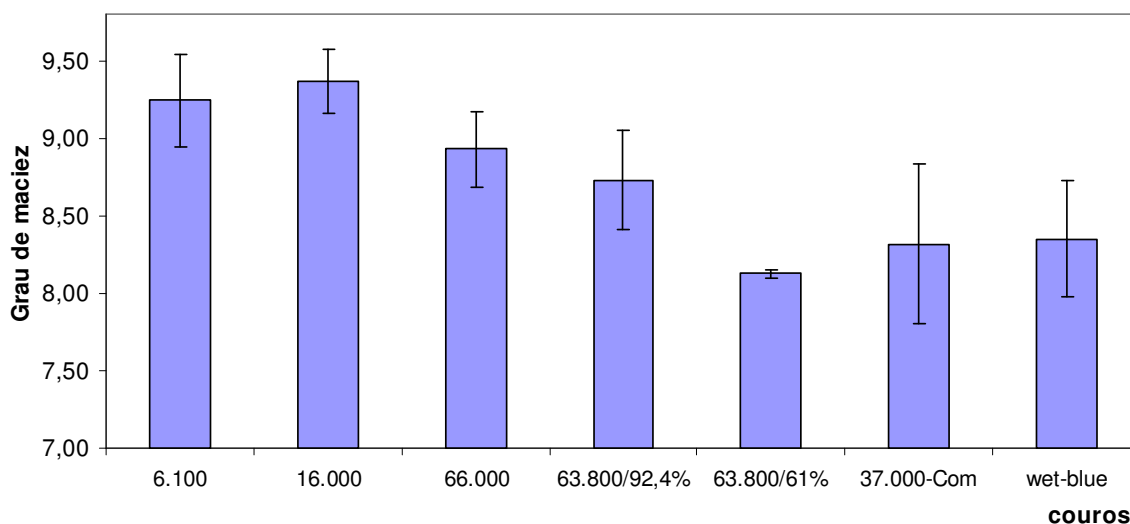


Figura 24. Grau de maciez pelo método do softímetro, nos couros testados na segunda etapa.

Nas tabelas 9 e 10, com base nos resultados da figura 24, são apresentados os dados relativos ao tratamento estatístico Anova para as amostras de couros recurtidas com os poliácridatos de sódio sintetizados de $\bar{M}_n = 6.100$ g/mol, $\bar{M}_n = 16.000$ g/mol, $\bar{M}_n = 66.000$ g/mol e o recorrente comercial ($\bar{M}_n = 37.000$ g/mol).

Tabela 9 - Estrutura dos dados para o delineamento usando Anova (fator único), para a medida de grau de maciez pelo método do softímetro, para os couros testados na segunda etapa:

<i>Grupo</i>	<i>Contagem</i>	<i>Soma</i>	<i>Média</i>	<i>Variância</i>
\bar{M}_n 6.100 g/mol	6	55,45	9,24	0,09
\bar{M}_n 16.000 g/mol	6	56,21	9,37	0,04
\bar{M}_n 66.000 g/mol	6	53,58	8,93	0,06
\bar{M}_n 37.000 g/mol (Comercial)	6	49,89	8,32	0,27

Tabela 10 - Análise de variância usando Anova (fator único), para a medida de grau de maciez pelo método do softímetro, para os couros testados na segunda etapa:

<i>Fonte da variação</i>	<i>SQ</i>	<i>gl</i>	<i>MQ</i>	F_{cal}	<i>valor-P</i>	F_{crit}
Entre grupos (MQG)	3,98	3	1,33	11,57	0,00	3,10
Dentro dos grupos (MQR)	2,29	20	0,11			
Total	6,27	23				

A partir da aplicação do tratamento estatístico Anova (tabelas 9 e 10) para a média das 6 medições para cada amostra de couro, comparando-se F calculado (F_{cal}) com o F crítico ou teórico (F_{crit}) dado na tabela 10, o F_{cal} (11,57) excede F_{crit} (3,10) e, observando-se que a variância das médias entre os grupos (MQG = 3,98) é maior que a variância dentro de grupos (MQR = 2,29) para um nível de significância 1%, obtém-se assim que existe uma diferença significativa entre os grupos de couros tratados. Com base nisto, comprova-se que quanto menor a massa molar e a polidispersão mais macio é o couro.

O tratamento estatístico da diferença entre duas médias (teste-*t*) para os couros recurtidos com os poliacrilatos de sódio de $\bar{M}_n = 63.800$ com 92,4% e 61,0% de hidrólise, são apresentados na tabela 11.

Tabela 11 - Teste-*t* para as amostras com diferentes graus de hidrólise para a medida de grau de maciez pelo método softímetro, para os couros testados na segunda etapa:

	\bar{M}_n 63.800g/mol – 92,4% <i>hidrolisado</i>	\bar{M}_n 63.800g/mol – 61,0% <i>hidrolisado</i>
Média	8,73	8,12
Variância	0,103	0,001
Observações	6,00	6,00
Hipótese da diferença de média	0,00	
gl	5,00	
Stat t	4,60	
P(T<=t) uni-caudal	0,00	
t crítico uni-caudal	2,02	
P(T<=t) bi-caudal	0,01	
t crítico bi-caudal	2,57	

Ao nível de 0,05 de significância, $t = 4,6$ e excede $t_{crit}=2,57$ (para 5 graus de liberdade). A hipótese nula deve ser rejeitada, concluindo-se que há diferença significativa entre as duas amostras.

Os resultados da quantificação da maciez através da medida da rigidez à flexão são apresentados na figura 25 e os tratamentos estatísticos seguem conforme tabelas 12, 13, e 14. Neste caso não considerou-se o resultado médio encontrado para o couro tratado com o polímero acrílico de $\bar{M}_n = 6.100$ g/mol por resultar em valores muito discrepantes em relação aos demais.

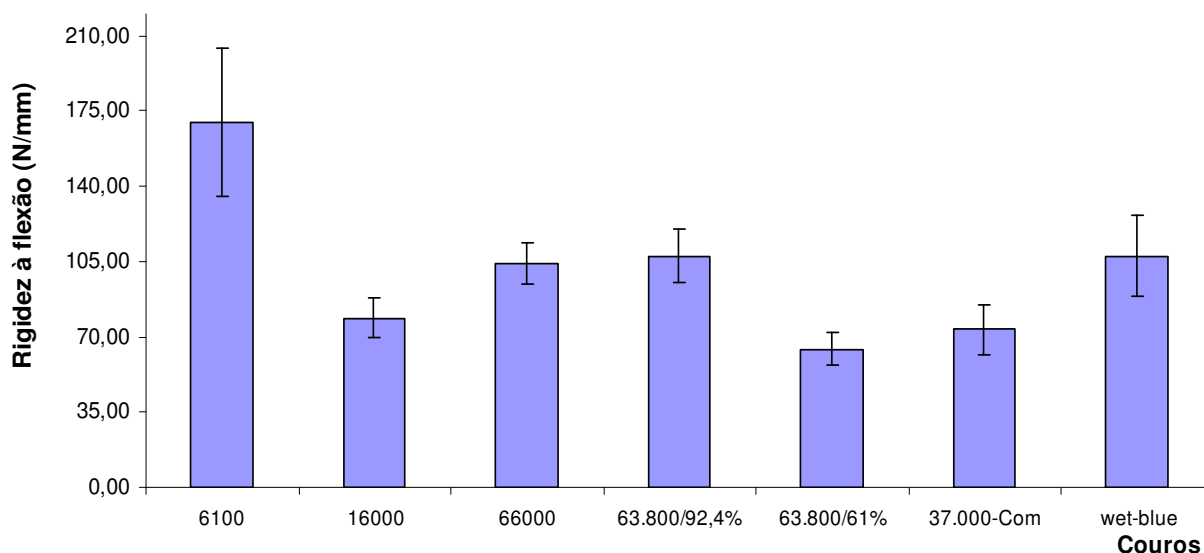


Figura 25. Grau de maciez com método da medida da rigidez à flexão, nos couros tratados na segunda etapa.

Tabela 12 - Estrutura dos dados para o delineamento usando Anova (fator único), para a medida de grau de maciez pelo método da medida da rigidez à flexão, para os couros testados na segunda etapa:

Grupo	Contagem	Soma	Média	Variância
\bar{M}_n 16.000 g/mol	7	551,52	78,79	85,88
\bar{M}_n 66.000 g/mol	7	727,58	103,94	94,182
\bar{M}_n 37.000 g/mol (Comercial)	7	512,82	73,26	134,16

Tabela 13 - Análise de variância usando Anova (fator único), para a medida de grau de maciez pelo método da medida da rigidez à flexão, para os couros testados na segunda etapa:

Fonte da variação	SQ	gl	MQ	F_{calc}	valor-P	F_{crit}
Entre grupos (MQG)	3743,54	2	1871,78	17,87	5,3E-05	3,55
Dentro dos grupos (MQR)	1885,32	18	104,74			
Total	5628,86	20				

Como é visto nas tabelas 12 e 13, a partir das 7 medições de rigidez à flexão para cada amostra de couro, a média dos quadrados entre grupos de 3743,54 é maior que a variância das médias dentro dos grupos, de 1885,32. Devido a isto, e como $F_{calc} > F_{crit}$, pode-se afirmar que há variação significativa entre as amostras de couros.

Tabela 14 - Teste-*t* para as amostras com diferentes graus de hidrólise, para a medida de grau de maciez pelo método da medida da rigidez à flexão, para os couros testados na segunda etapa:

	\bar{M}_n 63.800g/mol – 92,4% <i>hidrolisado</i>	\bar{M}_n 63.800g/mol – 61,0% <i>hidrolisado</i>
Média	107,50	64,15
Variância	150,22	59,49
Observações	7	7
Hipótese da diferença de média	0	
gl	10	
Stat t	7,92	
P(T<=t) uni-caudal	0,00	
t crítico uni-caudal	1,81	
P(T<=t) bi-caudal	0,00	
t crítico bi-caudal	2,23	

Ao nível de 0,05 de significância, $t = 7,92$ excede $t_{\text{crít}}=2,23$ (para 10 graus de liberdade), a hipótese nula deve ser rejeitada, concluindo-se que há diferença significativa entre as duas amostras.

Com a maior oferta de recurtente, pode ser visto nas figuras 24 e 25, que polímeros de maior massa molar tendem a amaciar menos o couro. Pelo método do softímetro (figura 24), valores maiores significam couros mais macios. Pela medida da força para flexão do couro dividida pela espessura (figura 25), quanto menor o valor da razão força aplicada /espessura, mais macio é o couro. Este fato pode ser explicado em função de que a incorporação de moléculas maiores, além de possuir menor capacidade de penetração, deve favorecer a deposição de forma não homogênea, deixando elevações irregulares, dificultando o deslizamento característico das fibrilas. Já os poliácridatos de menor massa tendem a se depositarem na superfície das fibrilas e entre elas de uma forma mais homogênea. O recurtente comercial polidisperso (\bar{M}_n 37.000 g/mol) desenvolveu significativa maciez, possivelmente devido à fração de moléculas menores presentes.

Quanto ao grau de hidrólise do polímero, conforme tratamento estatístico (tabelas 11 e 14), há uma tendência conforme método da medida da rigidez à flexão, que uma hidrólise parcial, ou seja a presença dos grupos *t*-butila na cadeia polimérica favorecem a maciez.

4.3.1.4 Resistência à ruptura por distensão da camada flor - Lastômetro

Quando um calçado é montado, o cabedal (parte dianteira) sofre grandes esforços mecânicos e, no caso do couro, a flor é distendida aproximadamente em 25%. A distensão da flor do couro, sem ruptura deve ser no mínimo de 7,0 mm.³³ Esta propriedade está relacionada à diferença de

elasticidade entre as diferentes camadas do couro. Neste teste a direção das fibras na amostra não é relevante.

1ª. Etapa

A comparação entre os recurtentes testados nas diferentes regiões do couro para o teste de resistência à ruptura por distensão da camada flor e os valores de desvio padrão são apresentados na figura 26.

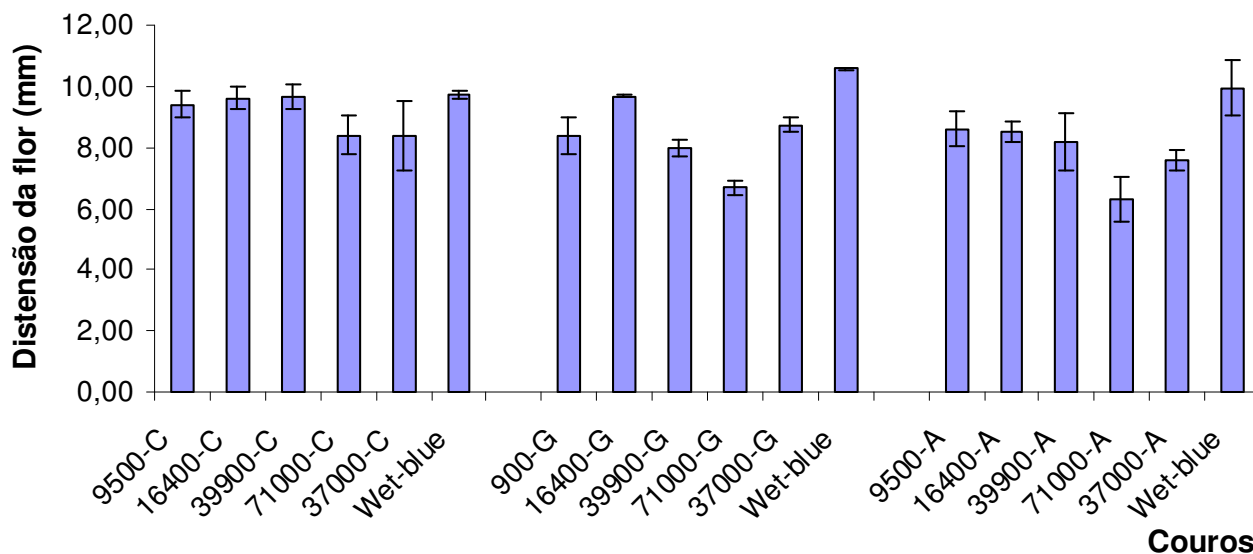


Figura 26. Resistência à ruptura por distensão da camada flor dos couros testados na primeira etapa.

Pode ser observado que todos os polímeros recurtentes diminuíram a elasticidade do couro em relação ao *wet-blue*. Este comportamento é explicado devido ao fato de que o recurtente possui a função de interagir com a estrutura do couro de forma a afastar as fibrilas e fibras diminuindo a interação entre as mesmas.

Os polímeros de maior massa molar desenvolveram piores resistências, assim como aquele de larga polidispersão. Isto ocorre devido provavelmente a uma deposição superficial do polímero, diminuindo a elasticidade da flor decorrente da dificuldade de penetração. Os recurtentes de menor massa molar tenderam a não diminuir a elasticidade entre as camadas, possivelmente devido a sua maior facilidade de penetração (devido ao tamanho) e maior ação lubrificante.

2ª. Etapa

Nesta segunda seqüência de recurtimento, a avaliação do desempenho dos recurtentes quanto à distensão da flor apenas na região do grupão, é apresentada na figura 27.

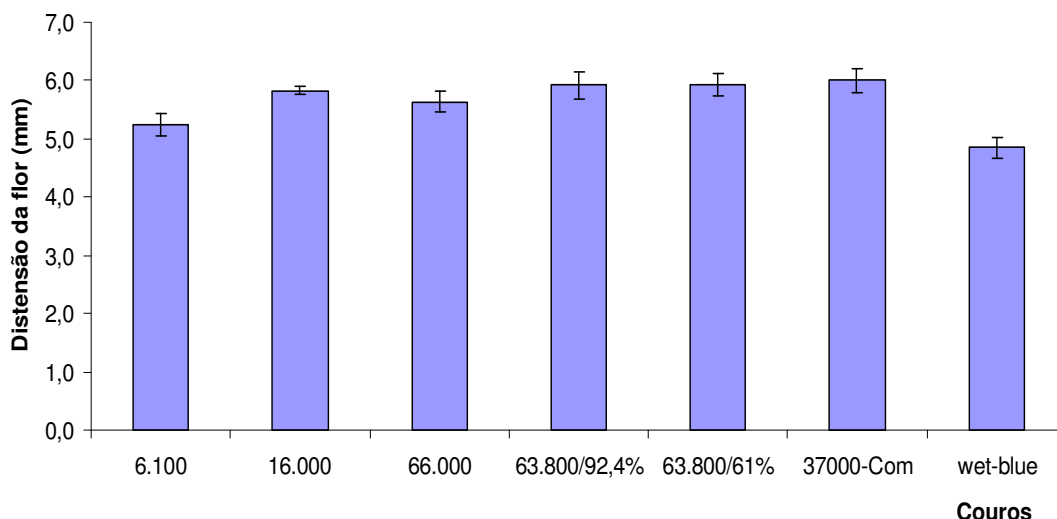


Figura 27. Grau de distensão da flor do couro dos recurtentes testados na segunda etapa.

Não se alcançou o mínimo de elasticidade de 7 mm, conforme apresentado na figura 27. Entretanto, o valor encontrado para o *wet-blue* sem recurtente foi de 4,9 mm, o que já evidencia a pior qualidade da matéria-prima de partida. Este fato pode ser explicado, uma vez que o couro é uma matéria-prima de origem natural, sofrendo variações de animal para animal, e sua qualidade também é muito dependente dos cuidados iniciais de conservação, logo após o abate.

Os resultados das amostras de couros recurtidas com os poliácridatos de sódio sintetizados para o estudo da influência da massa molar, foram submetidos ao tratamento estatístico calculado pelo programa Anova de fator único, conforme tabelas 15 e 16.

Tabela 15 - Estrutura dos dados para o delineamento usando Anova (fator único), para a medida da resistência à ruptura por distensão da camada flor, para os couros testados na segunda etapa:

Grupo	Contagem	Soma	Média	Variância
\bar{M}_n 6.100 g/mol	6	31,50	5,25	0,03
\bar{M}_n 16.000 g/mol	6	35,00	5,83	0,01
\bar{M}_n 66.000 g/mol	6	33,80	5,63	0,03
\bar{M}_n 37.000 g/mol (Comercial)	6	36,00	6,00	0,04

Tabela 16 - Análise de variância usando Anova (fator único), para a medida da resistência à ruptura por distensão da camada flor, para os couros testados na segunda etapa:

Fonte da variação	SQ	gl	MQ	F	valor-P	F crítico
Entre grupos (MQG)	1,88	3	0,63	21,52	1,79E-06	3,10
Dentro dos grupos (MQR)	0,58	20	0,03			
Total	2,46	23				

Como $F_{\text{calc}}=21,52$ excede $F_{\text{crít}}= 3,10$ e a variância das médias entre os grupos (MQG) de 1,88 é maior do que a calculada dentro dos grupos (MQR) de 0,58, existe diferença estatística entre as amostras de couros recurtidos conforme o tipo de polímero, em um nível de significância especificado de 0,05.

Quanto à avaliação da estrutura, ambos os couros recurtidos com os poliacrilatos de sódio de $\bar{M}_n = 63.800$ com 92,4% e 61,0% de hidrólise foram tratados através da estatística para o teste da diferença entre duas médias, supondo variâncias diferentes (teste- t), conforme tabela 17.

