



## MODIFICAÇÃO DA ESTRUTURA DO COLAGÊNIO DURANTE O PROCESSAMENTO DO COURO

Flavia Mancopes<sup>1</sup>, Mariliz Gutierrez<sup>1</sup>

<sup>1</sup> Laboratório de Estudos em Couro e Meio Ambiente  
Departamento de Engenharia Química, Universidade Federal do Rio Grande do Sul (UFRGS)  
R. Eng. Luis Englert, s/n. Campus Central. CEP: 90040-040 - Porto Alegre - RS - BRASIL,

E-MAIL: {mancopes, mariliz}@enq.ufrgs.br

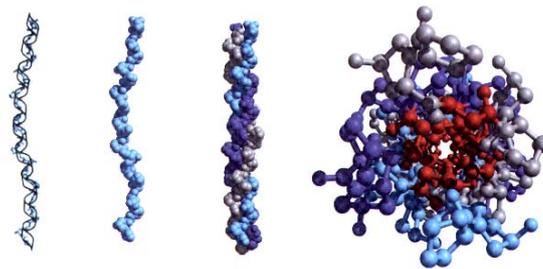
**Resumo:** O couro é um produto obtido através de peles de animais, compostas basicamente de uma estrutura de proteínas fibrosas, e que na sua maior parte é colagênio seu principal constituinte. O colagênio é uma proteína fibrosa com uma estrutura característica quanto a sua organização e que em função da sua própria aplicação biológica de proteção dos organismos, como principal constituinte da pele, tem propriedades de flexibilidade e resistência de grande desempenho. Sua composição química dá ao colagênio propriedades de arranjo estrutural, tanto macroscópico quanto microscópico, que possibilitam a obtenção das principais características finais dos couros acabados. Durante o processamento do couro, são realizadas várias etapas que promovem alteração nessas estruturas, como o acabamento molhado, onde modificações estruturais na molécula do colagênio são realizadas pela adição de químicos, como óleos de engraxe e hidrofugação, influenciando na estrutura macroscópica final, e ainda, dando propriedades específicas para o produto final, conforme a aplicação do couro. O acabamento final tem o objetivo de agregar valor ao artigo de couro, e as interações com os produtos aplicados nesta etapa são determinantes quanto à qualidade do couro que se quer obter e suas propriedades, inclusive na parte estética e funcional. Ainda, durante seu processamento, o couro mantém propriedades importantes da estrutura fibrosa formada pelo colagênio, sendo este o principal motivo do couro, como produto industrializado, apresentar propriedades únicas e particulares, fazendo dele um material de vasta aplicação e de alto valor agregado.

**Palavras-chave:** modificação estrutural, colagênio, processamento do couro, acabamento molhado, acabamento final

### 1. Introdução

O couro é produzido a partir de peles de animais, que são compostas por vários tipos de colagênio e outras substâncias, como graxas, queratinas e outras proteínas. O estudo da estrutura das peles animais é antigo, segundo GUTERRES (2004) há peculiaridades fundamentais na constituição da pele, e estas variam de acordo com a raça e a espécie do animal.

Conforme NELSON & COX et al. (2002), o colagênio, que é uma proteína fibrosa, possui um nível elevado de organização estrutural, com um arranjo de feixe de fibras. As proteínas fibrosas geralmente são adaptadas as suas funções biológicas e nas estruturas que se apresentam, elas tem propriedades que conferem flexibilidade e/ou resistência.



**Figura 1.** Estrutura do colagênio. (a) A cadeia  $\alpha$  do colagênio apresenta uma estrutura secundária repetitiva, característica dessa proteína. A seqüência tripeptídica apresenta uma forma helicoidal, com três resíduos por passo. (b) Modelo espaço cheio da mesma cadeia  $\alpha$ . (c) Três dessas hélices, formando a molécula do tropocolagênio (d) A super-hélice de três cadeias do colagênio vistas a partir de uma das extremidades. Os resíduos de glicina são mostrados em vermelho. (NELSON & COX, 2002)

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

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

A tabela 1 mostra esquematicamente a hierarquia de cada “EEC” e o dimensional esperado, para cada estrutura:

**Tabela 1.** Dimensões e dados da estrutura fibrosa. (GUTERRES,2004)

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

### 1.1. Sistema colágeno-água

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

Ainda, BIENKIEWICZ (1990) diz que no processamento da pele, a maioria das reações acontece em meio aquoso e muitas vezes, a água faz parte da reação. A molécula de colágeno é danificada na ausência de água, e sua conformação é alterada. Sabe-se que tanto a pele como o couro, privado de água, torna-se duro, frágil e com

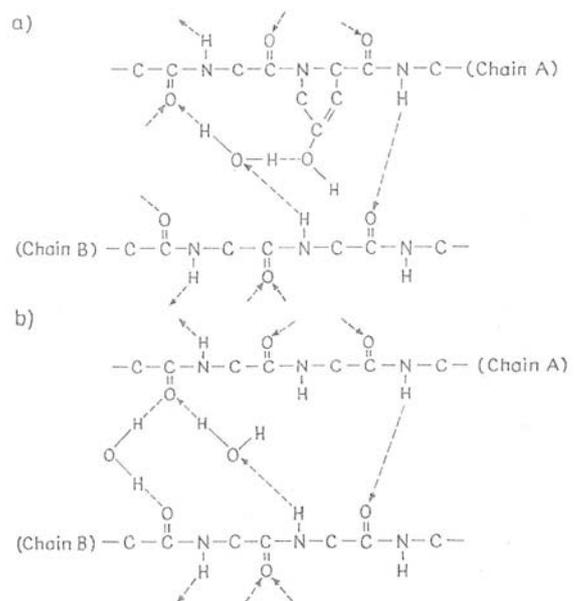
“calosidades”. A possibilidade de re-hidratação vai depender do caminho de secagem que foi conduzido, pois se deve considerar qual o grau de ligação da água removida.

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

O conteúdo de hidroxiprolina e as pontes de hidrogênio que os seus grupos OH formam com a água (“crosslinking by the water”), influenciam na temperatura retração e na temperatura de desnaturação (REICH, 1999). Isto se deve principalmente pelo arranjo da forma da ligação da hidroxiprolina de cadeias helicoidais adjacentes e as moléculas de água. (RAMACHANDRAN, 1976). A figura 2 mostra as ligações da água com o colágeno.

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

Moléculas de colágeno, com 16% de água, estão afastadas cerca de 12Å, enquanto que moléculas com 60% de água, estão afastadas cerca de 17Å. A água pode ser classificada assim, conforme os diferentes tipos de ligação da água com o colágeno (REICH, 2003):



**Figura 2.** Ligações da água com o colágeno (a) envolvendo o resíduo de hidroxiprolina (b) não envolvendo o resíduo de hidroxiprolina. (BIENKIEWICZ, 1990)

Sabe-se que a água está contida na estrutura de colágeno de diversas maneiras quanto à ligação que ela faz. Essa distribuição é inferida da seguinte maneira:

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

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

## 1.2. Estabilização da estrutura e propriedades mecânicas

A estabilização da estrutura do colagênio acontece através do processo de curtimento. A conversão da pele em couro acontece nessa etapa do processo de ribeira.

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

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

- o que esta estrutura significa nas ligações químicas que acontecem durante o processo, e como caracterizar isto;
- o que se pode aprender com o conhecimento recente da estrutura do colagênio, em relação ao processo;
- quais as principais propriedades do couro e a influência da estrutura;
- qual é essencialmente a mudança estrutural do colagênio que ocorre na manufatura do couro, durante suas várias etapas até as etapas de recurtimento e engraxe.

Após isso, algumas propriedades mecânicas, conforme a aplicação final do couro, como para estofamento ou vestuário, serão obtidas na etapa de acabamento molhado.

O processo de acabamento molhado consiste em lavar, neutralizar, recurtir e dar enchimento, engraxe e tingimento. Do ponto de vista do aspecto estrutural, apenas as etapas de recurtimento e engraxe são relevantes.