Tabela 17 - Teste- t para as amostras com diferentes graus de hidrólise, em relação a medida da resistência à ruptura por distensão da camada flor, para os couros testados na segunda etapa:

	\bar{M}_n 63.800g/mol – 92,4% <i>hidrolisado</i>	\bar{M}_n 63.800g/mol – 61,0% <i>hidrolisado</i>
Média	5,92	5,93
Variância	0,06	0,03
Observações	6,00	6,00
Hipótese da diferença de média	0,00	
gl	9,00	
Stat t	-0,13	
P(T<=t) uni-caudal	0,45	
t crítico uni-caudal	1,83	
P(T<=t) bi-caudal	0,90	
t crítico bi-caudal	2,26	

Ao nível de 0,05 de significância, $t = -0,13$ é menor que $t_{\text{crít}}=2,26$ (para 9 graus de liberdade), a hipótese nula não deve ser rejeitada, concluindo-se que não há diferença significativa entre as duas amostras.

Um fato importante observado neste teste físico-mecânico para as amostras da segunda etapa, é que todos os couros recurtidos apresentaram maior elasticidade que o *wet-blue*, enquanto que na primeira etapa houve um efeito contrário. Considerando que oferta de poliacrilato foi duplicada, pode-se supor que com maior quantidade de polímero, este atue como um lubrificante, já que houve melhorias quanto à distensão da flor (lastômetro), em relação ao valor do *wet-blue* sem recurtimento.

A partir dos resultados apresentados na figura 27 e com base nos tratamentos estatísticos realizados, observa-se que a elasticidade da flor foi fracamente influenciada pela massa molar e pela presença dos grupos t -butila (conforme controle do grau de hidrólise) para os recurtentes acrílicos usados, não resultando em uma diferença significativa nesta propriedade.

4.3.1.5 Resistência ao Rasgamento Progressivo

A resistência ao rasgamento depende da coesão e lubrificação ao longo das fibras do couro.⁵⁶ Para artigos tipo vestuário, este parâmetro é essencial, visto que esses artigos necessitam de uma ótima força de rasgamento em todas as direções possíveis, e não somente em uma direção. E, conforme o tipo de mecanismo e localização (fixação) do agente recorrente nas fibras colagênicas, uma resistência à tensão maior ou menor, nas direções perpendicular ou paralela à linha do dorso será obtida. A avaliação da resistência ao rasgamento progressivo foi realizada em amostras coletadas na direção paralela (A) e perpendicular (B) às fibras do couro.

1ª. Etapa

Embora o principal responsável pela melhoria nesta propriedade, seja a adição de óleos engraxantes durante o processo de engraxe (não realizado neste estudo), observa-se na figura 28, na região da cabeça, que os polímeros de menor massa molar resultaram em melhores resistências que os demais. No entanto, nas regiões do grupão e ancas, houve uma redução em até 60% em relação ao couro *wet-blue* sem polímero. Essa redução também pode ter ocorrido devido à ausência de ação mecânica de amaciamento, o que favoreceria o desempacotamento das fibras após a secagem.

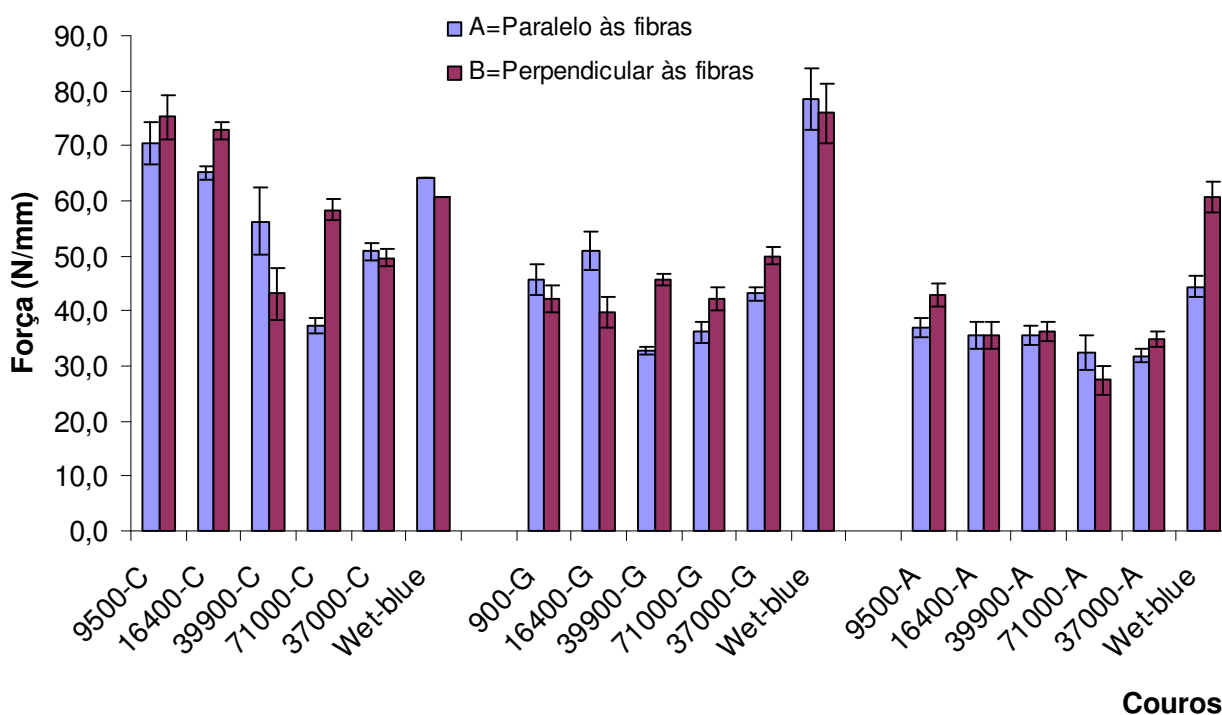


Figura 28. Resistência ao rasgamento progressivo dos couros testados na primeira etapa.

2ª. Etapa

Os resultados e desvios padrão obtidos para a resistência ao rasgamento progressivo são apresentados na figura 29.

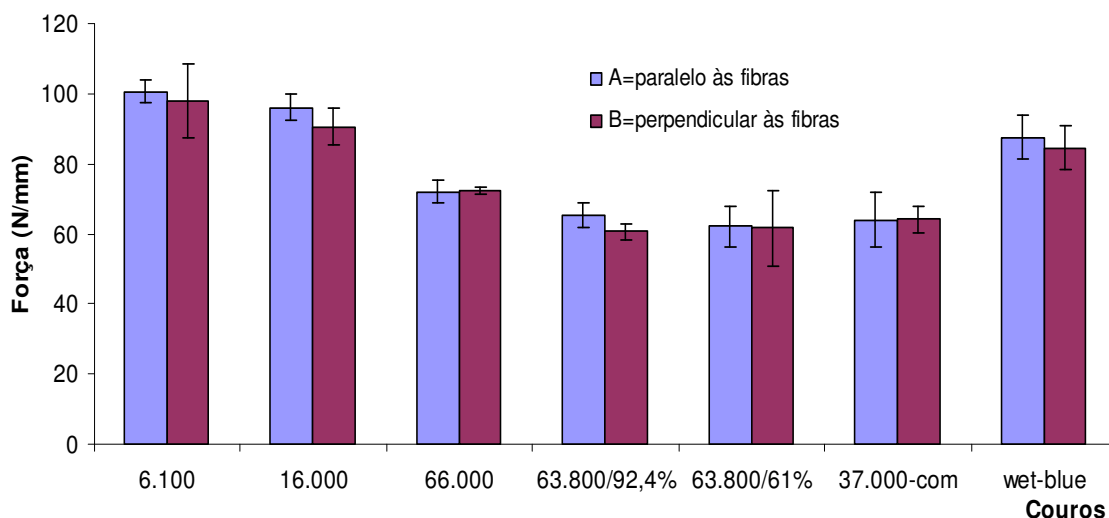


Figura 29. Resistência ao rasgamento progressivo dos couros testados na segunda etapa.

Os resultados do tratamento estatístico usando-se o método Anova de fator único, quanto à influência da massa molar, para os testes de resistência ao rasgamento progressivo considerando a força aplicada perpendicularmente às fibras do couro (direção “A”), são apresentados nas tabelas 18 e 19.

Tabela 18 - Estrutura dos dados para o delineamento usando Anova (fator único), para a medida da resistência ao rasgamento dos couros para a direção “A”, para os couros testados na segunda etapa:

<i>Grupo</i>	<i>Contagem</i>	<i>Soma</i>	<i>Média</i>	<i>Variância</i>
\bar{M}_n 6.100 g/mol	6	603,50	100,58	9,78
\bar{M}_n 16.000 g/mol	6	576,50	96,08	14,53
\bar{M}_n 66.000 g/mol	6	431,70	71,95	10,13
\bar{M}_n 37.000 g/mol (Comercial)	6	383,90	63,98	60,67

Tabela 19 - Análise de variância usando Anova (fator único), para a medida da resistência ao rasgamento dos couros para a direção “A”, para os couros testados na segunda etapa:

<i>Fonte da variação</i>	<i>SQ</i>	<i>gl</i>	<i>MQ</i>	<i>F</i>	<i>valor-P</i>	<i>F crítico</i>
Entre grupos (MQG)	5783,96	3	1927,99	81,08	2,29E-11	3,10
Dentro dos grupos (MQR)	475,56	20	23,78			
Total	6259,52	23				

Conforme dados das tabelas 18 e 19, como a diferença entre os grupos (MQR) é maior do que dentro dos grupos (MQG), e $F_{cal}=81,08$ excede $F_{crit}= 3,10$, a hipótese nula deve ser rejeitada; em outras palavras, conclui-se que há diferença entre as amostras de couros conforme o uso de polímeros acrílicos testados.

A seguir são apresentados os dados do tratamento estatístico para a direção “B” (paralelo às fibras do couro), conforme tabelas 20 e 21.

Tabela 20 - Estrutura dos dados para o delineamento usando Anova (fator único), para a medida da resistência ao rasgamento dos couros para a direção “B”, para os couros testados na segunda etapa:

<i>Grupo</i>	<i>Contagem</i>	<i>Soma</i>	<i>Média</i>	<i>Variância</i>
\bar{M}_n 6.100 g/mol	6	587,50	97,92	106,46
\bar{M}_n 16.000 g/mol	6	543,10	90,52	26,45
\bar{M}_n 66.000 g/mol	6	432,60	72,10	1,00
\bar{M}_n 37.000 g/mol (Comercial)	6	384,30	64,05	13,22

Tabela 21 - Análise de variância usando Anova (fator único), para a medida da resistência ao rasgamento dos couros para a direção “B”, para os couros testados na segunda etapa:

<i>Fonte da variação</i>	<i>SQ</i>	<i>gl</i>	<i>MQ</i>	<i>F</i>	<i>valor-P</i>	<i>F crítico</i>
Entre grupos (MQG)	4459,01	3	1486,34	40,41	1,12E-08	3,10
Dentro dos grupos (MQR)	735,69	20	36,78			
Total	5194,70	23				

Conforme dados das tabelas 20 e 21, a variância calculada usando a média (MQR) é maior do que a média calculada dentro dos grupos (MQG), e $F_{cal}=40,41$ excede $F_{crit}=3,10$, novamente há diferença entre as amostras de couros testadas, conforme o tipo de polímero acrílico usado.

Os resultados indicam que houve variação significativa entre os grupos de amostras em relação à resistência ao rasgamento em ambas as direções, paralela (A) e perpendicular (B) às fibras e à medida que aumenta a massa molar, piores são as resistências quanto ao rasgamento progressivo. Esta variação é mais pronunciada na direção paralela às fibras para as amostras de couros recurtidas com os poliacrilatos de sódio sintetizados de $\bar{M}_n = 6.100$ g/mol, $\bar{M}_n = 16.000$ g/mol, $\bar{M}_n = 66.000$ g/mol e o polímero comercial ($\bar{M}_n = 37.000$ g/mol), considerando os valores de desvio padrão. Para ambas as direções, “A” e “B”, polímeros de menor massa molar (\bar{M}_n 6.100 g/mol, \bar{M}_n 16.000 g/mol) atuam nesse caso, semelhante ao mecanismo de um óleo de engraxe, tendendo a lubrificar as fibras de forma homogênea pela sua melhor distribuição, favorecendo assim

os deslizamentos de umas sobre as outras aumentando a resistência ao rasgo progressivo em relação ao couro *wet-blue*.

Na primeira etapa (uso de 4% de polímero sobre a massa de *wet-blue*) ocorreu uma redução no valor da resistência de até 60% para os resultados das amostras recurtidas em relação ao *wet-blue* (sem recurtimento). Na segunda etapa, a duplicação da quantidade de poliácrlato (uso de 8% de polímero sobre a massa de *wet-blue*), comprometeu menos a resistência ao rasgamento. Houve uma perda de até 25% de resistência quando da aplicação do polímero 10, em relação ao couro *wet-blue* sem recurtente.

Como nesta etapa em todos os couros recurtidos foi aplicada a mesma quantidade de recurtente (8 % em peso), isto significa, por exemplo, que o polímero de menor massa molar (\bar{M}_n 6.100 g/mol) apresenta um número de moléculas até 10 vezes maior que o polímero de maior massa (\bar{M}_n 66.000 g/mol). Desta forma uma maior quantidade de moléculas estará disponível para, além de reforçar a firmeza da flor e aumentar a maciez, lubrificar as fibras. Para o couro onde foi aplicado o polímero comercial, provavelmente devido à fração de moléculas de alta massa molar, ocorreu uma grande perda de resistência quanto a esta propriedade.

Novamente para a avaliação da estrutura, utilizou-se o para o método estatístico da diferença entre duas médias, supondo variâncias diferentes (teste-*t*), conforme tabelas 22 e 23, para os resultados obtidos para os couros recurtidos com os poliácrlatos de sódio de \bar{M}_n 63.800g/mol e hidrólises controladas.

Tabela 22 - Teste-*t* para as amostras com diferentes graus de hidrólise, em relação a medida da resistência ao rasgamento dos couros para a direção “A”, para os couros testados na segunda etapa:

	\bar{M}_n 63.800g/mol – 92,4%	\bar{M}_n 63.800g/mol – 61,0%
	<i>hidrolisado</i>	<i>hidrolisado</i>
Média	65,30	62,05
Variância	12,40	33,93
Observações	6	6
Hipótese da diferença de média	0	
gl	8	
Stat t	1,17	
P(T<=t) uni-caudal	0,14	
t crítico uni-caudal	1,86	
P(T<=t) bi-caudal	0,28	
t crítico bi-caudal	2,31	

Tabela 23 - Teste-*t* para as amostras com diferentes graus de hidrólise, em relação a medida da resistência ao rasgamento dos couros para a direção “B”, para os couros testados na segunda etapa:

	\bar{M}_n 63.800g/mol – 92,4% <i>hidrolisado</i>	\bar{M}_n 63.800g/mol – 61,0% <i>hidrolisado</i>
Média	60,70	61,60
Variância	5,08	115,92
Observações	6	6
Hipótese da diferença de média	0	
gl	5	
Stat t	-0,20	
P(T<=t) uni-caudal	0,42	
t crítico uni-caudal	2,02	
P(T<=t) bi-caudal	0,85	
t crítico bi-caudal	2,57	

Considerando-se os dados estatísticos da tabela 22, ao nível de 0,05 de significância, $t = 1,17$ é menor que $t_{crít}=2,31$, na direção “A”, assim como os resultados da tabela 23, onde $t = -0,20$ é menor que $t_{crít}=2,57$, na direção “B”(ambos os casos considerando-se 6 graus de liberdade), sendo assim, a hipótese nula não pode ser rejeitada, concluindo-se que não há diferença significativa entre as duas amostras.

Houve uma pequena diferença de resistência não considerável para a influência da estrutura, para o polímero de 92,4% hidrólise em relação ao 61,0% de hidrólise, ou seja, a presença de grupos *t*-butila não influenciou significativamente a coesão e lubrificação ao longo das fibrilas, levando a presumir que polímeros de mesma massa molar e superior a 60.000 g/mol, embora com natureza química diferente, não apresentam grande variação e ambos resultaram na diminuição da resistência ao rasgamento em relação ao couro *wet-blue*.

4.3.2 Avaliação microscópica dos couros

A Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) é um método que pode ser usado para avaliar com maior nitidez o desempenho dos recurtentes, por meio da visualização em nível das fibrilas.⁵⁷ Ela não é uma técnica que por si só pode gerar afirmações quanto às resistências mecânicas, mas associada aos resultados obtidos em testes físicos, pode ajudar a investigar e compreender melhor o mecanismo de ação desses recurtentes para tais propriedades. Esta técnica oferece detalhes quanto à

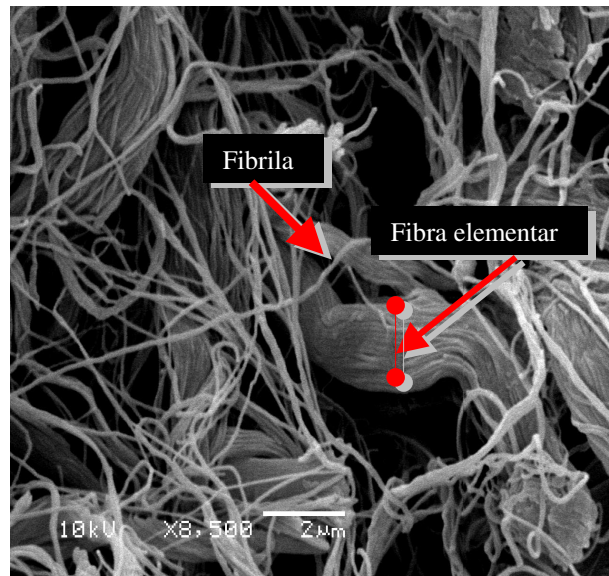
construção e estrutura das fibras e dimensões. O aumento do diâmetro das fibrilas pode também ser devido ao conteúdo de umidade das amostras, assim como a presença dos lubrificantes.⁵⁸

Em se tratando de maciez, a sua eficiência está relacionada ao grau de profundidade que o polímero pode penetrar em relação à hierarquia/organização da estrutura do colágeno: feixe de fibras, fibra, feixe de fibrilas, microfibrila. Essa propriedade pode ser avaliada por meio da microscopia eletrônica de varredura (MEV).

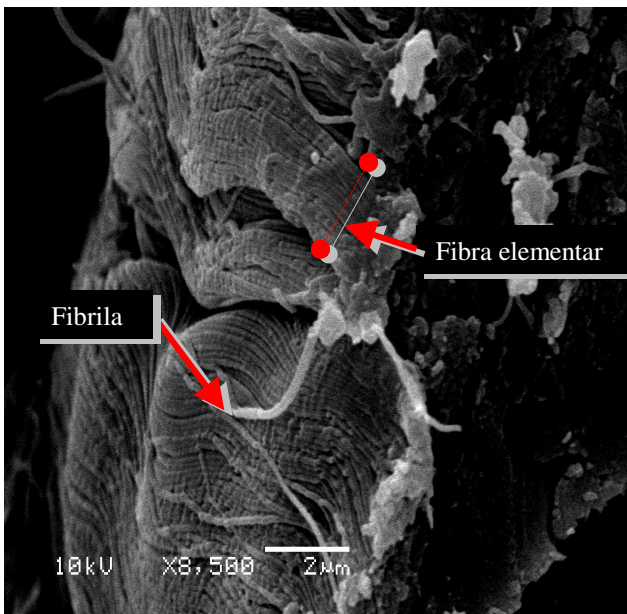
A análise com alta resolução do diâmetro individual das fibrilas pode ser usada para possibilitar a visualização da penetração e presença de produtos, considerando-se como referência os valores médios encontrados para o diâmetro das fibrilas *wet-blue* sem adição de polímeros e óleos lubrificantes. Quando há presença destes produtos químicos, o feixe das fibrilas é obscurecido e os diâmetros destas sofrem aumento proporcional à quantidade do produto ao redor da fibrila. Conforme estudos⁵⁸ quanto ao uso desta técnica em couros, foi determinado um valor entre 100-133 nm para o diâmetro das fibrilas de um couro não tratado (*wet-blue*), enquanto que a mesma amostra após tratamento com polímeros lubrificantes e recurtentes, apresentou um valor de 167-200 nm, medidos com auxílio do MEV.

1ª. Etapa

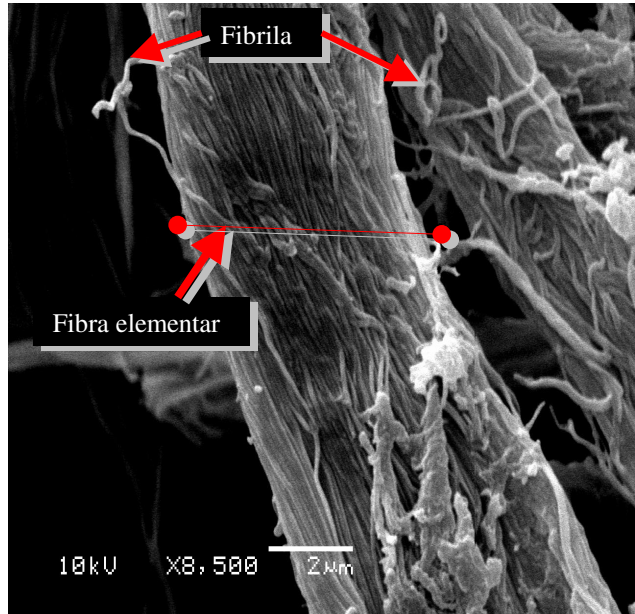
Na figura 30 são apresentadas as imagens de microscopia eletrônica de varredura dos couros tratados com os polímeros de $\bar{M}_n = 9.500\text{g/mol}$ (a), $\bar{M}_n = 71.000\text{g/mol}$ (b) e couro sem adição de recurtente (c). Na figura 30b, para a amostra recurtida com poliacrilato de sódio de $\bar{M}_n = 71.000\text{g/mol}$, as fibrilas estão mais compactadas nas fibras e feixe de fibras e com um notável aumento no diâmetro, ou seja, menos propícias a apresentarem um couro macio. Na figura 30a, com poliacrilato de sódio de $\bar{M}_n = 6100\text{g/mol}$, observa-se que as fibrilas estão mais soltas e mais entrelaçadas. Há um aumento de diâmetro das fibrilas para os couros tratados com os polímeros, se comparadas com a imagem da figura 30c (*wet-blue* sem recurtente), evidenciando que ocorreu interação do poliacrilato com a estrutura fibrosa.



(a) $\bar{M}_n = 9.500\text{g/mol}$



(b) $\bar{M}_n = 71000\text{g/mol}$

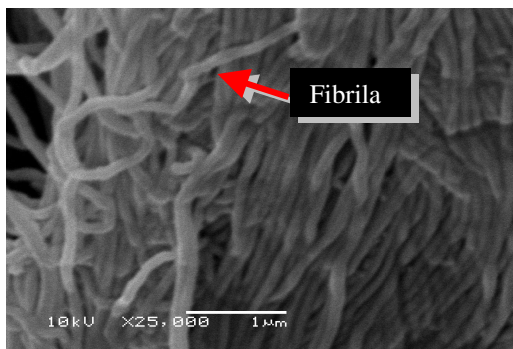


(c) *wet-blue*

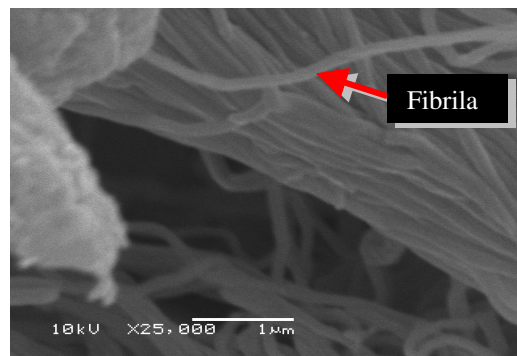
Figura 30. Imagens de microscopia eletrônica de varredura (MEV) obtidas a 10 KV com aumento de 8500x: a) amostra de couro tratada com poliacrilato de $\bar{M}_n = 9.500\text{g/mol}$; b) amostra de couro tratada com poliacrilato de $\bar{M}_n = 71.000\text{g/mol}$; c) amostra de couro *wet-blue* sem recurtimento.

2ª. Etapa

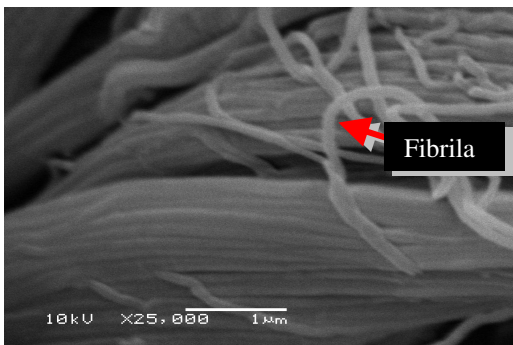
As micrografias (figura 31) e os resultados obtidos para os diâmetros das fibrilas medidos (tabela 24) com auxílio da escala via microscopia eletrônica de varredura (MEV) são apresentados.



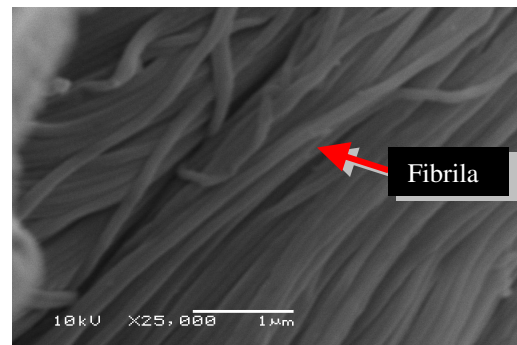
(a) $\bar{M}_n = 6.100\text{g/mol}$



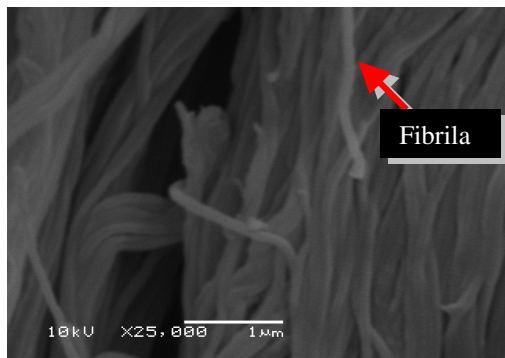
(b) $\bar{M}_n = 16.000\text{g/mol}$



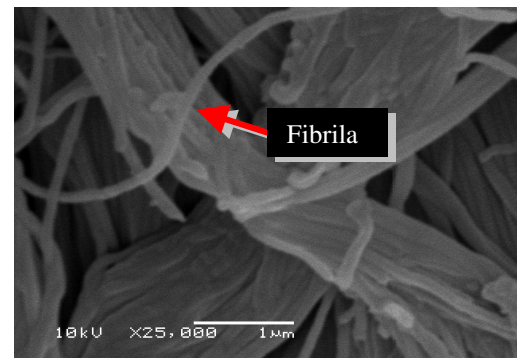
(c) $\bar{M}_n = 66.000\text{g/mol}$



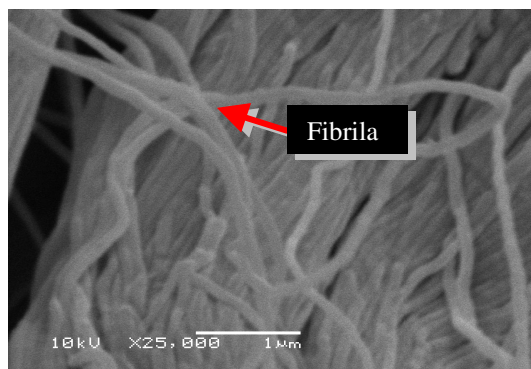
(d) $\bar{M}_n = 63.800\text{g/mol} - 92,4\%$



(e) $\bar{M}_n = 63.800\text{g/mol} - 61,0\%$



(f) comercial $\bar{M}_n = 37.000 \text{ g/mol}$



(g) *wet-blue*

Figura 31 - Imagens de microscopia eletrônica de varredura (MEV) obtidas a 10KV com aumento de 25.000x, para os couros: a) tratado com poliacrilato de $\bar{M}_n = 6.100\text{g/mol}$; b) tratado com poliacrilato de $\bar{M}_n = 16.000\text{g/mol}$; c) tratado com poliacrilato de $\bar{M}_n = 66.000\text{g/mol}$; d) tratado com poliacrilato de $\bar{M}_n = 63.800\text{g/mol}$ e 92,4% de hidrólise; e) tratado com poliacrilato de $\bar{M}_n = 63.800\text{g/mol}$ e 61,0 % de hidrólise; f) tratado com polímero grau comercial $\bar{M}_n = 37.000 \text{ g/mol}$; g) amostra de couro *wet-blue* sem polímero.

Tabela 24- Diâmetro das fibrilas das amostras de couros da segunda etapa, medidas via microscopia eletrônica de varredura (MEV):

\overline{M}_n (SEC) (g/mol) ^d	$\overline{M}_w/\overline{M}_n$	Hidr. (%)	Diâmetro das fibrilas (nm)
\overline{M}_n 6.100	1,08	95,4	106
\overline{M}_n 16.000	1,06	92,0	115
\overline{M}_n 66.000	1,09	92,0	115
\overline{M}_n 63.800	1,06	92,4	125
\overline{M}_n 63.800	1,06	61,0	120
\overline{M}_n 37.000 ^a	2,70	100,0	125
<i>Wet-blue</i> sem polímero	-	-	105

^a) Polímero comercial

Observando-se as micrografias obtidas, as amostras tratadas com os polímeros $\overline{M}_n = 16.000$ g/mol, $\overline{M}_n = 66.000$ g/mol e $\overline{M}_n = 63.800$ g/mol (92,4% hidrólise) parecem mais lubrificadas, com melhor distribuição do polímero, pois se encontram mais alinhadas, o que tende a facilitar o deslizamento das fibrilas umas em relação às outras.

As amostras de couros tratadas com polímero de menor massa molar ($\overline{M}_n = 6.100$ g/mol), polímero parcialmente hidrolisado ($\overline{M}_n = 63.800$ g/mol / 61%) e polímero comercial, micrografias 31a, 31e e 31f, respectivamente, estão menos retilíneas e com alguns enovelamentos, o que pode dificultar o escoamento e flexibilidade das fibrilas e fibras. O couro *wet-blue* sem polímero apresentou um grau de enrugamento e empacotamento das fibras superior e menor diâmetro (conforme tabela 24), evidenciando a ausência de polímero.

A partir dos resultados da tabela 24, verificam-se diâmetros maiores para as amostras tratadas com recurtente de massa molar ($\overline{M}_n = 63.800$ g/mol, 92% hidrólise) e o polímero comercial. Embora os melhores resultados de propriedades físicas (maciez) tenham sido encontrados apenas para os couros recurtidos com poliacrilato de $\overline{M}_n = 6.100$ g/mol e $\overline{M}_n = 16.000$ g/mol.

4.3.3 Análise Térmica - DSC

A quantidade de água no couro é um fator crítico, inclusive durante o processo de secagem, pois deve-se cuidar para o couro não secar em excesso, podendo mudar as propriedades do artigo final de uma forma irreversível e indesejável. A água interage com o colágeno através de ligações de hidrogênios entre os grupos N-H da glicina e OH da hidroxiprolina, rodeando intensamente as

cadeias da tríplice hélice, conforme é mostrado na figura 32 em uma imagem gerada computacionalmente.

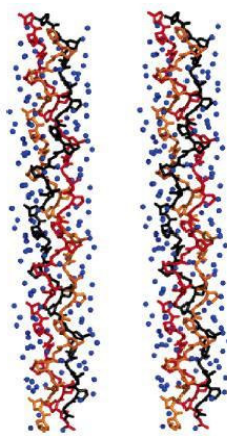


Figura 32. Estrutura cristalina da $(\text{Gly-X-Y})_{10}$ na unidade assimétrica (cadeia A, em vermelho, cadeia B, laranja, cadeia C em preto). Moléculas de água também são mostradas (em azul). Essa figura foi gerada computacionalmente.⁶¹

Através das técnicas de RMN e DTA e medidas de constante dielétrica⁵⁹ foi possível ilustrar a interação água-colágeno da seguinte forma: há duas moléculas de colágeno por unidade de tripeptídeo, estando ainda firmemente ligada através de ligações de hidrogênio. Isto resulta em mais de 35% sobre o peso do colágeno, sendo ainda que este tipo de água não congela a 0 °C. O restante da água remanescente possui fraca interação, e forma múltiplas camadas com propriedades características dos líquidos. Essas últimas consideradas “livres” estão em constante troca umas com as outras.^{60,61}

A temperatura de retração (T_r) é a temperatura na qual a desnaturação do colágeno ocorre devido à saída da água, sendo observada uma contração da área do couro. Quando as fibrilas sofrem uma desnaturação, as ligações de hidrogênio se rompem e as cadeias tendem a adquirir uma conformação a mais randômica possível.⁶² O grau de desordem deste novo sistema pode ser medido pela calorimetria como uma mudança na entropia.

Através da técnica de DSC é possível observar as entalpias e temperaturas de desnaturação térmica da estrutura do colágeno após a etapa de curtimento. A entalpia de desnaturação é uma medida da energia requerida para destruir a estrutura da tríplice hélice do colágeno e esta temperatura pode ser considerada como um parâmetro do grau de reticulação da pele, adquirido no processo de curtimento.⁶³ A entalpia pode ser medida pela área do pico endotérmico associado com o processo de desnaturação, enquanto que a temperatura de desnaturação é assumida como a temperatura no máximo do pico.

Através da introdução de agentes curtentes e sua combinação com o colágeno, as ligações de hidrogênio entre os grupos polares do colágeno e a água, são parcialmente substituídas, levando a um aumento gradual da temperatura de desnaturação. Ocorre conseqüentemente, diminuição da entalpia do sistema, devido à perturbação das ligações intra e intermoleculares da água, causada pela introdução dessas novas ligações com os agentes curtentes. O processo de curtimento pode ser explicado em termos da progressiva redução do conteúdo de água e formação de novas ligações que causam a diminuição da mobilidade e flexibilidade das fibrilas.^{64,65}

A temperatura de retração depende do grau de desordem, ou seja, se a entropia diminui e/ou a entalpia diminui, a temperatura de retração aumenta. Portanto, estes parâmetros dependem da ordem e da estrutura adicionada no colágeno pela reação de curtimento.

Conforme figura 33, tem sido demonstrado que o mecanismo para se obter alta estabilidade térmica depende do tipo das ligações cruzadas, as quais devem ser curtas (rígidas) e não labéis (permanentes).⁶⁶

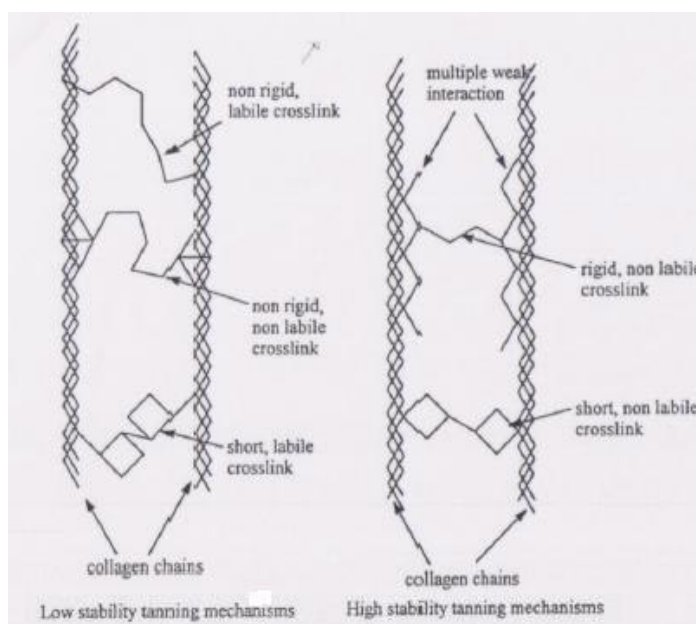


Figura 33. Modelo da teoria do curtimento, ilustrando as duas contribuições para a estabilidade térmica.⁶⁶

A labilidade da ligação com o colágeno é determinada pela natureza química: uma forte interação é obtida pela reação covalente ou por múltiplas interações mais fracas, como as ligações de hidrogênio. Se a ligação é predominantemente via interações fracas, a eficiência da reticulação é melhorada pelo menor tamanho da ligação cruzada, no caso curtentes orgânicos sintéticos de menor

massa molar. Compostos maiores que o tamanho ótimo, violam o requerimento de que a ligação cruzada deve ser curta e rígida.⁶⁶

Portanto, quando se aplica em um couro curtido ao cromo (*wet-blue*), poliacrilatos de sódio de diferentes massas molares, o sal de cromo III já está ligado covalentemente com o colágeno, proporcionando uma reticulação rígida e causando estabilização. Ao adicionar uma estrutura polimérica a este sistema, ocorrerá uma segunda interação: reação dos grupos carboxila deste polímero, com sal de cromo e com os grupos amínicos do colágeno. Estas novas ligações formam um complexo mais rígido (figura 3, capítulo 1), maximizando a interação primária, além das ligações de hidrogênio da cadeia carbônica com o colágeno. Considerando esse aumento na rigidez, ocorrerá uma diminuição na desordem do sistema, rompimento das ligações de hidrogênio da água com o colágeno, levando a uma maior estabilidade térmica do couro.

A figura 34 apresenta as curvas de DSC do couro *wet-blue* sem recurtimento e recurtido com poli(acrilato de sódio) com diferentes massas molares.

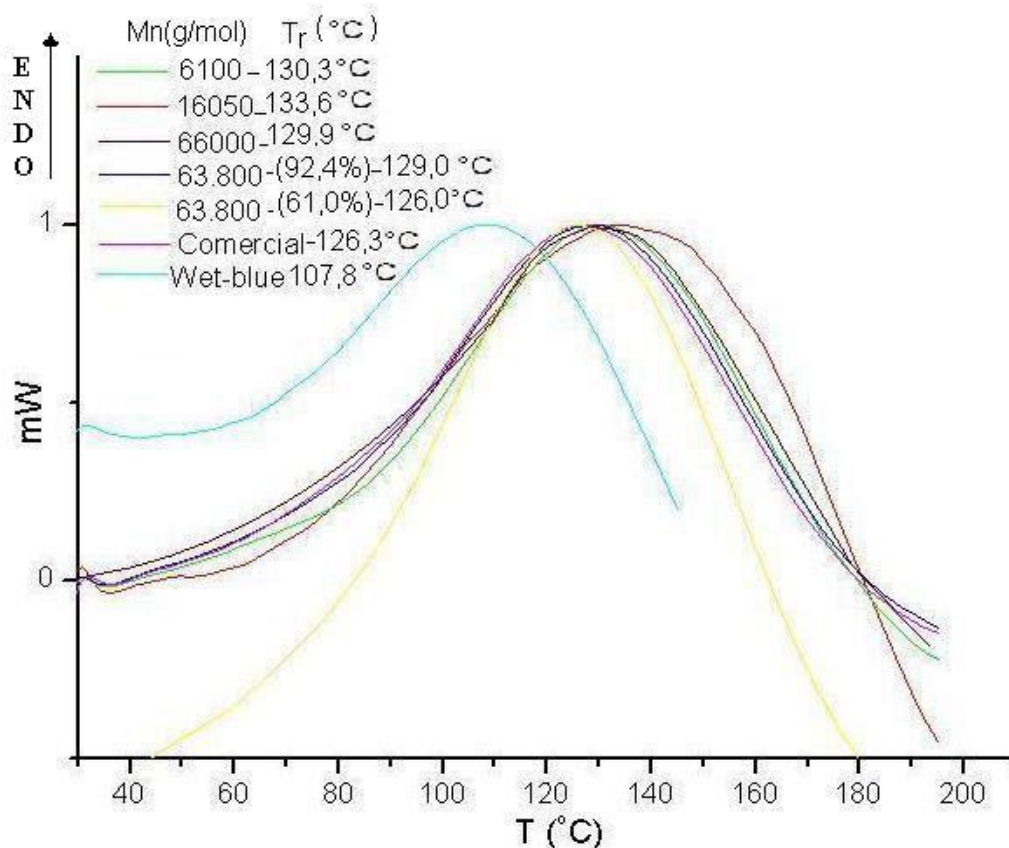


Figura 34. Curvas de DSC, 20°C/min, primeiro aquecimento, para as amostras de couros tratadas com poli(acrilato de sódio) sintetizados ($\bar{M}_n = 6.100\text{g/mol}$; $\bar{M}_n = 16.000\text{g/mol}$; $\bar{M}_n = 66.000\text{g/mol}$; $\bar{M}_n = 63.800\text{g/mol}$ e 92,4% de hidrólise; $\bar{M}_n = 63.800\text{g/mol}$ e 61,0 % de hidrólise), o comercial ($\bar{M}_n = 37.000\text{g/mol}$) e amostra de *wet-blue* sem recurtimento.