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

O engraxe causa a mobilidade dos “EEC” pelo efeito mecânico da lubrificação, e a maioria dos couros necessita de engraxe para amaciamento do couro. Existe a

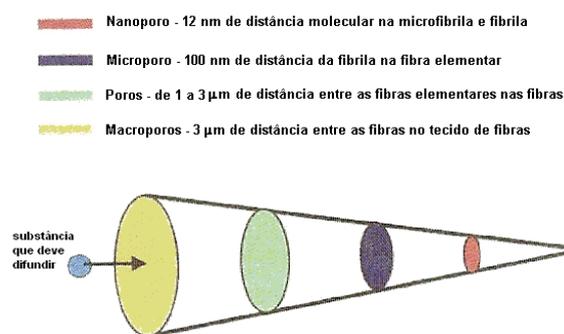
possibilidade de algumas substâncias, simultaneamente, terem efeitos de lubrificação e enchimento. Os estudos a respeito dos processos de engraxe já tiveram grandes avanços, porém, o assunto deve ser aprofundado.

A análise deste processo de engraxe é, usualmente, feita de forma empírica; as melhores condições de trabalho, de acordo com as variáveis envolvidas no processo: tempo, temperatura, pH, volume de água, seqüência de adição, tipos de produtos auxiliares e engraxantes empregados, características de reatividade da pele e difusividade desses óleos no couro são obtidas através de dados experimentais.

Recentemente tem surgido a necessidade do desenvolvimento de processos otimizados de engraxe, no qual os óleos são modificados de forma a obter-se um produto com as propriedades físicas e químicas desejadas para fornecer um couro de melhor qualidade; em certos casos, é necessária a mistura de diversos óleos de forma a atingir tais características.

A principal finalidade do engraxe é conferir a brandura necessária ao couro, lubrificando os elementos estruturais do colagênio, as substâncias adicionadas, se depositam sobre esses elementos, revestindo-os. Conforme GUTERRES (2001) é necessário selecionar produtos de tamanho molecular apropriado que garantam sua adequada distribuição e deposição na estrutura dérmica. O recobrimento dos elementos de colagênio ocorre ao nível das fibrilas de colagênio, sobre as quais as moléculas de engraxante alinham-se preferencialmente com orientação perpendicular à superfície. Além da atração eletrostática, as substâncias de engraxe são absorvidas na substância dérmica devido aos efeitos hidrofóbicos.

Ainda assim, a penetração destas substâncias estará relacionada com o tamanho do espaço no qual as moléculas devem se ligar, ou seja, em que nível da estrutura acontece as ligações. Para ilustrar esta dependência do espaço, está na figura 3, sugerida por REICH (2007), chamada funil de difusão.



**Figura 3.** Funil de difusão: possibilidade de penetração como função do diâmetro dos poros e dos capilares (REICH, 2007)

Ainda, outro aspecto relevante é o acabamento final, pois a aplicação de um sistema de fundo (pré-fundo) de acabamento, e a característica de interação química deste agente com o substrato couro também pode ser determinante na modificação estrutural do colagênio, interferindo nas propriedades finais do artigo que se quer produzir.

Para que seja possível uma comparação a respeito da modificação estrutural do couro este trabalho pretende apresentar um estudo que relaciona propriedades do couro obtido com duas diferentes formulações de acabamento molhado, para obtenção de couros semi-acabados, e a avaliação da sua modificação estrutural. Ainda, três tipos de pré-fundo serão avaliados quanto a propriedades mecânicas e micro-estrutura.

O valor agregado na etapa de acabamento final é o maior de todos os processos de fabricação do couro. O acabamento final é a fase do processo de produção do couro que confere as propriedades finais características a superfície do couro. Os produtos químicos empregados influenciam o resultado desta fase, pois alguns defeitos característicos do couro muitas vezes derivam do acabamento. Além disso, os produtos químicos utilizados nesta operação podem ter implicações ambientais.

## 2. Materiais e Métodos

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

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

Para a análise de porosidade, que também é importante para a caracterização da estrutura do couro, existem vários métodos, como vários já estabelecidos para o desempenho mecânico do couro.

Para a avaliação da estrutura GUTTERRES (2000) utilizou os métodos BET para medir superfície específica e nanoporos de pó-de-pele.