Observa-se que a temperatura de retração do couro curtido somente ao cromo (*wet-blue*) é menor que as temperaturas observadas para os couros recurtidos com poliacrilatos de sódio, indicando a influência dos polímeros acrílicos no efeito de complemento ao curtimento ao sal de cromo.

Verifica-se também que os polímeros de distribuição de massas molares mais estreitas e com alto grau de hidrólise apresentam temperatura de retração levemente superior ao do recurtente comercial (larga polidispersão).

Em se tratando de recurtentes acrílicos de diferentes massas molares, uma maior temperatura de retração será encontrada quanto menor for o tamanho da massa molar da estrutura polimérica. Considerando essa afirmação, em relação à influência da massa molar, embora não muito evidente pelas análises de DSC realizadas, o couro recurtido com o polímero acrílico de massa molar ($\bar{M}_n = 16.000 \text{ g/mol}$) resultou num valor maior de temperatura de retração, conforme pode ser observado na figura 34. Cabe ressaltar que para polímeros de mesma composição química, no caso poli(acrilato de sódio) e para uma mesma quantidade (em gramas) de polímero adicionado ao couro, o recurtente de menor massa molar terá maior número de moléculas interagindo com o couro, resultando em maior número de ligações mais rígidas.

Conforme esperado para o polímero parcialmente hidrolisado ($\bar{M}_n = 63.800 \text{ g/mol}$, 61%), encontrou-se uma temperatura de retração menor que para o polímero de mesma massa molar, porém totalmente hidrolisado ($\bar{M}_n = 63.800 \text{ g/mol}$, 92,4%). Este resultado pode ser explicado, pelo fato de que sendo menor o número de grupos carboxilas, conseqüentemente o grau de reticulação será diminuído, causando uma maior entropia no sistema, além de uma menor diminuição na entalpia de desnaturação. Desta forma a energia requerida necessária para eliminar a água da estrutura da tríplice hélice do colágeno, será maior que a do polímero totalmente hidrolisado.

4.3.4 Análise Termogravimétrica (TGA)

O efeito de reticulação é evidenciado também pela análise termogravimétrica, as amostras recurtidas devem apresentar uma temperatura de degradação do colágeno maior que o couro *wet-blue*, assim como menor teor de água no couro. Na figura 35 são apresentadas as curvas de TGA e na tabela 25 as perdas de massa relativas a cada um dos processos e a temperatura correspondente ao máximo de velocidade de perda de massa (T_p) para as amostras de couro recurtidas com 8% de polímero.

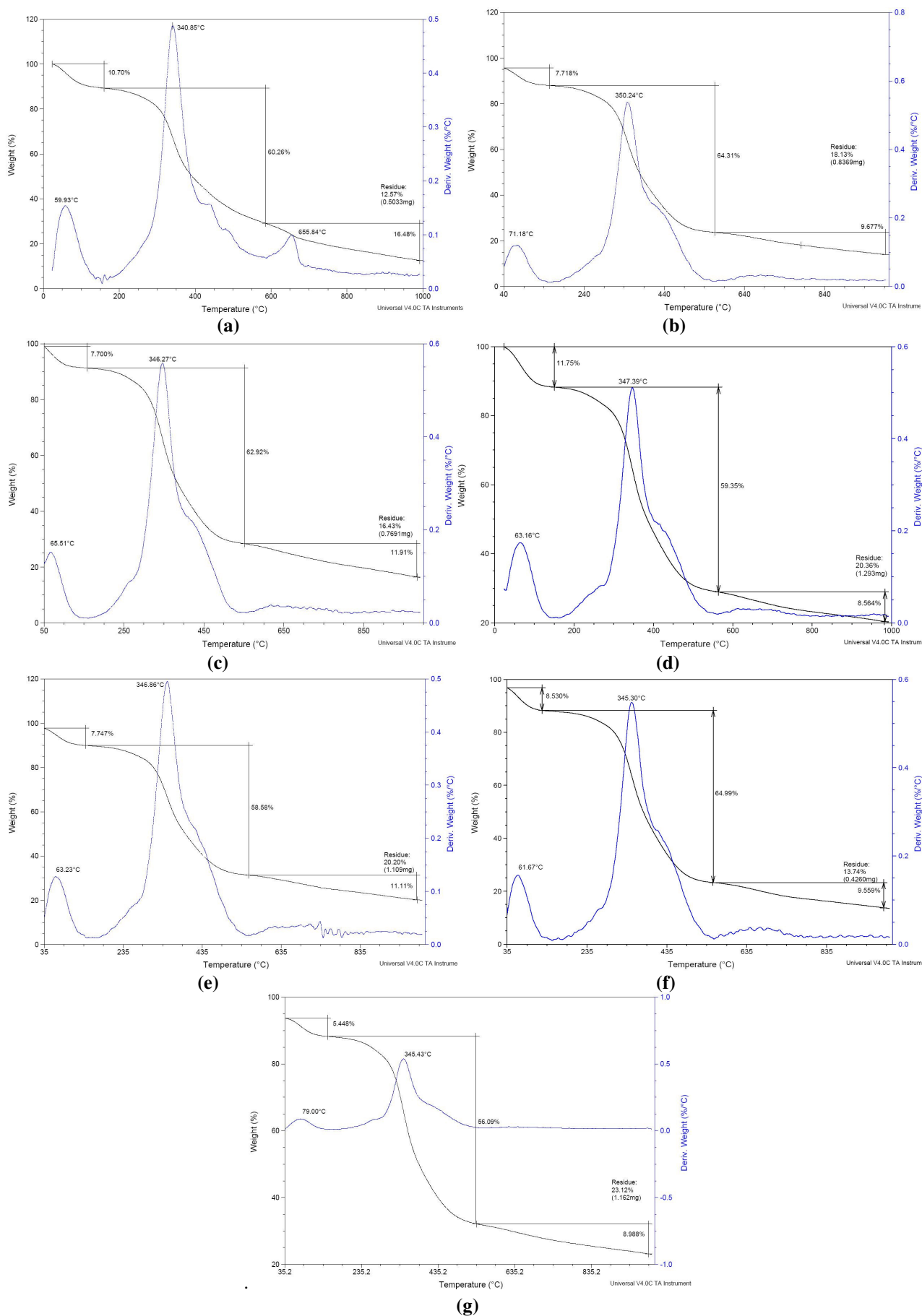


Figura 35. Curvas termogravimétricas para as amostras de couro tratadas com poliácridatos: a) $\overline{M}_n = 6.100\text{g/mol}$; b) $\overline{M}_n = 16.000\text{g/mol}$; c) $\overline{M}_n = 66.000\text{g/mol}$; d) $\overline{M}_n = 63.800\text{g/mol}$ -92,4%; e) $\overline{M}_n = 63.800\text{g/mol}$ -61 %; f) comercial $\overline{M}_n = 37.000\text{ g/mol}$; g) amostra de couro *wet-blue* sem polímero.

Visto que os polímeros acrílicos e o colágeno (couro) são higroscópicos, as amostras foram previamente secas sob vácuo à temperatura ambiente para eliminar a água superficial e fracamente ligada ao couro.

O perfil das curvas termogravimétricas das amostras recurtidas não difere significativamente da amostra de *wet-blue*, conforme mostrado na figura 35. São observadas três perdas de massa, a primeira (primeiro processo) entre 40-200°C devido à evaporação da água retida no interior da estrutura do couro, a segunda (segundo processo) na região de 200-500°C devido à degradação do colágeno e polímero. No terceiro processo ocorre a perda de massa entre 600-1000°C, que deve estar relacionada à matéria comburente (análise realizada em ar atmosférico) e o resíduo corresponde aos óxidos de cromo e cinzas.

Tabela 25 - Resultados termogravimétricos dos couros testados na segunda etapa, (20°C/min, 40-1000°C, N₂):

Identificação das amostras de couros	1º Processo		2º Processo-		3º Processo-	
	% perda ^a	T _p (°C) ^b	% perda ^a	T _p (°C) ^b	% perda ^a	Resíduo(%)
\bar{M}_n 6.100	10,7	59,93	60,3	340,85	16,5	12,57
\bar{M}_n 16.000	7,7	71,18	64,3	350,24	9,7	18,13
\bar{M}_n 66.000	7,7	65,51	62,9	346,27	11,9	16,43
\bar{M}_n 63.800	11,7	63,16	59,4	347,39	8,6	20,36
\bar{M}_n 63.800	7,7	63,23	58,6	346,86	11,1	20,20
\bar{M}_n 37.000	8,5	61,67	65,0	345,30	9,5	13,74
<i>Wet-blue</i> sem polímero	5,4	79,00	56,1	345,53	9,0	23,12

^a) percentual de perda de massa; ^b) temperatura no qual ocorre o máximo de perda de massa.

Com exceção do polímero acrílico de menor massa molar ($\bar{M}_n = 6.100\text{g/mol}$), todos os demais recurtentes apresentaram uma temperatura de degradação (T_p no 2º processo) maior que o *wet-blue* e que o couro recurtido com o polímero comercial, indicando o aumento da estabilidade do couro recurtido.

Comparando o percentual de perda de água (1º Processo), seria esperado que quanto menor a quantidade de água, mais reticulado seria o couro. Entretanto, como a perda de água durante a secagem no vácuo é lenta, um maior teor de água deve ficar absorvida à superfície das fibras tratadas com os polímeros acrílicos que o *wet-blue* (isento dos poliácridatos). Desta forma, a análise deste valor não pode ser usada como um parâmetro do processo de curtimento do couro.

Um análise que requer uma investigação mais aprofundada é em relação ao percentual de resíduo. O maior resíduo (compostos de natureza inorgânica, neste caso óxidos provenientes do sal de cromo e sais da neutralização) foi obtido para o couro *wet-blue*, já que o mesmo não sofreu processo de recurtimento durante o qual pode haver perda de cromo. Por outro lado, os couros recurtidos com os polímeros de polidispersão estreita, com exceção do de menor massa molar, apresentaram um teor de resíduo superior ao do polímero comercial indicando que estes recurtentes levam a uma melhor fixação do cromo. Entretanto o teor de resíduo obtido para o recurtente de menor massa foi inferior ao do comercial o que não confere necessariamente com os resultados obtidos.

4.3.5 Grau de penetração e distribuição, técnica Histológica com corante “Alcovar Red”:

A fim de avaliar o grau de penetração e distribuição dos polímeros acrílicos testados, utilizou-se a técnica de aplicação de corante indicador de função acrílica *Alcovar Red*. O aparecimento de uma coloração vermelha-rósea evidencia a presença de compostos acrílicos. Esta foi observada em um corte histológico do couro com auxílio de microscópio ótico.

Esta técnica de análise qualitativa não foi realizada durante a primeira etapa, somente no couro recurtido da segunda etapa (região do grupão), conforme é apresentado a seguir.

2ª. Etapa

As figuras 36 a 38 mostram os cortes histológicos dos couros submetidos à análise de distribuição de resinas.

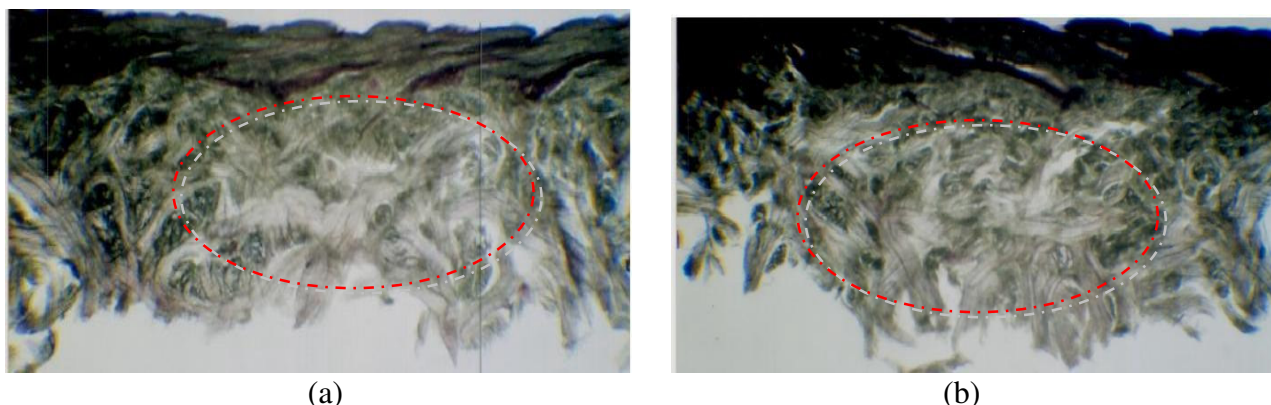


Figura 36. Imagem do corte histológico submetido à adição de corante *Alcovar Red*, para a amostra de couro tratada com poliácrlato de sódio: a) de $\bar{M}_n = 6.100\text{g/mol}$; b) de $\bar{M}_n = 16.000\text{g/mol}$.

Pode ser observado através da figura 36 para as amostras de couros recurtidas com poliacrilatos de massa molar 6.100g/mol e 16.000g/mol, respectivamente, que a coloração rósea é mais intensa na porção basal da camada flor, indicando uma alta concentração de deposição superficial. Uma coloração não muito intensa, mas uniforme, é observada ao longo da espessura da camada reticular, indicando que os polímeros atravessaram o couro, resultando em um bom enchimento e uniformidade do recurtimento. Já que as propriedades físicas resultaram em valores superiores ao do *wet-blue* sem recurtimento, pode-se interpretar que houve uma profunda penetração (nas regiões mais internas), por exemplo, a nível de microfibrilas, não sendo mais visível a coloração rósea de uma forma macroscópica. Caso não tivesse ocorrido a penetração e combinação do colágeno com o polímero acrílico, este couro seria fraco, duro, sem enchimento, facilmente rasgado e perfurado.

Também é evidenciado que há um lado preferencial para a fixação do polímero acrílico. Nota-se para todas as amostras uma coloração mais intensa na camada flor, já que nesta região a compactação é maior (mais entrelaçamentos), ou seja, maior concentração de colágeno a interagir com o polímero. Por este motivo também, explica-se a melhoria da firmeza da flor e diminuição do tamanho dos poros, já que os grupos acrílicos funcionam como um adesivo fixando ambas as camadas - flor e reticular ou corium - e, preenchendo os espaços vazios originados durante o processo de depilação e caleiro.

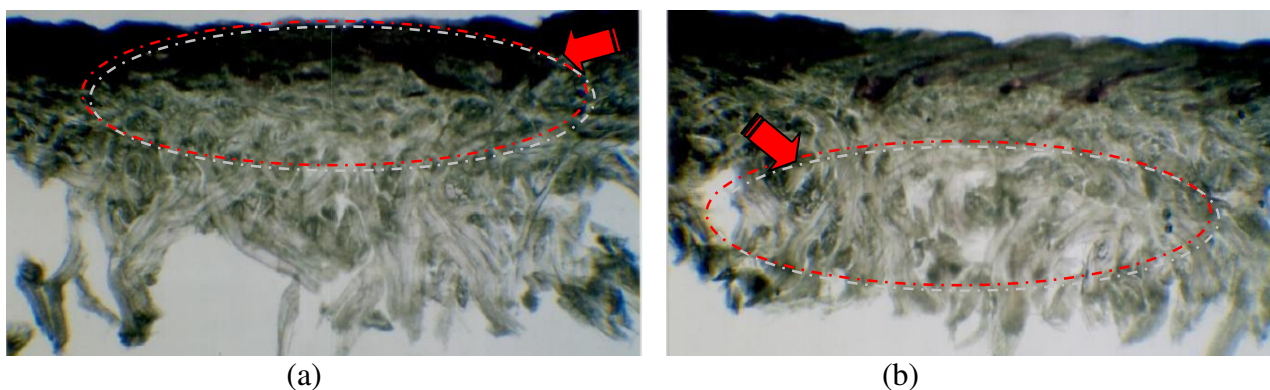


Figura 37 - Imagem do corte histológico submetido à adição de corante *Alcovar Red*, para a amostra de couro tratada com poliacrilato de sódio: a) de $\bar{M}_n = 63.800\text{g/mol}$, 92,4% hidrolisado; b) de $\bar{M}_n = 63.800\text{g/mol}$, 61,0 % hidrolisado.

Quanto à comparação entre os recurtentes acrílicos de mesma massa molar, mas composição química diferente ($\bar{M}_n = 63.800\text{g/mol}$, 92,4% e 61,0 % hidrólises), o primeiro (figura 37a) apresenta maior intensidade de corante na camada flor, e levemente menos róseo pelo lado do carnal, já que possui maior reatividade e menor profundidade de penetração que o segundo. Ou seja, à medida que vai penetrando vai se fixando às fibras e ao cromo, enquanto que o segundo, por ter menor número

de grupos hidroxila (menor hidrólise), possui menor reatividade, mas em compensação, maior penetração.

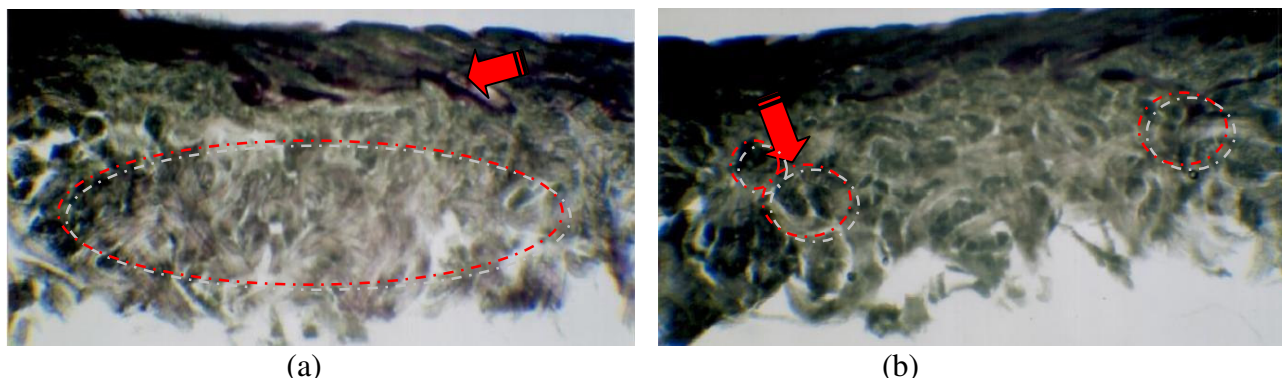


Figura 38 - Imagem do corte histológico submetido à adição de corante *Alcovar Red*, para a amostra de couro tratada com poliacrilato de sódio de: a) $\overline{M}_n = 66.000 \text{ g/mol}$; b) $\overline{M}_n = 37.000 \text{ g/mol}$ -comercial.