Os testes sugeridos que devem ser conduzidos para caracterização e avaliação da estrutura em amostras de cada formulação são:

- Porosidade BET
- Microscopia eletrônica de varredura - MEV
- Ensaio mecânicos (Ensaio de tração, Resistência ao rasgo, Lastômetro)
- Cinzas e Matéria volátil nos couros obtidos
- % porosidade
- % densidade
- Permeabilidade a água (Bally, Maeser, Kubelka)

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

A aplicação de diferentes substâncias recorrentes, como taninos, glutaraldeído e ainda polímeros acrílicos com diferentes pesos moleculares, combinados com óleos de engraxe e hidrofugação, com sistemas de acabamento

necessários para a comparação sugerida. Para isso, sugere-se o esquema abaixo:

**Tabela 2.** Esquema de amostras de couros a serem obtidos e testados, conforme as análises listadas:

Matéria-prima couro	Acabamento molhado	Acabamento final
Wet blue (molhado e seco)	Recurtimento e Engraxe	Acabamento 1
		Acabamento 2
		Acabamento 3
	Recurtimento e Hidrofugação	Acabamento 1
		Acabamento 2
		Acabamento 3

Neste primeira fase, foram executados os acabamentos molhados em um mesmo lote de wet-blue (mesma procedência), citados na tabela 2, e obtidos couros ditos “engraxados” e “hidrofugados”, conforme as descrições das formulações que seguem.

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

A obtenção dos corpos-de-prova para os testes físicos preliminares foram retiradas do fio do lombo, próximas ao grupão do couro semi-acabado, de cada uma das formulações.

Para o recurtimento e engraxe, foi executada a seguinte formulação:

**Tabela 3.** Formulação do couro recurtido e engraxado.

PROCESSO	%	PRODUTOS	Rodar
	200,00%	Água 40 °C	
	0,20%	Ácido oxálico (1 : 5)	00:20 hs
ESCORRER BEM			
TEMPERATURA FULÃO 35°C	100,00%	Água a 40°C	
	2,00%	CHROMOPOL SG-BR	
	2,00%	Cromosal B	
	3,00%	TANNESCO HN Liq.	00:20 hs
	1,00%	Formiato de Sódio	00:40 hs
LAVAR / ESCORRER / LAVAR			
	100,00%	Água 40 °C	
	2,00%	Formiato de Sódio	
	3,00%	SELLASOL BR-SF	03:00 hs
LAVAR / ESCORRER / LAVAR			
	20,00%	Água Ambiente	
	6,00%	CORIPOL NP-K	00:20 hs
	3,00%	SELLASOL TN PÓ	
	2,00%	SELLASOL FT New	
	2,00%	Mimosa	
	3,00%	CASTANHO RLN	01:00 hs
	4,00%	MAGNOPAL RHN	00:30 hs
	4,00%	SELLATAN FL	00:20 hs
	150,00%	Água 60 °C	
	14,00%	CORIPOL NP-K	01:00 hs
	1,00%	Ácido Fórmico (1 : 5)	00:20 hs
	1,00%	Ácido Fórmico (1 : 5)	00:20 hs
ESCORRER			
	200,00%	Água 60 °C	
	1,00%	CASTANHO RLN	00:10 hs
	0,50%	Ácido Fórmico (1 : 5)	00:15 hs
ACAVALETAR / DESCANSAR			
ESTIRA			
TOGLING EXPANSÃO MÉDIA			
MOLISSA			

Para o recurtimento e hidrofugação, foi executada a seguinte formulação:

**Tabela 4.** Formulação do couro recurtido e hidrofugado.

PROCESSO	%	PRODUTOS	Rodar
	200,00%	Água 40 °C	
	0,30%	Ácido Fórmico (1 : 5)	00:20 hs
ESCORRER BEM			
	100,00%	Água a 40°C	
	3,00%	CORIPOL SG-BR	00:20 hs
	2,00%	Cromosal B	
	3,00%	TANNESCO HN Liq.	00:40 hs
	3,00%	Formiato de Sódio	
	3,50%	SELLASOL BR-SF	02:00 hs
LAVAR / ESCORRER / LAVAR			
	30,00%	Água Ambiente (30°C)	
	3,00%	MAGNOPAL RHN	00:30 hs
	2,00%	SELLASOL FT-new	
	2,00%	SELLASOL TN GRAN	
	3,00%	Mimosa	
	4,00%	Tara	
	1,00%	INVADERM LU	
	3,00%	CASTANHO S.SO.GLN	01:00 hs
	4,00%	SELLATAN FL	00:30 hs
	200,00%	Água 60 °C	
	0,15%	Fungicida ( 1:10 )	
	10,00%	DRYWALK IN	
	6,00%	CORIPOL SL-G	
	2,00%	MAGNOPAL HBR	01:00 hs
	1,00%	Ácido Fórmico ( 1 : 5 )	00:20 hs
	1,00%	Ácido Fórmico ( 1 : 5 )	00:20 hs
ESCORRER BEM			
	200,00%	Água 60 °C	
	1,00%	CASTANHO S.SO.GLN	00:15 hs
	1,00%	Ácido Fórmico	00:20 hs
	0,50%	MAGNOPAL HBR	00:10 hs
	1,50%	SELLATAN KL	00:30 hs
LAVAR / ESCORRER / LAVAR			
ACAVALETAR / DESCANSAR			
ESTIRA			
TOGLING			
MOLISSA			

Para os acabamentos, ainda serão definidas as formulações que deverão ser empregadas para os estudos, mas terão enfoque nos diferentes pré-fundidos que podem ser aplicados, e que terão influencia nas propriedades finais do couro que se quer obter.

Para os testes preliminares de resistência física e mecânica dos couros semi-acabados obtidos com as formulações citadas, foram preparados os seguintes corpos-de-prova mostrados na figura 3, conforme os seguintes métodos:

- Resistência à passagem de água – método **Bally**: a norma de referência para o referido teste é a ISO 5403:2002(E). Neste método, são testados dois corpos-de-prova (6,0 x 7,5 cm) – um paralelo e um perpendicular ao fio do lombo, as amostras são flexionadas em reservatório contendo água deionizada até que ocorra a passagem de água, então se determina o percentual de absorção.

- Resistência à passagem de água – método **Maeser**: a norma de referência é a ASTM D2099-91. Neste método são testados dois corpos-de-prova (10,1 x 10,1 cm) – um paralelo e um perpendicular ao fio do lombo. As amostras são flexionadas em reservatório contendo água deionizada até que ocorra a passagem de água, então se determina o percentual de absorção.

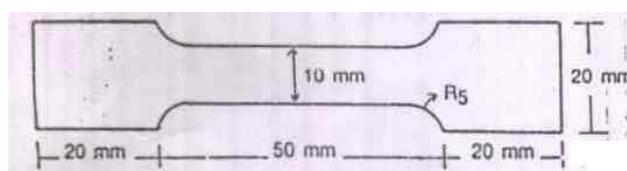
- Determinação da ruptura e da distensão da flor – **Lastômetro**: a norma de referência é a: ABNT NBR 11669, onde são testados três corpos-de-prova (formato circular – diâmetro interno 44,5mm). As amostras são

posicionadas no equipamento e uma esfera é acionada, avançando até a ruptura da flor, então se registra a distensão e a força usada.



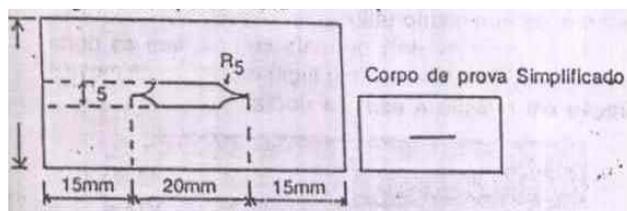
**Figura 3.** Corpos-de-prova para os testes de resistência à passagem de água de Maeser, Bally e distensão da flor-Lastômetro respectivamente.

Ainda, testes de tração, conforme a IUP/6, que tem o objetivo de verificar a resistência do couro quanto a intensidade da tração e a alongamento percentual, para materiais em couro, foram realizados, para as duas formulações de engraxe e hidrofugação. A forma do corpo-de-prova está mostrada na figura 4.



**Figura 4.** Esquema do corpo-de-prova do teste de resistência a tração

Também foram realizados testes de resistência ao rasgo progressivo, conforme a IUP/8, que tem o objetivo de verificar a resistência do couro quanto ao rasgamento progressivo, após sofrer um corte. O corpo-de-prova tem 50 mm de comprimento por 25 mm de largura, com corte conforme a figura 5.