Para a amostra de couro tratada com polímero de maior massa molar ($\overline{M}_n = 66.000 \text{ g/mol}$), figura 38a, observa-se uma coloração intensa vermelha e mais homogênea, evidenciando uma maior igualização da distribuição ao longo das camadas. Nota-se que o polímero está presente nos espaços vazios, comprovando a teoria de que eles auxiliam no enchimento.

O recurtente comercial (figura 38b) apresenta maior compactação das fibras, conforme pode ser visto pelas regiões bem escuras (azuladas), além de baixíssima coloração rósea ao longo da camada reticular. Embora em algumas regiões observa-se intensa deposição de acrílicos, assim como na camada flor, folículos provenientes da saída dos pêlos e caleiro e, possuindo o mesmo comportamento que as demais já citadas.

4.4 - AVALIAÇÃO FINAL - 3ª. Etapa

Com base nos resultados e conclusões encontrados para a primeira e segunda etapas deste estudo, aplicou-se uma nova seqüência de experimentos de recurtimento. Em uma terceira pele curtida ao cromo (*wet-blue*) foram investigados os benefícios do recurtente de menor massa molar, a influência de sua quantidade no processo de recurtimento (sob a massa do *wet-blue*), bem como o efeito sinérgico de uma mistura equimássica de um polímero monodisperso de menor massa molar com outro de maior massa molar. Como polímeros recurtentes foram utilizados os poli(ácido acrílico)s obtidos nas reações 7 e 9 (tabela 6), e além do poli(ácido acrílico) comercial de $\overline{M}_n = 37.000 \text{ g/mol}$ e $\overline{M}_w / \overline{M}_n = 2,70$, conforme é apresentado na tabela 26.

Tabela 26 – Massa molar numérica média (\overline{M}_n), polidispersão ($\overline{M}_w/\overline{M}_n$), % de oferta ao *wet-blue*, para polímeros acrílicos sintetizados e para o polímero acrílico grau comercial, utilizados na terceira etapa do estudo:

Reação	Método de polimerização	\overline{M}_n (SEC) (g/mol)	$\overline{M}_w/\overline{M}_n$	% de oferta sob massa <i>wet-blue</i>
7	ATRP	6.100	1,08	8
7	ATRP	6.100	1,08	4
7 e 9	ATRP	6.100/66.000	nd	8
-	Radicalar	37.000	2,70	8

nd=não definido

4.4.1 Propriedades estéticas e físico-mecânicas:

4.4.1.1 Firmeza de flor:

Não foi verificada diferença significativa entre as amostras de couros recurtidas. Todas melhoraram muito o aspecto e firmeza da “flor”. Apresentaram flor firme, poro pequeno e uniforme, quando comparadas com o *wet-blue* sem recurtentes acrílicos, evidenciando que os polímeros acrílicos agem fazendo adesão da camada “flor” à camada reticular (corium), evitando sua soltura.

4.4.1.2 Enchimento

Assim como para as etapas anteriores (1^a e 2^a), o enchimento foi medido indiretamente, através da medida das espessuras dos couros recurtidos, comparados à espessura do *wet-blue*. Na figura 39 são apresentados, para as tiras de couros testadas, os resultados médios de espessura medidos e os respectivos desvios padrões.

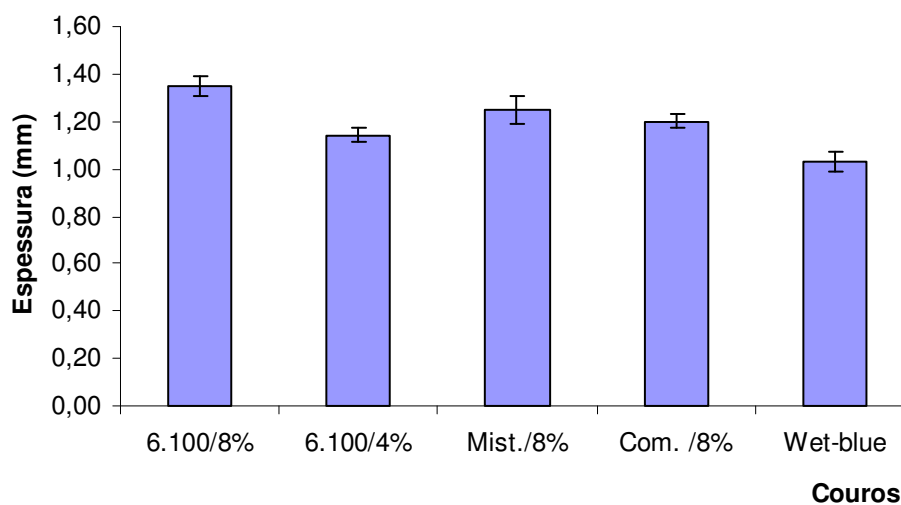


Figura 39. Grau de enchimento nos couros testados na terceira etapa.

Para surpresa, o couro recurtido com polímero de menor massa molar ($\bar{M}_n = 6.100\text{g/mol} - 8\%$) resultou em um bom enchimento, notado pelo aumento de espessura, com um ganho de até 31%. A quantidade de polímero adicionada possui forte influência nesta propriedade, desde que o couro onde foi adicionado apenas 4% do mesmo recurtente acrílico aumentou apenas em 11% a espessura em relação ao *wet-blue* original.

Considerando-se os valores de desvio padrão encontrados, foi verificado para o couro tratado com a mistura 1:1 ($\bar{M}_n = 6.100\text{ g/mol}$ e $\bar{M}_n = 66.000\text{ g/mol}$) um ganho significativo de espessura para a região do grupão em relação ao couro recurtido com 4% polímero de menor massa molar, indicando que o polímero de maior massa também provoca enchimento, porém em menor grau que o polímero de menor massa. Os valores de enchimento dessa mistura foram semelhantes ao do recurtente comercial ($\bar{M}_n = 37.000\text{ g/mol}$).

4.4.1.3 Grau de maciez

A quantificação da maciez na terceira etapa, além do método softímetro (figura 40), também foi realizada através da medida da rigidez à flexão (figura 41), com auxílio do equipamento *Softometer KWS basic 2000* da empresa *Wolf-Messtechnik GmbH*.

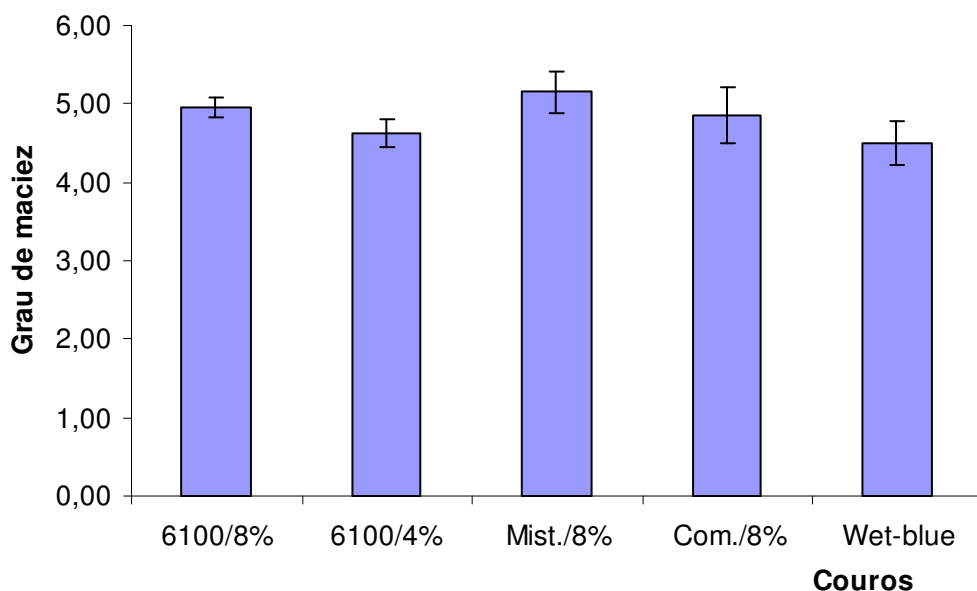


Figura 40 - Grau de maciez pelo método do softímetro, para as amostras de couro tratadas na terceira etapa.

Os dados referentes ao tratamento estatístico ANOVA para os resultados do grau de maciez via softímetro, quanto à massa molar e polidispersão, são apresentados nas tabelas 27 e 28.

Tabela 27-Estrutura dos dados para o delineamento usando Anova (fator único), para a medida do grau de maciez pelo método do softímetro, para os couros testados na terceira etapa.

<i>Grupo</i>	<i>Contagem</i>	<i>Soma</i>	<i>Média</i>	<i>Variância</i>
6100/8%	4	19,80	4,95	0,02
Mist./8%	4	20,60	5,15	0,07
Com./8%	4	19,40	4,85	0,12

Tabela 28- Análise de variância usando Anova (fator único), para a medida do grau de maciez pelo método do softímetro, para os couros testados na terceira etapa:

<i>Fonte da variação</i>	<i>SQ</i>	<i>gl</i>	<i>MQ</i>	<i>F</i>	<i>valor-P</i>	<i>F crítico</i>
Entre grupos (R)	0,19	2,00	0,09	1,33	0,31	4,26
Dentro dos grupos (G)	0,63	9,00	0,07			
Total	0,82	11,00				

Conforme tabelas 27 e 28, a diferença é maior dentro dos grupos do que entre os grupos, $MQG > MQR$ e $F_{\text{calculado}}=1,33$ é menor que $F_{\text{crítico}}= 4,26$, logo não existe diferença estatística significativa entre as amostras de couros.

Assim como para a segunda etapa, para a avaliação da influência da quantidade de polímero ofertada ao processo de recurtimento, utilizou-se o método estatístico da diferença entre duas médias, supondo variâncias diferentes (teste-*t*), conforme tabela 29.

Tabela 29 - Teste-*t* para duas amostras presumindo variâncias diferentes, para a medida do grau de maciez pelo método do softímetro, para os couros testados na terceira etapa:

	\bar{M}_n 6.100 g/mol (8%)	\bar{M}_n 6.100 g/mol (4%)
Média	4,95	4,63
Variância	0,02	0,03
Observações	4	4
Hipótese da diferença de média	0,00	
gl	6,00	
Stat t	3,04	
P(T<=t) uni-caudal	0,01	
t crítico uni-caudal	1,94	
P(T<=t) bi-caudal	0,02	
t crítico bi-caudal	2,45	

Ao nível de 0,05 de significância, $t = 3,04$ é maior que $t_{\text{crít}}=2,45$ (para 6 graus de liberdade), a hipótese nula deve ser rejeitada, concluindo-se que há diferença significativa entre as duas amostras.

Na figura 41 são apresentados os resultados referentes à rigidez à flexão. Nas tabelas 30 e 31 encontram-se os dados provenientes do tratamento estatístico Anova (fator único) para avaliação da influência da massa molar e polidispersão. Na tabela 32 são apresentados os resultados estatísticos para o teste- t , referente à influência da quantidade de polímero adicionada.

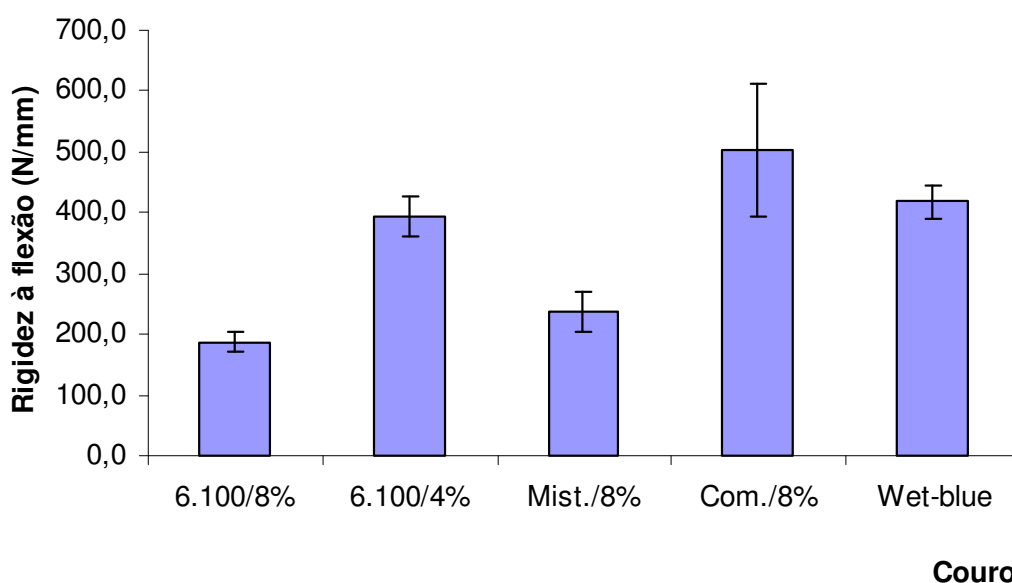


Figura 41 - Grau de maciez no couro testados, na terceira etapa, com método da medida da rigidez à flexão.

Tabela 30- Estrutura dos dados para o delineamento usando Anova (fator único), para a medida do grau de maciez nos couros recurtidos, na terceira etapa, com método da medida da rigidez à flexão:

<i>Grupo</i>	<i>Contagem</i>	<i>Soma</i>	<i>Média</i>	<i>Variância</i>
6100/8%	7	1309,79	187,11	284,08
Mist./8%	7	1661,37	237,34	1094,39
Com./8%	7	3519,44	502,78	11842,93

Tabela 31- Análise de variância usando Anova (fator único), para a medida do grau de maciez no couros recurtidos, na terceira etapa, com método da medida da rigidez à flexão:

<i>Fonte da variação</i>	<i>SQ</i>	<i>gl</i>	<i>MQ</i>	<i>F</i>	<i>valor-P</i>	<i>F crítico</i>
Entre grupos	402787,25	2	201393,63	45,70	8,84E-08	3,55
Dentro dos grupos	79328,40	18	4407,13			
Total	482115,65	20				

Com base no tratamento estatístico Anova, conforme tabelas 30 e 31, MQR é maior que dentro dos grupos, MQG, e como $F_{\text{calculado}} (45,70)$ é maior do que o $F_{\text{crítico}} (3,55)$, há uma diferença estatística significativa entre os grupos.

Tabela 32 - Teste-*t* para duas amostras presumindo variâncias diferentes, para a medida do grau de maciez pelo método da medida da rigidez à flexão, para os couros testados na terceira etapa:

	\bar{M}_n 6.100 g/mol (8%)	\bar{M}_n 6.100 g/mol (4%)
Média	187,11	388,43
Variância	284,08	1000,29
Observações	7	7
Hipótese da diferença de média	0,00	
gl	9,00	
Stat t	-14,86	
P(T<=t) uni-caudal	0,00	
t crítico uni-caudal	1,83	
P(T<=t) bi-caudal	0,00	
t crítico bi-caudal	2,26	

Ao nível de 0,05 de significância, $t = -14,86$ é maior que $t_{\text{crít}} = -2,26$ (para 9 graus de liberdade), a hipótese nula deve ser rejeitada, concluindo-se que há diferença significativa entre as duas amostras. A maior oferta de recurtente possui alta influência nesta propriedade, já que com a maior quantidade de moléculas de um mesmo tamanho, mais homogênea será a distribuição sobre a superfície das fibrilas, bem como, maior a área coberta e, conseqüentemente, a separação das fibrilas será mais efetiva, levando a um melhor deslizamento entre as mesmas e maior a eficiência no desempacotamento .

A partir dos resultados apresentados nas figuras 40 e 41, assim como na primeira e segunda etapa, observa-se uma tendência para recurtentes monodispersos em causarem maior maciez para as regiões do grupão, do que o polímero comercial polidisperso.

O couro recurtido com o polímero comercial desenvolveu baixa maciez, resultando em um valor comparável ao *wet-blue*. A amostra de couro tratada com a mistura 1:1 desenvolveu maciez comparável ao couro recurtido com o poliácrlato de menor massa molar ($\bar{M}_n = 6.100 \text{ g/mol } -8\%$).

A presença de moléculas de maior massa molar tende a causar menor amaciamento no couro, conforme valores encontrados para rigidez à flexão, onde quanto menor o valor desta razão (força aplicada/espessura), mais macio é o couro. Este fato pode ser explicado em função de que a incorporação de moléculas maiores, além de possuir menor capacidade de penetração, deve

favorecer a deposição de forma não homogênea, deixando elevações irregulares, dificultando o deslizamento característico das fibrilas. Já os poliácridatos de menor massa tendem a se depositarem na superfície das fibrilas e entre elas de uma forma mais distribuída e homogênea, resultando em um maior efeito de maciez.

4.4.1.4 Resistência à ruptura por distensão da camada flor

Os resultados para a resistência à ruptura por distensão da camada flor são apresentados através da figura 42, e dados referentes ao método Anova seguem nas tabelas 33 e 34 e teste *t*, tabela 35.

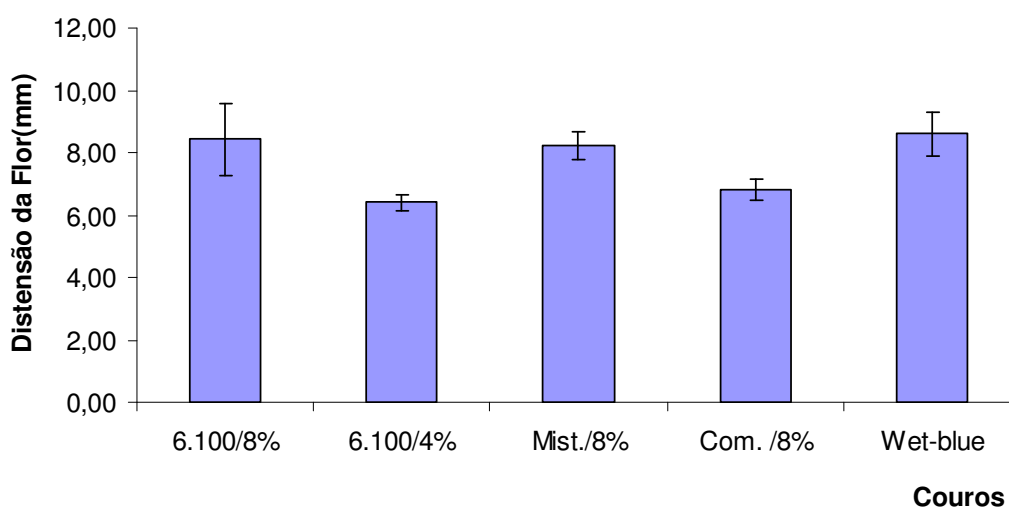


Figura 42 -Grau de distensão da flor dos couros dos testados na terceira etapa.

Tabela 33- Estrutura dos dados para o delineamento usando Anova (fator único), para a medida da distensão da flor dos couros testados na terceira etapa:

<i>Grupo</i>	<i>Contagem</i>	<i>Soma</i>	<i>Média</i>	<i>Variância</i>
6100/8%	4	33,74	8,44	1,37
Mist./8%	4	32,89	8,22	0,18
Com./8%	4	27,21	6,80	0,12

Tabela 34- Análise de variância usando Anova (fator único), para a medida da distensão da flor dos couros testados na terceira etapa:

<i>Fonte da variação</i>	<i>SQ</i>	<i>gl</i>	<i>MQ</i>	<i>F</i>	<i>valor-P</i>	<i>F crítico</i>
Entre grupos	6,30	2	3,15	5,67	0,03	4,26
Dentro dos grupos	5,00	9	0,56			
Total	11,30	11				

Com base no tratamento estatístico Anova, em relação aos resultados obtidos para a resistência à ruptura por distensão da camada flor, a média dos quadrados entre grupos MQR é maior que dentro dos grupos, MQG, e como $F_{\text{calculado}}$ (5,67) é maior do que o $F_{\text{crítico}}$ (4,26), há uma diferença estatística significativa entre os grupos.

Tabela 35 - Teste-*t* para duas amostras presumindo variâncias diferentes, para a medida da distensão da flor, para os couros testados na terceira etapa:

	\bar{M}_n 6.100 g/mol (8%)	\bar{M}_n 6.100 g/mol (4%)
Média	8,44	6,40
Variância	1,37	0,03
Observações	4	4
Hipótese da diferença de média	0	
gl	3	
Stat t	3,44	
P(T<=t) uni-caudal	0,02	
t crítico uni-caudal	2,35	
P(T<=t) bi-caudal	0,04	
t crítico bi-caudal	3,18	

Conforme tabela 35, ao nível de 0,05 de significância, $t = 3,44$ é maior que $t_{\text{crít}}=3,18$ (para 9 graus de liberdade), a hipótese nula deve ser rejeitada, concluindo-se que há diferença significativa entre as duas amostras. Em relação à influência da quantidade ofertada para o polímero de menor massa molar, novamente foi observado (figura 42) que para o couro com apenas 4% de recurtente ($\bar{M}_n = 6.100$ g/mol), houve quantidade insuficiente de material, resultando num valor inferior ao *wet-blue*. Enquanto que para o couro onde a quantidade de poliacrilato foi duplicada ($\bar{M}_n = 6.100$ g/mol-8%), não houve diminuição da elasticidade entre as camadas.

Para a amostra com o recurtente comercial obteve-se o mínimo de elasticidade (7 mm), enquanto as demais amostras recurtidas com 8% de recurtente monodisperso apresentaram valores superiores a 8mm. O resultado obtido para o *wet-blue* de no mínimo 8,6 mm, evidencia a boa qualidade da matéria-prima de partida.

Realizando-se uma comparação entre os recurtentes testados de menor massa molar (\bar{M}_n 6100/8%), com mistura 1:1 (\bar{M}_n 6.100/66.000g/mol-8%) e couro com polímero comercial, considerando os valores de desvio padrão, observou-se novamente a forte influência de polímeros monodispersos em relação a polidispersos.

4.4.1.5 Resistência ao Rasgamento Progressivo

Os valores referentes à medida da resistência ao rasgamento progressivo para a força aplicada nas direções perpendiculares (A) e paralela (B) às fibras do couro, são apresentados na figura 43.

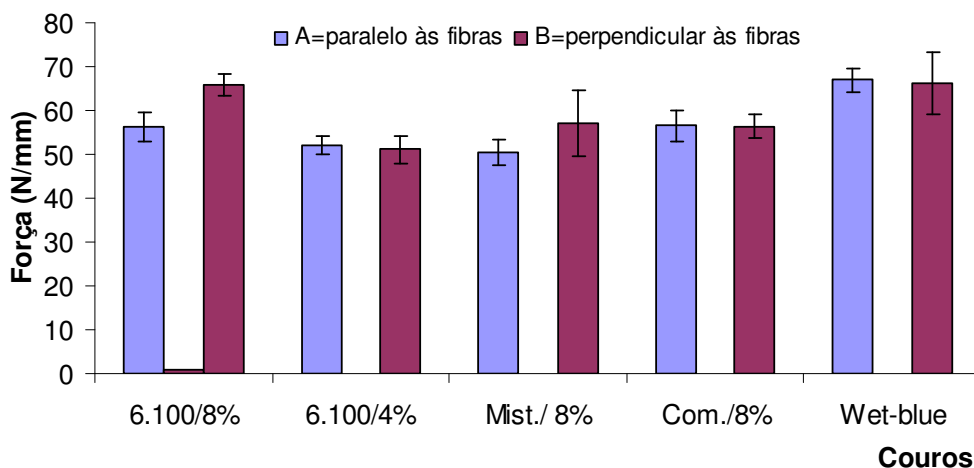


Figura 43-Resistência ao rasgamento dos couros testados, na terceira etapa.

Os resultados do tratamento estatístico usando-se Anova de fator único são apresentados nas tabelas 36 a 39. Para ambas as direções (A e B), com base na análise de variância (Anova), obteve-se que F_{calc} excede $F_{\text{crít}}$ e $MQR > MQG$, então estatisticamente há diferença entre as amostras de couros recurtidas (conforme o tipo de polímero usado).

Tabela 36- Estrutura dos dados para o delineamento usando Anova (fator único), para a medida da resistência ao rasgamento dos couros para a direção A, na terceira etapa:

Grupo	Contagem	Soma	Média	Variância
6.100/8%	4	235,80	58,95	0,50
Mist./ 8%	4	202,30	50,58	8,47
Com./8%	4	226,50	56,63	12,67

Tabela 37- Análise de variância usando Anova (fator único), para a medida da resistência ao rasgamento dos couros para a direção A, na terceira etapa:

Fonte da variação	SQ	gl	MQ	F	valor-P	F crítico
Entre grupos	149,53	2	74,77	10,37	0,00	4,26
Dentro dos grupos	64,90	9	7,21			
Total	214,44	11				

Tabela 38 - Estrutura dos dados para o delineamento usando Anova (fator único), para a medida da resistência ao rasgamento dos couros para a direção B, na terceira etapa:

<i>Grupo</i>	<i>Contagem</i>	<i>Soma</i>	<i>Média</i>	<i>Variância</i>
6.100/8%	4	263,30	65,83	6,77
Mist./ 8%	4	227,80	56,95	55,86
Com./8%	4	225,60	56,40	7,05

Tabela 39 - Análise de variância usando Anova (fator único), para a medida da resistência ao rasgamento dos couros para a direção B, na terceira etapa:

<i>Fonte da variação</i>	<i>SQ</i>	<i>gl</i>	<i>MQ</i>	<i>F</i>	<i>valor-P</i>	<i>F crítico</i>
Entre grupos	223,87	2	111,93	4,82	0,038	4,25
Dentro dos grupos	209,02	9	23,22			
Total	432,88	11				

Houve uma perda de até 24,4% de resistência quando da aplicação da mistura polimérica, e aproximadamente 15% para as amostras com poliacrilato de $\bar{M}_n = 6.100 \text{ g/mol}$ (8%) e o comercial ($\bar{M}_n = 37.000 \text{ g/mol}$ – 8%), no sentido paralelo às fibras em relação ao couro *wet-blue*. No sentido perpendicular às fibras, houve uma redução de 14% e 15% para os couros tratados com a mistura polimérica e o comercial, respectivamente. Já o couro recurtido com o polímero de menor massa molar ($\bar{M}_n = 6.100 \text{ g/mol}$ -8%) praticamente não sofreu redução, apenas 0,6%, considerando-se o desvio padrão. Novamente foi observado que a homogeneidade da distribuição ao longo das fibras e fibrilas influencia de forma positiva a lubrificação do couro, resultando em uma melhor resistência ao rasgamento.

O tratamento estatístico, para as direções “A” e “B” quanto à propriedade de resistência ao rasgamento, quanto ao teste t seguem nas tabelas 40 e 41.

Tabela 40 - Teste-*t* para duas amostras presumindo variâncias diferentes, para a medida da resistência ao rasgamento dos couros para a direção “A”, para os couros testados na terceira etapa:

	$\bar{M}_n 6.100 \text{ g/mol}$ (8%)	$\bar{M}_n 6.100 \text{ g/mol}$ (4%)
Média	58,95	52,03
Variância	0,50	0,63
Observações	4	4
Hipótese da diferença de média	0	
gl	6	
Stat t	13,05	
P(T<=t) uni-caudal	0,00	
t crítico uni-caudal	1,94	
P(T<=t) bi-caudal	0,00	
t crítico bi-caudal	2,45	

Tabela 41 - Teste-*t* para duas amostras presumindo variâncias diferentes, para a medida da resistência ao rasgamento dos couros para a direção “B”, para os couros testados na terceira etapa:

	\bar{M}_n 6.100 g/mol (8%)	\bar{M}_n 6.100 g/mol (4%)
Média	65,83	51,05
Variância	6,77	0,34
Observações	4	4
Hipótese da diferença de média	0	
gl	3	
Stat t	11,09	
P(T<=t) uni-caudal	0,00	
t crítico uni-caudal	2,35	
P(T<=t) bi-caudal	0,00	
t crítico bi-caudal	3,18	

Considerando-se o tratamento estatístico usado para o estudo da influência da quantidade ofertada de recurtente, através do teste-*t*, ao nível de 0,05 de significância, “*t*” obtido é maior que “*t*” crítico (para 3 graus de liberdade), concluindo-se que há diferença significativa entre as duas amostras. Conforme figura 43, notou-se maior influência da quantidade de recurtente na resistência ao rasgamento progressivo no sentido perpendicular às fibras do couro (B). Na direção paralela (A) não ocorreu grande variação. Através do tratamento estatístico, houve uma variação significativa entre as amostras, onde os recurtentes de menor massa molar resultaram em melhor resistência ao rasgamento.

4.4.2 Avaliação microscópica dos couros

As fotomicrografias e os resultados do diâmetro das fibrilas, para os couros testados na terceira etapa, obtidos através da microscopia eletrônica de varredura são apresentados na figura 44 e tabela 42.

Na ampliação de 25000x foi possível observar a estriação típica das fibrilas para o couro *wet-blue* (sem polímero – fig. 44a). Nota-se que com a adição de recurtente acrílico, independente da massa molar ou polidispersão (comercial) ocorreu um desaparecimento ou redução dessa estriação. Este fato também foi observado na segunda etapa do estudo. O couro *wet-blue* mostra uma série de fibras elementares compactadas, mais unidas, o que vem explicar a sua maior rigidez e menor grau de enchimento.

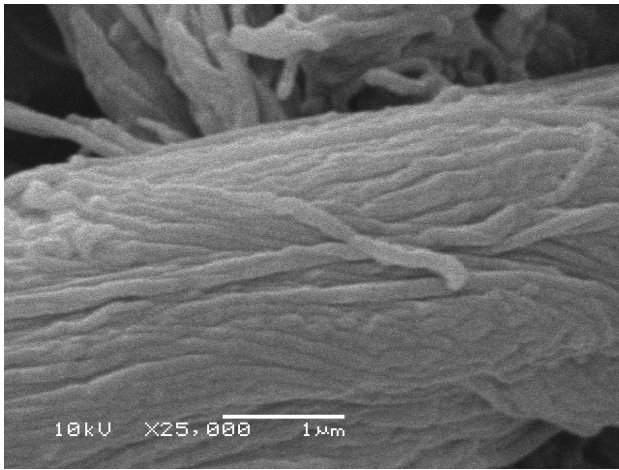
Tabela 42- Diâmetro das fibrilas das amostras de couros da segunda etapa, medidas via microscopia eletrônica de varredura (MEV):

$M_{n(SEC)}$ (g/mol) ^d	Diâmetro das fibrilas (nm)
$\bar{M}_n = 6.100$ (8%)	150
$\bar{M}_n = 6.100$ (4%)	100
$\bar{M}_n = 6.100/66.000$ (8%)	137
$\bar{M}_n = 37.000$ - comercial (8%)	112
<i>Wet-blue</i> sem polímero	100

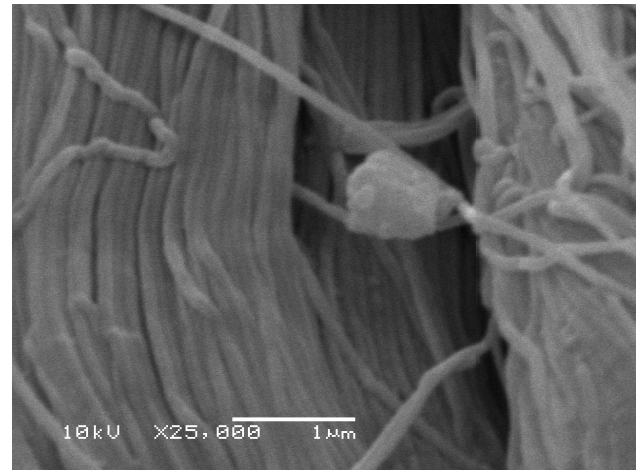
Quanto à influência da quantidade ofertada de recurtente acrílico, para o polímero de menor massa molar, em ambos os casos (I e II) os feixes encontram-se mais organizados resultando num melhor efeito de separação das fibras. Uma maior alteração no aumento do diâmetro das fibrilas ocorreu quando uma maior quantidade de polímero acrílico foi ofertada, indicando uma maior ação lubrificante a níveis mais internos (microfibrilas). No entanto, as fibrilas do couro I estão levemente mais enrugadas que o couro II.

A amostra tratada com o recurtente comercial (IV) além de apresentar pequeno aumento no diâmetro médio de suas fibrilas, apresentou menor alinhamento nestas (mais “enoveladas”) e certa desorganização nos feixes. O couro tratado com a mistura de polímeros (III) também apresentou alguns enovelamentos nos finais dos feixes, mas as fibrilas estão de um modo geral mais retilíneas e obteve-se um grande aumento no diâmetro médio de suas fibrilas (tabela 29).

Conforme já comentado na segunda etapa deste estudo, estes enovelamentos podem dificultar o escoamento e flexibilidade das fibrilas e fibras. Estes resultados não estão coerentes com aqueles encontrados para resistência ao rasgamento e elasticidade da flor (lastômetro). Entretanto, como a facilidade de deslizamento tem a ver com lubrificação, que por sua vez está relacionada à maciez, é possível explicar os bons resultados encontrados para esta última propriedade para aqueles couros recurtidos com polímeros de menor massa molar, assim como na primeira e segunda etapa.



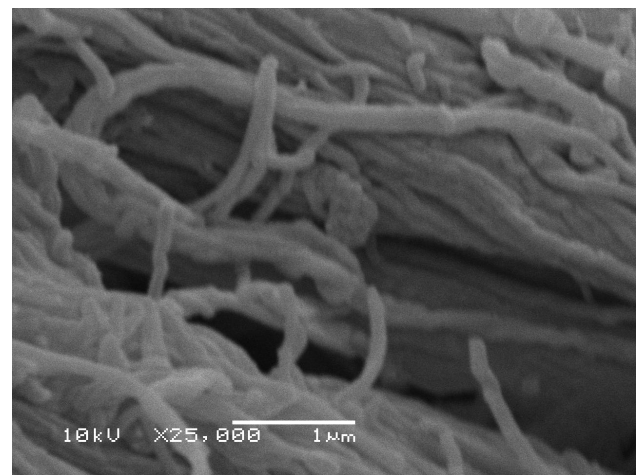
(a)



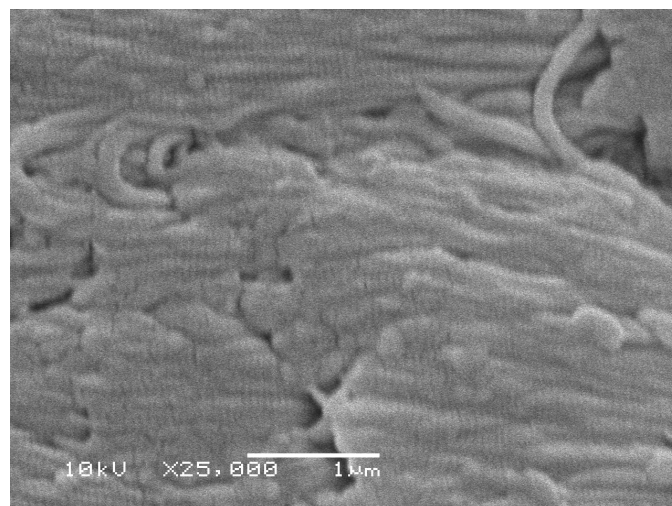
(b)



(c)



(d)



(e)

Figura 44: Imagens de microscopia eletrônica de varredura (MEV) obtidas a 10KV com aumento de 25.000x, para os couros: a) tratado com poliacrilato de $\overline{M}_n = 6.100\text{g/mol}/8\%$; b) tratado com poliacrilato de $\overline{M}_n = 6.100\text{g/mol}/4\%$; c) tratado com mistura 1:1 de $\overline{M}_n 6.100/66.000\text{g/mol}, 8\%$; d) tratado com poliacrilato de sódio grau comercial, 8%; e) amostra de couro *wet-blue* sem polímero.

4.4.3 Análise Térmica - DSC

A fim de evitar erros de interpretação é importante que todas as amostras estejam com a mesma umidade e procedentes da mesma região do couro (grupo). As amostras seguem a mesma identificação usada nos testes anteriores.

Não foi significativa a diferença de temperatura de desnaturação, conforme a composição ou quantidade adicionada de polímero recurtente monodisperso. As amostras de couros recurtidas com polímeros monodispersos apresentaram valores de T_{onset} e T_{pico} semelhantes a 112 e 137°C, respectivamente (figuras 45a-45c). Entretanto, estes valores foram superiores às amostras recurtidas com o polímero comercial (figura 45d) e o couro *wet-blue* sem recurtimento (figura 45e), conforme tabela 30.

O polímero de larga polidispersão (comercial), conforme figura 45d, iniciou a desnaturação, ou seja, o encolhimento da tríplice hélice, a uma temperatura menor, 109,84°C, semelhante ao *wet-blue* sem recurtimento, 109,79°C, conforme figura 45e.

Tabela 43 – Resultados referentes a análise térmica dos couros testados na terceira etapa, via DSC, 20°C/min, 20-200°C, primeiro aquecimento.

Identificação das amostras de couros	Temperatura de desnaturação	
	T_{onset} (°C) ^b	T_{pico} (°C) ^b
$\overline{M}_n = 6.100-8\%$	112,55	137,18
$\overline{M}_n = 6.100-4\%$	111,66	137,43
$\overline{M}_n = 6.100/66.000-8\%$	112,05	136,06
$\overline{M}_n = 37.000-8\%$	109,84	132,26
<i>Wet-blue</i> sem polímero	109,79	131,17

^{a)} percentual de perda de massa

Estudos⁶⁸ realizados obtiveram uma temperatura de retração de *wet-blue* de 106°C. Pode-se dizer que os valores encontrados neste trabalho são semelhantes, pois para o *wet-blue* da segunda etapa encontrou-se um valor de 107,6°C, figura 29, e para a terceira etapa, 109,8°C. Embora seja pequena a diferença de temperatura de desnaturação encontrada para estas amostras de *wet-blue* (da segunda para a terceira etapa), esta variação deve-se ao fato de as amostras procederem de animais bovinos diferentes (fatores biológicos, idades do animal e condições de vida), já que esta temperatura depende principalmente do número e distribuição de aminoácidos e de sua seqüência na cadeia do colágeno.