**Figura 5.** Esquema do corpo-de-prova do teste de resistência ao rasgamento progressivo

Tanto para o teste de tração, quanto o teste de resistência ao rasgo progressivo, bom como para os testes de resistência a passagem de água, os corpos-de-prova são retirados paralelo e perpendicular a linha dorsal do couro, em direções perpendiculares entre si

Todas as amostras foram cortadas e climatizadas por mais de 48 horas em ambiente com  $T=23\pm 2^{\circ}\text{C}$  e umidade relativa de  $50\pm 5\%$ .

Os testes de caracterização e avaliação da estrutura

dos couros obtidos para comparação entre as etapas de processamento de semi-acabado e acabamento de pré-fundo, ainda estão em fase de finalização, bem como a execução dos testes de aplicação dos acabamentos.

### 3. Resultados e Discussões

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

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

**Tabela 5 e 6.** Resultados dos testes físicos de resistência a passagem de água:

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

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

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

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

**Tabela 7.** Resultados dos testes físicos de distensão da flor – lastômetro:

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

Como já indicado pelo número maior de flexões do método Maeser, o teste de distensão da flor e força necessária ao rompimento é maior também no couro hidrofugado, o que indica que as interações entre o óleo graxo empregado na hidrofugação e a estrutura do couro,

está permitindo uma mobilidade maior entre os elementos estruturais (fibrilas), fazendo com que a estrutura passe a resistir a níveis maiores de sollicitação.

Abaixo, na tabela 8, estão descritos os resultados dos testes de tração.

**Tabela 8.** Resultados dos testes físicos de tração:

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

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

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

A seguir, na tabela 9, estão listados os resultados de resistência ao rasgo progressivo:

**Tabela 9.** Resultados dos testes físicos de resistência ao rasgo progressivo:

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

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

Estes resultados são preliminares, mas indicam que conforme a interação de alguns produtos com a estrutura do couro, temos a modificação das propriedades e desempenho mecânico. Serão necessárias outros testes de desempenho mecânico, e caracterização da estrutura microscópica, para confirmar as indicações que tivemos sobre a modificação da estrutura. Ainda, mais testes semelhantes a estes serão realizados nas amostras destes mesmos couros, com os diferentes acabamentos (pré-fundos) que serão aplicados. Para estes ainda, a microscopia eletrônica pretende investigar a interface, a interação entre a camada aplicada e a estrutura do couro.

### 4. Conclusão

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

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

Ainda, deverão ser realizados outros testes para qualificação da estrutura e ainda, avaliar seu desempenho mecânico em relação às diferentes formulações aplicadas.

## 5. Referências

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

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

GUTTERRES, M. Bestimmung der spezifischen Oberfläche unterschiedlich behandelten Hauptpulvers mittels BET-Messung. Leder & Häute Markt, n.11, 30-39, 2000.

GUTTERRES, M. Distribuição, deposição e interação química de substâncias de engraxe no couro. XV Congresso Latino-Americano dos Químicos e Técnicos da Indústria do Couro, p. 108-119, Salvador, 2001.

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

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

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

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

REICH, G. From collagen to leather – the theoretical background, 337p. Ludwigshafen, 2007.

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

REICH, G.; Vom Kollagen zum Leder. Gesammelte Abhandlungen. Forschungsgemeinschaft Leder e.V., Verein für Gerberei-Chemie und Technik.V., p. 17-18, 2003. Frankfurt, Reutlingen.

## 6. Agradecimentos

À professora e orientadora, Dra. Mariliz Guterres, pelo apoio e também pela alavanca, sempre.

À empresa TFL, pelo patrocínio ao projeto de estudo da estrutura proposto.

Aos profissionais, a técnica Adriela Barcelos e o Sr. José Paulo da Silva, coordenador do laboratório de testes

da TFL Brasil, na unidade de São Leopoldo, pelo apoio incondicional e suporte técnico na execução dos testes de desempenho mecânico e execução das formulações de acabamento.

À CAPES, pela bolsa auxílio cedida entre o período de junho de 2007 a abril de 2008, para a realização dos estudos de mestrado.