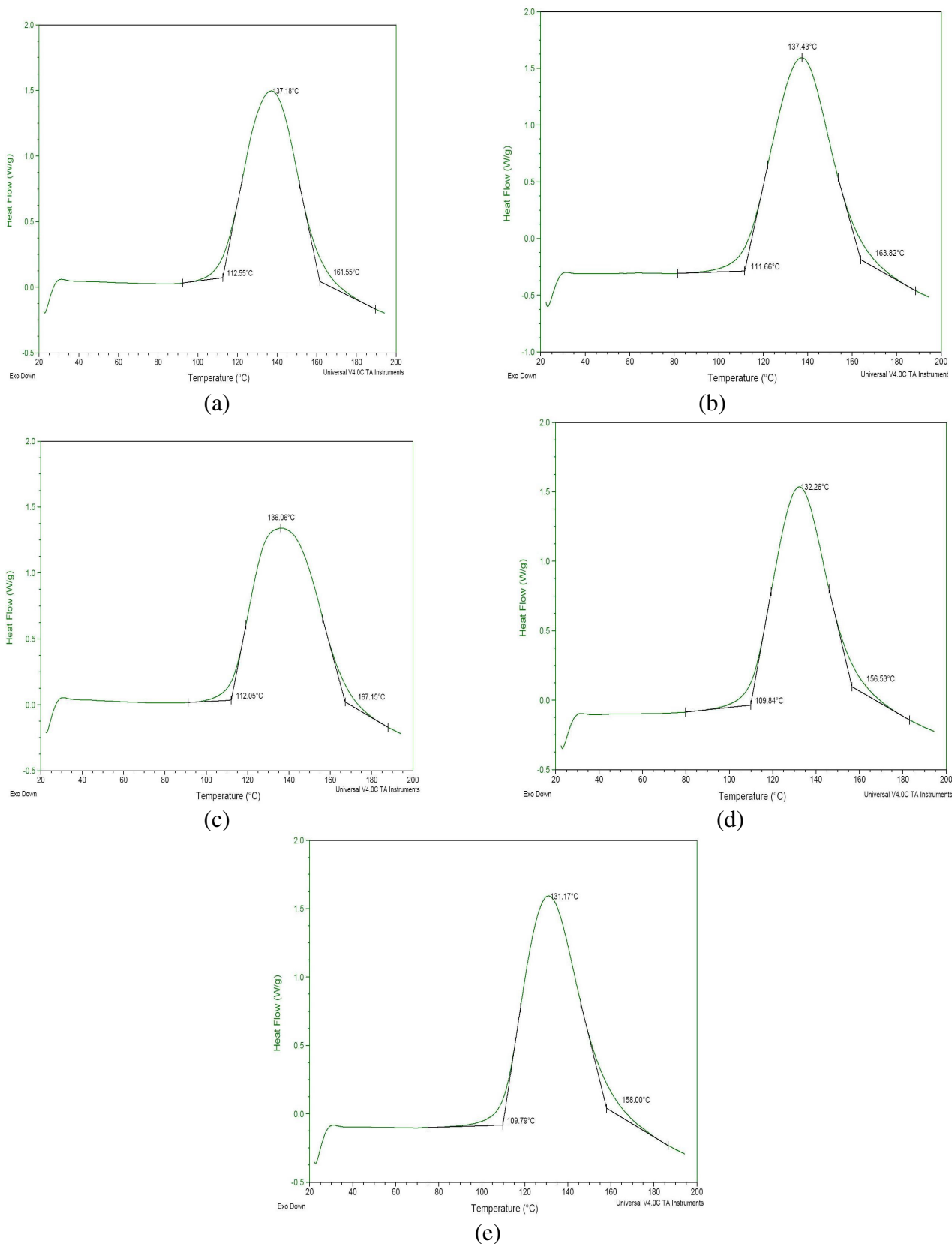


Figura 45. Análise de DSC, 20°C/min, primeiro aquecimento (corrida), para as amostras de couros: a) tratado com poliacrilato de $\bar{M}_n = 6.100\text{g/mol}/8\%$; b) tratado com poliacrilato de $\bar{M}_n = 6.100\text{g/mol}/4\%$; c) tratado com mistura 1:1 de $\bar{M}_n = 6.100/66.000\text{g/mol}$, 8%; d) tratado com poliacrilato de sódio grau comercial $\bar{M}_n = 37.000\text{ g/mol}$, 8%; e) amostra de couro *wet-blue* sem polímero.

4.4.4 Grau de penetração e distribuição, técnica Histológica com corante “Alcovar Red”:

A análise de grau de penetração e distribuição dos polímeros acrílicos com auxílio do corante *Alcovar red* vem novamente favorecer a compreensão dos resultados obtidos para os testes físicos, assim como da avaliação via microscopia eletrônica descritas anteriormente. Para esta terceira etapa, como foi usada uma outra peça de *wet-blue*, observou-se uma maior reatividade dos polímeros acrílicos em geral com o couro, resultando numa maior intensidade do corante nas amostras, conforme pode ser visto nas figuras 46 a 49. Selecionaram-se duas imagens de cada corpo de prova submetido à técnica, para melhor repetibilidade.

Embora desta vez houvesse uma maior penetração/absorção das cadeias poliméricas ao longo da espessura transversal, novamente foi observado o caminho preferencial para penetração dos polímeros pelo lado da flor, e menor formação de película de acrílico sobre sua superfície. Maior concentração de recurtente acrílico pelos canais foliculosos foi detectada para todas as amostras e apresentaram uma intensidade da cor avermelhada, tanto pelo carnal quanto pela flor.

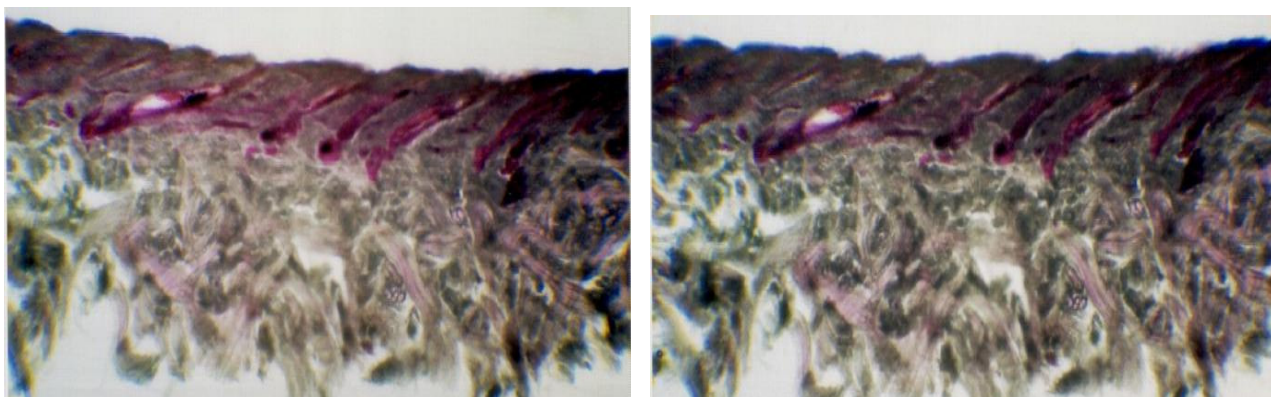


Figura 46 - Imagens dos cortes histológicos dos couros, submetido à adição de corante *Alcovar Red*, nos couros recurtidos com poliacrilato de sódio de $\overline{M}_n = 6.100\text{g/mol}$, 8% de oferta.

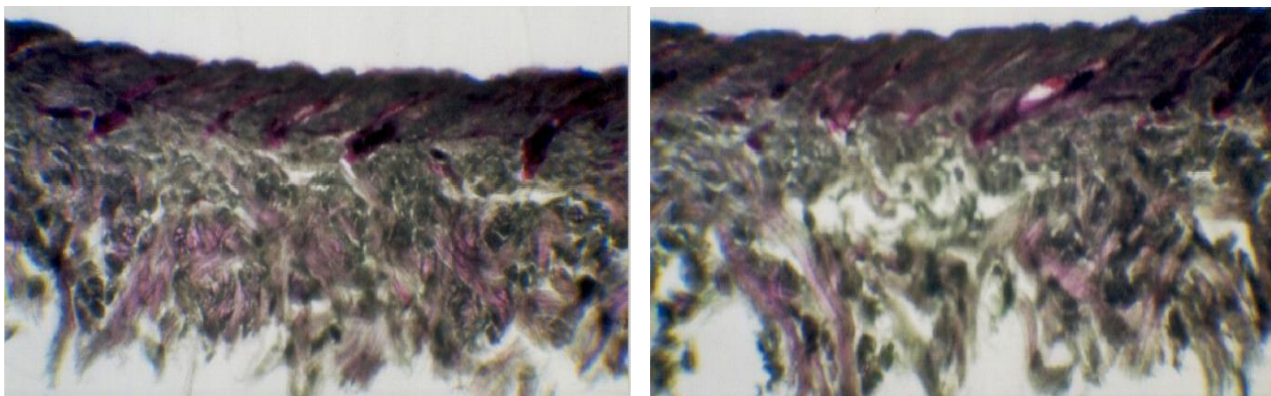


Figura 47 - Imagens dos cortes histológicos dos couros, submetido à adição de corante *Alcovar Red*, nos couros recurtidos com poliacrilato de sódio de $\overline{M}_n = 6.100\text{g/mol}$, 4% de oferta.

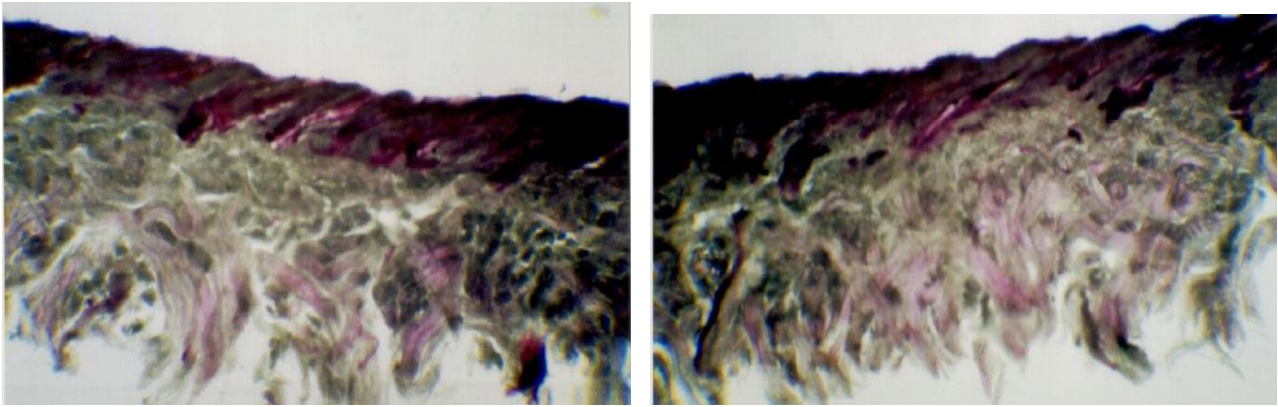


Figura 48 - Imagens dos cortes histológicos dos couros, submetido à adição de corante *Alcovar Red*, nos couros recurtidos com a mistura de poliacrilato de \bar{M}_n 6.100/66.000g/mol, 8% de oferta.

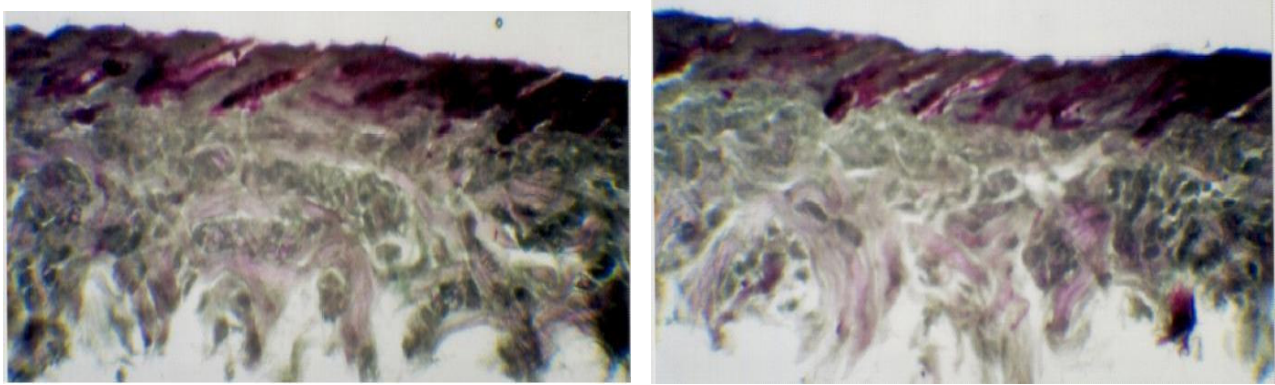


Figura 49 - Imagens dos cortes histológicos dos couros, submetido à adição de corante *Alcovar Red*, nos couros recurtidos com poliacrilato de sódio grau comercial, 8% de oferta.

CONCLUSÃO

A obtenção de recurtentes de poli(ácidos acrílicos) com massas molares definidas, estreita polidispersão e diferentes graus de hidrólise foi realizada com sucesso neste trabalho. Este é um campo muito interessante que pode ter grande importância no entendimento das relações estrutura do polímero e as propriedades obtidas no couro recurtido.

O sistema catalítico CuBr/PMDETA, utilizando EBiB como iniciador mostrou-se adequado para a polimerização radicalar controlada (ATRP) de acrilato de *t*-butila, possibilitando sua polimerização a temperatura 60 °C em acetona levando a polímeros com massas molares definidas e polidispersões inferiores a 1,1. A reação posterior com ácido trifluoacético demonstrou ser o método mais eficiente na hidrólise do poli(acrilato de *t*-butila). Desta forma foram obtidos polímeros acrílicos com diferentes massas molares e grau de hidrólise.

O desempenho do uso de polímeros acrílicos com polidispersão estreita, mesmo em quantidades inferiores (4% sob a massa de *wet-blue*) às usadas comercialmente (8% sob a massa de *wet-blue*), mostrou uma influência significativa no recurtimento de peles principalmente na região do grupão, onde o entrelaçamento das fibras de colágeno é mais uniforme.

Recurtentes acrílicos de maior massa molar mostraram uma forte tendência em formar ligações cruzadas com as fibras macromoleculares do colágeno, e se depositarem nos espaços vazios entre elas, promovendo melhor efeito de enchimento nas regiões das ancas e cabeça.

Os polímeros de menor massa molar (6.100 e 16.000g/mol) resultaram em boa maciez e valores superiores nas propriedades físicas para todas as regiões do couro (cabeça, ancas e grupão).

Polímeros acrílicos recurtentes monodispersos, quando empregados na quantidade de 8% (sob a massa de *wet-blue*), desenvolveram melhores propriedades no couro do que aqueles de larga polidispersão (polímero comercial). isto significa, por exemplo, que o polímero de menor massa molar (\bar{M}_n 6.100 g/mol) terá um número de moléculas até 10 vezes maior que o polímero de maior massa (\bar{M}_n 66.000 g/mol). Desta forma uma maior quantidade de moléculas estará disponível para, além de reforçar a firmeza da flor e aumentar a maciez, lubrificar as fibras. Para o couro onde foi aplicado o polímero comercial, provavelmente devido à fração de moléculas de alta massa molar, ocorreu uma grande perda de resistência quanto a esta propriedade.

A quantidade de polímero acrílico ofertada de 8 % (sob a massa de *wet-blue*) durante o recurtimento de peles (região do grupão) mostrou ser o fator mais influente sobre a elasticidade da flor do que a massa molar do polímero.

Independente da massa molar, os polímeros acrílicos em geral auxiliam no aspecto e na firmeza da “flor”. Funcionam como adesivo desta camada com a reticular, devido aos grupos carboxilas, que possuem forte fixação com o colágeno e com o cromo presente no couro *wet-blue*.

Por meio da variação do grau de hidrólise, resultando em diferentes estruturas poliméricas, observou-se que a presença do grupo *t*-butila não influenciou fortemente as propriedades físico-mecânicas do couro. Este resultando vem a contribuir de forma a estimular uma revisão e estudo mais aprofundado quanto ao mecanismo de reação do polímero acrílico com os sais de cromo e com o colágeno¹³, apresentado na revisão bibliográfica.

Os poliacrilatos de sódio, independentes da massa molar, possuem realmente efeito de complemento ao curtimento ao sal de cromo, conforme foi observado através do aumento da temperatura de retração do couro. Polímeros acrílicos monodispersos, de menor massa molar (\bar{M}_n 6.100 e 16.000g/mol) resultaram em valores de temperatura de retração levemente maior. O polímero acrílico monodisperso parcialmente hidrolisado resultou em menor valor de temperatura de retração, já que possui menor quantidade de grupos acrílicos levando à formação de um menor número de reticulações com o couro *wet-blue*. Da mesma forma, foi observado por TGA um aumento na estabilidade térmica do couro para todos os polímeros acrílicos monodispersos em relação ao poli(acrilato de sódio) polidisperso (grau comercial).

O uso do recurtente acrílico composto pela mistura equimássica do poli(acrilato de sódio) de baixa (\bar{M}_n 6.100g/mol) e alta (\bar{M}_n 66.000 g/mol) massa molar, de um modo geral, apresentou resultados superiores nas propriedades físicas, se comparado com o recurtente acrílico de larga polidispersão. No entanto, se comparado ao uso do recurtente acrílico (monodisperso) de baixa massa molar sozinho, não superou as propriedades físicas.

Pela microscopia eletrônica de varredura foi possível evidenciar a ação lubrificante e recurtente dos polímeros, observado pela diminuição da típica saliência da estriação no feixe de fibrilas (do couro *wet-blue*) não tratadas com polímeros acrílicos e, pelo aumento do diâmetro médio das fibrilas tratadas.

Os polímeros acrílicos possuem preferência de deposição no lado da flor, onde há maior densidade fibrilar, possuindo alta reatividade nesta região e, conseqüentemente, baixa capacidade de penetração, conforme pôde ser visto pela técnica de avaliação histológica com o corante *Alcovar Red*. Polímeros de maior massa molar (\bar{M}_n 66.000 g/mol) apresentaram um corte histológico com

menor intensidade na camada reticular, indicando menor penetração, e confirmando os resultados de propriedades físicas encontrados. Entretanto, distribuem-se ao longo da espessura dos couros, embora em menor intensidade. Não foi possível observar variações significativas em relação ao polímero comercial através deste teste.

Concluindo, este estudo da influência da massa molar de recurtentes acrílicos no processo de curtimento de peles mostrou que polímeros de menor massa molar conduzem a melhores propriedades curtentes do artigo final. Tendo em vista a procura incessante do mercado para curtentes livres de cromo (não poluentes), este resultado é extremamente promissor, pois sugere que o emprego de uma maior quantidade de recurtente acrílico, monodisperso e de menor massa molar, pode favorecer a diminuição da quantidade de sal de cromo utilizado normalmente nos curtumes, ou até mesmo a substituição total do mesmo para a produção de determinados couros, contribuindo para minimização dos impactos ambientais.

Outro resultado importante foi a surpreendente maciez resultante nos couros tratados com polímeros monodispersos de menor massa molar, os quais tendem a possuir maior penetração, resultando em boa maciez. Valores de maciez nesta ordem são obtidos somente após a operação de engraxe, a qual não foi realizada neste trabalho. Estes poli(ácido acrílicos) apresentaram não somente as propriedades de recurtentes e melhoria na maciez, como também melhoraram a resistência ao rasgamento (mesmo para um couro não engraxado com óleos convencionais), podendo revolucionar o processo de curtimento de peles através da eliminação da operação de engraxe e emprego dos respectivos óleos de engraxe.

6- REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

1. ABIC-Associação Brasileira Das Industrias De Calçados. Resenha Estatística de Mercado, **2005**.
2. GUTTERRES, M.; *Revista do Couro ABQ TIC*, **2004**, 170, p.76-80.
3. www.cueronet.com
4. BUEVICH, A. V.; BAUM, J.; *J. Am. Chem. Soc.*, **2002**, 124, p.7156-7162.
5. RAMACHANDRAN, G. N.; KARTHA, G.; *Nature*, **1955**, 176, p. 593.
6. SMITH, J. W.; *Nature*, **1968**, 219, p.157-158.
7. BRONCO S., CAPPELLI C., MONTI S.; *J.Phys.chem.B*, **2004**,108, p.10101-10112.
8. STIRTZ, T.; *Das Leder*, **1970**, ano 21, 9, p. 218-228.
9. HEIDEMANN, E., ROETHER, E.; *Fundamentals of Leather Manufacturing*, Darmstadt, **1993**, p. 170.
10. HOINACKI, E.; MOREIRA, M.V.; KIEFER, C.G.; *Manual Básico de Processamento do Couro*; Porto Alegre, SENAI/RS, **1994**, p.103-116.
11. FLÔRES, A.; *Dissertação de mestrado*, Programa de Pós Graduação em Engenharia Química – PPGEQ, UFRGS, **1998**.
12. EL´AMMA, A.; *J. Am. Leather Chem. Ass.*, **1998**, 93, p.1-15.
13. SHENG, L.; ZONGHUI L.; SHUYING, Z.; XINMING, Z.; *J. Am. Leather Chem. Ass*, **1989**, 84, p.79-85.
14. WARD, G. J.; *J. Am. Leather Chem. Assoc.*, **1989**, 191, n.4572, p. 39-45.
15. MAGERKURTH, B.; *The Leather Manufacturer*, **1990**,16, p.9-27
16. PÜNTENER, A. G.; *J. Am. Leather Chem. Assoc.*, **1996**, 91, p. 287-296.
17. MALLIKARJUN, G.; SARAVANAN P.; REDDY, G.V.R; *J. Am. Leather Chem. Assoc.*, **2002**, 97, p. 215-224.
18. SRINIVASAN, K.S.V, RADHAKRISHNAN, LAKSHMINARAYANA, Y., PARTHASARATHI, K.; *XXII Congresso IULTCS*, **1993**, 30, p.22-25.
19. EL´AMMA, A.; HODDER, J.; WARD, G.J.; *J. Am. Leather Chem. Assoc*, **1996**, 91, p. 237-245.
20. EL´AMMA, A.; HODDER, J.; LESKO, P.; *J. Am. Leather Chem. Assoc*, **1993**, 88, p. 330-337.
21. EL´AMMA, A., *J. Am. Leather Chem. Assoc.*, **2001**, 96, p.9-13.
22. JIANZHONG, M., ZONGSUI, Y.; *J. Am. Leather Chem. Assoc.*, **2001**, 96, p. 14-23.
23. MALLIKARJUN, G., SARAVANAN P., REDDY G.V.R., *J. Am. Leather Chem. Assoc.*, **2002**, 97, p. 215-224.
24. NASHY, H.A.E.; *J. Soc. Leather Tech. Chem.*, **2003**, 87, p. 62-68.
25. BOSCH, T; MANICHBOSH, T.; MANICH, A.M.; PALOP, R.; COT, J.; SAURÍ, R.M.; MARSAL, A.; *J. Soc. Leather Tech. Chem*, **1990**, 83, p 243-247.

26. LIQIANG, J., ZONGLIN, L., QINGHUA X., YANCHUN, L.; *J. Soc. Leather Tech. Chem*, **2004**, 88, p.105-109.
27. BARLOW, J.R.; LESKO, P.M.; *J. Am. Leather Chem. Ass*, **1993**, 88, p.217-225.
28. DIX, J.P.; *World Leather*, **1998**, p. 49-57.
29. MATYJASZEWSKI, K; Xia, J.; *Chem. Rev.*; **2001**, 101, p.2921-2990.
30. XIA, J.; MATYJASZEWSKI, K.; *Macromolecules*, **1997**, 30, p. 76-97.
31. SILVA, E. O.; PETZOLD, C.L.; Dissertação de Mestrado: Polimerização Radicalar Controlada de Monômeros Obtidos pela Modificação de Óleos Naturais, UFRGS, **2006**.
32. SILVERSTEIN, R. M.; BASSLER, G.C.; MORRIL, T.C.; *Identificação Espectrométrica de Compostos Orgânicos*, 5ª Edição; Rio de Janeiro, **1994**.
33. OLIVEIRA, M.A.F.C, ZAIONCS, S., OLIVEIRA, A.R.S, ALMEIDA, M.C.R.; *Polímeros: Ciência e Tecnologia*, **1999**, p. 156-162.
34. ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS. *Couros - Determinação da ruptura e da distensão da flor: NBR 11669*, Rio de Janeiro, **1990**, 4p.
35. ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS. *Couros - Determinação da força de rasgamento progressivo: NBR 11055*, Rio de Janeiro, **1989**, 4p.
36. KELLERT, H. J., WOLF, H.; *Das Leder*, **1990**, 41, p.138-142.
37. HEIDEMANN, E.; ROETHER, E.; *Fundamentals of Leather Manufacturing.*, Darmstadt, **1993**.
38. CORRÊA, C. H. In: *Xii Congreso Latino Americano De Los Quimicos Y Tecnicos De La Industria Del Cuero*, Asociación Argentina de los Quimicos y Tecnicos de la Industria del Cuero, **1992**.
39. SIMON, A.G.; FREUND, J.E.; *Estatística Aplicada*. Porto Alegre: 9.Ed., **2000**, p.404.
40. MATYJASZEWSKI, K; DAVIS, K.A.; *Macromolecules*, **2000**, 33, p.4039-4047.
41. MATYJASZEWSKI, K; ZHANG, X.; *Macromolecules*, **1999**, 33, p.4038-4045.
42. TREAT, N.D.; AYRES, N.; BOYES, S.G.; BRITTAIN W.J.; *Macromolecules*, **2005**, 38, p.3-8.
43. KIM J., TIRREL D.A.; *Macromolecules*, **1999**, 32, p.945.
44. MATYJASZEWSKI, K., XIA, J., GAYNOR S.G; *Macromolecules*, **1998**, 31, p. 5958-5959.
45. PASCUAL, S., COUTIN, B., TARDI, M., POLTON, A., VAIRON, J.P.; *Macromolecules*, **1999**, 32, p.1432-1437
46. MATYJASZEWSKI, K., WANG, J., GRIMAUD, T., SHIPP, D; *Macromolecules*, **1998**, 31, p.1527.
47. MARCH, J.; *Advanced Organic Chemistry- Reactions, Mechanisms And Structure*; John Wiley & Sons (Edt), 3, **1985**, p. 334-338.
48. MARCH, J., *Advanced Organic Chemistry- reactions, mechanisms and structure*; John Wiley & Sons (Edt), 3, **1985**, p. 299.
49. FENG, C. L.; VANCOSO, J.; SCHONHER, R. H.; *Langmuir*, **2005**, 21, 6, p.2356-2363.
50. GRIMAUD, T. MATYJASZEWSKI, K.; *Macromolecules*, **1997**, 30, p. 2216-2218
51. KIM, J.; TIRREL, D.; *Macromolecules*, **1999**, 32, 945-948.
52. GARCÍA, M. F, FUENTE, J.L.; CERRADA, M.L.; MADRUGA, E.L; *Polymer*, **2002**, 43, p. 3173-3179.
53. FUENTE, J.L.; WILHERM, M.; SPIESS, H.W.; MADRUGA, E.L.; *Polymer*, **2005**, 46, p. 4544-4553.
54. KIM, H.C.; JO, W.H.; *Polymer Eng. Sc.*, **1995**, 35, p. 648-656.
55. OLAH G.A.; *J. Org. Chem.*, **2005**, 70, p. 2413-2429.

56. PRENTISS, W.C.; WARD, G.J.; *J. Am. Leather Chem. Assoc.*, **1987**, 82, p.96-105.
57. GUTTERRES, M.; *Revista do Couro ABQTIC*, **2002**, 156, p. 30-32.
58. GUTTERRES, M.; *Revista do Couro ABQTIC*, **2001**, 152, p. 25-28.
59. BROWN, E. M.; KING, G. e CHEN, J. M.; *J. Am. Leather Chem.*, **1997**, 92, p. 1-7,
60. WITNAUER, L.P., WISNEWSKI, A., *J. Am. Leather Chem. Assoc.*, **1964**, 59, p-12-17.
61. GRIGERA, J.R.; BERENDSEN, H.J.C.; *Biopolymers*, **1974**, 18, p. 47-50.
62. WITNAUER, L.P.; *Biochemistry*, **2005**, 44, p-15812-15822.
63. MILES, C.A.; BAILEY, A.; *Proc.Indian Acad.Sc-Chem.Sci*, **1999**, 71, p.111.
64. VITOLO, S.; SEGGIANI, M.; D'AQUINO, A; BARBANI, N.; NAVIGLIO, B.; TOMASELLI, M.; *J. Am. Leather Chem. Assoc.*, **2003**, 98, p.123-131.
65. LUESCHER, M., RUEGG, M., SCHINDLER, P.; *Biopolymers*, **1974**, 13, p.2489.
66. COVINGTON, A.D.; HANCOCK, R.A., IOANNIDIS, I.A.; LAMPARD, G.S.; *J. Am. Leather Chem. Assoc.*, **1998**, 93, p.107-112.
67. COVINGTON, A. D.; *J. Am. Leather Chem. Ass.*, **1998**, 93, p.68-182.
68. GUTERRES, M; *Métodos analíticos especiales aplicados al cuero. Boletín de la Asociación Química Española de La Industria Del Cuero*, **2005**, 56, p. 71-80.

ANEXO A

TÉCNICA PARA OBSERVAÇÃO DA PENETRAÇÃO E DISTRIBUIÇÃO DE RESINAS ACRÍLICAS NO COURO

1 Objetivo:

Esta técnica de microscopia permite identificar o grau de penetração das resinas acrílicas em couros através da utilização do corante Alcovar Red, que se liga às resinas do couro, adquirindo coloração vermelha intensa.

2 Aparelhagem e reagentes:

2.1 Para a execução desta técnica são necessários os seguintes materiais:

- a) Lâmina para microscopia 26 mm x 76 mm.
- b) Lamínula 20 mm x 20 mm.
- c) Pincel pequeno nº 2
- d) Papel filtro comum
- e) Água destilada
- f) Agulha histológica
- g) Etiqueta de identificação
- h) Microscópio
- i) Bastão de vidro
- j) Conta-gotas
- k) Funil pequeno
- l) Algodão de vidro
- m) Copo de Bécker de 100 mL
- n) Copo de Bécker de 250 mL.

2.2 Os reagentes necessários são os seguintes:

- a) Solução de corante Alcovar Red: Colocar em um copo de bécker de 250 mL, 50 mL de acetona e 50 mL de água destilada. Nesta mistura adicionar 0,4g de corante Alcovar Red em pó, agitando com

um bastão de vidro para dissolver bem. Em outro copo de bécker de 250 mL, preparar uma solução de cloreto de cálcio a 20% (20 g de cloreto de cálcio em 100 ml de água destilada) e adicionar na solução anterior (solução de corante)

b) Solução de acetona a 50%: Misturar 50 mL de acetona em 50 mL de água destilada.

c) Solução de cloreto de cálcio a 20%: Dissolver 20 g de cloreto de cálcio em 100 mL de água destilada.

d) Gelatina glicerinada: Diluir 7 gramas de gelatina em 42 ml de água em banho-maria, agitando. Filtrar ainda quente sobre algodão de vidro. Em seguida, adicionar 50 mL de glicerina e 1 grama de ácido fênico. Para seu uso é necessário manter a solução quente, numa estufa de 37 a 40° Celsius.

3 Procedimento:

3.1 Selecionar quatro cortes histológicos bem finos e colocá-los sobre uma lâmina limpa e desengordurada.

3.2 Pingar a solução de corante Alcovar Red sobre os cortes com o auxílio de um conta-gotas ou bastão de vidro, até que os mesmos estejam bem mergulhados na solução.

3.3 Esperar 15 minutos e, após este tempo, lavar os cortes com uma solução de acetona 50% misturada com cloreto de cálcio a 20% durante 3 a 5 minutos.

3.4 Secar os cortes com pedaços pequenos de papel-filtro e adicionar uma ou mais gotas do meio montante de glicerina gelatinizada.

3.5 Colocar a lamínula com o auxílio de uma agulha histológica.

3.6 Etiquetar e observar ao microscópio.

4 Resultado:

A região onde houver presença de resina acrílica aparecerá com a coloração vermelha/rósea.

ANEXO B

Modelos estatísticos utilizados

A1 - COMPARAÇÃO DE VÁRIOS GRUPOS (One-way Analysis of Variance)

Este modelo vale para experimentos que envolvem uma variável de resposta e um fator controlável a vários níveis.

Tem como objetivo identificar se os valores da variável de resposta medidos nos diversos níveis diferem entre si

a) Disposição dos dados:

Fator A	A1	A2	...	Ak	
	X ₁₁	X ₁₂	...	X _{1k}	
	X ₂₁	X ₂₂	...	X _{2k}	
	:	:	X _{ij}	:	
	:	:	...	:	
	X _{n1,j}	X _{n2,2}	...	X _{nk,k}	
Totais T _{.j}	T _{.1}	T _{.2}	...	T _{.k}	T _{..} =
Nº Obs. n _j	n ₁	n ₂	...	n _k	N =
Médias x _{.j}	x _{.1}	x _{.2}	...	x _{.k}	x _{..} =

b) Fórmulas para cálculo:

$$TC = T_{..}^2 / N$$

$$SQT = \sum (x_{ij}^2) - TC$$

$$SQG = \sum (T_{.j}^2 / n_j) - TC$$

$$SQR = SQT - SQG$$

c) Tabela ANOVA:

Fonte	SQ	GDL	MQ	Teste F
Entre grupos	SQG	K-1	MQG	F=MQG/MQR
Dentro dos grupos	SQR	N-K	MQR	
Total	SQT	n-1		

d) Teste F:

Comparar F calculado com F tabelado; se o valor calculado for maior que o valor tabelado existe diferenças significativas entre grupos.

e) Comparação múltipla de médias:

* Desvio padrão das médias: $S_x = \sqrt{MQR / \sqrt{nc}}$ onde $nc = (n_1 + n_2 + \dots + n_k) / k$

* Limite de decisão: $L_d = 3 \cdot S_x$

ANEXO C

Modelos estatísticos utilizados

Teste T para duas amostras não relacionadas

- **TESTES PARA A DIFERENÇA DE MÉDIAS SOB INDEPENDÊNCIA.**

Um dos testes estatísticos mais comuns é aplicado para testar a significância das diferenças entre duas médias amostrais independentes. Em geral, duas médias amostrais consistem de diferentes dados retiradas de uma mesma população. Um teste estatístico usual nesta situação é uma função da diferença das duas médias amostrais a serem comparadas, a qual deve ser sempre um número diferente de zero. A hipótese nula é assumir que a verdadeira diferença É IGUAL A ZERO. A hipótese alternativa é que ou a diferença não é zero (o caso onde nenhuma informação a priori está disponível sobre qual das duas médias é maior, o que leva a um teste do tipo dupla cauda (two-tail test), ou que uma das duas médias é maior que a outra (o que leva a um teste de uma única cauda – one tail test). O problema é encontrar uma distribuição amostral da diferença das duas médias amostrais, dada a hipótese nula de que estas amostras na realidade não são diferentes da média da população. Aproximadamente sempre – e algumas vezes até sem muito critério – supõe-se que as distribuições amostrais da diferença entre as médias é bem descrita por uma Gaussiana. Esta suposição será verdade se a distribuição dos dados de cada uma das amostras for Gaussiana ou se o tamanho da amostra for suficientemente grande. Se ambas médias amostrais são Gaussianas, suas diferenças serão Gaussianas, uma vez que qualquer combinação linear de variáveis Gaussianas irá seguir uma distribuição Gaussiana. Sob estas condições o teste estatístico:

$$z = \frac{(\bar{x}_1 - \bar{x}_2) - E[\bar{x}_1 - \bar{x}_2]}{(\hat{\text{Var}}[\bar{x}_1 - \bar{x}_2])^{1/2}} \quad (5)$$

Será distribuída como Gaussianas padronizadas para grandes amostras. Note que esta equação tem a forma similar a Eq. 3. Se a hipótese nula é a igualdade das médias de duas populações a partir das quais os valores de X_1 e X_2 são extraídos, então:

$$E[\bar{x}_1 - \bar{x}_2] = E[\bar{x}_1] - E[\bar{x}_2] = \mu_1 - \mu_2 = 0 \quad (6)$$

Assim, uma hipótese específica sobre a magnitude das duas médias não é requerida. Se alguma outra hipótese nula está apropriada para o problema, então esta diferença deve ser substituída no numerador da Eq. (5). A variância da diferença (ou soma) de duas quantidades aleatórias independentes é a soma das variâncias daquelas quantidades. Intuitivamente, isto faz sentido uma vez que contribuições para a variabilidade da diferença são feitas pela variabilidade de cada uma das duas quantidades sendo subtraídas. Assim, com referência ao denominador da Eq. 5, tem-se:

$$\text{Vâr}[\bar{x}_1 - \bar{x}_2] = \text{Vâr}[\bar{x}_1] + \text{Vâr}[\bar{x}_2] = \frac{s_1^2}{n_1} + \frac{s_2^2}{n_2} \quad (7)$$

Onde a última igualdade é encontrada usando-se a Eq. (4). Assim, se os conjuntos que fazem as duas médias são independentes, a Eq. 5 pode ser transformada para uma Gaussiana padronizada re-escrevendo o teste estatístico como:

$$z = \frac{\bar{x}_1 - \bar{x}_2}{\left[\left(\frac{s_1^2}{n_1} \right) + \left(\frac{s_2^2}{n_2} \right) \right]^{1/2}} \quad (8)$$

Onde a hipótese nula é que as duas médias μ_1 e μ_2 são iguais. A Eq. 8 é uma expressão para o teste-t de duas amostras. Algumas vezes uma versão mais elaborada deste teste estatístico é usada, onde a diferentes estimativas para a variância da diferença das médias é usada no denominador, sob a hipótese de que as variâncias que correspondem às duas populações são também iguais. Sob esta suposição de variâncias iguais das populações, a Eq. 8 torna-se:

$$z = \frac{\bar{x}_1 - \bar{x}_2}{\left[\left(\frac{1}{n_1} \right) + \left(\frac{1}{n_2} \right) \right] \left\{ \left[(n_1 - 1)s_1^2 + (n_2 - 1)s_2^2 \right] / (n_1 + n_2 - 2) \right\}^{1/2}} \quad (9)$$

Notem que a quantidade entre chaves no denominador é uma combinação que depende das variâncias das duas amostras combinadas. A Eq. 9 segue uma distribuição t com o parâmetro dos graus de liberdade $\nu = n_1 + n_2 - 2$, onde o grau de de liberdade associado com a Eq. 8 é um tanto menor. Contudo, como mencionado previamente, é usualmente aceitável avaliar probabilidades associadas com o teste estatístico na Eq. 8 ou 9 usando as probabilidades Gaussianas padrão. Para pequenos valores de z na Eq. 8 ou 9, a diferença das médias amostrais no numerador é pequena em comparação ao desvio padrão da

distribuição amostral das diferenças. Se a diferença no numerador é maior que 2 vezes a do denominador (em termos absolutos). A hipótese nula seria rejeitada ao nível de 5% para um teste de 2 caudas.

Passos para a realização do teste t :

- 1) Enunciar as hipóteses
- 2) Estabelecer o nível de significância ou nível de confiança.

Ex.: $\alpha = 0,05$ $1 - \alpha = 0,95$ $\alpha / 2 = 0,025$

- 3) Identificar a variável de teste.
- 4) Definir a região de aceitação de H_0 , de acordo com o tipo de teste e variável.
- 5) Através dos valores das amostras antes e depois, calcular a diferença d_i entre cada par de valores, onde
- 6) e 7) Calcular a diferença média e o desvio padrão da diferença média.
- 8) Calcular o valor da variável de teste.
- 9) Decidir pela aceitação ou rejeição de H_0 .
- 10) Interpretar a decisão dentro do contexto do problema.